

Durabilité des géotextiles en polypropylène

Développement de la modélisation cinétique

Emmanuel RICHAUD
Fabienne FARCAS*

Laboratoire central des ponts et chaussées

Bruno FAYOLLE
Ludmila AUDOUIN
Jacques VERDU

ENSAM, 151 Boulevard de l'Hôpital, 75013 Paris

■ RÉSUMÉ

L'emploi des géotextiles en polypropylène nécessite une maîtrise suffisante de leur durabilité, qui est actuellement mal connue du fait de l'emploi relativement récent de ce matériau. Il n'est actuellement pas possible de prédire la durée de vie de ce matériau, et il n'existe pas d'essai accéléré représentatif susceptible d'en simuler le vieillissement à long terme. Une méthodologie prédictive non empirique, qui consiste à construire un modèle cinétique dérivé de l'analyse des mécanismes de vieillissement, a été développée. Ce modèle réalise des prédictions à l'échelle microscopique, utiles aux chimistes concevant des matériaux adaptés aux exigences du génie civil, et à l'échelle macroscopique, pour les praticiens en charge de la bonne tenue des ouvrages, en se fondant uniquement sur des données physico-chimiques applicables à toutes les matrices en polypropylène. Il permet de simuler l'influence des facteurs causant la ruine du polymère (température, teneur en oxygène, etc.), de réaliser une prédiction de son comportement en fonction de ses caractéristiques propres (formulation, état après la mise en œuvre, etc.), et de corréler l'impact de ces facteurs à la chute des propriétés mécaniques.

Durability Of Geotextiles Made Of Polypropylene: Kinetic Modeling Development

■ ABSTRACT

The use of geotextiles made of polypropylene requires adequate control over their durability, and this characteristic remains poorly known due to the relative recent introduction of this material. It is not currently possible to predict the life cycle of such a material and no representative accelerated test is available with the capacity to simulate long-term aging. A non-empirical predictive methodology, which consists of building a kinematic model derived from the aging mechanism analysis, has been developed herein; this model performs predictions at both the microscopic scale, which proves useful to chemists designing materials adapted to civil engineering requirements, and the macroscopic scale, for practitioners with the responsibility of ensuring structural resistance by sole reliance on physicochemical data applicable to all polypropylene matrices. This modeling approach allows: assessing the influence of factors causing polymer failure (temperature, oxygen content, etc.), performing a behavioral prediction based on its specific characteristics (mix design, post-implementation state, etc.), and correlating the impact of these factors with the decrease in mechanical properties.

* AUTEUR À CONTACTER :

Fabienne FARCAS
fabienne.farcas@lcpc.fr

INTRODUCTION

Dans le domaine du génie civil, les géotextiles en polypropylène (PP) sont utilisés pour des applications de soutènement et de protection de bassins d'étanchéité, par exemple sous les chaussées et dans les tunnels. La durée de vie exigée est généralement de l'ordre de 100 ans. Les défaillances des géotextiles peuvent être dues à des erreurs de conception (mauvais dimensionnement) ou à des phénomènes de vieillissement conduisant à une fragilisation du matériau. On imagine alors

l'ampleur des coûts de détection et de réparation dans le cas d'une dégradation de ces matériaux géotextiles, qui ne sont que difficilement accessibles une fois mis en place.

Les principaux facteurs de vieillissement des polymères sont l'agressivité du milieu (oxygène, acides, bases, solvants, etc.), la fatigue dynamique, la température et le rayonnement UV, tous ces facteurs pouvant évidemment être combinés [1]. Dans les conditions d'emploi des géotextiles, le vieillissement du PP est dû à la thermo-oxydation du polymère à basse température (< 50 °C), dans des atmosphères contenant entre 2 % et 21 % d'oxygène [2]. La thermo-oxydation peut être définie comme un processus de dégradation chimique dont la cinétique est contrôlée par la pression d'oxygène et la température. Il faut également noter que, si ces matériaux sont en contact avec une phase aqueuse, son influence sur la cinétique de thermo-oxydation doit également être prise en compte.

Si les polymères, et en particulier le PP, offrent de multiples avantages en raison de leur bon rapport performance/poids/prix, leur emploi va de pair avec la maîtrise de leur durabilité, qui doit pouvoir être évaluée par des méthodes fiables. La méthode « idéale » doit permettre d'évaluer l'impact de facteurs externes (température, pression d'oxygène, présence d'eau) et internes (formulation des anti-oxydants, ajout de charges, état du matériau après la mise en œuvre, etc.) sur la cinétique de vieillissement et de déterminer la durée de vie du polymère. Après une description des conditions expérimentales, on présentera les méthodes empiriques habituellement utilisées par le praticien en s'attachant à en préciser leurs limites. Une méthode non empirique de prédiction de durée de vie du PP, fondée sur une modélisation des processus chimiques et physiques, sera ensuite décrite. Dans le cadre de cette méthode, les derniers développements prenant en compte les conditions réelles d'utilisation des fibres géotextiles seront enfin présentés.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

■ Matériaux

Les essais ont été effectués sur des fibres stabilisées et des films purifiés.

Fibres stabilisées : les fibres de polypropylène isotactique (Tencat), de diamètre 30 µm, contiennent une stabilisation de mise en œuvre (anti-oxydants phénoliques et réducteurs d'hydroperoxydes de type phosphites), détectée par spectroscopie UV.

Films purifiés : les films, d'une épaisseur d'environ 70 µm, ont été obtenus en pressant les fibres sous 15 MPa à 180 °C pendant 30 secondes. Une extraction a ensuite permis d'éliminer les additifs (phénols et phosphites) des films afin d'obtenir des films de PP pur. Les films ont été purifiés par extraction à reflux pendant 48 heures dans un mélange ternaire hexane:éthanol:chloroforme (4:1:1) puis séchés sous vide à 40 °C.

■ Essais de vieillissement

Vieillissement en étuve : les essais ont été effectués en étuves ventilées aux températures de 50, 60, 80, 100 et 130 °C, les échantillons étant placés dans des coupelles en aluminium.

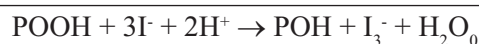
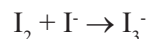
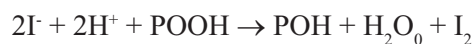
Vieillissement sous pression d'oxygène : les échantillons ont été exposés à des pressions d'oxygène inférieures ou égales à 5,0 MPa dans des autoclaves dont l'équilibre thermique a été assuré en les plaçant dans des bains d'huile 24 heures avant le début de l'essai. Deux types de milieux ont été étudiés :

- Milieu sec : seulement de l'oxygène.
- Milieu aqueux : eau distillée (pH = 6). Lors des essais en milieu aqueux, 24 heures supplémentaires ont été laissées pour atteindre l'équilibre de solubilisation de l'oxygène dans l'eau. Afin de limiter l'appauvrissement du milieu en oxygène, l'ouverture des autoclaves a duré au plus 10 minutes.

■ Méthodes de suivi du vieillissement

› Dosage des hydroperoxydes par iodométrie

Il s'agit de la réaction entre les ions iodures I^- et les POOH dans un milieu acidifié, selon un mode opératoire fréquemment utilisé [3-7] :



Les ions I_3^- , produits en quantité égale aux POOH consommés, sont détectés par leur absorption UV à 355 nm. La concentration en POOH a été déterminée par la formule :

$$[POOH] = 4\,000 \cdot \frac{\Delta DO_{355}}{m_0}$$

où :

- $[POOH]$ est la concentration en POOH dans le polymère (mmol.kg^{-1}).
- m_0 est la masse de polymère employée pour l'analyse (mg).

› Détection des carbonyles par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'oxydation du PP conduit à plusieurs types de composés carbonyles détectables par IRTF. En mesurant les absorptions à $1\,713\text{ cm}^{-1}$ des différents spectres, les concentrations en carbonyles ont été calculées par la loi de Beer-Lambert :

$$\Delta[CO] = \frac{\Delta DO_{1713}}{\epsilon_{1713} \cdot d \cdot l}$$

où :

- $\Delta[CO]$ représente la concentration en groupements carbonyles (en mol.kg^{-1}).
- l est l'épaisseur de l'échantillon (en cm).
- d est la densité du PP, prise égale à $0,90\text{ kg.l}^{-1}$.
- ϵ_{1713} est le coefficient d'extinction molaire : $\epsilon_{1713} = 300\text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

› Détection des additifs : mesure de la température de dégradation sous O_2 (Tox)

Il s'agit de la température à partir de laquelle un polymère continûment chauffé sous oxygène se dégrade. Elle permet de discriminer les échantillons en fonction de leurs stabilités thermiques relatives. Tox a été déterminée sur des échantillons de masse d'environ 3 à 4 mg, placés dans une capsule en aluminium sertie avec un couvercle percé et soumise à une montée en température de $10\text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ sous un débit d'oxygène égal 25 ml.min^{-1} . Les essais ont été réalisés avec un appareil d'analyse thermique DSC 200 (Netzsch).

› Microscopie Électronique à Balayage

Les échantillons ont été métallisés à l'avant d'être observés sous plusieurs grossissements, afin d'étudier les mécanismes de fragilisation. L'appareil employé est un Philips XL30, avec une tension d'accélération des électrons de 10 kV.

MÉTHODES EMPIRIQUES DE PRÉDICTION DE LA DURÉE DE VIE

Les deux méthodes de prédiction de la durée de vie des polymères usuellement utilisées sont les méthodes extrapolatives et les méthodes à facteur d'accélération.

■ Méthode extrapolative

L'approche classique pour la prédiction de la durée de vie lors d'un vieillissement thermique est fondée sur l'exploitation d'essais de vieillissement accélérés réalisés à une température supérieure

à celle d'utilisation. Cette approche est fondée sur l'hypothèse que les durées de vie (ou temps à la fragilisation t_F) obéissent à la loi d'Arrhenius :

$$t_F(T) = t_{F0} \cdot \exp E_a/RT \quad (1)$$

où :

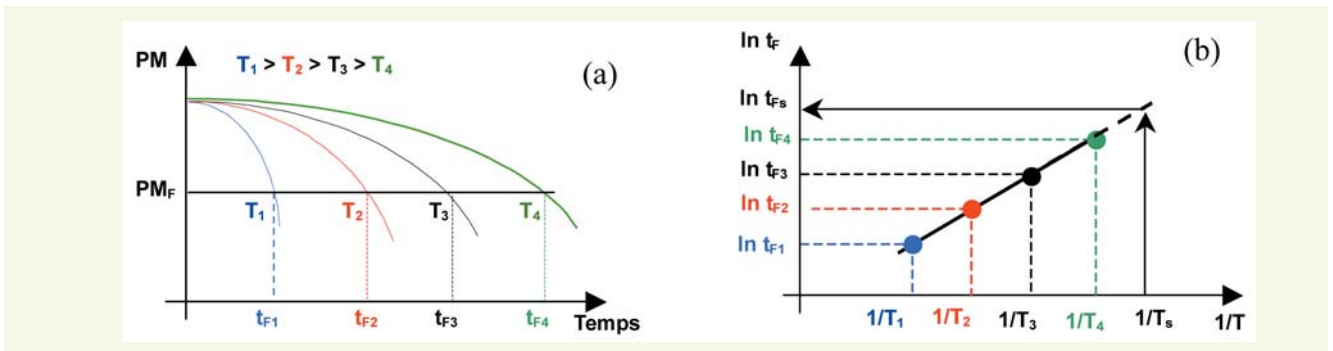
- le préfacteur t_{F0} a la dimension d'un temps,
- E_a est l'énergie d'activation apparente des processus conduisant à la fragilisation,
- R est la constante des gaz parfaits,
- T est la température d'exposition.

Les essais de vieillissement accélérés par augmentation de la température d'exposition visent alors à déterminer les paramètres t_{F0} et E_a . Son principe est présenté sur la **figure 1**, où PM est une propriété mécanique et PM_F un critère de fin de vie arbitraire.

L'estimation de la durée de vie par cette méthode semble aisée au premier abord. Toutefois, un certain nombre de critiques peuvent être formulées :

- La fonction $\ln(t_F) = f(1/T)$ est linéaire dans une gamme étroite de températures (typiquement celles employées lors des essais accélérés), mais rien ne garantit qu'elle reste linéaire jusqu'à la température d'utilisation.
- On décrit par la loi d'Arrhenius l'évolution d'une propriété mécanique qui résulte de la superposition de plusieurs réactions chimiques élémentaires. Cependant, si chacune de ces réactions suit la loi d'Arrhenius avec sa propre énergie d'activation, la vitesse globale n'obéit pas nécessairement à la loi d'Arrhenius, comme on peut facilement le vérifier lorsque la vitesse globale est la somme de deux termes arrheniens.
- Le modèle arrhenien est en fait une « boîte noire » qui ne donne aucune indication sur les mécanismes de vieillissement.
- Cette approche n'estime que l'effet de la température sur la durée de vie, les autres paramètres (oxygène, eau, additifs, etc.) n'étant pas pris en compte.

figure 1
Évolution d'une propriété mécanique lors d'essais de vieillissement accélérés (a) et estimation de la durée de vie par extrapolation (b).



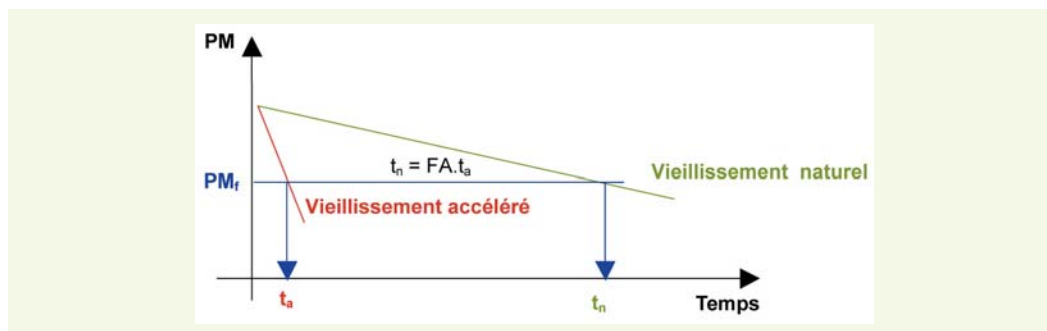
■ Méthode à facteur d'accélération

Cette approche se résume de la façon suivante : x heures en vieillissement accéléré correspondent à $FA \cdot x$ heures de vieillissement naturel, FA étant le facteur d'accélération. Son principe est présenté sur la **figure 2**, où PM est une propriété mécanique et PM_F un critère de fin de vie arbitraire. L'hypothèse centrale de cette approche est la suivante : si les conditions de vieillissement accéléré sont convenablement choisies, c'est-à-dire si le vieillissement accéléré « simule bien » le vieillissement naturel, les courbes cinétiques de vieillissements accéléré et naturel sont alors homothétiques et on peut alors définir un facteur d'accélération, FA , caractéristique des conditions de vieillissement accéléré choisies, tel que les durées de vie en vieillissement naturel (t_N) et accéléré (t_A) soient liées par une relation de proportionnalité :

$$t_N = FA \cdot t_A \quad (2)$$

figure 2

Principe de la prédiction de la durée de vie d'un matériau par application d'un facteur d'accélération (FA) après un essai de vieillissement accéléré.



Dans sa version la plus naïve, cette approche considère que FA est indépendant de la nature du matériau, ce qui, évidemment, est absurde puisque cela impliquerait que tous les matériaux obéiraient à la même loi cinétique de vieillissement. Une version plus raisonnable, mais non moins discutable, considère que FA prend la même valeur pour tous les matériaux appartenant à la même famille. Le problème est alors de définir les contours de cette famille. S'agit-il de tous les polypropylènes ou du polypropylène stabilisé par des amines encombrées ou des fibres de polypropylène de diamètre inférieur à 10 μm stabilisées par des phénols ? etc. En approfondissant la question, on constate que :

- soit on ne possède aucun élément objectif pour décider qu'un polymère appartient ou non à la famille considérée ;
- soit on possède des éléments objectifs, mais, dans ce cas, cela signifie qu'on en sait déjà assez sur la durabilité du matériau pour faire l'économie d'essais de vieillissement.

On constate donc que l'approche à facteur d'accélération, séduisante en raison de sa simplicité, n'a aucun fondement logique. On peut en outre ajouter deux commentaires :

- la validité de cette démarche repose sur la représentativité de l'essai accéléré employé : les mécanismes mis en jeu au cours des vieillissements, naturel et accéléré, doivent être aussi identiques. Il faut donc accélérer le mécanisme sans le déformer. Cependant, accélérer le vieillissement implique nécessairement d'élever la température, ce qui risque de modifier la proportion des différentes réactions mises en jeu si leurs énergies d'activation sont différentes,
- le facteur d'accélération ne peut être déterminé qu'à partir de retours d'expérience de terrain, dont l'accumulation valide la fiabilité de l'essai accéléré pour un matériau donné dans une condition d'exposition donnée. En génie civil, en raison de la lenteur des dégradations (thermo-oxydation à basse température) et de l'emploi trop récent des géotextiles, les maîtres d'œuvre manquent d'éléments permettant, d'une part, d'améliorer la représentativité des essais existants, et, d'autre part, de déterminer un facteur d'accélération.

Il faut donc disposer d'une méthode prédictive ne se fondant pas sur des extrapolations empiriques et pouvant inclure l'ensemble des paramètres influençant la thermo-oxydation des géotextiles, à savoir la concentration d'oxygène, la température, la présence d'eau, d'adjuvants (anti-oxydants, etc.), ainsi que les conditions de mise en œuvre. La démarche idéale doit permettre de comprendre comment (étude chimique) et à quelle vitesse (étude cinétique) vieillit le matériau. Elle doit aussi inclure les relations physiques permettant de relier les évolutions chimiques du polymère avec les processus de fragilisation qui en résultent.

Après avoir identifié les causes de la fragilisation mécanique des fibres géotextiles au cours de la thermo-oxydation, on décrira la façon dont un modèle fondé sur la cinétique chimique [8] permet de rendre compte des évolutions chimiques du matériau, quelles que soient les conditions d'exposition, et ainsi d'en prédire la durée de vie.

CAUSES DE FRAGILISATION EN CONDITIONS DE SERVICE

■ Aspects généraux

La fragilisation résulte de modifications du comportement mécanique du matériau qui le rendent incapable de supporter sans se rompre les chargements inhérents à son utilisation. La fragilisation

peut résulter de deux types de modification : apparition de « défauts » concentrateurs de contraintes ou diminution de la ténacité du matériau.

Les principes de la mécanique de la rupture, établis par Griffith dans les années vingt dans le cas de matériaux élastiques, indiquent qu'il y a, pour un état de contrainte macroscopique donné, une relation entre la ténacité et la taille critique des défauts susceptibles d'entraîner la fracture. Dans le cas d'une fissure plane de longueur $2a$, en état de contrainte plane, on peut écrire :

$$\sigma = \left(\frac{G_{IC} E}{2\pi\nu a} \right)^{1/2} \quad (3)$$

où :

- σ est la contrainte macroscopique,
- E est le module de Young du matériau,
- ν est le coefficient de Poisson du matériau,
- G_{IC} est le taux critique de restitution d'énergie élastique, aussi appelé énergie de rupture, dont l'ordre de grandeur pour un polymère non dégradé est compris entre 0,1 et 10 kJ.m⁻².

D'après cette relation, c'est le rapport G_{IC}/a qui va gouverner le comportement. Soit σ_u la contrainte maximale subie par le matériau dans les conditions normales d'utilisation, G_{IC0} et a_0 les caractéristiques initiales du matériau. On constate qu'il existe des valeurs critiques

pour a
$$a_f = \frac{G_{IC} E}{2\pi\nu \sigma_u^2} \quad (4)$$

pour G_{IC}
$$G_{ICf} = \frac{2\pi\nu a_0 \sigma_u^2}{E} \quad (5)$$

telles que, si le vieillissement se traduit exclusivement par une chute de ténacité, le matériau deviendra fragile lorsque G_{IC} sera inférieur à G_{ICf} . Si le vieillissement se traduit par la formation de défauts concentrateurs de contraintes, ceux-ci vont constituer des amorces de rupture dès que a deviendra supérieur à a_f . Même si, dans le cas de matériaux anélastiques, les expressions sont plus complexes, le raisonnement demeure néanmoins valable.

■ Fragilisation induite par oxydation

Dans le cas où le vieillissement a pour origine la thermo-oxydation, il a été montré que la fragilisation du PP consiste en une diminution de sa ténacité intrinsèque [9]. Autrement dit, le matériau deviendra fragile lorsque G_{IC} sera inférieur à G_{ICf} (voir ci-dessus), pour autant que les réactions chimiques soient distribuées de façon homogène dans la totalité du volume de l'éprouvette. Ce cas se limite donc à la dégradation oxydante de pièces de faible épaisseur, typiquement les fibres composant un géotextile. Dans cette même étude, il a été mis en évidence que l'oxydation du PP conduit à un processus de coupure des chaînes macromoléculaires qui constituent le matériau.

On sait que, dans les polymères, la ténacité (ou le développement de la plasticité) est liée à l'étirage des chaînes et ce dernier n'est possible que si les chaînes participent à une structure de réseau. Dans les polymères linéaires, les nœuds de réseau sont les enchevêtrements, qui n'apparaissent qu'au-delà d'une certaine masse molaire critique M'_c , la masse molaire pouvant être comprise comme une mesure de la « longueur » des chaînes. Les variations de ténacité avec la masse molaire sont schématisées sur la **figure 3** (masse molaire critique M'_c de l'ordre de 10 kg.mol⁻¹) [10]. Les variations de ténacité ou d'allongement à la rupture au cours du vieillissement par coupure de chaînes sont schématisées sur la **figure 4**. Dans ce cas, la courbe $G_{IC} = f(t)$ ou $\epsilon_R = f(M_w)$ est une courbe maîtresse indépendante des conditions de vieillissement, pour autant que les réactions chimiques conduisent à des coupures de chaînes et donc à une diminution de la masse molaire.

figure 3

Variations de ténacité d'un polymère linéaire avec la masse molaire. On observe un saut de 2 à 3 décades au niveau de M'_c

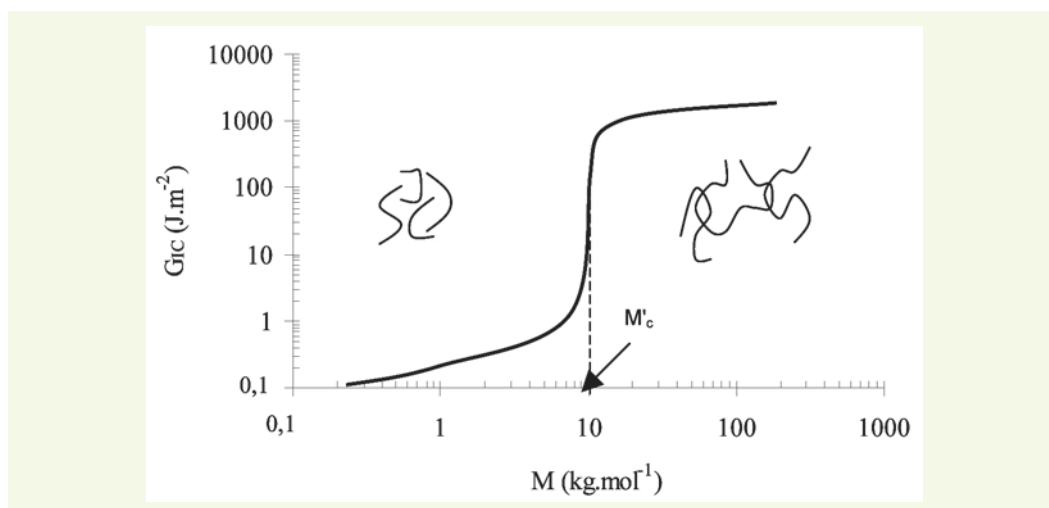
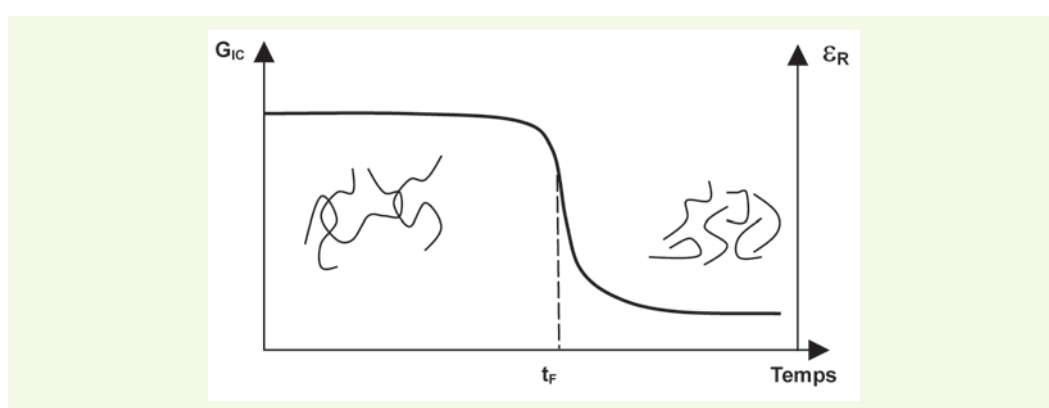


figure 4

Évolution de la ténacité (G_{1C}) ou de l'allongement à la rupture (ϵ_R) pour un polymère linéaire subissant un processus de coupure de chaîne statistique, t_F étant la durée de vie d'un point de vue mécanique.



Pour la prédiction de la durée de vie (t_F), la méthodologie proposée consiste à :

- prédire l'évolution de la masse molaire pour une condition d'exposition donnée à partir de la modélisation cinétique de l'oxydation présentée plus bas, sachant que la masse molaire $M(t)$ est reliée au nombre de coupures produites $s(t)$ et à la masse molaire initiale du polymère (M_0) ;
- prédire le temps à la fragilisation (t_F) à partir d'un critère de fin de vie macromoléculaire $M_F = M'_c$, cette valeur étant caractéristique du polymère étudié.

MÉCANISMES DE THERMO-OXYDATION DU PP

On a rappelé que l'origine de la fragilisation était la diminution de la masse molaire en dessous d'un seuil critique. Cette diminution de masse molaire est induite par un processus de coupure de chaînes lors de l'oxydation : les trois étapes du mécanisme de thermo-oxydation du PP (amorçage, propagation et terminaison) sont décrites ci-dessous.

■ Actes d'amorçage

Plusieurs étapes chimiques ont été modélisées en un nombre réduit d'étapes élémentaires. En vieillissement thermo-oxydant, deux types de mécanisme d'amorçage sont possibles :

- l'amorçage extrinsèque, dû à des impuretés liées à la synthèse du polymère, comme des restes de catalyseur et des défauts de structure ;
- l'amorçage intrinsèque, lié à la décomposition des liaisons du polymère.

Dans un polymère tel que le PP, on peut envisager trois types de réaction :

- $\sim C-C \sim \rightarrow \sim C^\circ + ^\circ C \sim$ Énergie de liaison = 390 kJ.mol⁻¹
- $\sim C-H \rightarrow \sim C^\circ + H^\circ$ Énergie de liaison = 350 kJ.mol⁻¹
- $\sim O-O \sim \rightarrow \sim O^\circ + ^\circ O \sim$ Énergie de liaison = 150 kJ.mol⁻¹

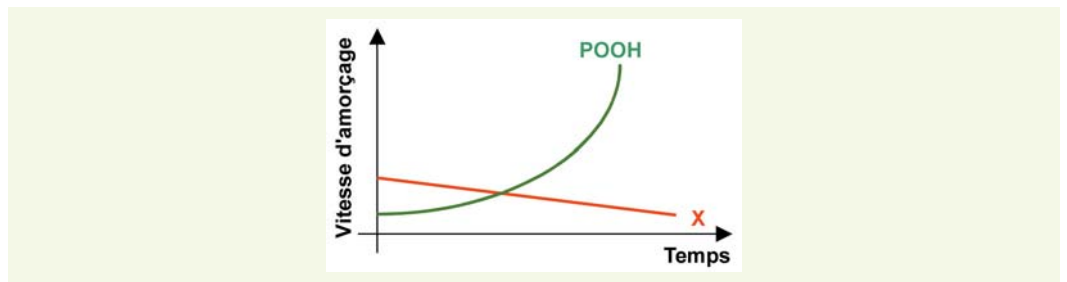
Étudier l'influence de chacune de ces trois réactions revient à comparer les valeurs des énergies des liaisons brisées. Dans la gamme de températures d'utilisation des géotextiles ($T < 50\text{ °C}$), les réactions de thermolyse (a) et (b) peuvent être négligées par rapport à la réaction de décomposition des peroxydes (espèces $\sim \text{O-O} \sim$, créées lors de la mise en œuvre du polymère) (c), qui demande moins d'énergie.

L'allure de l'évolution des vitesses d'amorçage par décomposition d'hydroperoxydes (POOH) et par intervention d'une espèce extrinsèque notée X (**figure 5**) montre que la réaction extrinsèque devient rapidement négligeable par rapport à la réaction due aux POOH. En effet, les POOH sont régénérés par le mécanisme chimique d'oxydation, alors que les impuretés sont définitivement consommées. Il est donc pertinent de considérer que la création de radicaux est due aux seuls hydroperoxydes. L'étape d'amorçage peut donc être représentée par la seule réaction :



La concentration initiale en espèce X peut être incluse dans la valeur de la concentration initiale en POOH, notée $[\text{POOH}]_0$, rendant compte de la globalité des espèces susceptibles d'amorcer le mécanisme. Ce paramètre permet de rendre compte de l'état du matériau après sa mise en œuvre, c'est-à-dire des conditions initiales qui seront appliquées au modèle cinétique. Le modèle doit prendre en compte les coefficients α , β et δ . En effet, selon la valeur de ces coefficients, l'acte d'amorçage correspond à la décomposition d'une molécule d'hydroperoxyde (réaction unimoléculaire), ou de deux (réaction bimoléculaire).

figure 5
Évolution des vitesses d'amorçage extrinsèque et par décomposition des POOH.



► Réaction d'amorçage unimoléculaire

La réaction d'amorçage est unimoléculaire lorsque les coefficients prennent les valeurs suivantes : $\delta = 1$, $\alpha = 0$ et $\beta = 2$. Le mécanisme de décomposition unimoléculaire d'un hydroperoxyde (**figure 6**) peut être modélisé par les équations suivantes, où l'on considère tous les radicaux (P°) comme cinétiquement équivalents, qu'ils soient primaires ou tertiaires :

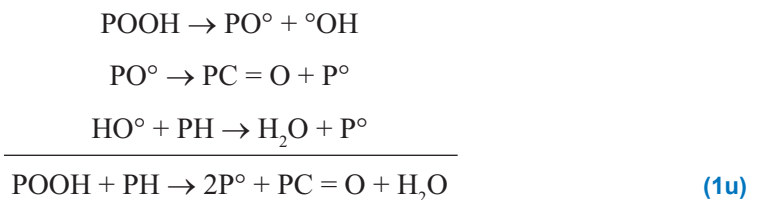
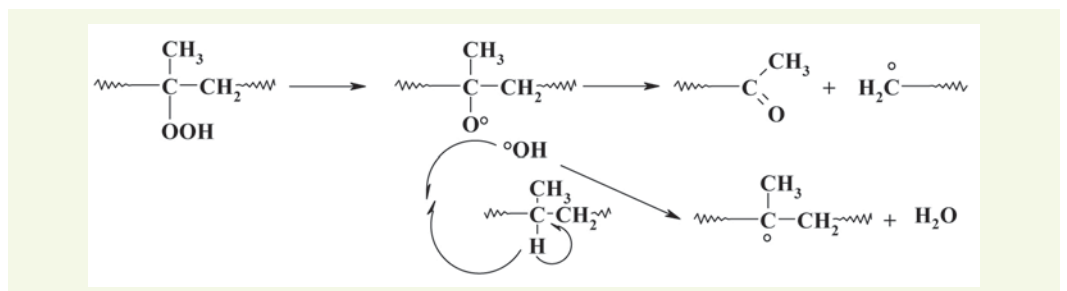
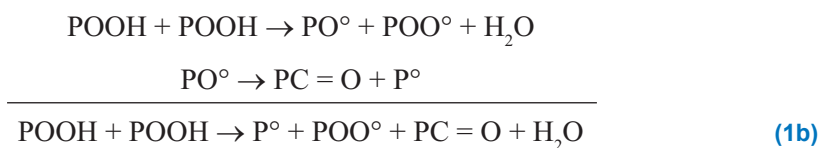


figure 6
Mécanisme de décomposition unimoléculaire d'un hydroperoxyde.



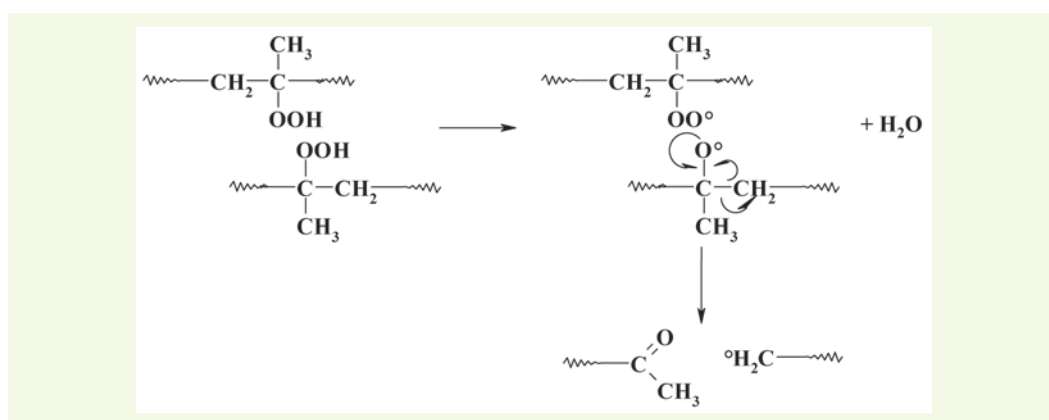
► Réaction d'amorçage bimoléculaire

La réaction d'amorçage est bimoléculaire lorsque les coefficients de la réaction (1) prennent les valeurs suivantes : $\delta = 2$, $\alpha = 1$ et $\beta = 1$. Le mécanisme de décomposition bimoléculaire d'un hydroperoxyde (figure 7) peut être modélisé par les équations suivantes :



Pour les deux mécanismes (uni- et bimoléculaire), il est important de noter que la formation de fonctions carbonyles $\text{PC} = \text{O}$ s'accompagne d'une coupure de chaîne (s) du polymère. Autrement dit, connaissant la concentration en carbonyles $\text{PC} = \text{O}$, on peut en déduire le nombre de coupures de chaînes produites.

figure 7
Mécanisme de décomposition bimoléculaire (intramoléculaire) d'hydroperoxydes.



■ Actes de propagation

Cette étape de la dégradation, schématisée par deux réactions (figure 8), est modélisée par les équations suivantes :



■ Actes de terminaison

Pour un polymère non stabilisé, la terminaison (disparition de radicaux) résulte des trois équations suivantes :

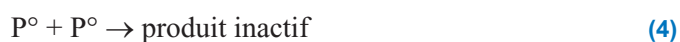
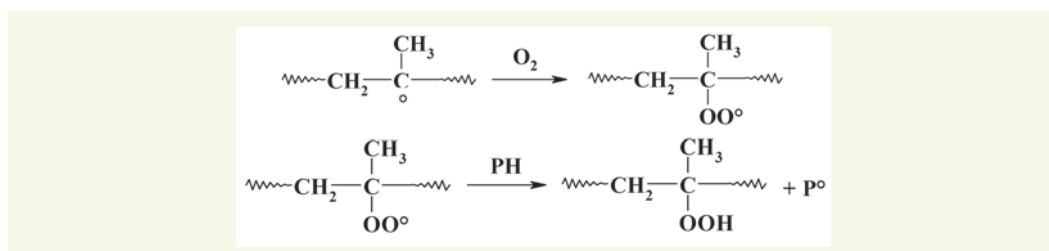
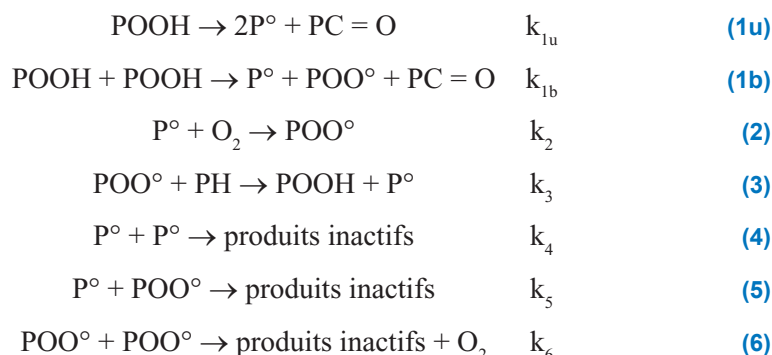


figure 8
Réactions de propagation du mécanisme de dégradation du polypropylène.



MODÉLISATION CINÉTIQUE

Le modèle cinétique de vieillissement du PP est constitué des 7 équations de bilans suivantes :



Le modèle cinétique proposé comporte cinq équations différentielles, qui expriment les bilans cinétiques sur les espèces réactives P° , POO° , POOH , PH et O_2 :

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{P}^\circ]}{dt} &= 2k_{1u}[\text{POOH}] + k_{1b}[\text{POOH}]^2 - k_2[\text{P}^\circ][\text{O}_2] + k_3[\text{POO}^\circ][\text{PH}] - 2k_4[\text{P}^\circ]^2 - k_5[\text{P}^\circ][\text{POO}^\circ] \\ \frac{d[\text{POO}^\circ]}{dt} &= k_{1b}[\text{POOH}]^2 + k_2[\text{P}^\circ][\text{O}_2] - k_3[\text{POO}^\circ][\text{PH}] - k_5[\text{P}^\circ][\text{POO}^\circ] - 2k_6[\text{POO}^\circ]^2 \\ \frac{d[\text{POOH}]}{dt} &= -k_{1u}[\text{POOH}] - 2k_{1b}[\text{POOH}]^2 + k_3[\text{POO}^\circ][\text{PH}] \\ \frac{d[\text{PH}]}{dt} &= -k_3[\text{PH}][\text{POO}^\circ] - k_{1u}[\text{POOH}] \\ \frac{\partial[\text{O}_2]}{\partial t} &= D \frac{\partial^2[\text{O}_2]}{\partial x^2} - k_2[\text{P}^\circ][\text{O}_2] + k_6[\text{POO}^\circ] \end{aligned}$$

Outre la solubilité de l'oxygène, qui permet de calculer $[\text{O}_2]$ en utilisant la loi de Henry, ce système dépend de neuf paramètres : 7 constantes de vitesse, les concentrations initiales en hydroperoxydes $[\text{POOH}]_0$ et en substrat $[\text{PH}]_0$, cette dernière étant connue en supposant que $[\text{P}^\circ]_0 = [\text{POO}^\circ]_0 = 0$. Notons que, pour les matériaux peu épais comme les géotextiles, la littérature [11, 12] indique que le taux d'oxydation est homogène dans le matériau. L'équation relative à l'oxygène peut donc être écrite sans un terme « fickien » $D_0 \partial^2[\text{O}_2]/\partial x^2$.

Valider les capacités prédictives du modèle revient à montrer qu'il rend compte de l'effet des deux facteurs prépondérants dans le processus de thermo-oxydation, la température et la concentration en oxygène, à travers les paramètres cinétiques k_i de chacune des réactions impliquées. Cette étape, comparable à une phase d'étalonnage du modèle, va être explicitée.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

■ Détermination des constantes cinétiques

Le système de cinq équations différentielles fait intervenir 8 inconnues. La résolution inverse (calcul des paramètres cinétiques à partir de résultats expérimentaux) n'est possible qu'en fixant trois paramètres, ou en supposant l'existence de relations entre les différentes constantes, par exemple telles que $k_5^2 = 4 \cdot k_4 \cdot k_6$, dont la validité est très discutable [13].

Face aux difficultés soulevées pour déterminer les valeurs des constantes cinétiques, une démarche originale a été adoptée : elle consiste à procéder à des vieillissements sélectifs qui permettent de négliger certaines réactions et ainsi de réduire le nombre de paramètres inconnus du système d'équations.

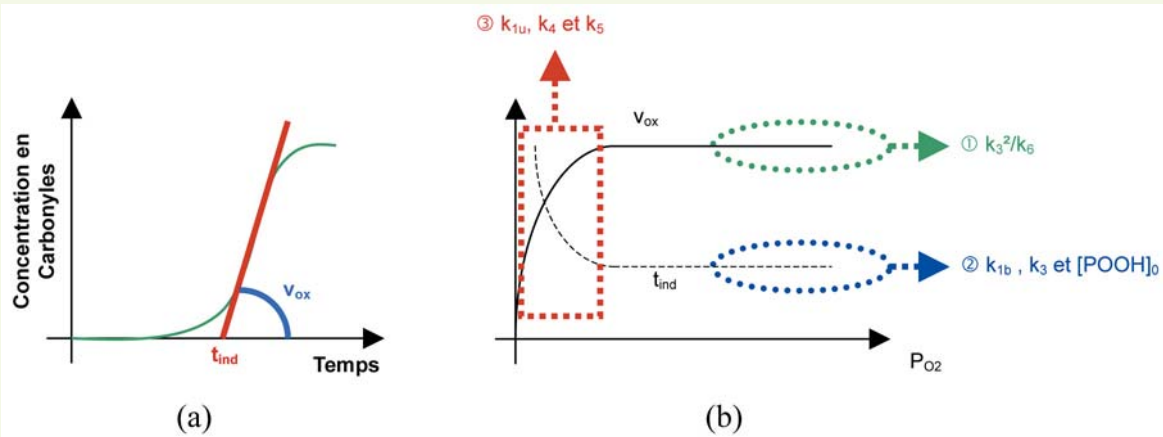


figure 9a

Définition du temps d'induction t_{ind} et de la vitesse d'oxydation v_{ox} .

figure 9b

Variation de t_{ind} et de v_{ox} en fonction de la pression partielle d'oxygène (P_{O_2}).

Les essais réalisés sur des échantillons minces à différentes pressions d'oxygène montrent que la période d'induction et la vitesse d'oxydation, déterminées par spectroscopie infrarouge à partir de la quantité de fonctions carbonyles ($PC = O$) créées, dépendent de la pression d'oxygène (figure 9) [8]. Le régime asymptotique correspond au cas d'un vieillissement sous excès d'oxygène où tous les radicaux P° formés sont rapidement convertis en radicaux POO° , et donc où les réactions de terminaison (4) et (5) jouent un rôle négligeable.

Ainsi, pour une oxydation sous excès d'oxygène, les cinétiques d'oxydation ne dépendent que des paramètres k_{1u} , k_{1b} , k_2 , k_3 , k_6 et $[POOH]_0$. La résolution devient alors possible en ne fixant que le seul paramètre k_3 , dont la valeur a fait l'objet de nombreuses investigations assez concordantes [14, 15]. Le paramètre k_6 est alors déduit de la valeur de la vitesse d'oxydation, k_{1b} et $[POOH]_0$ étant déduits des valeurs des périodes d'induction t_{ind} . Une fois les valeurs des paramètres k_{1u} , k_{1b} , k_2 , k_3 , k_6 et $[POOH]_0$ fixées dans le domaine des fortes pressions d'oxygène, les valeurs des constantes k_4 et k_5 , qui interviennent pour de plus faibles pressions d'oxygène, ont été déterminées pour décrire le reste de la courbe de la vitesse d'oxydation en fonction de la pression d'oxygène.

En se fondant sur l'apparition de composés carbonyles, induite par les différentes conditions d'oxydation, la résolution du système d'équations par la méthode inverse a conduit au jeu de constantes de vitesse du tableau 1. La figure 10 présente les courbes générées par le modèle et les courbes expérimentales.

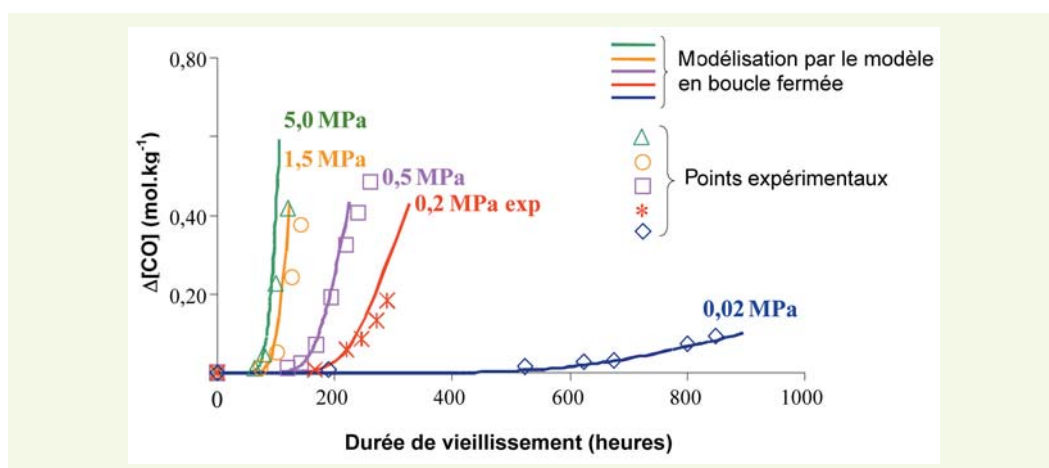
tableau 1

Constantes cinétiques de la thermo-oxydation du PP pur calculées à 80 °C par méthode inverse.

| k_{1u} (s^{-1}) | k_{1b} ($l.mol^{-1}s^{-1}$) | k_2 ($l.mol^{-1}s^{-1}$) | k_3 ($l.mol^{-1}s^{-1}$) | k_4 ($l.mol^{-1}s^{-1}$) | k_5 ($l.mol^{-1}s^{-1}$) | k_6 ($l.mol^{-1}s^{-1}$) |
|--------------------------|------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 1×10^{-8} | 2×10^{-5} | 1×10^7 | 2.5×10^{-2} | 1×10^{10} | 2.6×10^9 | 3×10^3 |

figure 10

Évolutions des teneurs en groupements carbonyles expérimentales (représentées par des points) et modélisées (en traits pleins) par le modèle en boucle fermée (closed loop scheme ou CLS) pour plusieurs pressions d'oxygène à 80 °C.



Les valeurs des constantes de vitesse obtenues par méthode inverse (**tableau 1**) suivent le classement suivant :

$$k_4 > k_5 > k_2 \gg k_6 \gg k_3 \gg k_{1b}$$

- L'inégalité $k_4 > k_5 \gg k_6$ est conforme aux prédictions théoriques [12] : Les radicaux POO° étant moins réactifs que les radicaux P° , mais davantage que les POOH , il est cohérent que les trois constantes de terminaison suivent le classement : $k_4 > k_5 \gg k_6$.
- Il a été trouvé : $k_5 = 260.k_2$, ce qui est conforme aux valeurs relatives des enthalpies libres de réaction (donnant la spontanéité de l'évolution), estimées à partir de modèles dérivées du radical isobutyle [16] :

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$$

$$\Delta G_2(T) = - 116\,000 + 148T \text{ soit, à } 80^\circ\text{C } \Delta G_2 = - 64 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_5(T) = - 294\,000 + 168T \text{ soit, à } 80^\circ\text{C } \Delta G_5 = - 235 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

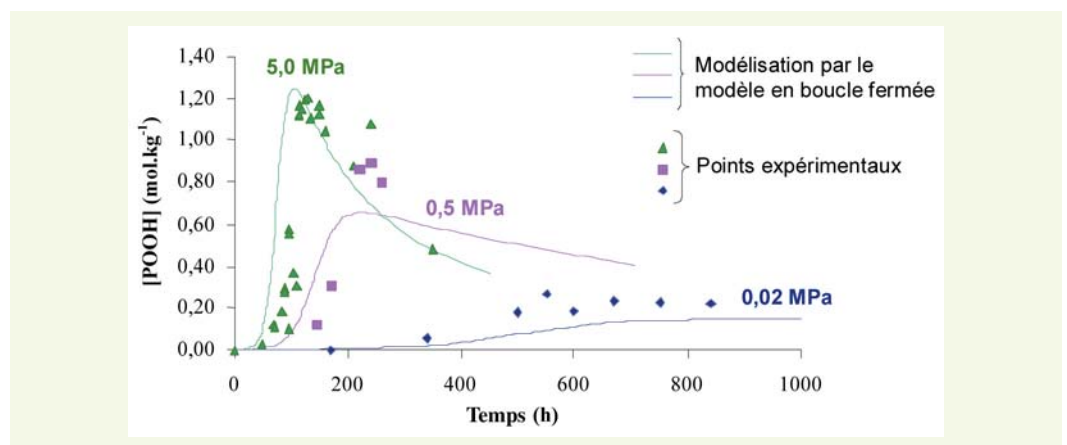
- $[\text{POOH}]_0$ est trouvé égal à $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$, ce qui est cohérent avec les investigations ayant montré que $[\text{POOH}]_0$ était inférieure aux limites de sensibilité des techniques de détection comme la spectrophotométrie infrarouge ou le titrage iodométrique ($10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$).

La solution proposée permet donc une bonne simulation de l'influence de la pression d'oxygène sur l'apparition des carbonyles avec des ordres de grandeur tout à fait réalistes. Afin de valider le jeu de constantes proposé, une comparaison peut être faite entre les concentrations en hydroperoxyde (POOH) évaluées expérimentalement pour plusieurs pressions d'oxygène et l'évolution fournie par le modèle. La superposition des courbes (**figure 11**) montre que le modèle permet de prédire correctement l'évolution de la concentration en hydroperoxyde, en particulier la présence d'un maximum suivi d'une décroissance induite par la consommation du polymère lors du processus d'oxydation.

Le modèle permet donc de prévoir non seulement l'évolution des carbonyles, espèces que l'on peut corréler à l'apparition de coupures de chaînes, mais également des hydroperoxydes, espèces clés du mécanisme de dégradation du PP, quelles que soient les conditions de thermo-oxydation (pression d'oxygène et température).

figure 11

Évolutions des concentrations expérimentales en hydroperoxydes (représentées par des points) et modélisées par le modèle en boucle fermée (closed loop scheme ou CLS) (en traits pleins) pour plusieurs pressions d'oxygène à 80°C .



■ Extrapolation des constantes cinétiques à basse température

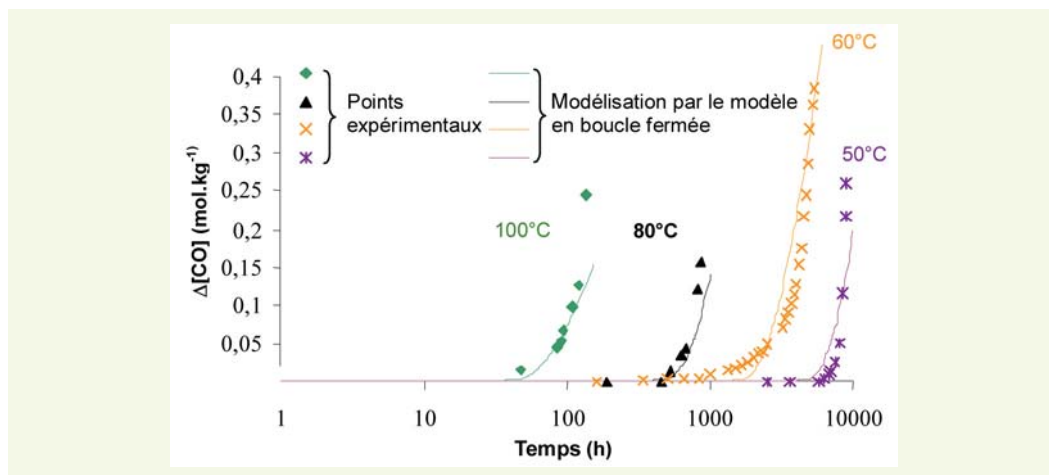
Les géotextiles s'oxydent à des températures généralement inférieures à 40°C . Pour pouvoir prédire le comportement à long terme des géotextiles dans ces conditions, il faut donc connaître les valeurs de chaque constante à différentes températures, autrement dit pouvoir les exprimer sous la forme :

$$k_i(T) = k_{i0} \cdot \exp(- E_i/RT)$$

La démarche décrite ci-dessus a été répétée à d'autres températures, ce qui a conduit à estimer les paramètres k_{i0} et E_i pour chacune des constantes de vitesse élémentaires. Le modèle permet alors

figure 12

Évolutions des teneurs en groupements carbonyles expérimentales (représentées par des points) et modélisées par le modèle en boucle fermée (closed loop scheme ou CLS) (en traits pleins) pour différentes températures d'exposition sous air.



de décrire les cinétiques à plusieurs températures. La comparaison des prévisions du modèle aux résultats expérimentaux est présentée sur la **figure 12**.

Il est donc confirmé que le modèle décrit l'influence des deux facteurs externes responsables de la thermo-oxydation (la pression d'oxygène et la température) sur les cinétiques de vieillissement du matériau. Un point clé est que, si la simulation de chaque courbe prise individuellement peut être considérée comme perfectible, le modèle peut en revanche simuler simultanément l'apparition de l'ensemble des produits d'oxydation, ainsi que l'influence des conditions expérimentales sur celle-ci. Il s'agit donc d'un modèle bâti sur des bases non empiriques, rigoureuses, et présentant un pouvoir prédictif supérieur aux modèles précédemment décrits.

La modélisation cinétique est donc la méthodologie la plus adaptée à la prédiction de la durée de vie des géotextiles, à condition de l'adapter à la spécificité des conditions d'emploi du génie civil, à savoir :

- l'emploi de matériaux contenant un ou plusieurs stabilisants ;
- la présence d'un milieu aqueux au contact des géotextiles, dont l'influence sur le comportement à long terme reste à apprécier.

Ces deux points vont être développés.

VERS LES CONDITIONS RÉELLES D'APPLICATION

■ Prise en compte de la stabilisation

Ce modèle conduit à une maîtrise du « chemin réactionnel », ce qui permet d'envisager un ralentissement, voir une interruption des processus d'oxydation, par un ajout pertinent de stabilisants en fonction de la nature et de la quantité des espèces intermédiaires. Pour cela, il importe d'introduire dans le modèle les paramètres décrivant l'intervention des stabilisants.

Pour des matériaux comme les polyoléfines (PE, PP), les mécanismes présentés ci-dessus ont lieu même à des températures modérées. Par conséquent, le stockage, l'utilisation, et *a fortiori* la mise en œuvre, ne peuvent être envisagés sans l'ajout de stabilisants. Deux méthodes de stabilisation peuvent être proposées [17] :

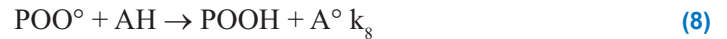
- La diminution de la vitesse d'amorçage, donnée par la relation ci-dessous, dans le cas unimoléculaire :

$$v = k_1 \cdot [\text{POOH}]$$

- Ceci revient à diminuer [POOH]. L'ajout de réducteurs d'hydroperoxydes (notés Dec) est donc fréquent. L'équation bilan de la réaction de stabilisation est la suivante :



• L'augmentation de la vitesse de terminaison : l'ajout d'anti-oxydants phénoliques (notés AH) permet de convertir les radicaux POO° en formes inactives, ce qui augmente la proportion des réactions de terminaison (donc de disparition de radicaux) par le processus :



L'emploi simultané des deux types de stabilisants conduit à une synergie forte, d'ailleurs décrite par le modèle. Les bilans cinétiques réalisés pour du PP stabilisé deviennent ainsi :

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{POO}^\circ]}{dt} &= k_{1b}[\text{POOH}]^2 + k_2[\text{P}^\circ][\text{O}_2] - k_3[\text{POO}^\circ][\text{PH}] - k_5[\text{P}^\circ][\text{POO}^\circ] - 2k_6[\text{POO}^\circ]^2 \\ \frac{d[\text{P}^\circ]}{dt} &= 2k_{1u}[\text{POOH}] + k_{1b}[\text{POOH}]^2 - k_2[\text{P}^\circ][\text{O}_2] + k_3[\text{POO}^\circ][\text{PH}] - 2k_4[\text{P}^\circ]^2 - k_5[\text{P}^\circ][\text{POO}^\circ] \\ \frac{d[\text{POOH}]}{dt} &= -k_{1u}[\text{POOH}] - 2k_{1b}[\text{POOH}]^2 + k_3[\text{POO}^\circ][\text{PH}] \\ \frac{d[\text{PH}]}{dt} &= -k_{1u}[\text{POOH}] - k_{1b}[\text{POOH}]^2 - k_3[\text{POO}^\circ][\text{PH}] \\ \frac{\partial[\text{O}_2]}{\partial t} &= -k_2[\text{P}^\circ][\text{O}_2] + k_6[\text{POO}^\circ]^2 \\ \frac{\partial[\text{AH}]}{\partial t} &= -k_8[\text{AH}][\text{POO}^\circ] + D_{\text{AH}} \frac{\partial^2[\text{AH}]}{\partial x^2} \\ \frac{\partial[\text{Dec}]}{\partial t} &= -k_7[\text{Dec}][\text{POOH}] + D_{\text{Dec}} \frac{\partial^2[\text{Dec}]}{\partial x^2} \end{aligned}$$

Les constantes k_7 , k_8 et k_9 peuvent être considérées, en première approche, comme intrinsèques à la famille « générale » à laquelle appartient le stabilisant [11]. Les coefficients de diffusion D_{Dec} et D_{AH} sont connus dans la plupart des cas [18]. L'emploi du modèle ne nécessite donc que la connaissance des concentrations $[\text{AH}]_0$ et $[\text{Dec}]_0$, c'est-à-dire de la formulation du polymère. Ces équations montrent également que le modèle permet de décrire la cinétique de transformation dans un volume élémentaire, mais aussi de la transposer à la géométrie propre au matériau étudié, puisque les équations incluent cinétique chimique et phénomènes de diffusion. Ceci montre donc que, outre le rôle de la température et de la pression, ainsi que de la sévérité de la mise en œuvre ($[\text{POOH}]_0$), l'action des stabilisants peut être prise en compte dans le modèle. Les études de matériaux à stabilisation contrôlée sont actuellement en cours.

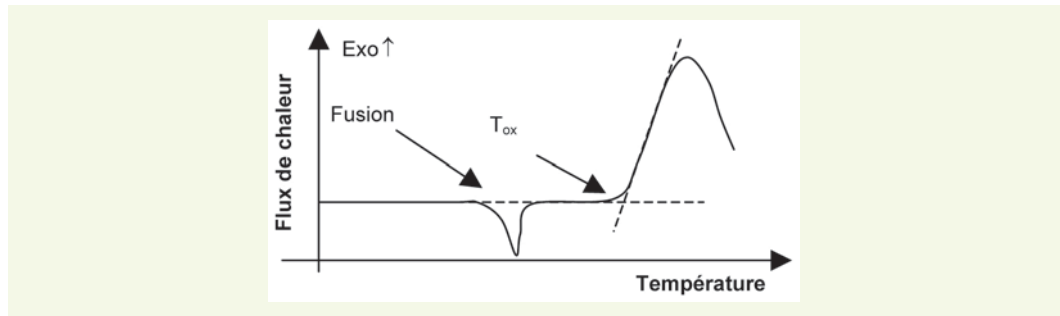
■ Influence d'une phase aqueuse sur le vieillissement du PP stabilisé

Afin de se rapprocher des conditions réelles de vieillissement, il est nécessaire de faire une étude complète de l'interaction matériau-environnement propre aux conditions d'utilisation du polymère. Dans le domaine du génie civil, les géotextiles peuvent être en contact avec un milieu aqueux. L'étude est donc complétée en prenant en compte l'effet d'une phase aqueuse dans le vieillissement du PP. À cette fin, les cinétiques de vieillissement en milieu sec et en milieu aqueux (pH = 6) d'un polymère contenant une stabilisation standard, de type phénol et phosphite, ont été comparées.

Les fibres de PP à différents stades de vieillissement ont été caractérisées par la mesure de T_{ox} (figure 13). Rappelons que la disparition des stabilisants se traduit par la diminution de T_{ox} [19].

Les analyses d'un PP neuf contenant une stabilisation commerciale (phénol-phosphite) montrent que sa T_{ox} est de 212 °C et que la T_{ox} de ce même polymère non stabilisé (ou débarrassé de ses stabilisants) est de 185 °C. L'étude de l'évolution de la T_{ox} d'un PP stabilisé en fonction de la durée

figure 13
Définition de la
température de
dégradation sous oxygène
 T_{ox}



de vieillissement à 80 °C en milieu sec et dans une solution aqueuse à pH = 6 (**figure 14**) met en évidence :

- Une décroissance de T_{ox} de 212 à 185 °C, qui correspond à une diminution de la concentration en additifs (jusqu'à leur disparition totale), qui peut être attribuée à une consommation chimique (réactions (7) à (9) données plus haut) ou à une perte physique (migration de l'additif hors du matériau par exemple).
- Une décroissance de T_{ox} à partir de 185 °C, qui correspond à l'oxydation du PP pur.

La comparaison des évolutions de T_{ox} d'un PP exposé en milieu sec et aqueux (**figure 14**) montre une diminution plus rapide de la concentration en additifs pour une exposition en phase aqueuse. La consommation chimique des stabilisants au sein des fibres (réactions (7) à (9)) est indépendante de la nature du milieu dans lequel les fibres sont placées : les conditions de thermo-oxydation (température, pression d'oxygène) sont en effet les mêmes. Le rôle accélérateur d'une phase aqueuse s'expliquerait alors par une extraction plus rapide des stabilisants.

L'observation de la morphologie de fibres vieilles en milieu sec et humide (**figure 15**), de degrés de vieillissement, définis par la concentration en POOH et la valeur de l'allongement à la rupture, sensiblement identiques, confirme cette hypothèse.

figure 14
Évolution de T_{ox} d'un PP
stabilisé en milieu sec et
aqueux sous 5 MPa à 80 °C.

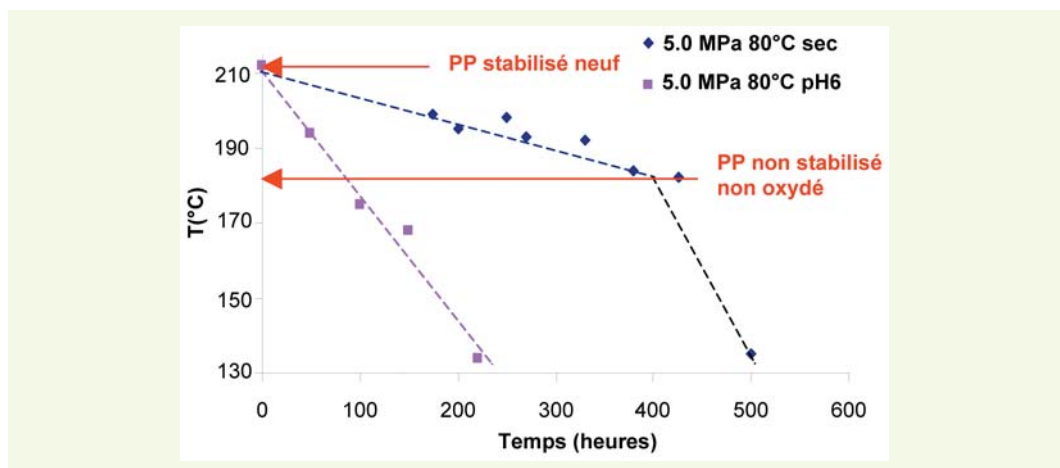
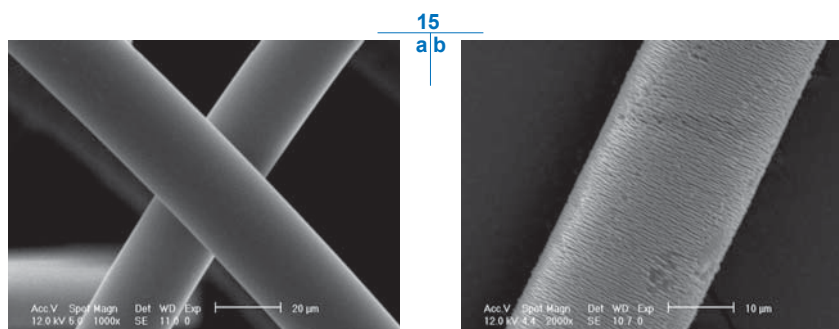


figure 15
Observation par
microscopie électronique à
balayage de la surface de
fibres exposées en milieu
sec (a) et en phase
aqueuse (b) à la transition
ductile-fragile.



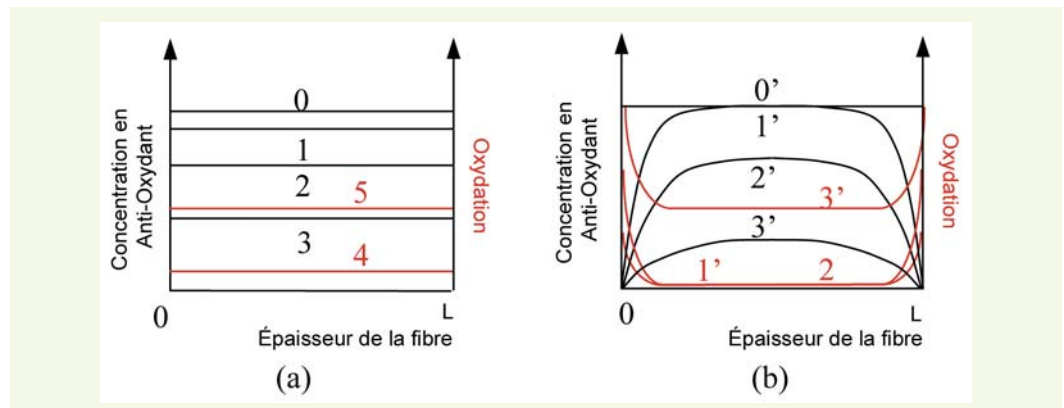
- En milieu sec (**figure 15a**), les surfaces des fibres ne présentent pas de fissure en surface, ce qui suggère que le matériau est fragilisé, et donc oxydé, de façon homogène dans l'épaisseur.
- En milieu aqueux (**figure 15b**), les surfaces des fibres présentent des fissures transverses stabilisées en surface, c'est-à-dire que seule la couche superficielle a été fragilisée par l'oxydation, alors que le cœur du matériau conserve un comportement ductile et une ténacité élevée.

Les scénari représentés sur la **figure 16** peuvent expliquer les différences de mode de fragilisation selon le milieu dans lequel les fibres de PP sont exposées et à différentes durées d'oxydation.

- En milieu sec (**figure 16a**), les anti-oxydants ne disparaissent que par consommation chimique : on envisage difficilement une perte de produit par évaporation en surface dans les conditions expérimentales considérées [20]. La concentration en anti-oxydants diminue de façon homogène dans l'épaisseur, jusqu'à une valeur à partir de laquelle l'oxydation s'auto-accélère fortement, également de façon homogène dans l'épaisseur compte tenu de la saturation en oxygène des fibres sous 5,0 MPa d'O₂. Les coupures de chaînes sont donc réparties uniformément dans le matériau. Les fissures se propagent alors dans toute l'épaisseur du matériau fragilisé d'une façon uniforme.
- En milieu aqueux (**figure 16b**), les anti-oxydants sont extraits rapidement à la surface du PP. La diffusion de ces composés dans le matériau n'étant pas assez rapide pour compenser cette perte, l'oxydation ne se propage pas dans le cœur du matériau qui reste protégé par les stabilisants. La fragilisation apparaît alors uniquement en surface, alors que les couches intérieures, qui gardent un comportement ductile, permettent aux fissures superficielles de s'émousser.

Cette interprétation montre que, si le modèle cinétique proposé simule correctement le vieillissement du PP stabilisé en milieu sec quelles que soient la pression d'oxygène et la température, la simulation en milieu aqueux nécessite d'introduire des données thermodynamiques qui permettent de prédire la perte des stabilisants en surface (coefficients de partage, réactions d'hydrolyse des stabilisants adsorbés en surface), d'influence majeure sur les processus de fragilisation.

figure 16
Mécanismes de fissuration pour une oxydation homogène en atmosphère sèche (a) ou hétérogène en phase aqueuse (b). Les numéros de 0 à 5 et de 0' à 3' représentent les durées d'oxydation.



CONCLUSION

De façon générale, la validité des méthodes classiques usuelles de prédiction de la durée de vie reste à démontrer pour le (N + 1)ième matériau quels que soient les résultats obtenus pour les N précédents. Seul le verdict de l'usage peut réellement valider ces méthodes, ce qui est incompatible avec les exigences de l'industrie.

La seule méthode valable, dont l'avantage important est par ailleurs de donner des résultats capitalisables à tous les polymères à matrice polypropylène, consiste à construire un modèle cinétique dérivé de l'analyse des mécanismes de vieillissement. Dans le cas des géotextiles, le polymère périt par thermo-oxydation. Il s'agit d'un processus radicalaire en chaîne ramifié pour lequel on a élaboré des schémas cinétiques débarrassés de toute hypothèse *ad hoc* et résolus par voie numérique. Il a été clairement montré que ce modèle rend bien compte de l'influence de la température et de la pression d'oxygène sur l'oxydation du polypropylène non stabilisé, ce qui ne va pas de soi car il s'agit de comportements fortement non linéaires (avec des périodes d'induction).

Pour être applicable aux cas réels, le modèle doit d'abord prendre en compte les processus de stabilisation ; il existe au moins deux types de stabilisants différents dans le cas du polypropylène. La littérature sur les aspects mécanistiques de la stabilisation est abondante alors que les données cinétiques sont relativement rares. La détermination des constantes de vitesse propres aux stabilisants est en cours.

Dès lors que des stabilisants sont utilisés, il est nécessaire de prendre en compte leurs phénomènes de transport et d'échange avec le milieu. C'est à ce niveau que le milieu d'utilisation ou d'essai des géotextiles peut jouer un rôle important. Le modèle permet de prendre en compte ces phénomènes grâce à l'incorporation de termes diffusionnels dans les équations cinétiques de base. Cependant, certains des paramètres caractérisant ces phénomènes restent à déterminer.

Dans sa forme définitive, le modèle permet de prédire l'évolution de la structure du polymère au cours du temps, dans les conditions d'utilisation ou d'essai accéléré. Il reste à établir le lien entre la structure et les propriétés d'utilisation, en particulier les propriétés à la rupture. Il reste à transposer les travaux déjà réalisés à l'ENSAM sur ce thème au cas particulier des fibres en milieu aqueux. Des hypothèses tendant à expliquer les faciès de fissuration expérimentalement observés ont été émises et sont en cours de vérification.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 P. BARTOLOMEO, Vers une prédiction de la durée de vie des polymères géosynthétiques – Principes de base – État de l'art, *Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées*, **243**, **2003**, pp. 47-96.
- 2 Y.-G. HSUAN, "Approach to the study of durability of reinforcement and yarns in geosynthetic clay liners", *Geotextiles and Geomembranes*, **2002**, **20**, pp. 3-76.
- 3 D.-J. CARLSSON, J. LACOSTE, "Critical comparison of methods for hydroperoxide measurement in oxidized polyolefins", *Polymer Degradation and Stability*, 1991, **32**, pp. 377-386.
- 4 J. SCHEIRS, D.-J. CARLSSON, S.-W. BIGGER, "A review of the methods for detecting and characterizing hydroperoxyde groups in oxidized polyolefins", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **1995**, **34**, pp. 97-116.
- 5 J.-L. GARDETTE, J. LEMAIRE, "Advantages and limits of hydroperoxide titration methods in solid polymers", *Polymer Photochemistry*, **1986**, **7**, pp. 409-416.
- 6 M.-U. AMIN, G. SCOTT, L.M.K. TILLEKERATNE, "Mechanism of the photo-initiation process in polyethylene", *European Polymer Journal*, **1975**, **11**, pp. 85-89.
- 7 C. SINTUREL, J. LEMAIRE, J.-L. GARDETTE, "Photooxidation of fire retarded polypropylene II. Photooxidation mechanism", *European Polymer Journal*, **1999**, **35**, pp. 1783-1790.
- 8 X. COLIN, B. FAYOLLE, L. AUDOUIN, J. VERDU, X. DUTEURTRE, *Vieillessement thermo-oxydant des polymères. Un pas vers la modélisation cinétique- Vieillessement et durabilité des matériaux*, Lavoisier Tec&Doc, juin **2003**.
- 9 B. FAYOLLE, L. AUDOUIN, J. VERDU, "A critical molar mass separating the ductile and brittle regimes as revealed by thermal oxidation in polypropylene", *Polymer* **45**, **2004**, **12**, pp. 4323-4330.
- 10 H.-H. KAUSCH, N. HEYMANS, C.-J. PLUMMER, P. DECROLY, *Matériaux polymères, propriétés Mécaniques et Physiques*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. Lausanne, **2001**.
- 11 S.-G. KIRYUSHKIN, YU. A. SHLYAPNIKOV, "Diffusion-controlled polymer oxidation", *Polymer Degradation and Stability*, **1989**, **23**, Issue 2, pp. 185-192.
- 12 L.-M. RINCON-RUBIO, B. FAYOLLE, L. AUDOUIN, J. VERDU, "A general solution of the closed-loop kinetic scheme for the thermal oxidation of polypropylene", *Polymer Degradation and Stability*, **2001**, **74**, pp. 177-188.
- 13 X. COLIN, L. AUDOUIN, J. VERDU, "Determination of thermal oxidation rate constants by an inverse method. Application to polyethylene", *Polymer Degradation and Stability*, **2004**, **86**, **2**, pp. 309-321.
- 14 S. KORCEK, J.B. H. CHENIER, J.A. HOWARD, K.U. INGOLD, "Absolute rate constants for hydrocarbons autoxidation. XXI. Activation energies for propagation and the correlation of propagation rate constants with carbon-hydrogen bond strength", *Canadian Journal of Chemistry*, **1950**, **50**, pp. 2285-2297.
- 15 E. DENISOV, "Polymer Oxidation and Anti-oxidant action", *In Handbook of Polymer Degradation and Stability*, 2^e édition, Édition Marcel Dekker, **2000**.
- 16 J.-G. CALVERT, J.-N. PITTS, *Photochemistry*, John Wiley and Sons Ed., **1966**, pp. 818-823.
- 17 J. POSPIŠIL, S. NEŠPŮREK, "Highlights in the Inherent Chemical Activity of Polymer Stabilizers", *In Handbook of Polymer Degradation and Stability*, 2^e édition, Édition Marcel Dekker, **2000**.
- 18 X. COLIN, B. FAYOLLE, L. AUDOUIN, J. VERDU, Phénomènes de transport des stabilisants dans les polyoléfines, Partie 1 : diffusion, *Matériaux et Techniques*, **2002**, **11-12**, pp. 3-9.
- 19 A. ASTRUC, P. BARTOLOMEO, B. FAYOLLE, L. AUDOUIN, J. VERDU, "Accelerated oxidative ageing of polypropylene fibers in aqueous medium under high oxygen pressure as studied by thermal analysis", *Polymer Testing*, **2004**, **23**, pp. 919-923.
- 20 P.-D. CALVERT, N.-C. BILLINGHAM, "Loss of additives from polymers : a theoretical model", *Journal of Applied Polymer Science*, **1979**, **24** pp. 357-370.