

# Dégradation de matériaux polymères

## Evolution morphologique de matrices époxy par photo-oxydation/hydrolyse

**Claude Dubois**

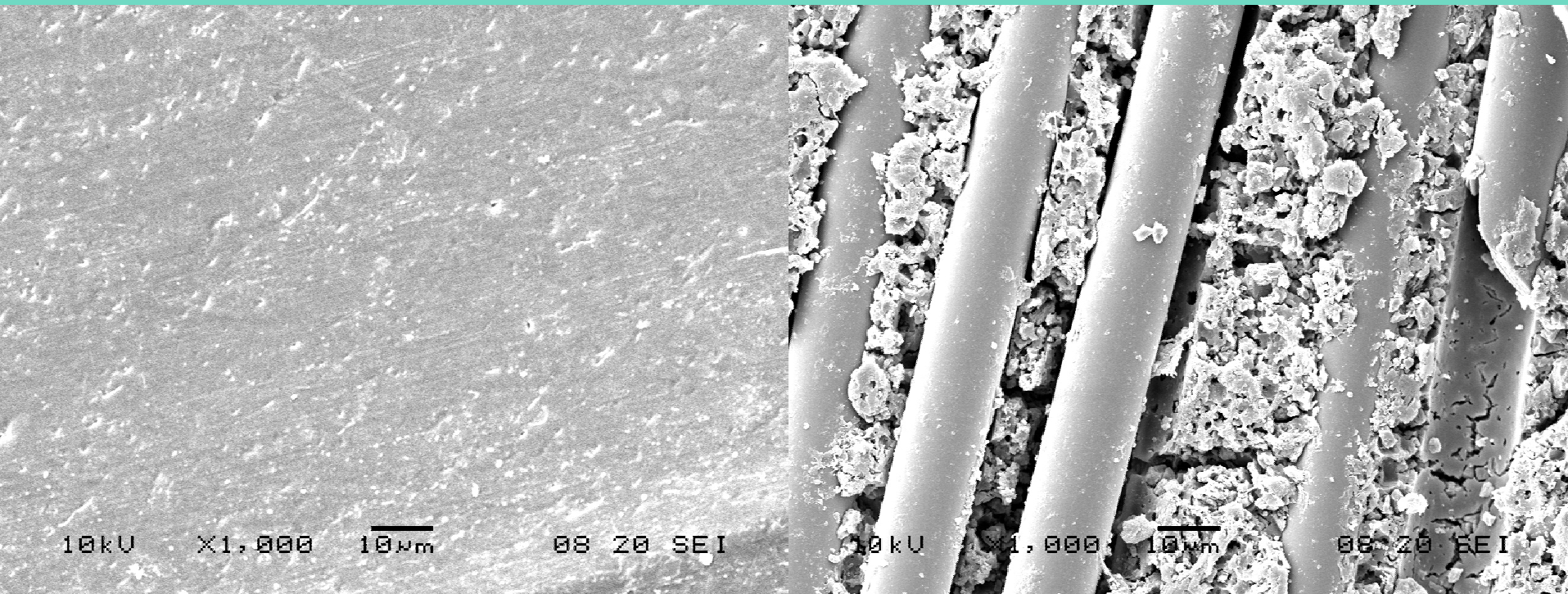
Laboratoire de Chimie des Matériaux  
et Interfaces

**UFC - Besançon**

GN-MEBA CAEN 7 Juillet 2005



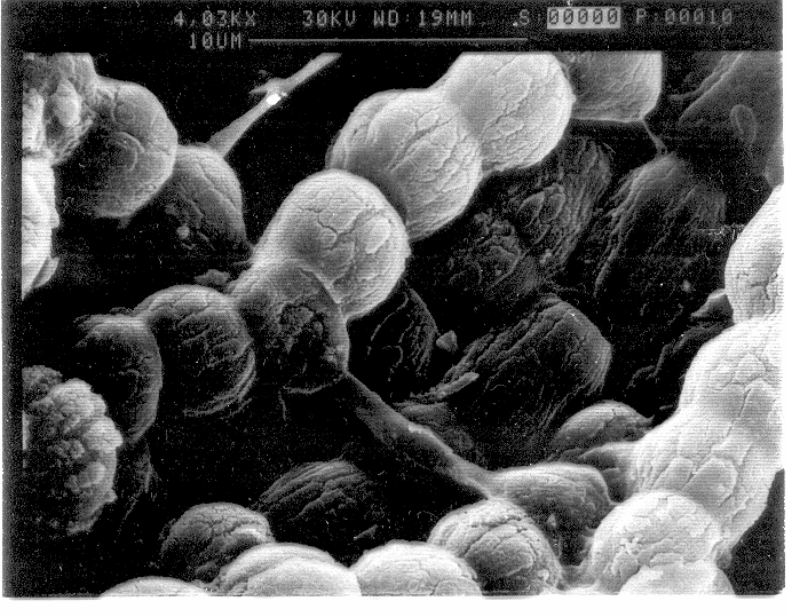
# Ablation par photo-oxydation/hydrolyse de la matrice polyester d'un composite à fibres de verre courtes



**Non vieilli**

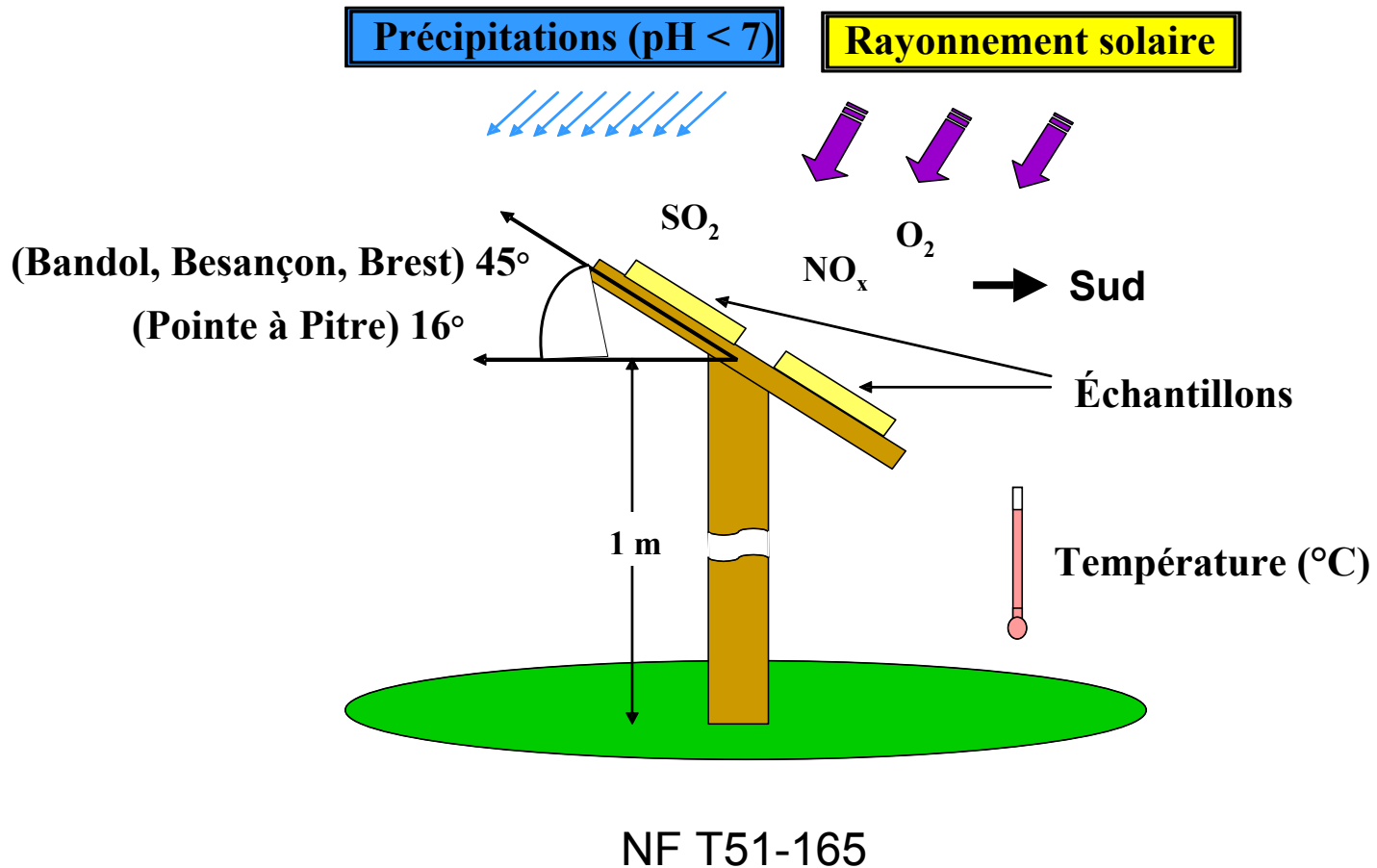
**Après 10 ans de vieillissement naturel**

**Micro lichens**

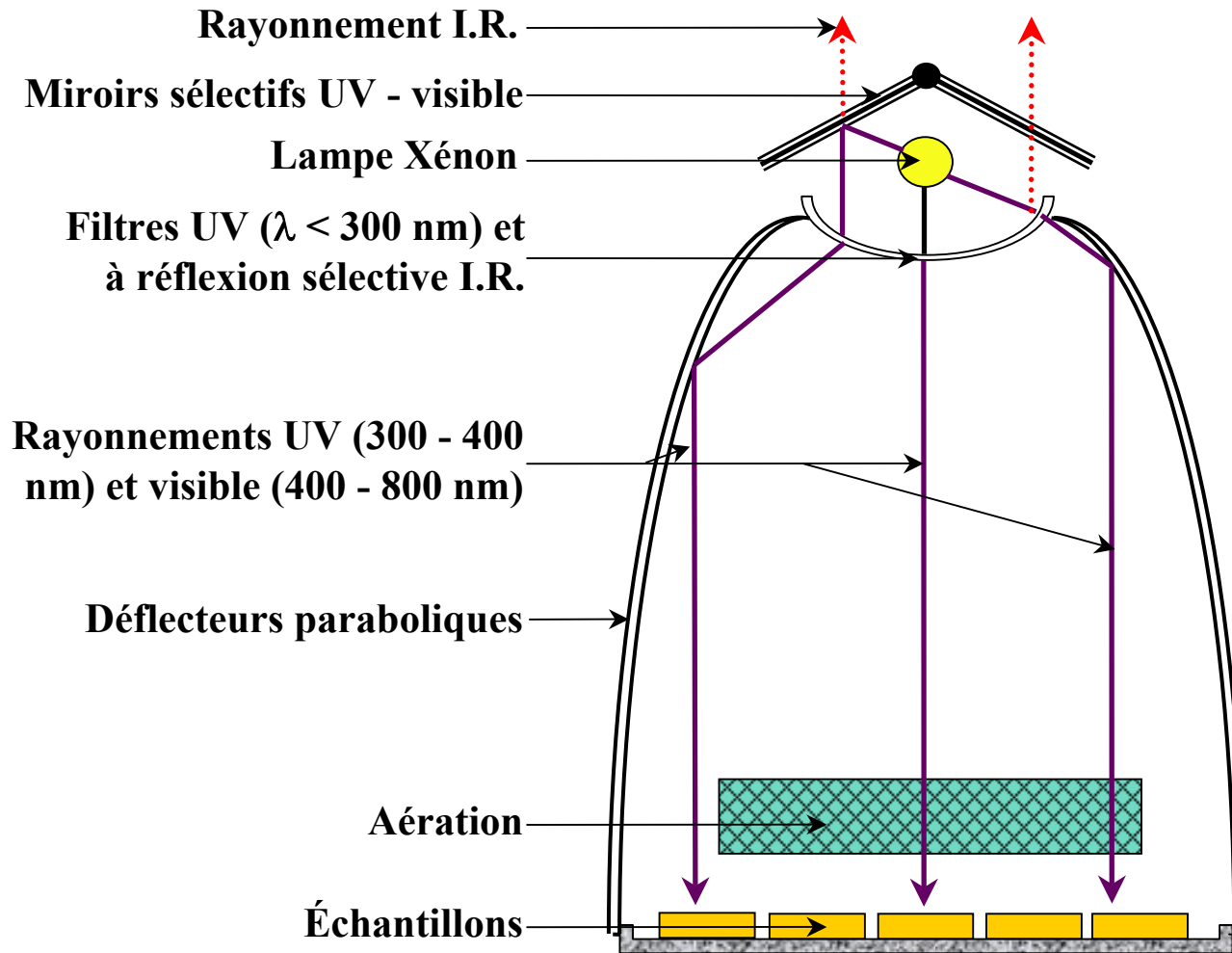


**Type**  
*Usnea*

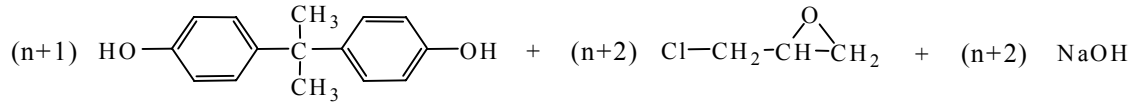
# Viellissement naturel : photo-oxydation/hydrolyse



# Vieillessement artificiel : photo-oxydation

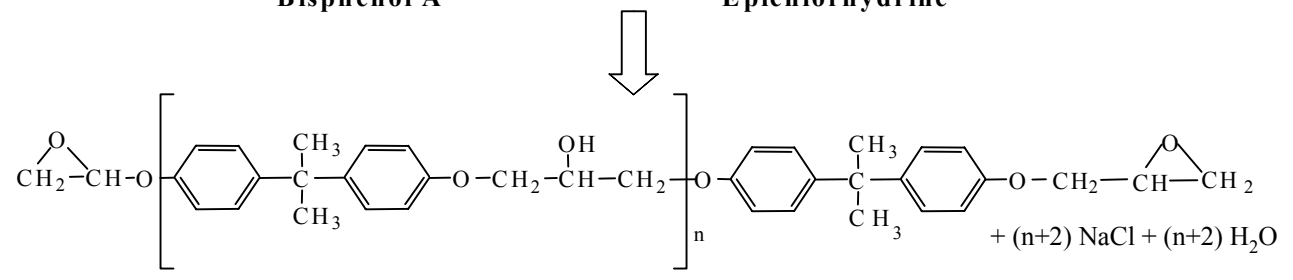


Coupe transversale d'une cellule Suntest® CPS (Heraeus)

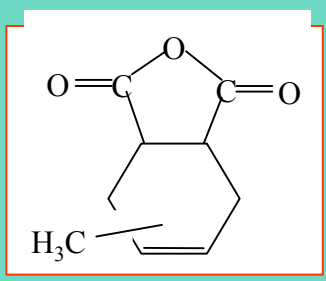
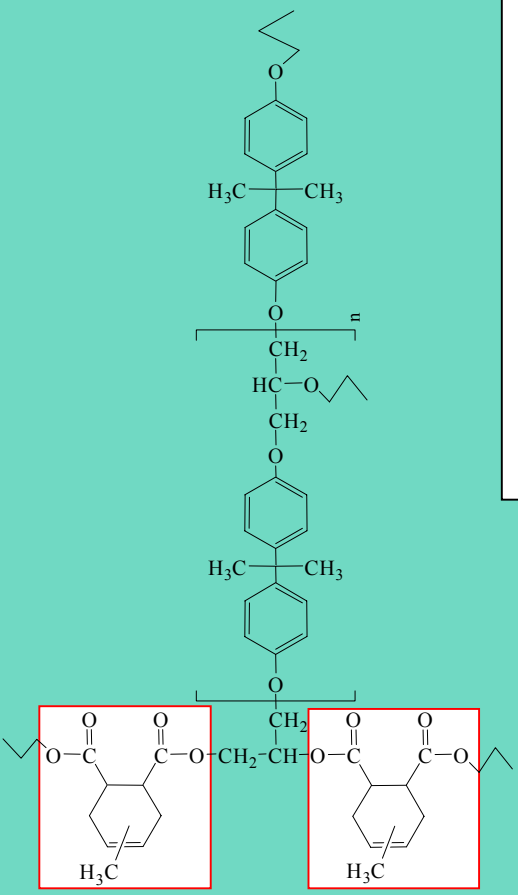


**Bisphénol A**

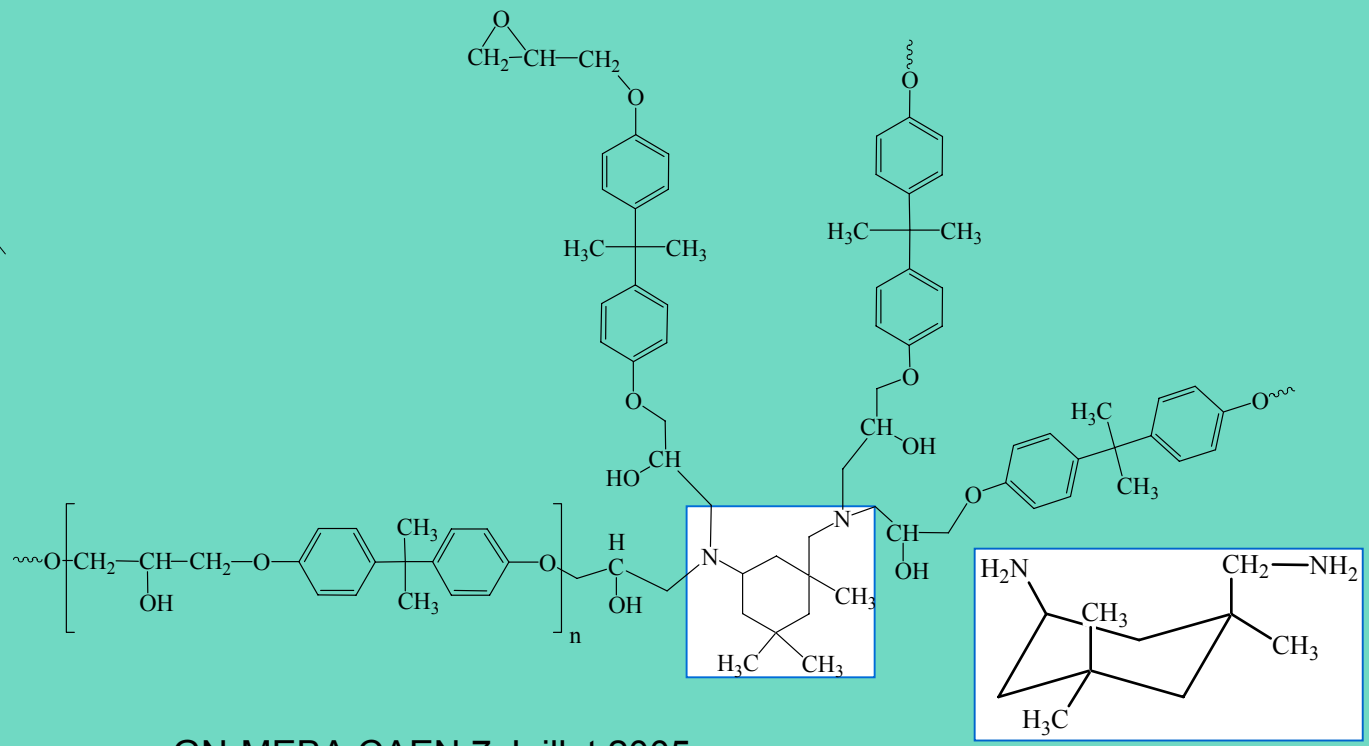
**Epichlorhydrine**



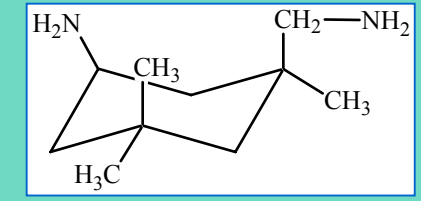
**Résine DGEBA (CIBA LY 556)**



**MTHPA : Anhydride Méthyle  
Tétrahydrophthalique (CIBA HY 917)**



**GN-MEBA CAEN 7 Juillet 2005**



**IPDA : Isophorone Diamine  
(CIBA HY 2962)**

# Composite DGEBA-MTHPA/Fibres de verre vieilli naturellement à Besançon

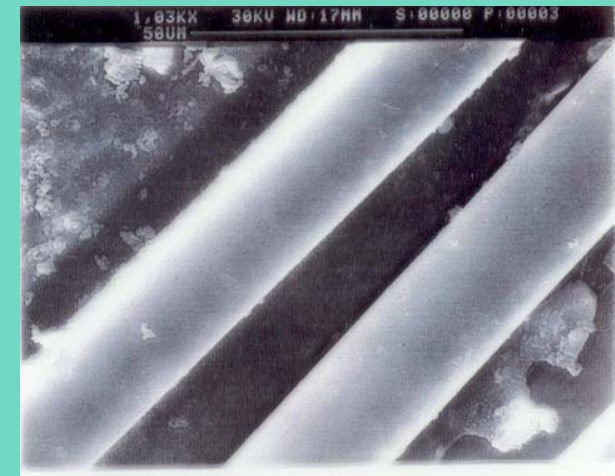
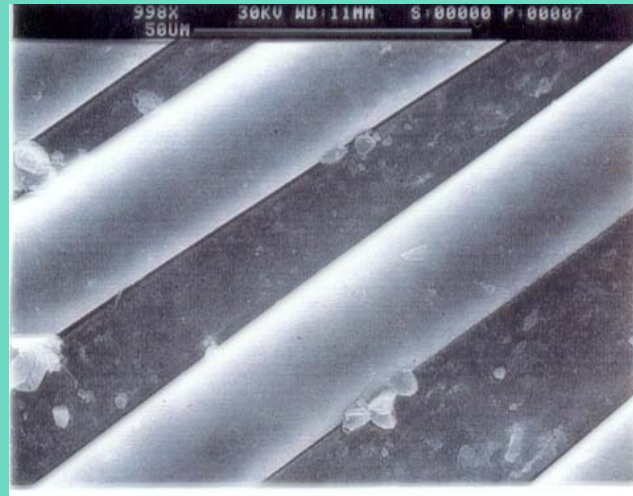
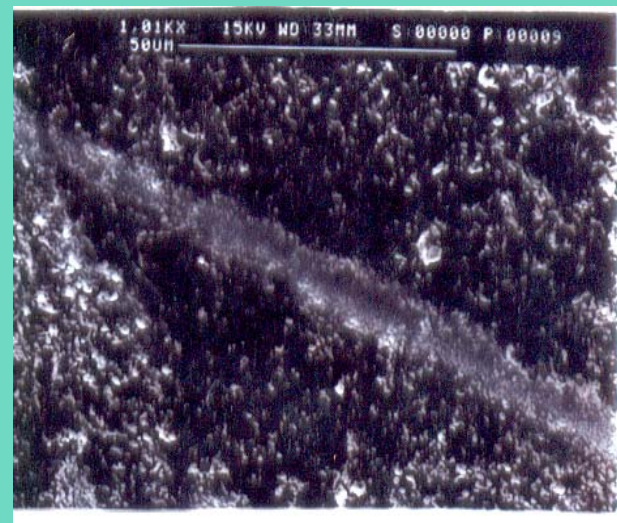
Non vieilli

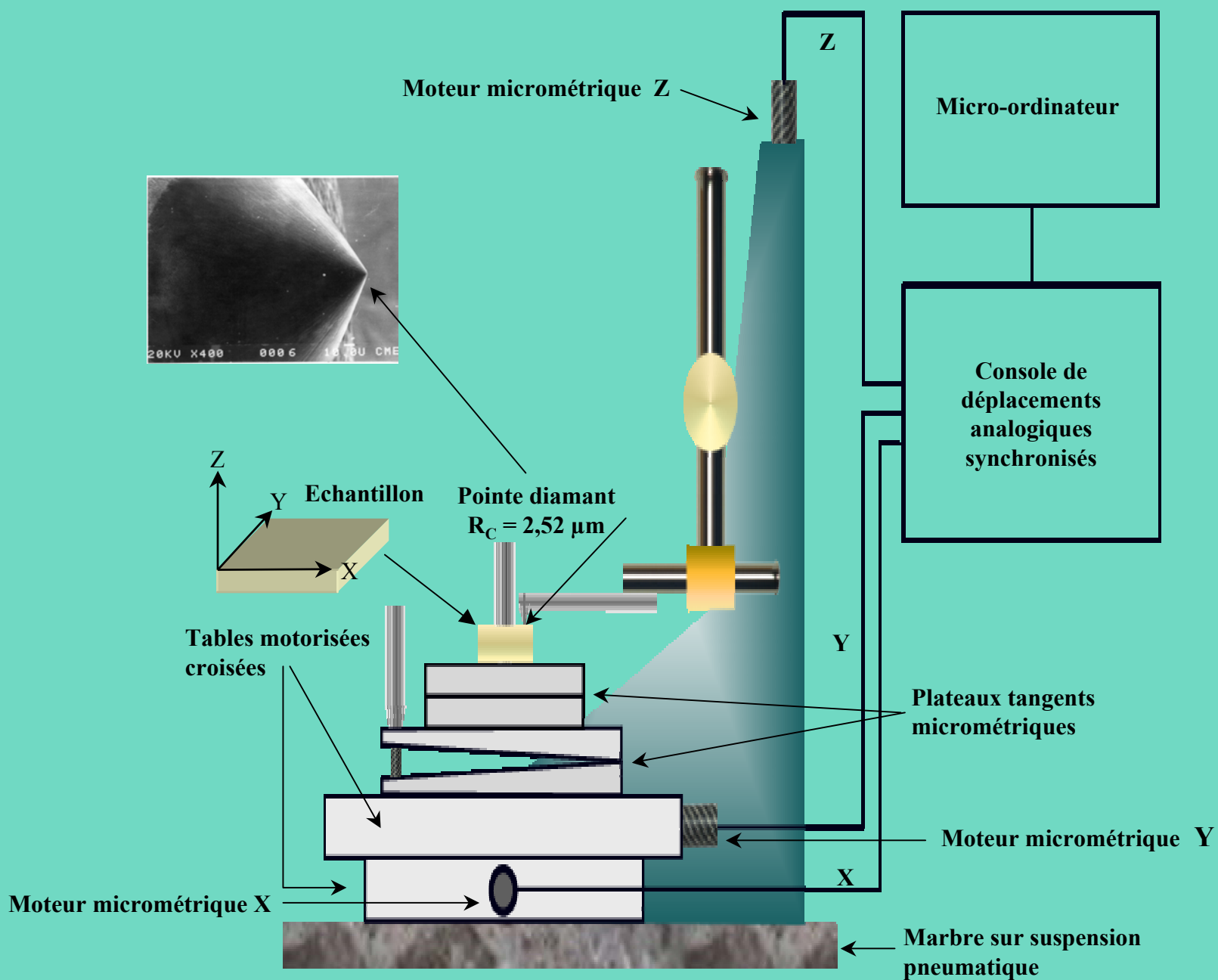
(X 1000)

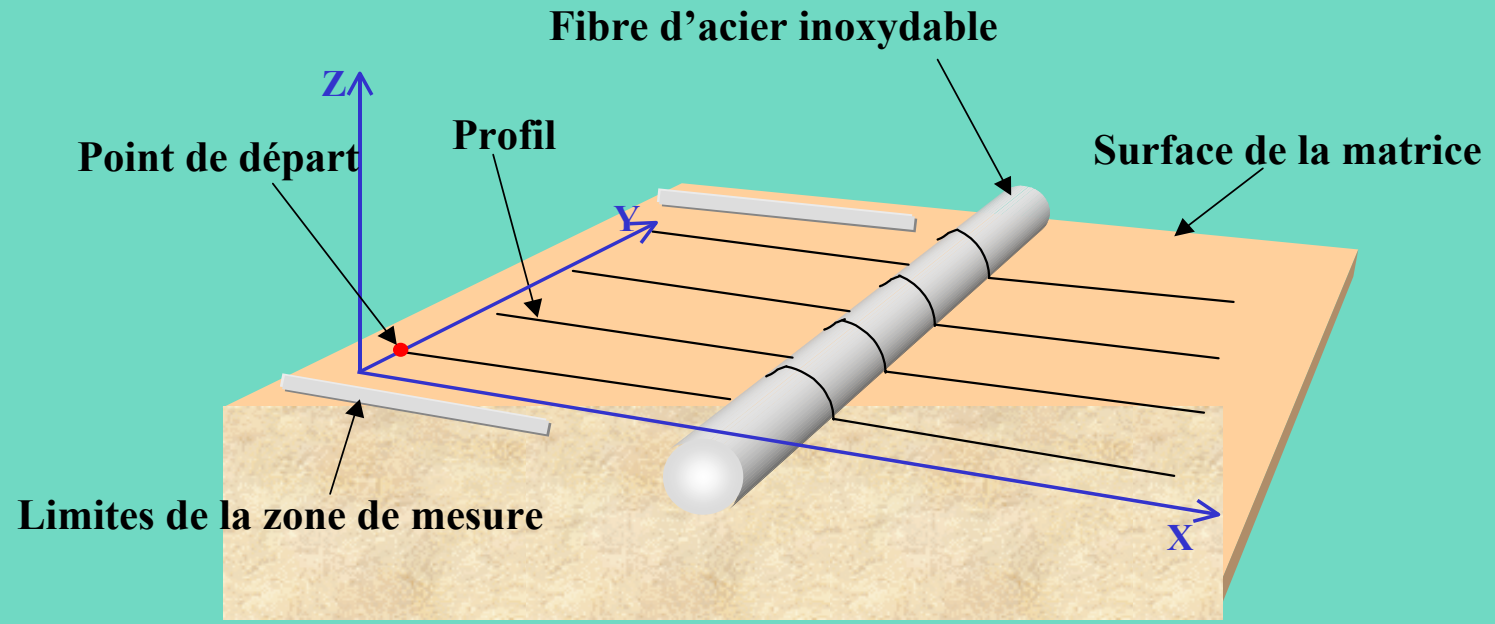
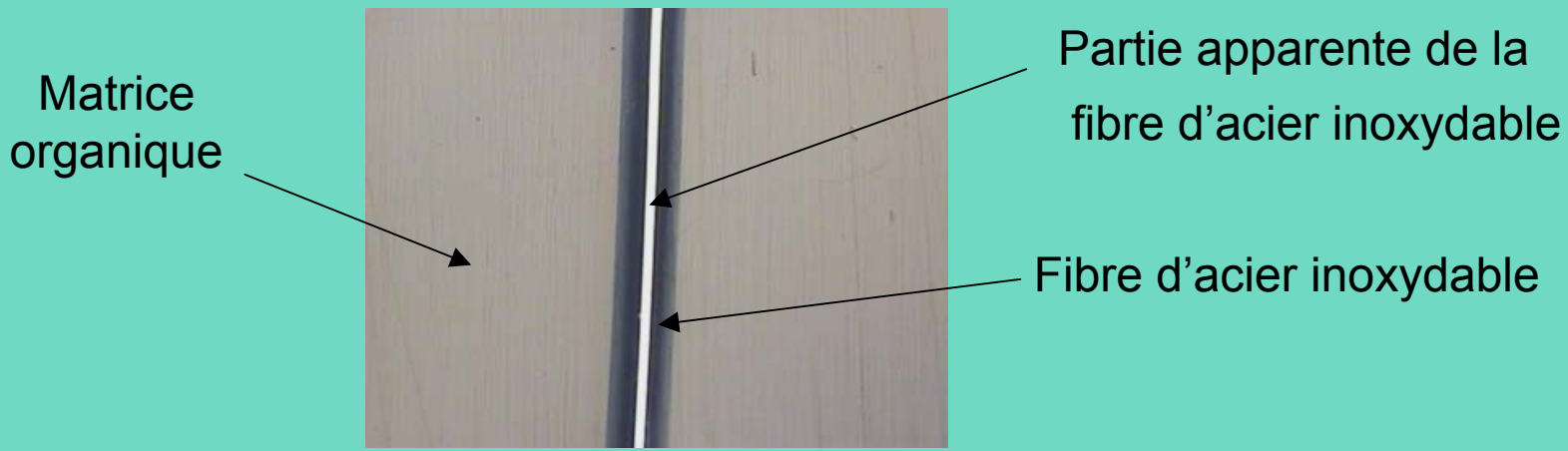
Vieilli 12 mois

Vieilli 18 mois

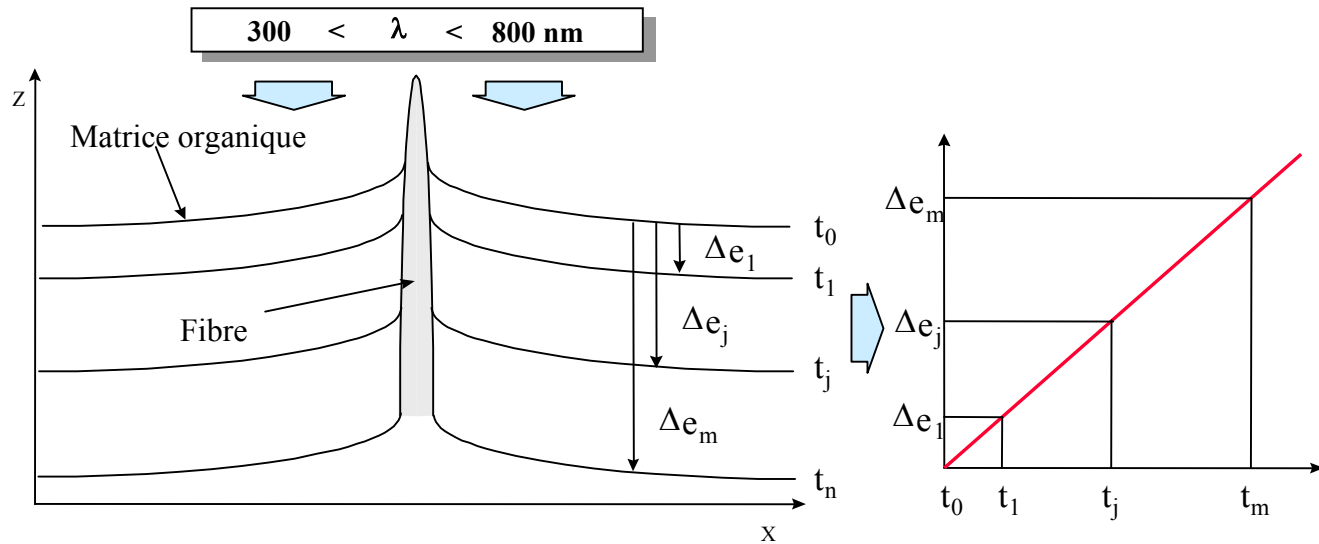
GN-MEBA CAEN 7 Juillet 2005



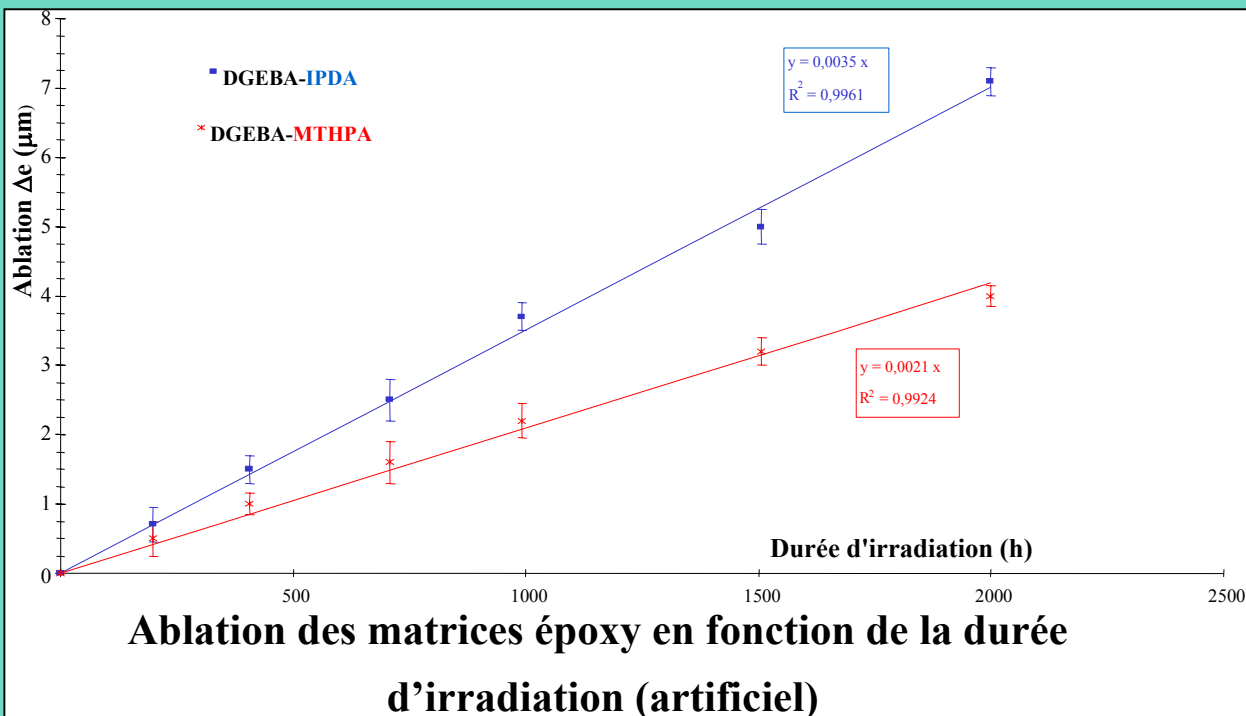




**Schéma de mesure de l'émergence de la fibre d'acier inoxydable**

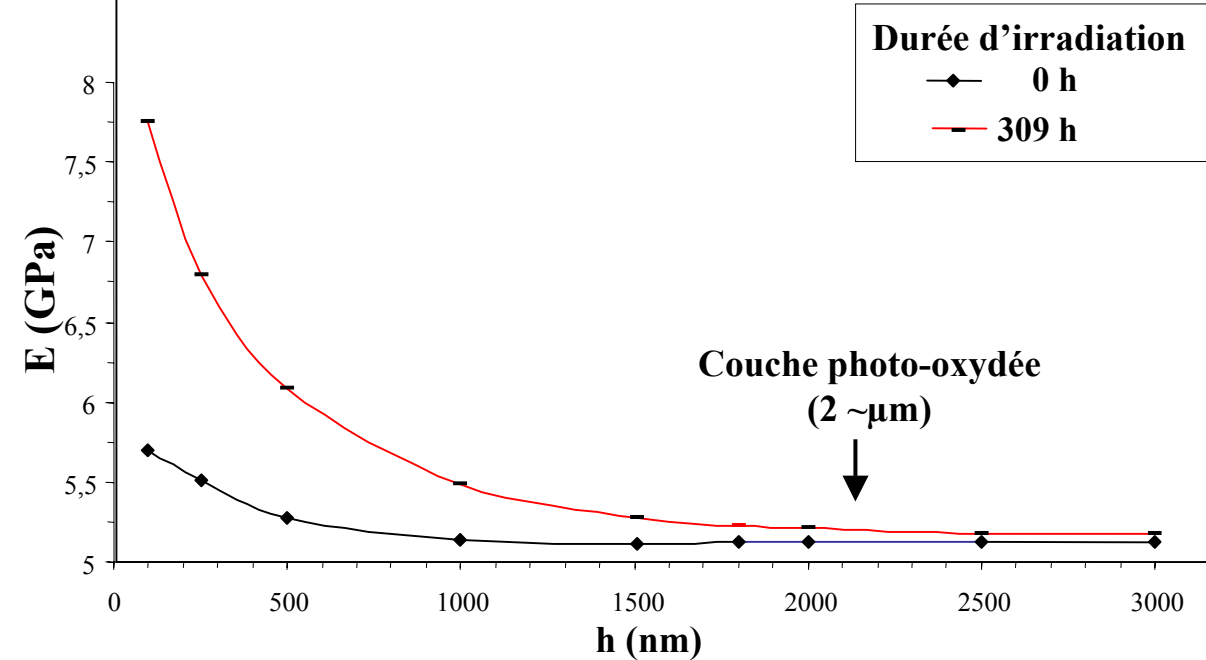


Représentation schématique de l'ablation linéaire d'une matrice organique



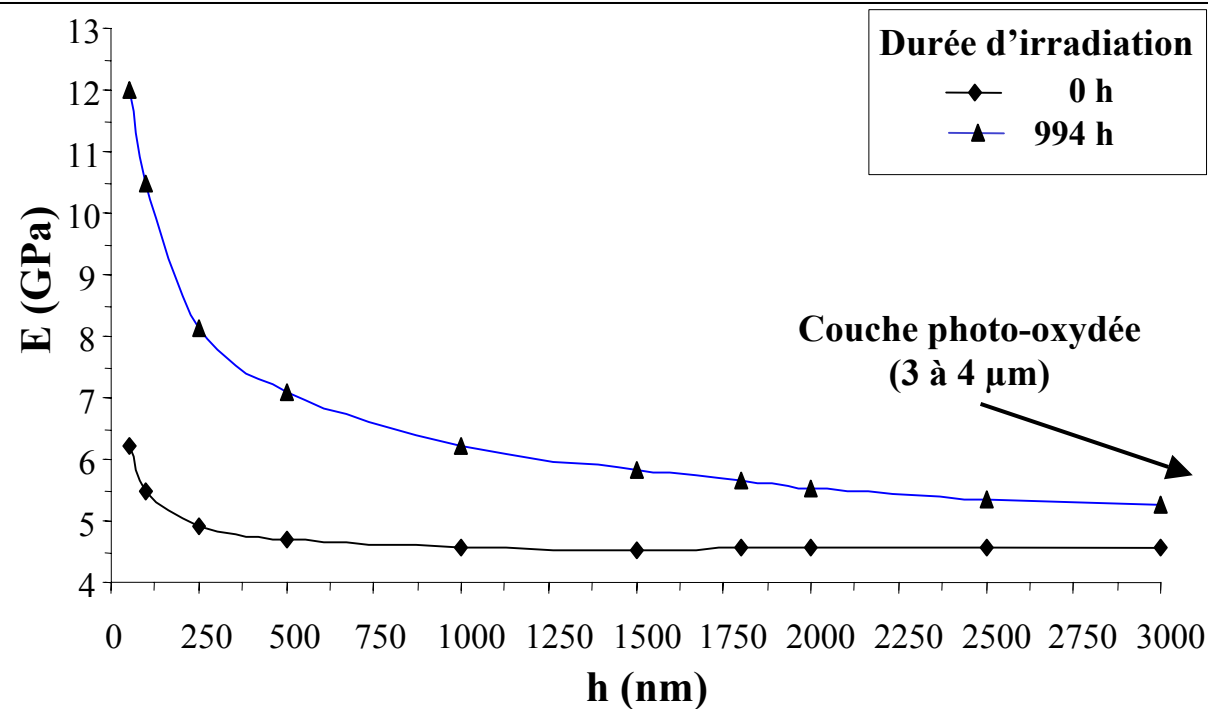
Ablation des matrices époxy en fonction de la durée d'irradiation (artificiel)

**Ablation régulière**  
 →  
 Après instauration, une **couche photo-oxydée d'épaisseur constante avance spatialement en régime permanent** dans la matrice saine

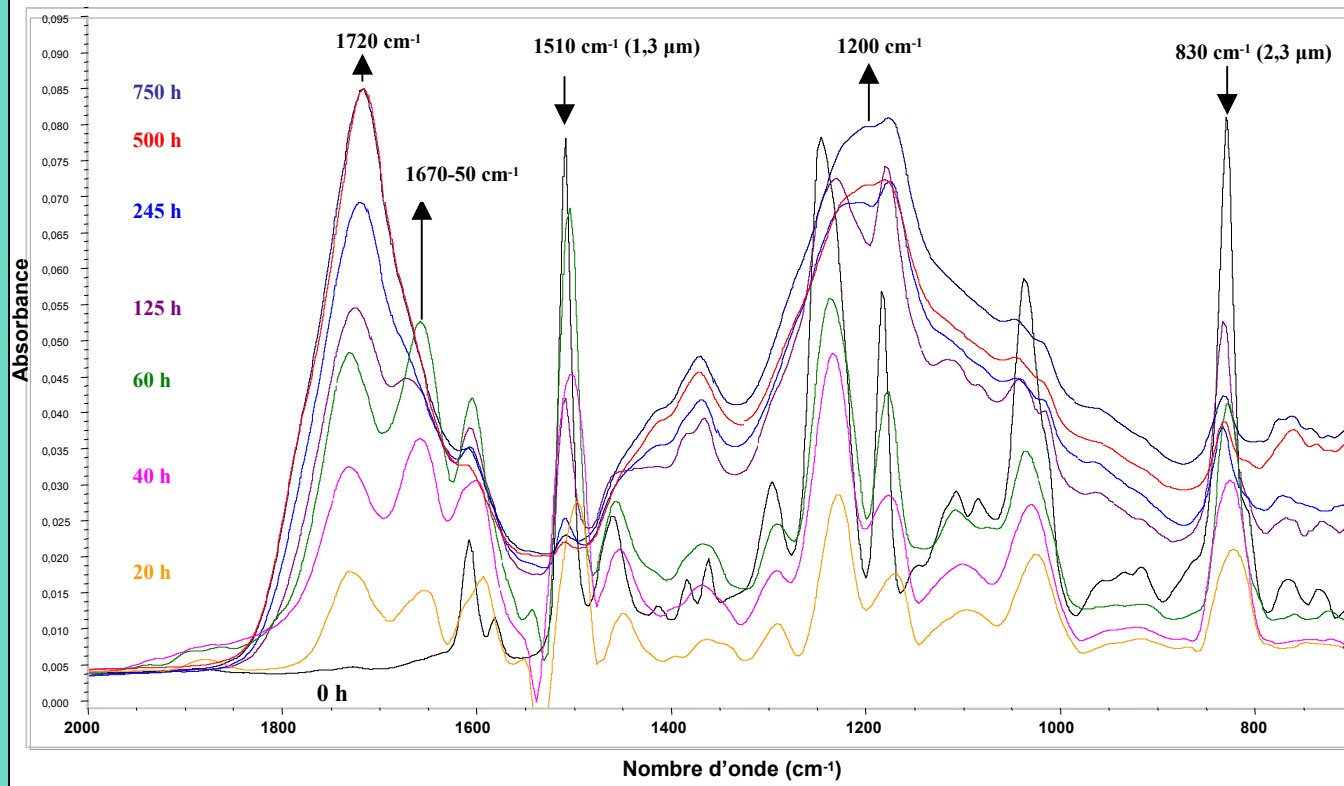


**DGEBA-MTHPA**

**Evolution du module  
d'Young pour de fortes  
profondeurs d'indentation  
(h < 3000 nm)**



**DGEBA-IPDA**



**DGEBA-IPDA**  
**Spectre IR-ATR**  
 (2000 – 700 cm<sup>-1</sup>)  
 après  
 0, 20, 40, 60, 125, 245,  
 500 ou 750 heures  
 de photo-vieillesse  
artificiel

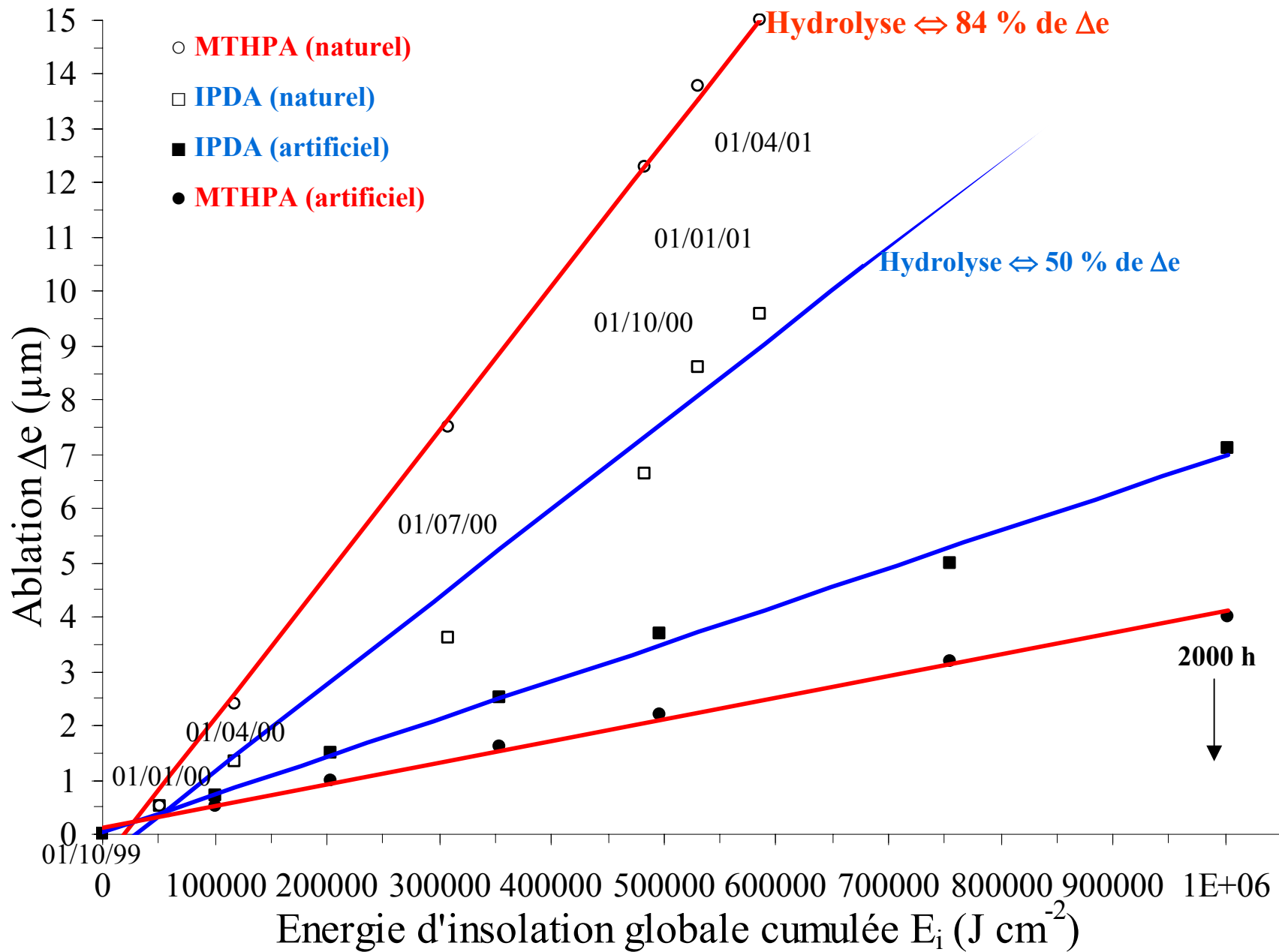
**Apparition (1730cm<sup>-1</sup>), accroissement et stabilisation (1720 cm<sup>-1</sup>) de carbonyles dont des esters (1200 cm<sup>-1</sup>).**

**Apparition d'amides (1650 cm<sup>-1</sup>) avec transformation en imides (1670 cm<sup>-1</sup>).**

**Des bandes de groupements phényles vC=C : 1510 cm<sup>-1</sup>(1,3 μm de profondeur) qui disparaissent presque totalement.**

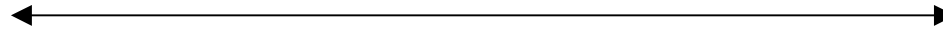
**Des bandes de groupements phényles vC-C : 830 cm<sup>-1</sup> (2,3 μm de profondeur) qui diminuent sans disparaître totalement.**

**De plus, la diminution progressive des méthyles et méthylènes entre 3000 et 2800 cm<sup>-1</sup> est observée.**

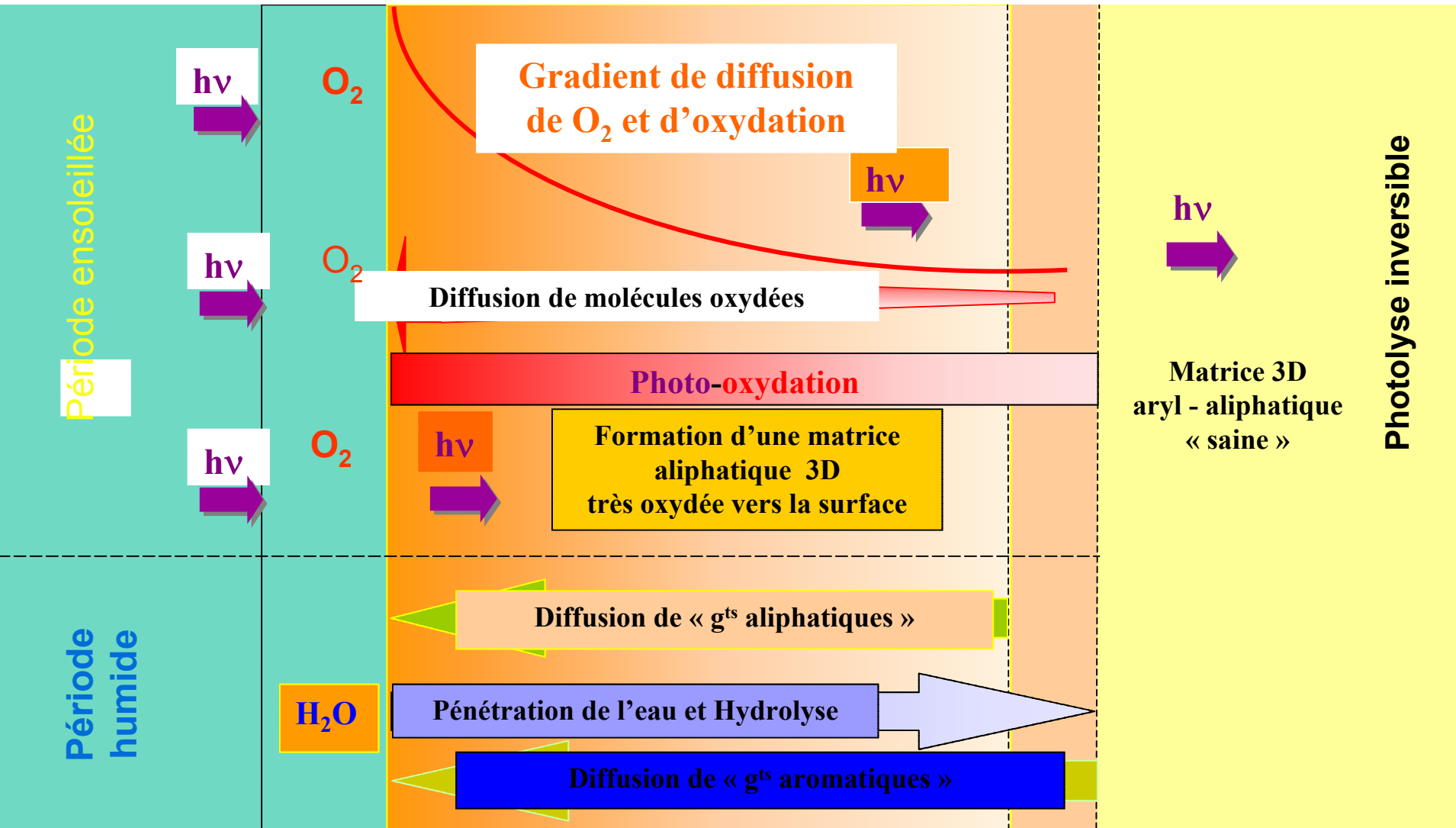


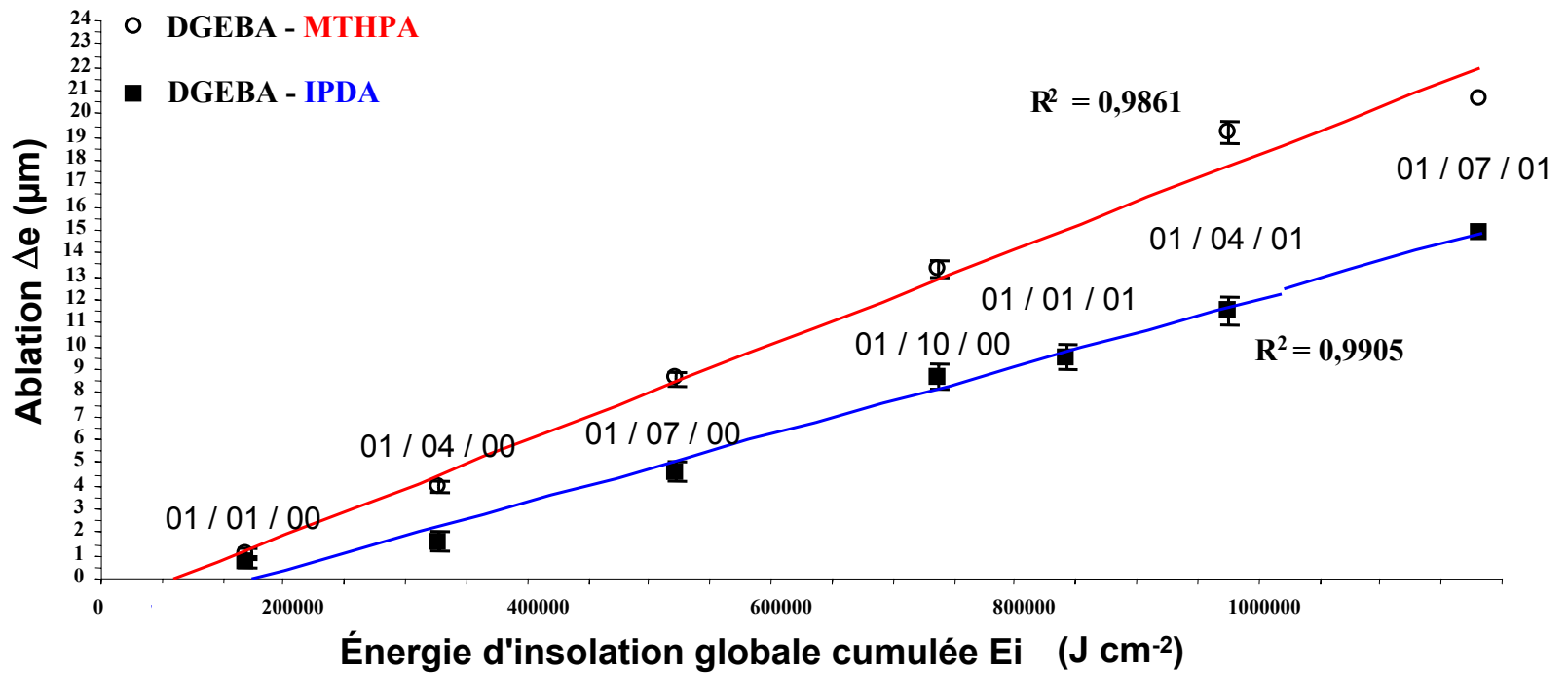
**Ablation de DGEBA-MTHPA et DGEBA-IPDA en naturel à Besançon ou en artificiel**

DGEBA-IPDA : 3 à 4  $\mu\text{m}$

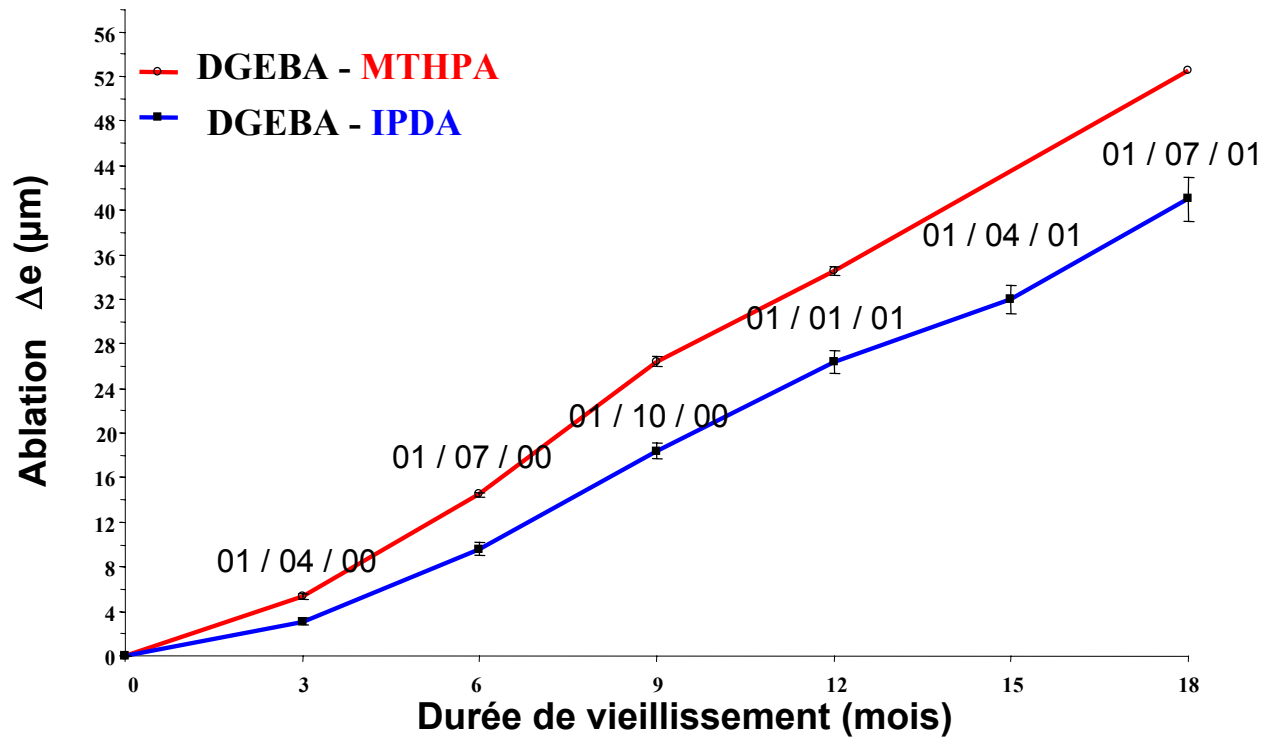


DGEBA-MTHPA :  $\approx 2 \mu\text{m}$



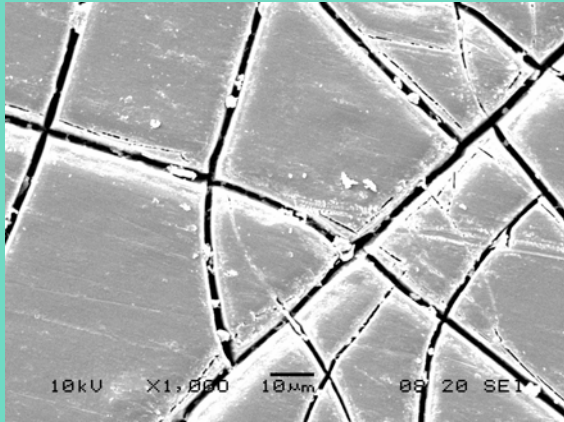


Ablation de DGEBA-MTHPA et DGEBA-IPDA à Bandol en fonction de  $E_i$

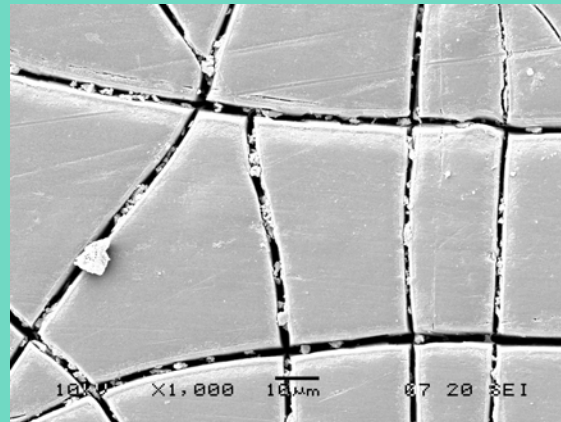


**Ablation de DGEBA-MTHPA et DGEBA-IPDA Pointe à Pitre en fonction de la durée d'exposition**

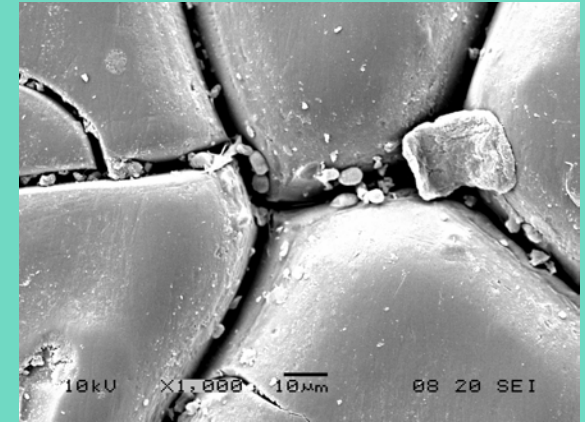
# Fissures à la surface de DGEBA-IPDA, vieillie 12 mois (x 1000)



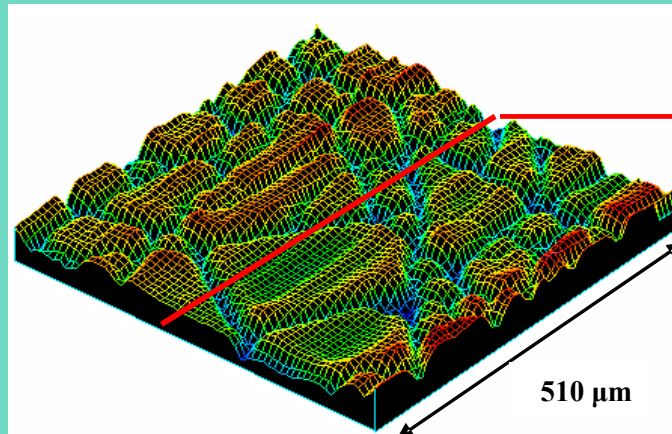
**Bandol**



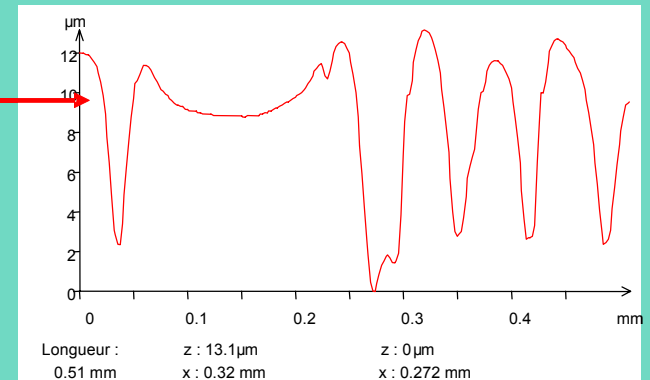
**Besançon**



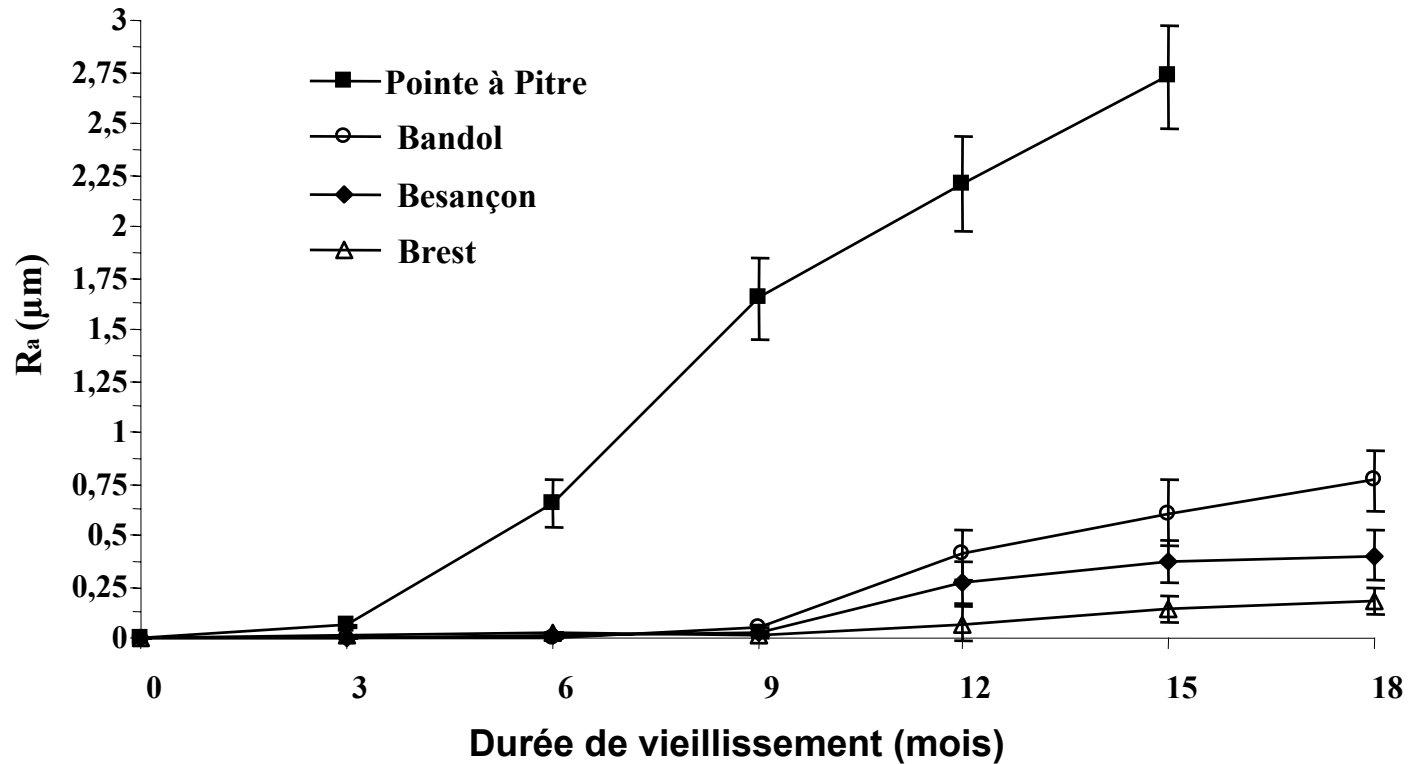
**Pointe à Pitre**



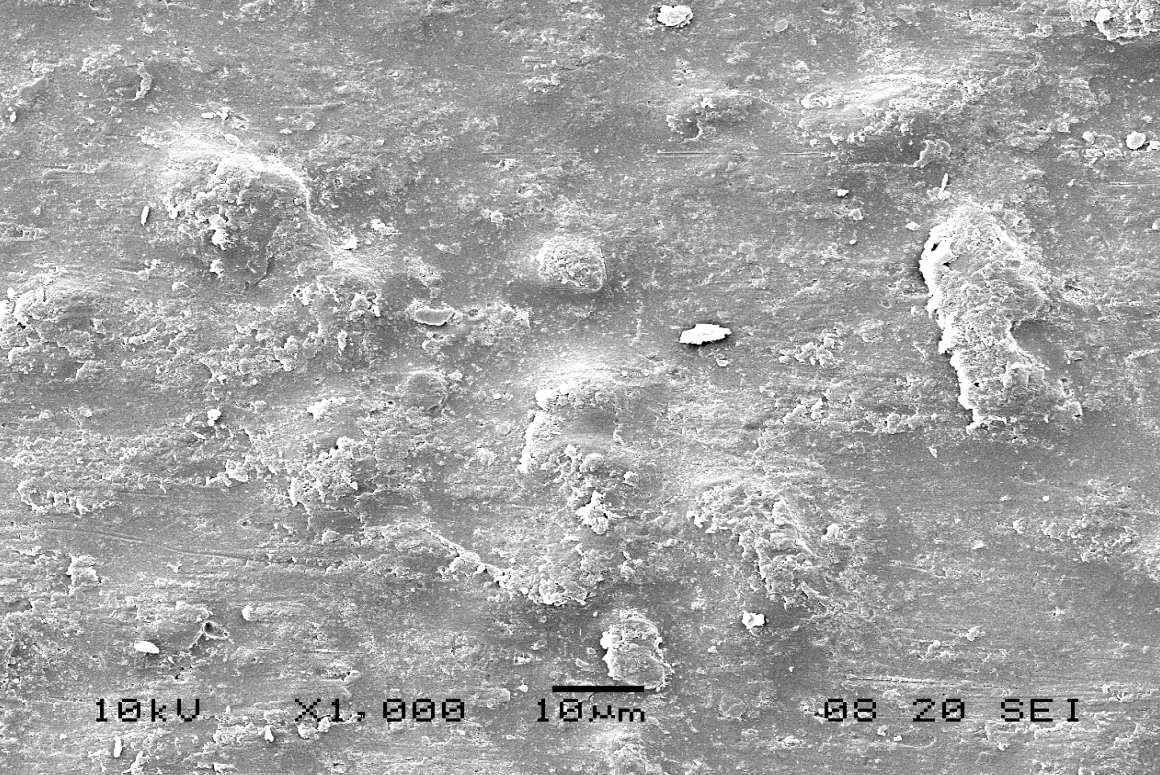
**Perspective de Williamson (Surfométrie)**



**Extraction d'un profil de rugosité**



**Evolution de Ra à la surface de DGBA-IPDA avec la durée de vieillissement à Brest, Besançon, Bandol et Pointe à Pitre**

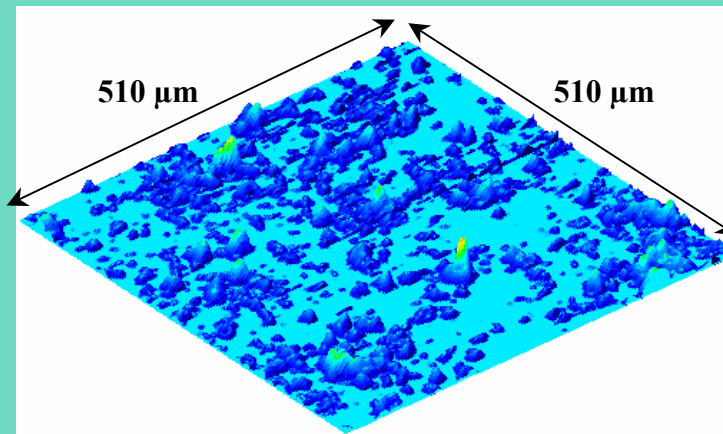


DGEBA-MTHPA

vieillie 12 mois

à Pointe à Pitre

*Plaques nodulaires à la surface (MEB)*

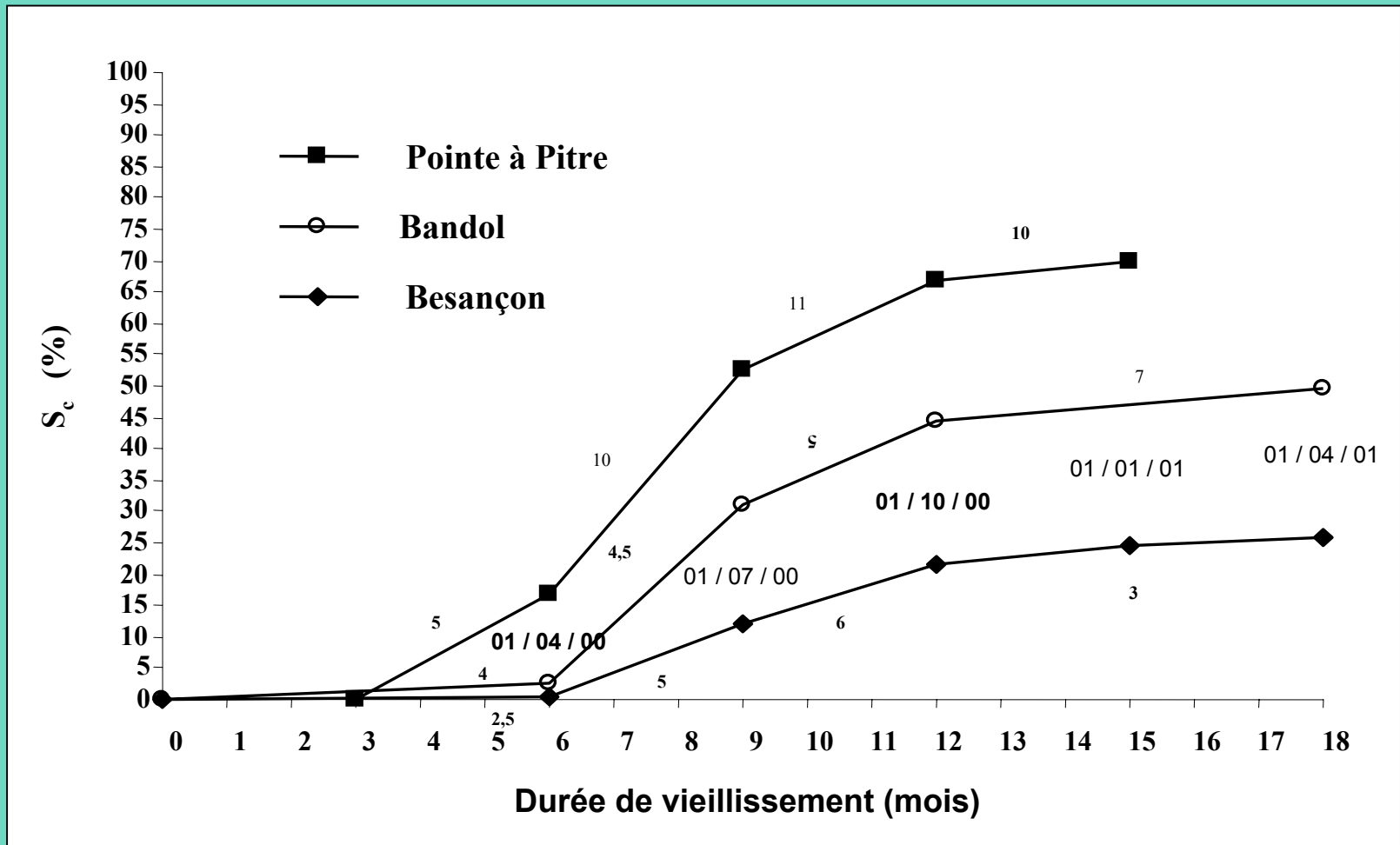


DGEBA-MTHPA

vieillie 12 mois

à Bandol

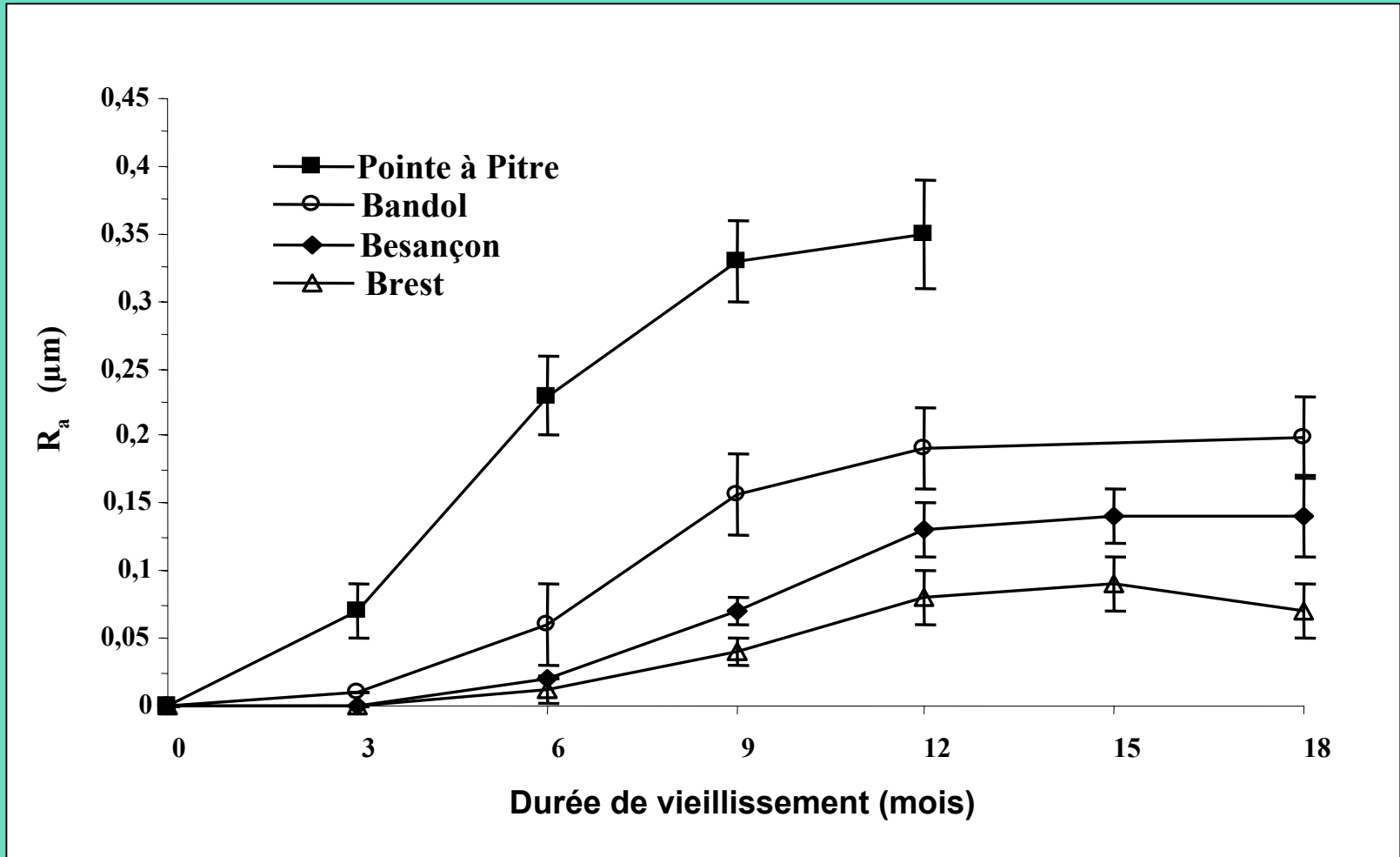
*Perspective de Williamson  
(Surfométrie)  
(seuillage bas : 1 μm)*



**Evolution de  $S_c$  (%) à la surface de DGEBA-MTHPA**

**avec la durée de vieillissement**

GN-MEBA CAEN 7 Juillet 2005



**Evolution de  $R_a$  à la surface de DGEBA-MTHPA  
avec la durée de vieillissement**

# BILAN

- L'ablation est la réponse majeure de la combinaison photo-oxydation/hydrolyse de ces matrices époxy.

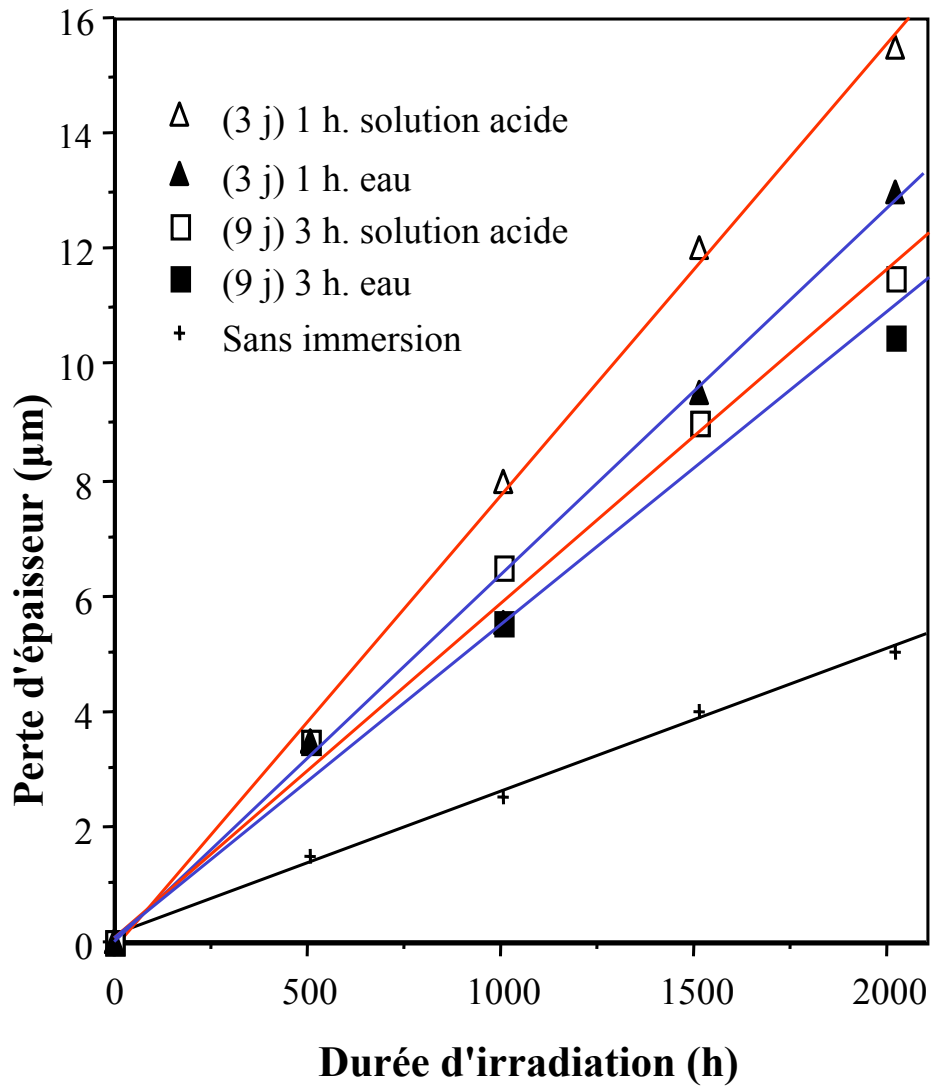
	Ablation $\Delta e$ ( $\mu\text{m}$ ) de la matrice DGEBA- <b>IPDA</b>		
	6 mois	12 mois	18 mois
Besançon	1,3	6,7	9,6
Bandol	1,6	8,7	11,5
Pointe à Pitre	9,6	26,4	37,1

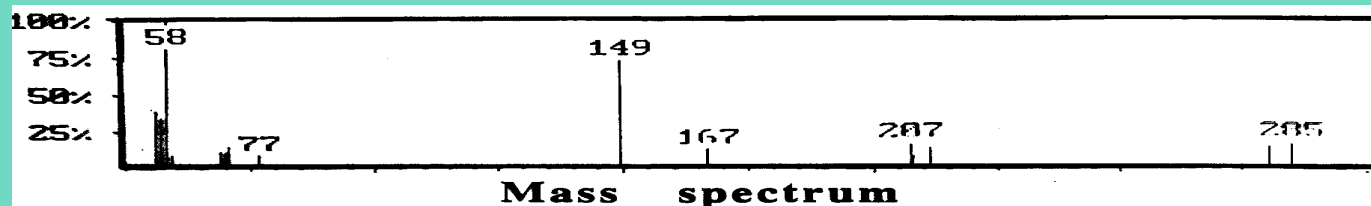
	Ablation $\Delta e$ ( $\mu\text{m}$ ) de la matrice DGEBA- <b>MTHPA</b>		
	6 mois	12 mois	18 mois
Besançon	2,4	12,3	15
Bandol	3,95	13,3	19,2
Pointe à Pitre	14,5	34,55	52,4

- Les réactions chimiques de l'ablation ont été identifiées et pourraient faire l'objet d'un autre exposé.
- Les phénomènes morphologiques observés (fissures sur DGEBA-**IPDA**, plaques nodulaires sur DGEBA -**MTHPA**) évoluent à un rythme beaucoup plus lent que l'ablation.
- Comparativement à l'ablation, ce sont donc des phénomènes mineurs.
- Ils résultent de l'hydrolyse de la couche photo-oxydée, puisqu'ils n'apparaissent pas par photo-oxydation seule.
- Les mécanismes physico-chimiques de formation et d'évolution de ces morphologies restent à étudier.

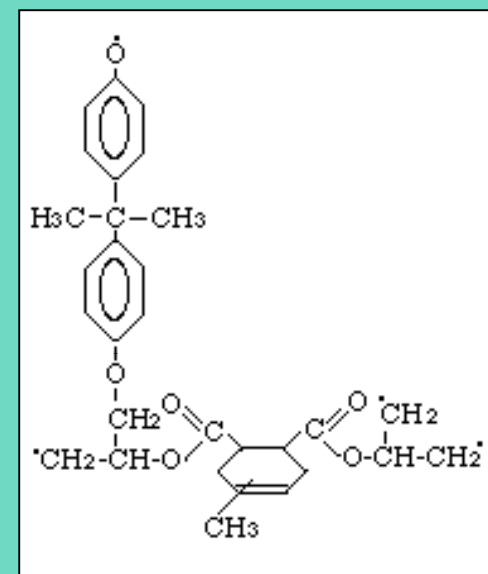
Extrait des travaux de doctorat de Lyonel Guillot, Laurent Monney (et Nicolas Rouge pour le MEB)

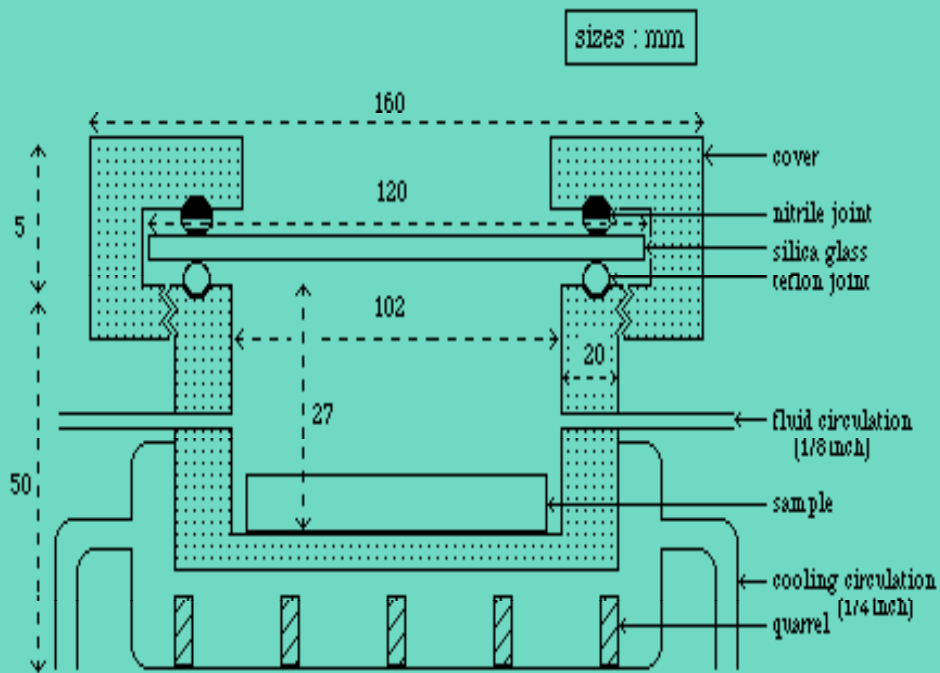
Irradiation en cellule Suntest CPS Eclairement énergétique : $60 \pm 5 \text{ W.m}^{-2}$	Durée totale d'irradiation (h)	Durée totale d'immersion (h)
1. sans immersion	2016	0
2. basse fréquence : 9 j d'irradiation - 3h d'immersion dans l'eau (pH = 5,7)	2016	28
3. basse fréquence : 9 j d'irradiation - 3 h d'immersion dans une solution $\text{H}_2\text{SO}_4$ (pH = 3)	2016	28
4. haute fréquence : 3 j d'irradiation - 1h immersion dans l'eau (pH = 5,7)	2016	28
5. haute fréquence : 3 j d'irradiation – 1h immersion dans $\text{H}_2\text{SO}_4$ solution (pH = 3)	2016	28



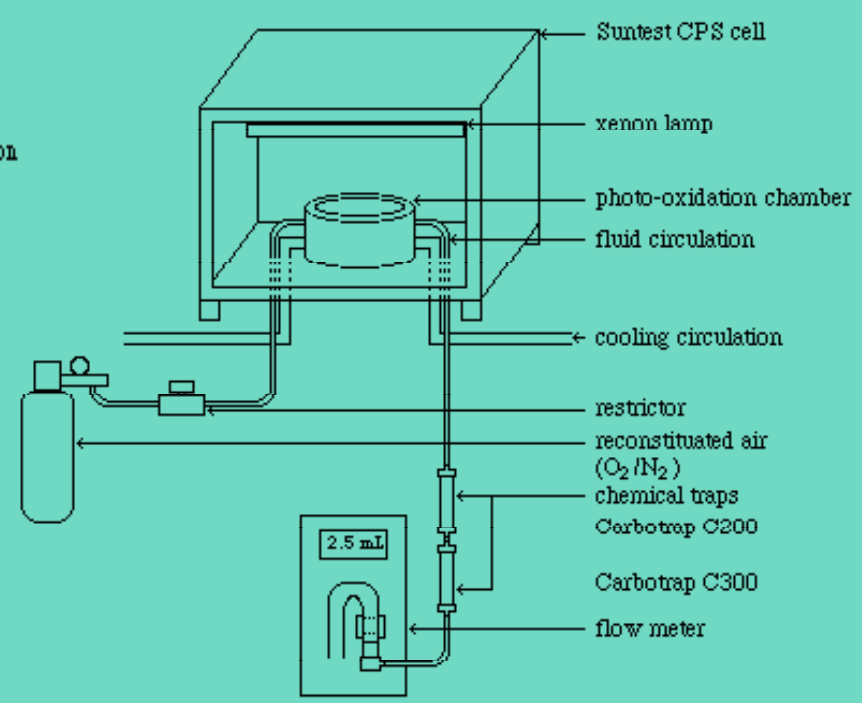


Masse moléculaire	Fragment radicalaire	Masse moléculaire	Fragment radicalaire
58	$\begin{array}{c} \cdot\text{CH}_2 \\   \\ \cdot\text{CH}_2\text{-CH-O} \end{array} + \text{H}$	211	
149		279	
167		285	
207			

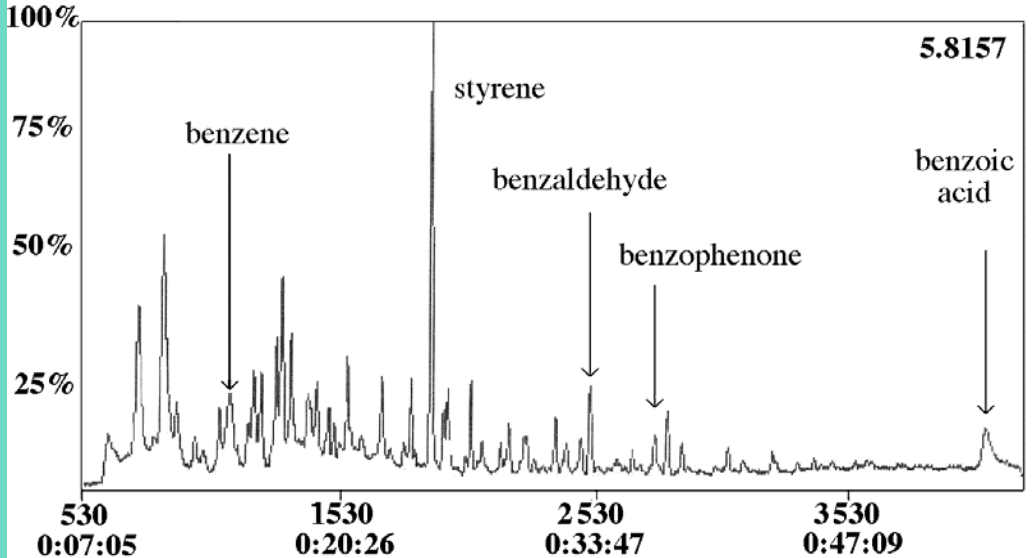




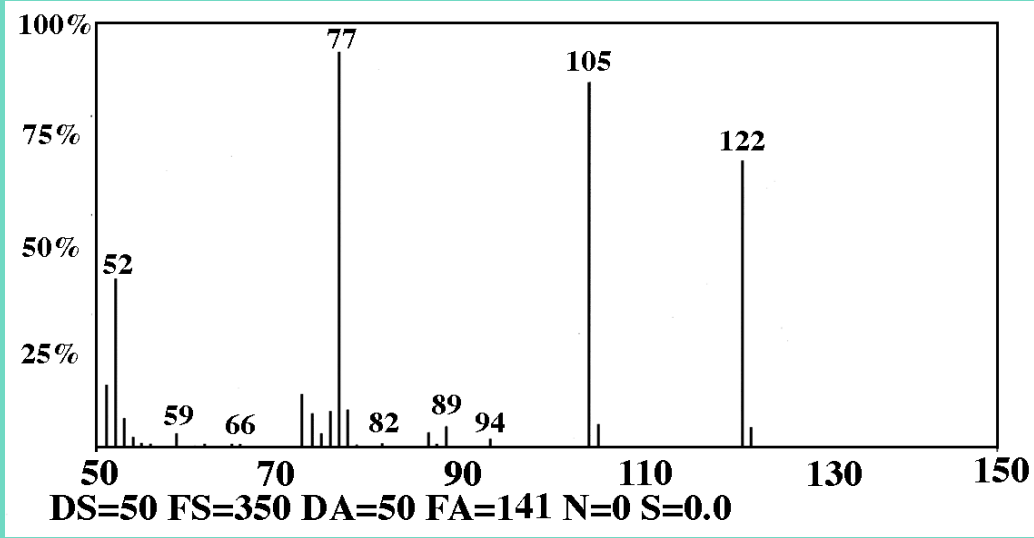
**Chambre de photo-oxydation**



**Dispositif de capture des photo-produits volatils**



Chromatogramme de photo-produits volatils.



Spectre de masse de l'acide benzoïque

