

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 REVUE LITTÉRAIRE	3
1.1 Présentation de la structure de la corde.....	3
1.2 Présentation des matériaux	4
1.2.1 Polyamide 6	4
1.2.2 Polyéthylène téraphthalate (PET)	5
1.3 Vieillissement des matériaux polymères	6
1.3.1 Généralités du vieillissement physique et du vieillissement chimique.....	6
1.3.2 Mécanisme de trois vieillissements chimiques étudiés.....	9
1.4 Vieillissement climatique du polyamide et du PET	11
1.4.1 Mécanisme du vieillissement climatique du polyamide et du PET	11
1.4.2 Vieillissement climatique du polyamide.....	13
1.4.3 Vieillissement climatique du PET	14
1.4.4 Travail sur les cordes d'assurance faites en polyamide et en PET	15
1.5 Caractérisation de l'avancement du vieillissement.....	17
1.5.1 Paramètres de la caractérisation de l'avancement du vieillissement	17
CHAPITRE 2 MÉTHODOLOGIE DE CARACTÉRISATION	21
2.1 Présentation des matériaux étudiés	21
2.2 Dispositifs du vieillissement naturel et du vieillissement accéléré.....	22
2.2.1 Vieillissement naturel	22
2.2.2 Vieillissement accéléré	23
2.3 Caractérisation des propriétés mécaniques	25
2.3.1 Au niveau de la corde	25
2.3.2 Au niveau d'un brin	26
2.4 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).....	27
2.5 Diffraction des rayons X (DRX).....	29
2.6 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	29
2.7 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	30
2.8 Viscosimètre Capillaire.....	32
CHAPITRE 3 VIEILLISSEMENT NATUREL ET ACCÉLÉRÉ DU POLYAMIDE 6	35
3.1 Caractérisation des propriétés mécaniques	35
3.1.1 Caractérisation des propriétés mécaniques des cordes suite au vieillissement naturel	36
3.1.2 Caractérisation des propriétés mécaniques des cordes suite au vieillissement accéléré	37
3.1.3 Caractérisation des propriétés mécaniques du vieillissement accéléré au niveau du brin.....	38
3.2 Diffraction des rayons X (DRX).....	41
3.3 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).....	43
3.3.1 DSC du polyamide 6 vieilli naturellement.....	43

3.4	3.3.2 DSC du polyamide 6 au vieillissement accéléré	44
	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	46
	3.4.1 FTIR du polyamide 6 suite au vieillissement naturel	46
	3.4.2 FTIR du polyamide 6 suite au vieillissement accéléré	47
3.5	Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	49
	3.5.1 Microscopie Électronique à Balayage (MEB) du polyamide 6 suit au vieillissement naturel	49
	3.5.2 Microscopie Électronique à Balayage (MEB) du polyamide 6 suit au vieillissement accéléré	51
3.6	Viscosimètre capillaire.....	53
3.7	Discussion.....	54
	CHAPITRE 4 VIEILLISSEMENT NATUREL ET ACCÉLÉRÉ DU PET	57
4.1	Caractérisation des propriétés mécaniques	57
	4.1.1 Caractérisation des propriétés mécaniques	57
	4.1.2 Caractérisation des propriétés mécaniques du PET suite au vieillissement accéléré	58
	4.1.3 Caractérisation des propriétés mécaniques du PET au vieillissement accéléré au niveau du brin.....	59
4.2	Propriété Thermique (DSC).....	61
	4.2.1 DSC du PET vieilli naturellement	62
	4.2.2 DSC du PET vieilli en laboratoire	63
4.3	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	65
	4.3.1 FTIR du PET suite au vieillissement naturel	65
	4.3.2 FTIR du PET suite au vieillissement accéléré	67
4.4	Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	67
	4.4.1 Microscopie Électronique à Balayage du PET suite au vieillissement naturel	68
	4.4.2 Microscopie Électronique à Balayage du PET suite au vieillissement accéléré	69
4.5	Viscosimètre capillaire.....	71
4.6	Discussion.....	71
	CONCLUSION	77
	RECOMMANDATIONS	81
	LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	91

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1.1: Condition des tests de vieillissement accéléré	15
Tableau 2.1: Grandeurs caractéristiques des matériaux.....	22
Tableau 2.2: Condition du vieillissement accéléré selon ASTM G155.....	25
Tableau 2.3: Conditions de caractérisation des propriétés mécaniques.....	25
Tableau 3.1: Résumés des essais de traction en corde et au brin de PA-6	40
Tableau 3.2: Taux de cristallinité et la T_g du polyamide 6 vierge et vieilli.....	45
Tableau 3.3: Temps d'écoulement du PA-6 non-vieilli et vieilli dans viscosimètre	53
Tableau 3.4: Comparaison des propriétés entre vieillissement naturel et vieillissement accéléré du PA-6.....	56
Tableau 4.1: Résumés des essais de traction en corde et au brin de PET	61
Tableau 4.2: Taux de cristallinité du PET vierge et vieilli	64
Tableau 4.3: Temps d'écoulement du PET non-vieilli et vieilli dans viscosimètre	71
Tableau 4.4 : Comparaison des propriétés entre vieillissement naturel et vieillissement accéléré du PET	75

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1: Exemple d'architecture de la corde toronnée	3
Figure 1.2: Formes des cordes toronnées en Z et en S.....	4
Figure 1.3: Synthèse du polyamide 6.....	4
Figure 1.4: Structure de la phase α et la phase γ du PA-6	5
Figure 1.5: Synthèse du PET	6
Figure 1.6: Sites les plus actifs du polyamide et du PET.....	12
Figure 1.7: Image MEB du polyamide après la photo-oxydation.....	14
Figure 2.1 : Corde de polyamide 6 et de PET.....	21
Figure 2.2: Structure d'une épissure	21
Figure 2.3: Dispositif de l'exposition des cordes	23
Figure 2.4 : Chambre climatique pour exécuter le vieillissement	24
Figure 2.5: Banc d'essai des propriétés mécaniques (traction).....	26
Figure 2.6: Dispositif utilisé pour tester les brins	27
Figure 2.7: Courbe exemplaire de DSC	28
Figure 2.8: Exemple de DRX du PA-6.....	31
Figure 2.9 : Méthode de préparation des échantillons pour le vieillissement naturel.....	31
Figure 2.10: Méthode de préparation des échantillons pour le vieillissement accéléré.....	32
Figure 2.11: Image d'un viscosimètre à capillaire.....	32
Figure 3.1: Changement de la longueur au cours du vieillissement.....	35
Figure 3.2: Caractérisation mécanique du PA-6 au vieillissement naturel.....	37
Figure 3.3: Caractérisation mécanique du PA-6 au vieillissement accéléré	38

Figure 3.4:	Caractérisation mécanique du PA-6 au vieillissement accéléré au niveau d'un brin	39
Figure 3.5:	Zone amorphe et cristalline dans les fibres polymères.....	41
Figure 3.6:	DRX du PA-6 non-vieilli et vieilli naturellement	42
Figure 3.7:	DRX du PA-6 non-vieilli et vieilli accélérée	43
Figure 3.8:	DSC du polyamide 6 non vieilli et au vieillissement naturel	46
Figure 3.9:	DSC du polyamide 6 non-vieilli et au vieillissement accélérée.....	47
Figure 3.10:	Spectre FTIR du PA-6 non vieilli et vieilli naturellement de 6 et 12 mois ...	46
Figure 3.11:	Spectres FTIR du PA-6 non-vieilli et vieilli accélérée de 360h et 720h.....	47
Figure 3.12:	Mécanisme du vieillissement hydrolytique du PA-6	48
Figure 3.13:	Mécaniseme du vieillissement photochimique du PA-6	48
Figure 3.14:	Image de MEB du PA-6 non-vieilli	49
Figure 3.15:	Image MEB du PA-6 après 6 mois de vieillissement naturel.....	50
Figure 3.16:	Image MEB du PA-6 après 12 mois de vieillissement naturel	51
Figure 3.17:	Image MEB du PA-6 après 360h de vieillissement accélérée	52
Figure 3.18:	Image MEB du PA-6 après 720h de vieillissement accélérée	52
Figure 3.19:	Résumé des propriétés caractéristiques.....	55
Figure 4.1:	Caractérisation mécanique du PET vieilli naturellement.....	58
Figure 4.2:	Caractérisation mécanique du PET vieilli en laboratoire.....	59
Figure 4.3:	Caractérisation mécanique du PET vieilli accéléré au niveau d'un brin.....	60
Figure 4.4:	DSC du PET vierge	62
Figure 4.5:	DSC du PET suite au vieillissement naturel	63
Figure 4.6:	DSC du PET suite au vieillissement accélérée	64
Figure 4.7:	Spectre FTIR du PET vieilli naturellement.....	66

Figure 4.8:	Mécanisme du vieillissement photochimique du PET	66
Figure 4.9:	Mécanisme du vieillissement hydrolytique du PET	66
Figure 4.10:	Image MEB du PET non-vieilli.....	67
Figure 4.11:	Image MEB du PET après 6 mois de vieillissement naturel.....	68
Figure 4.12:	Image MEB du PET après 12 mois de vieillissement naturel.....	69
Figure 4.13:	Image MEB du PET après 360h de vieillissement accéléré.....	70
Figure 4.14:	Image MEB du PET après 720h de vieillissement accéléré.....	70
Figure 4.15:	Molèle des fibres de rupture	73
Figure 4.16:	Résumé des résultats du PET	74
Figure 6.1:	Spectre FTIR du PA-6 non vieilli et vieilli naturellement de 6 et 12 mois	83
Figure 6.2:	Spectres FTIR du PA-6 non-vieilli et vieilli accéléré de 360h et 720h.....	84
Figure 6.3:	Spectre FTIR du PET vierge et vieilli naturellement	84
Figure 6.4:	FTIR du PET au vieillissement accéléré	85
Figure 6.5:	Fibres de PA-6 au vieillissement thermique à 110°C	87
Figure 6.6:	Fibres de PA-6 au vieillissement hydrolytique à RH 90% 50°C	87
Figure 6.7:	Fibres de PA-6 au vieillissement photo-oxydatif à 0,68w/m ² -50°C	88
Figure 6.8:	Fibres de PET au vieillissement thermique à 110°C	88
Figure 6.9:	Fibres de PET au vieillissement hydrolytique à RH 90% 50°C.....	89
Figure 6.10:	Fibres de PET au vieillissement photo-oxydatif à 0,68w/m ² -50°C	89

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

PA	Polyamide
PET	Polyéthylène Téréphthalate
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PP	Polypropylène
PSF	Polysulfone
PVC	Polychlorure de Vinyle
ASTM	American Society for Testing and Materials
CI	Cordage Institute
DIN	Deutsches Institut Für Normung
ISO	International Organization for Standardization
SAE	Society of Automotive Engineers
ATR	Attenuated Total Reflectance
DSC	Differential Scanning Calorimetry
Ea	Énergie d'activation d'Arrhenius
f _{AN}	Facteur d'accélération
FTIR	Fourier Transform Infrared
HR	Relative humidity (humidité relative)
I	Intensité du rayonnement
M	Masse molaire du polymère
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
R	Constante des gaz parfaits
T	Température absolue

Tg	Température de transition vitreuse
UV	Rayonnement Ultraviolet
VN	Vieillissement naturel
VA	Vieillissement accéléré

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

UNITE DE BASE

m	mètre (unité de longueur)
kg	kilogramme (unité de masse)
s	seconde (unité de temps)
K	kelvin (unité de température)

LONGEUR

m	mètre
cm	centimètre
mm	millimètre
nm	nanomètre

UNITÉ DE MASSE

kg	kilogramme
g	gramme
mg	milligramme

UNITÉ DE TEMPS

s	seconde
h	heure
min	minute

FORCE

kN	kilonewton
N	newton

TEMPÉRATURE

°C	degré Celsius
K	Kelvin

CONCENTRATION

mol/m ³	mol par mètre cube
mg/ml	milligramme par millilitre

FLUX ENERGETIQUE

W/m ²	watt par mètre carré
------------------	----------------------

INTRODUCTION

L'intérêt d'étudier le processus de vieillissement des matériaux utilisés pour la fabrication de cordes de protection contre les chutes de hauteur est bien fondé du point de vue de prévenir les risques et la sécurité des travailleurs dans les secteurs de la construction et de l'entretien des bâtiments. Pendant la période comprise entre les années 2000-2002, presque 10% du total des accidents traumatiques indemnisés par la commission de la santé et de la sécurité au travail du Québec (CSST) ont été attribués à des incidents concernant des chutes à un niveau inférieur (Dolez 2010). La fiabilité des équipements contre les chutes de hauteur, notamment les cordes d'assurance verticales, relève d'une grande importance lorsqu'on considère que la bonne performance des cordes lors de l'arrêt d'une chute peut constituer une différence entre un incident sans conséquence grave et une lésion potentiellement handicapante ou voire mortelle.

L'effet des expositions régulières aux intempéries sur la résistance mécanique des fibres, ainsi que le rôle que les différents paramètres environnementaux (humidité, rayonnement lumineux, température) peuvent jouer au niveau de la détérioration des propriétés des fibres sont loin d'être décrites par des consignes concrètes notamment sur la durée de vie de ce type de matériaux. Le vieillissement des fibres qui composent les cordes d'assurance, telles que le polyamide et le polyester, a été un domaine de recherche très actif et plusieurs auteurs se sont investis dans l'étude des mécanismes de dégradation chimique de ces matériaux (Hawkins 1965; Mead J. W. 1981; Carlsson 1985; Auerbach 1986; Lemaire 1986; Hunter 2000; Jacques 2002; Meyer 2002; Bernstein 2005), de sorte qu'on dispose à présent d'une connaissance plus ou moins approfondie sur cet aspect du phénomène de vieillissement.

Lorsqu'une corde a des dimensions importantes, l'analyse du phénomène du vieillissement devient complexe, surtout au niveau de la prédiction de la durée de vie. L'application de la loi d'Arrhenius est douteuse.

L'objectif principal de ce travail est la caractérisation des propriétés mécaniques et physico-chimiques des cordes en polyamide-6 et en PET fournies par Cordage Barry qui ont subi des traitements de vieillissement naturel et accéléré.

Le travail réalisé dans ce mémoire est l'analyse des effets du vieillissement des cordes. Les caractérisations ont été réalisées à l'aide des techniques suivantes :

- Le banc d'essai (en traction) et l'appareil alliance AF/200;
- La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la diffraction des rayons X (DRX);
- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR);
- La microscopie électronique à balayage (MEB);
- Le viscosimètre capillaire.

Ce mémoire se divise en six chapitres.

Dans le premier chapitre, nous allons présenter la structure des cordes étudiées dans ce projet et les matériaux utilisés (le PA-6 et le PET), ainsi qu'une revue du vieillissement et ses mécanismes, les paramètres contrôlés du vieillissement et les méthodologies de la caractérisation de l'avancement du vieillissement.

Le deuxième chapitre traitera les matériaux fournis et les méthodes de caractérisation des propriétés du matériau. Nous présenterons tout d'abord les matériaux étudiés et les systèmes d'exposition du vieillissement et puis les méthodes de caractérisation.

Le troisième chapitre et le quatrième chapitre se concentreront sur les résultats obtenus sur les variations des propriétés des cordes en PA-6 et en PET suite aux traitements de vieillissement naturel et accéléré. Les analyses de chaque propriété seront faites individuellement afin de mieux comprendre les mécanismes de dégradation entraînés par les traitements de vieillissement.

Le cinquième chapitre est la conclusion générale de ce travail et le sixième chapitre est une recommandation du travail à venir.

CHAPITRE 1

REVUE LITTÉRAIRE

1.1 Présentation de la structure de la corde

La corde en fibres synthétiques est constituée d'assemblages de millions de fibres caractérisées par une architecture complexe. Elle est constituée d'éléments structuraux de l'ordre hiérarchique en torsion les fibres (voir la Figure 1.1). Comme la Figure 1.1 montre, l'architecture de la corde est constituée par corde-toron-brin-fibre.

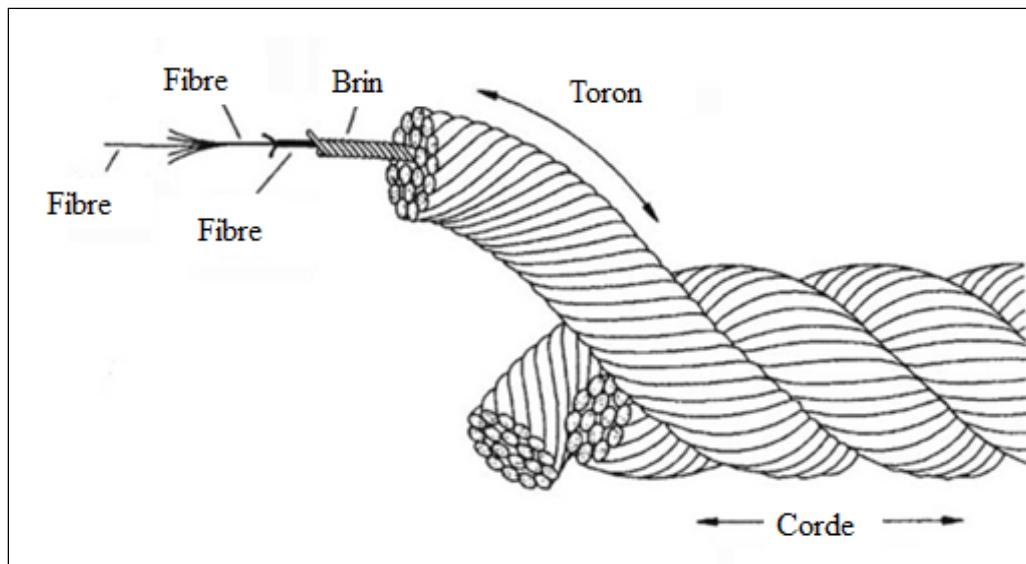


Figure 1.1: Exemple d'architecture de la corde toronnée
Modifiée de Leech (2002)

Pour la corde toronnée, en tressant les fibres, on obtient un brin; des fils de caret tordus font un toron. La structure la plus répandue est la corde à deux ou trois torons. Pour cette structure, si la fibre tourne de gauche à droite, le fil de caret va tourner de droite à gauche et un toron suit la même direction que la fibre. Il existe alors deux cas: la torsion en Z et la torsion en S :

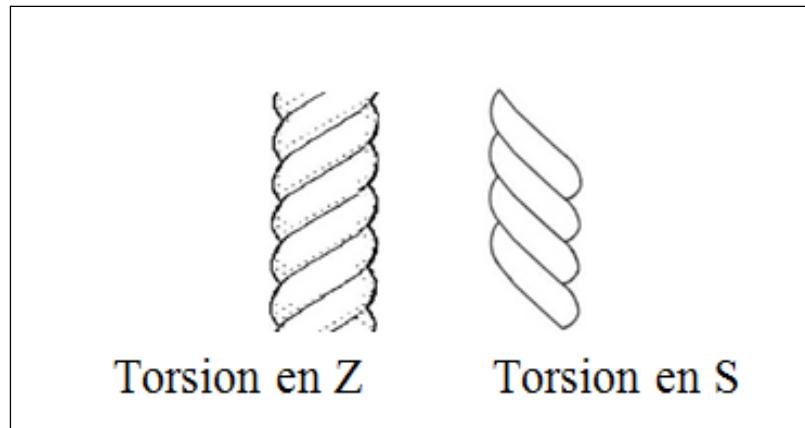


Figure 1.2: Formes des cordes toronnées en Z et en S

1.2 Présentation des matériaux

1.2.1 Polyamide 6

Le polyamide 6 est un polyamide aliphatique qui est souvent obtenu par la polymérisation d' ϵ -caprolactame (Figure 1.3). Il est un polymère semi-cristallin.

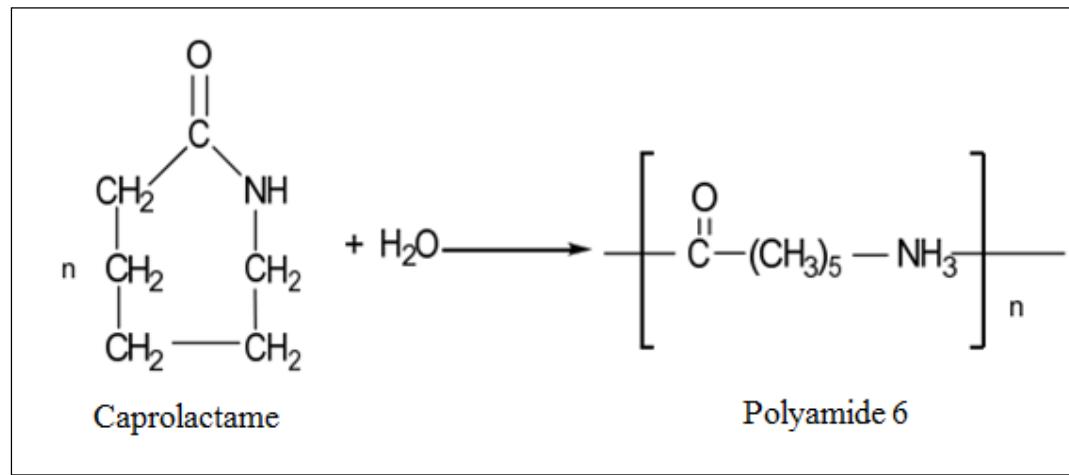


Figure 1.3: Synthèse du polyamide 6

Dans le polyamide 6, il existe des liaisons hydrogènes qui se forment entre les chaînes des parties cristallines. Cela peut augmenter la température de transition vitreuse (Ehrenstein

2000). Ces liaisons hydrogènes présentent deux structures cristallines: la phase α et la phase γ . La phase α a une structure monoclinique, la liaison hydrogène est formée entre les chaînes antiparallèles. Les atomes dans les liaisons hydrogènes sont dans le même plan. Cette phase est thermodynamiquement stable. Par contre, la phase γ peut former des liaisons hydrogène dans les chaînes parallèles (voir la Figure 1.4 (Ehrenstein 2000)). Dans les chaînes impliquées, il existe des contraintes qui provoquent les torsions des liaisons amides. Cette phase est moins stable par rapport à la phase α .

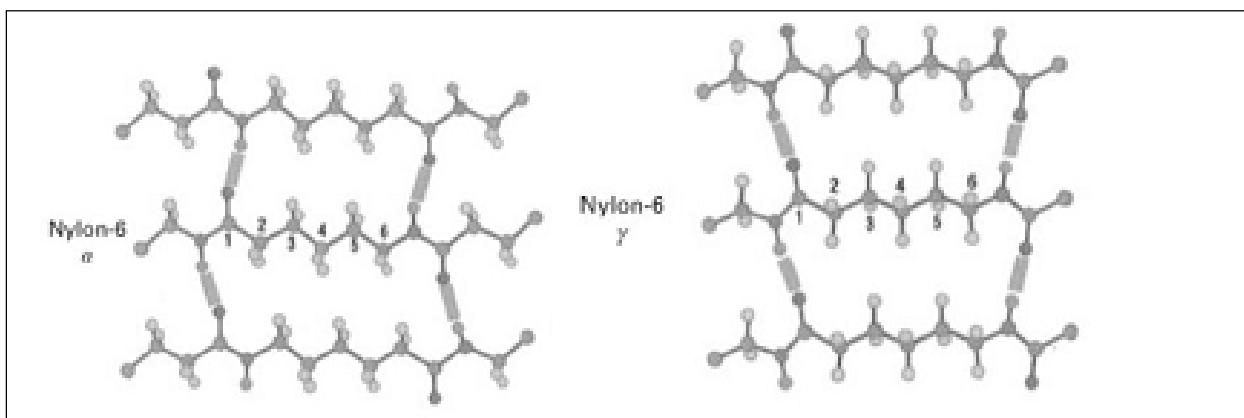


Figure 1.4: Structure de la phase α et la phase γ du PA-6
Tiré d'Ehrenstein (2000)

1.2.2 Polyéthylène téréphthalate (PET)

Le polyéthylène téréphthalate (PET) est un polyester aromatique linéaire, synthétisé par polycondensation de l'acide téréphthalique et de l'éthylène glycol. Il fait partie de la famille des polyesters.

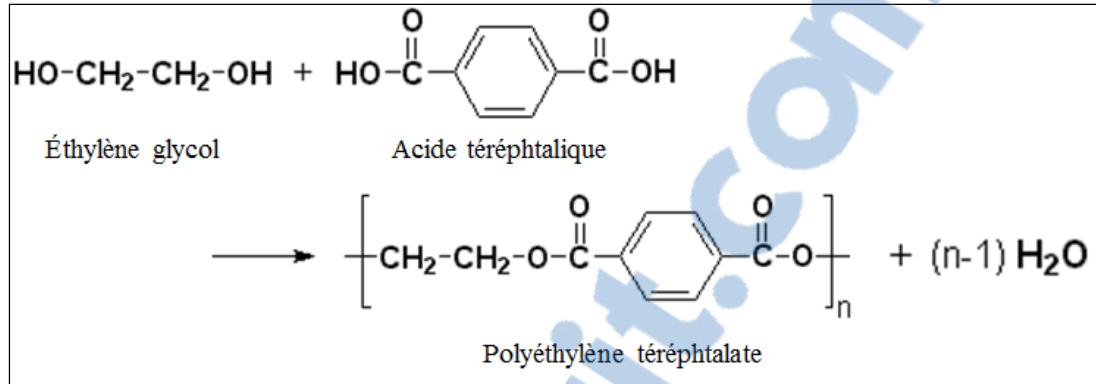


Figure 1.5: Synthèse du PET

La cristallinité a une forte influence sur les propriétés mécaniques et chimiques du polyester. En étudiant le comportement en fluage du PET, Ladouce et al (Ladouce, Perez et al. 1994) ont constaté que le module élastique augmente lorsque le taux de cristallinité augmente. La cristallinité influence aussi sur la perméabilité aux gaz et à l'eau du matériau. Car le coefficient de diffusion (S) de l'eau dans la matrice polymère diminue lorsque le taux de cristallinité du PET augmente.

1.3 Vieillissement des matériaux polymères

Le vieillissement est un phénomène irréversible qui provoque des changements de la structure physique et/ou chimique des matériaux au cours du temps. Il en résulte une modification des propriétés mécaniques et physico-chimiques du matériau (Verdu 1984). Il peut également provoquer la modification de la morphologie et de la composition des matériaux. Selon l'échelle de temps du processus et la source d'énergie pour le vieillissement, on distingue le vieillissement naturel et le vieillissement artificiel accéléré.

1.3.1 Généralités du vieillissement physique et du vieillissement chimique

Du point de vue du mécanisme, on distingue le vieillissement physique et le vieillissement chimique.

Vieillissement physique : Le vieillissement physique est généralement réversible. Il est reproductible sur le même échantillon. Ce vieillissement du polymère conduit à l'altération des propriétés du matériau, mais il n'y a pas de modification chimique du matériau. Le vieillissement physique peut causer la modification de la conformation du réseau macromoléculaire, le changement de volume, le changement des propriétés mécaniques etc...

Le vieillissement physique est un phénomène qui ne touche que la partie amorphe du matériau. L'origine de ce vieillissement est qu'à une température supérieure à la température de transition vitreuse (T_g), le polymère amorphe a une grande mobilité moléculaire, son volume libre et son enthalpie varient avec la température. Quand on refroidit le polymère de la T_g à une température T_a ($T_a < T_g$), cette situation entraîne l'instabilité du système du polymère, les molécules restent figées et le volume ne change pas. Si on maintient la température T_a , le polymère cherche à revenir dans un état plus stable. On observe donc une diminution du volume avec le temps.

Le vieillissement physique peut être caractérisé par le transfert de masse, par la relaxation du volume et d'enthalpie ou peut être provoqué par l'absorption de solvants ou par la migration d'adjuvants.

Vieillissement chimique : C'est un phénomène plus compliqué. Par rapport au vieillissement physique, le vieillissement chimique provoque le changement des constituants. Généralement, ce type de vieillissement est souvent accompagné par la coupure des chaînes et la diminution de la masse molaire du matériau. On peut cependant observer dans le matériau une réaction de réticulation pendant le vieillissement qui rend le polymère fragile. Au niveau microscopique, le vieillissement chimique commence par la scission des liaisons chimiques. Quand l'environnement fournit assez d'énergie (sous forme de chaleur, rayonnement etc...), la coupure des chaînes a lieu dans le polymère. En conséquence, ce processus crée des radicaux libres. Les polymères ont des niveaux d'énergie de dissociation différents. Les liaisons de faibles énergies répondent d'abord à cette sollicitation. La coupure des chaînes peut aussi être provoquée lorsque le matériau est mis en contact avec un liquide (voir la partie vieillissement hydrolytique).

Ensuite les radicaux créés pendant la coupure des chaînes peuvent participer aux réactions chimiques secondaires : la réaction d'addition, la dépolymérisation, la réaction avec l'oxygène, etc...

- La dépolymérisation est favorisée par des températures élevées. Une fois que la liaison C-H est cassée et que le radical est formé, l'énergie de dissociation de C-C devient faible (63-170kJ/mol), cela favorise le processus de dépolymérisation.
- La réaction secondaire avec l'oxygène est importante et répandue. Les radicaux libres formés pendant la première étape de coupure de chaînes réagissent avec l'oxygène. Ceci provoque la formation de radicaux hydro-peroxydes ($-C - OOH$) due à la faible énergie de la liaison O-O (190kJ/mol) (Carlsson 1985). Ce processus se produit suite au vieillissement thermique et au vieillissement photochimique. Pendant le vieillissement, l'oxygène peut pénétrer dans les zones amorphes. Il est aussi possible qu'il en existe dans les zones cristallines, bien que la perméabilité par rapport à l'oxygène de la phase cristalline soit inférieure à celle de la phase amorphe.
- La réaction de réticulation a été observée lors du vieillissement chimique du polyéthylène et du polypropylène. L'étude du vieillissement thermique et photochimique du polyéthylène a révélé que la réticulation et la coupure de chaînes se déroulent simultanément. À une température modeste avec peu d'oxygène, la réticulation est la réaction prédominante, cela entraîne une augmentation de la masse moléculaire du polymère.

Il faut rendre compte du rôle des additifs dans le matériau en étudiant le vieillissement chimique. Pendant la mise en œuvre du matériau, les fabricants ajoutent des antioxydants (le noir de carbone, les phénols, les phosphites, les métaux, etc...) ou les pigments (TiO_2 , ZnO , CdS , etc.) pour stabiliser le matériau face au vieillissement. Les antioxydants pourraient inhiber ou retarder les réactions d'oxydation, ils pourraient aussi interrompre la propagation des radicaux en chaînes. Les pigments font stabiliser le polymère face à la photo-dégradation.

Le TiO₂ est un des pigments le plus utilisé pour le polyamide et les polyoléfines. Il peut absorber la lumière jusqu'à une longueur d'onde de 480nm. Pourtant, avec la présence de l'oxygène et de l'eau, les effets de la stabilisation sont limités (Carlsson 1985).

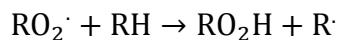
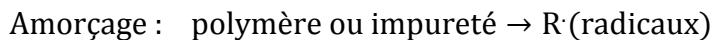
1.3.2 Mécanisme de trois vieillissements chimiques étudiés

Parmi les différents processus de vieillissement, on s'attaquera aux processus suivants:

1.3.2.1 Vieillissement thermique

Ce processus est activé essentiellement par la température. Quand la température est assez élevée, elle peut fournir l'énergie nécessaire à la dissociation des liaisons qui constituent la structure chimique du polymère. Cela peut causer la coupure des chaînes ou le déclenchement de réactions chimiques. Généralement, les produits du vieillissement thermochimique varient avec la température. Selon l'absence ou la présence d'O₂, on distingue le vieillissement thermique anaérobie du vieillissement thermo-oxydatif.

Les chercheurs (Verdu 1984; Wise, Gillen et al. 1995) ont proposé le mécanisme de thermo-oxydation, schématisé par l'équation suivante :



La température joue aussi un rôle important et elle influence le mécanisme du vieillissement. Au-dessus de la température de fusion (T_f), le matériau peut subir la réaction de thermo-dégradation. Au-dessous de T_f, le vieillissement thermo-oxydatif est dominant.

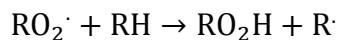
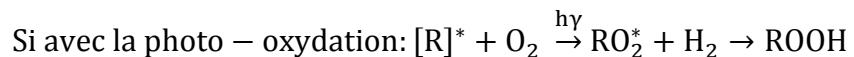
Dans le cas des matériaux thermoplastiques, lorsque la température est inférieure à la température de transition vitreuse (T_g), le matériau a une mobilité réduite. La partie amorphe est vitreuse, ce qui fait que la dégradation soit moins importante. Quand la température est au-dessus de la T_g , la phase amorphe devient souple et la réaction se propage dans cette région. Quand la température est supérieure à la température de fusion, tout le matériau peut subir la réaction de thermo-dégradation/ de pyrolyse.

1.3.2.2 Vieillissement photochimique

Il faut tenir compte de deux types de dégradation au cours du vieillissement photochimique: la photolyse et la photo-oxydation. Ici nous allons traiter seulement le mécanisme général du vieillissement photo-oxydatif.

Les mécanismes du vieillissement thermo-oxydatif et photo-oxydatif sont similaires. La différence est la source d'énergie lors de la création des radicaux libres. Pour le vieillissement thermo-oxydatif, la chaleur apporte l'énergie de dissociation des liaisons chimiques. Quant au vieillissement photochimique, le polymère absorbe les photons que le rayonnement solaire apporte. L'énergie que le polymère absorbe provoque la rupture des liaisons chimiques et la création de radicaux libres. C'est l'amorçage du vieillissement photochimique.

Le mécanisme est schématisé par la réaction suivante (Verdu 1984) :



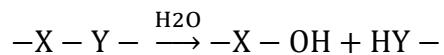
On distingue deux types de polymères :

- Polymères aliphatiques : ce type de polymères (ex. PE PP PVC PMMA) a un motif structural régulier qui n'absorbe pas UV solaire quand la longueur d'onde est supérieure à 300 nm. Le vieillissement photochimique est lié à l'existence d'irrégularités structurales et impuretés.
- Polymères aromatiques : le motif régulier de ces polymères (ex. PC PET PSF) absorbe dans l'UV solaire dont la longueur d'onde est entre 300 nm et 330 nm.

1.3.2.3 Vieillissement hydrolytique

Le phénomène d'hydrolyse est généralement très lent à température ambiante. Il est contrôlé par la diffusion d'eau dans le matériau. Il se déroule en deux étapes: la première est que le polymère吸水 jusqu'à l'équilibre. Cette étape est aussi appelée vieillissement physique. Ensuite, c'est l'hydrolyse du polymère.

Le mécanisme général peut se décrire par la réaction suivante (Verdu 1984):



Le groupe $-\text{X}-\text{Y}-$ peut être latéral mais dans le cas le plus général, il est situé dans le squelette de la macromolécule. Dans ce cas, l'hydrolyse provoque une coupure du squelette et entraîne la perte des propriétés mécaniques. L'hydrolyse peut être catalysée par divers agents chimiques, tels que l'ion H^+ , OH^- , ou un métal de transition.

1.4 Vieillissement climatique du polyamide et du PET

1.4.1 Mécanisme du vieillissement climatique du polyamide et du PET

Vieillissement naturel: Lors du vieillissement naturel, le matériau est exposé à la nature et la dégradation du matériau est provoquée par les éléments tels que le rayonnement solaire, l'humidité, la pollution, etc. L'effet du vieillissement est un résultat de combinaison de tous

ces éléments. De plus, ces éléments sont aléatoires et impossibles à contrôler. Le vieillissement naturel est compliqué et lent.

Le mécanisme général du vieillissement du polyamide est que la réaction chimique se produit d'abord au niveau des atomes de carbone dans le groupe méthylène adjacent à l'azote pour former des radicaux. Sous atmosphère d'oxygène, il forme des peroxydes. La réaction continue jusqu'à la formation de produits inactifs. Pourtant, pour le polyester, le carbone- α du méthylène a une énergie plus faible. C'est sur ce carbone-là que se forment des radicaux (Figure 1.6).

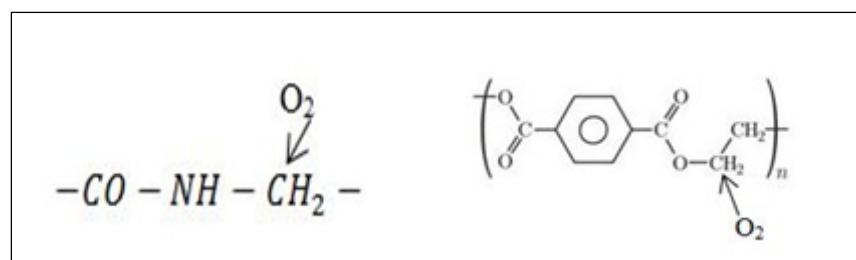


Figure 1.6: Sites les plus actifs du polyamide et du PET

Vieillissement artificiel accéléré : les conditions du vieillissement sont contrôlées expérimentalement. C'est un processus au cours duquel le matériau est soumis à des conditions plus extrêmes (hautes températures, humidité élevée, environnements acides ou basiques, etc.) qui peuvent diminuer sa durée de vie. À l'aide du vieillissement accéléré, on peut analyser un seul élément ou plusieurs combinaisons d'éléments pendant une courte durée. On a recours au vieillissement accéléré afin d'obtenir des changements repérables des propriétés étudiées qui autrement prendraient des années pour se produire. De cette façon on peut analyser les paramètres cinétiques des réactions de dégradation dans une échelle de temps plus courte.

1.4.2 Vieillissement climatique du polyamide

Les chercheurs (Shamey and Sinha 2003) ont résumé les effets du vieillissement naturel du polyamide. Ils ont constaté que ce polymère est plus sensible à la lumière qu'à l'humidité ou à la chaleur. En présence d'oxygène, la perte de ténacité est grande. Pour analyser le vieillissement naturel du polyamide, il faut aussi tenir compte de l'influence de la pollution et du pH. Au niveau des propriétés mécaniques, le vieillissement naturel provoque progressivement la diminution de l'énergie de rupture. Le vieillissement naturel du polyamide peut provoquer également un changement de structure, de morphologie, de degré de polymérisation, etc...

La recherche de Stowe et al (Stowe, Fornes et al. 1974) a montré aussi que le vieillissement climatique est une combinaison de la photolyse et de la photo-oxydation. La photolyse résulte des réticulations dans la zone amorphe, de plus, c'est aussi dans cette zone qu'il forme des radicaux libres et des liaisons hydrogènes. La dégradation du polyamide causée par la photolyse est indépendante de la présence d'oxygène, de chaleur, d'humidité et d'additifs. Elle aura lieu lorsque la longueur d'onde de la lumière sera comprise entre 250 et 300 nm.

Certains chercheurs (Shamey and Sinha 2003) ont trouvé des microfissures et des cavités sur la surface des fibres après l'exposition aux lumières (voir Figure 1.7).

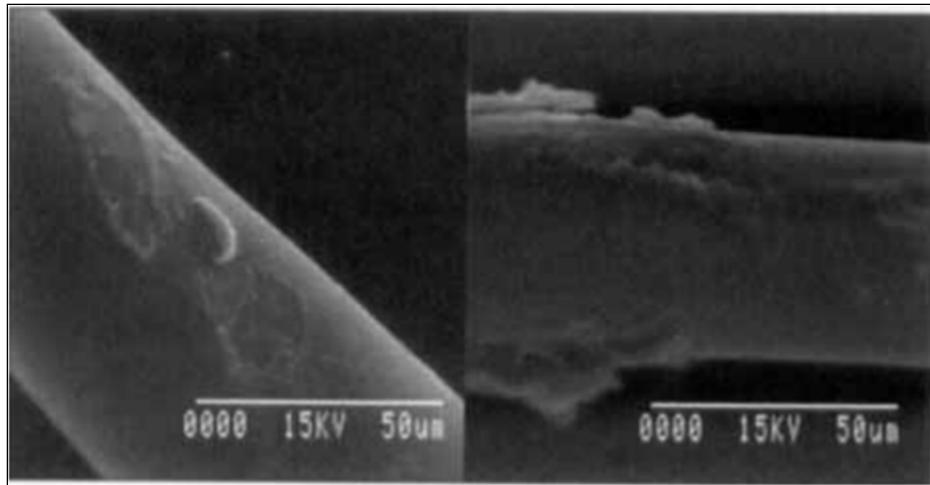


Figure 1.7: Image MEB du polyamide après la photo-oxydation
Tiré de R. Shamey, 2003

1.4.3 Vieillissement climatique du PET

Le vieillissement naturel du PET est bien étudié.

Étant donné que le PET est synthétisé par polycondensation, il est sensible à la présence d'eau. L'hydrolyse du PET est caractérisée par la formation de groupements terminaux carboxyles et hydroxyles (Carlsson 1985; Duvall 1995; Sudduth 1996; Everall 2000). La diminution de masse moléculaire entraînée par la réaction d'hydrolyse a un impact néfaste sur les propriétés mécaniques du polymère telles que la résistance à la traction, à l'élongation et à la rupture(Allen, Edge et al. 1991; Duvall 1995). La cinétique et les modèles théoriques pour décrire la réaction d'hydrolyse du PET ont bien été établis, ainsi que leur effet sur la masse molaire, la viscosité, les propriétés mécaniques et la structure chimique (Allen, Edge et al. 1991; Jones 1991; Biermann 2000).

Le vieillissement photochimique du PET a été étudié dans plusieurs publications. L'exposition de ce matériau aux rayonnements UV en air à des longueurs d'onde comprises entre 300 et 420 nm⁻¹ se traduit par la diminution de la résistance à la traction et de l'élongation à la rupture. On trouve également que cette exposition mène à la

formation des groupements terminaux d'acide carboxylique, CO et CO₂ en tant que substances volatiles (Day and Wiles 1972; Day and Wiles 1972; Carlsson 1985). Certains auteurs proposent une rupture de la liaison ester du type Norrish II comme étant le mécanisme de dégradation le plus probable pour expliquer les changements observés après exposition aux UV, en vertu d'un manque d'évidence de l'apparition de produits intermédiaires de PET au cours de la formation des groupements terminaux acides carboxyliques (Day and Wiles 1972; Day and Wiles 1972). D'autres auteurs soutiennent que le mécanisme responsable de la dégradation du PET suite à l'exposition aux rayonnements UV est plutôt une réaction du type Norrish I. Ils ont tiré cette conclusion en s'apercevant des différences au niveau de la quantité de groupements terminaux d'acide carboxylique entre la surface et les couches internes d'un film en PET exposé aux UV qui ne pourraient pas être expliquées si l'on considère une dégradation du type Norrish II (Leggett 2009; White 2009).

Une analyse (Nagai, Ogawa et al. 1999) du vieillissement environnemental du polyester a mis en évidence que le facteur principal du vieillissement naturel est le rayonnement. La dégradation a eu lieu à une longueur d'onde inférieure à 310nm. L'augmentation de la température accélère la vitesse de dégradation et la présence d'eau provoque la réticulation du matériau. Day et al (Day and Wiles 1972) ont conclu qu'à cause du vieillissement naturel, le polyester perd ses propriétés chimiques et physiques. Le matériau est devenu fragile.

1.4.4 Travail sur les cordes d'assurance faites en polyamide et en PET

Les chercheurs se sont intéressés aux propriétés mécaniques des cordes notamment le comportement en fatigue et en traction. En ce qui concerne le vieillissement des cordes d'assurance, les études sont limitées.

Angelloz (Angelloz, Caramaro et al. 2005) et ses collègues ont analysé le vieillissement naturel et le vieillissement accéléré de la corde d'assurance en polyamide, en polyester, et en polypropylène. Les tests du vieillissement accéléré sont réalisés selon trois normes (Voir Tableau 1.1). Cette étude du vieillissement photochimique des fibres de polyamide a conclu

que le mécanisme de dégradation correspond à une photo-oxydation. L'utilisation des stabilisants est efficace en dessous de 40-50°C. Ils ont aussi observé une diminution de la cristallinité lorsqu'on augmente la durée d'exposition au rayonnement ultraviolet. Cette étude a aussi mis en évidence que les fibres de PET absorbent la lumière à des longueurs d'onde inférieures à 325 nm. L'absorption des longueurs d'onde supérieures à 320 nm est causée par les impuretés ou par les agents anti-UV. Cette étude a montré qu'il existe des difficultés pour corrélérer le vieillissement naturel et le vieillissement accéléré, car les phénomènes du vieillissement naturel ne se reproduisent pas lors du vieillissement accéléré. Ils ne s'intéressent pas non plus à prédire la durée de vie des cordes synthétiques.

Tableau 1.1: Condition des tests de vieillissement accéléré

Tiré d'Angelio, Caramaro et al (2005)

	ISO 105	DIN 75202	SAE J 1885
Source de lumière	Xénon	Xénon	Xénon
Longueur d'onde (nm)	>310-320	>310	>300
T _{Panneau noir} (°C)	45	100-115	89
T _{Échantillon} (°C)	30	45-65	63
HR (%)	60	20	50
Commentaire	Intensité de radiation de 42W/m ² (300-400nm); T _{Panneau noir} <50°C; Source de chaleur : la lumière	Intensité de radiation de 47W/m ² (300-400nm); Bonne Simulation avec le vieillissement naturel	Méthode utilisée aux États-Unis

L'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) a également étudié la résistance des cordes d'assurance verticales (Lan 1996). Ils se sont intéressés aux résistances des cordes d'assurance neuves et usagées (6 en polypropylène, 1 en nylon et 1 en polyester).

Cette étude n'est pas fiable pour conclure les comportements des cordes en nylon et en polyester à cause des limites des échantillons. Leurs résultats ont montré que les résistances des cordes usagées ne rencontrent pas les exigences requises. Dans ce rapport, on remarque qu'il n'y a pas d'indication sur les conditions et la durée d'usage des cordes. De plus, la plupart des cordes testées en traction sont cassées aux épissures.

1.5 Caractérisation de l'avancement du vieillissement

1.5.1 Paramètres de la caractérisation de l'avancement du vieillissement

1.5.1.1 Masse moléculaire

L'évolution de la masse moléculaire est une conséquence importante du vieillissement chimique/ naturel : la coupure des chaînes polymères entraîne une diminution de la masse moléculaire, contrairement à la réticulation. Le changement de masse molaire est un résultat de ces deux phénomènes. Normalement, hormis les polyoléfines, le vieillissement est dominé par les coupures de chaînes (Verdu 1984). La masse moléculaire est donc un paramètre important pour caractériser l'avancement du vieillissement.

1.5.1.2 Résistance à la rupture

La résistance à la rupture est un paramètre important pour caractériser les propriétés mécaniques des matériaux. Le vieillissement dégrade le matériau provoquant la perte de résistance. Le suivi de l'évolution de la résistance à la rupture est donc important.

Le changement de masse molaire affecte les propriétés mécaniques :

Plus la masse molaire est grande, plus la longueur des chaînes est grande. Pour les polymères non-orientés, plus la longueur des chaînes est grande, plus le polymère s'enchevêtre.

Il existe une masse moléculaire critique, au-dessus de la masse molaire critique, la résistance du matériau suit une relation :

$$\sigma = A - \frac{B}{\overline{M_n}}$$

Où :

A et B : Constantes

σ : Résistance à la rupture

$\overline{M_n}$: Masse moléculaire moyenne en poids

1.5.1.3 Vitesse d'oxydation lors du vieillissement

La mesure de la consommation d'oxygène est une des méthodes pour suivre l'avancement du vieillissement. Cette méthode est mise en œuvre à l'aide d'une enceinte de vieillissement fermée et un manomètre (Verdu 1984; Wise, Gillen et al. 1995). Le manomètre mesure directement le changement des quantités de gaz dans l'enceinte pendant le vieillissement. La difficulté est qu'il faut fournir assez d'oxygène dans l'enceinte isolée et la quantité fournie pour le vieillissement est aussi difficile à estimer. L'inconvénient de cette méthode est qu'on néglige la formation de produits volatils au cours du vieillissement. Cela influence la précision de la mesure. L'avantage est qu'elle est simple à mesurer et à utiliser. Assink et al (Assink, Celina et al. 2005) ont proposé d'utiliser le respiromètre au lieu d'utiliser le manomètre. Le respiromètre est sensible pour la mesure du taux d'oxydation des échantillons polymères de faibles densités à une température ambiante pendant un court instant. Cette méthode est limitée au vieillissement thermique.

Le groupe de Gillen (Celina, Wise et al. 2000; Gillen 2001; Gillen, Celina et al. 2003; Bernstein 2005; Gillen, Bernstein et al. 2006) a fait beaucoup d'efforts sur la mesure de la pression partielle d'oxygène ou sur la quantité du CO/CO₂ pendant le vieillissement. Ils ont combiné l'enceinte avec la chromatographie en phase gazeuse. Cette méthode est similaire à celle proposée par Verdu. La différence est qu'à la fin du vieillissement, le gaz est pompé dans la cellule à analyser. Cette méthode est précise et sophistiquée mais difficile à contrôler.

1.5.1.4 Changement de couleur

Le vieillissement chimique provoque des réactions qui permettent de créer de nouveaux groupements fonctionnels. Au cours du vieillissement, le polymère aromatique peut avoir une coloration jaunâtre. Mead et al (Mead, Mead et al. 1982) ont étudié le vieillissement du nylon 66 sous différents facteurs : la haute température, l'humidité et la photo-dégradation. Selon la température et la durée du vieillissement utilisée, les fibres blanches du nylon sont devenus jaunes foncés ou marron. Il serait intéressant de savoir s'il existe une relation entre l'avancement du vieillissement et le changement de couleur.

CHAPITRE 2

MÉTHODOLOGIE DE CARACTÉRISATION

2.1 Présentation des matériaux étudiés

Dans cette étude, les cordes étudiées sont faites en PA-6 et en PET. Ces cordes ont été fournies par la compagnie Cordage Barry Inc. La référence du polyamide est 430200-WHT-00600-05129, et celle du PET est 460200-WHT-00600-05409. Ces cordes ont une torsion en Z. On prépare les échantillons comme illustré dans la Figure 2.1. Ils ont une longueur entre 180 cm et 190 cm. Au bout de chaque échantillon, des épissures ont été réalisées conformément aux normes concernant les essais en traction. Chaque épissure a un œil de longueur de 10 cm (Voir Figure 2.2).



Figure 2.1 : Corde de polyamide 6 et de PET



Figure 2.2 : Structure d'une épissure

Les paramètres caractéristiques des cordes sont montrés dans Tableau 2.1 selon la fiche technique. Pourtant, il n'y a aucune information sur les additifs ajoutés dans les polymères.

Tableau 2.1: Grandeur caractéristiques des matériaux

	Diamètre (mm)	Force à la rupture (kN)
Polyamide 6	15,9	49,86
Polyester PET	15,9	46,87

2.2 Dispositifs du vieillissement naturel et du vieillissement accéléré

2.2.1 Vieillissement naturel

Le vieillissement naturel des cordes de polyamide et de PET a été réalisé sur le toit de l'ETS qui se situe à 45°29'40"N, 73°33'45"W. Le vieillissement a commencé le 9 décembre 2011. Le premier prélèvement a été effectué le 9 juin 2012 pour une durée d'exposition de 6 mois. Le second prélèvement a été effectué le 9 décembre 2012 pour le vieillissement naturel de 12 mois. Les cordes sont exposées verticalement dans une structure en bois (Voir Figure 2.3).

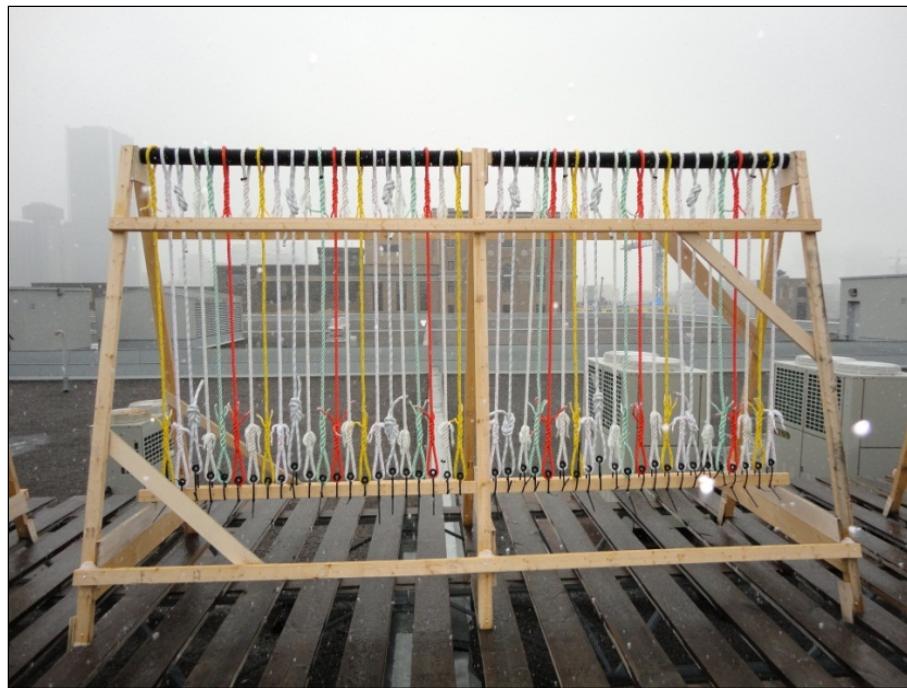


Figure 2.3: Dispositif de l'exposition des cordes

2.2.2 Vieillissement accéléré

On utilise la source lumineuse à l'arc au Xénon pour simuler la lumière solaire. L'avantage de l'arc au Xénon est qu'il peut reproduire les spectres entiers de la lumière solaire. Les échantillons sont exposés à une lumière qui coïncide avec le spectre de la lumière solaire. Le filtre aide à soustraire des rayonnements infrarouges qui chauffent la chambre climatique. La température est contrôlée à l'aide d'un thermomètre. Le système de condensation et de pulvérisation peut régler l'humidité dans la chambre.

La chambre climatique utilisée dans ce projet est le modèle Xe-3-HSC aux lampes xénon, fabriquée par Q Lab. Les cordes sont mises dans la chambre comme illustré dans la Figure 2.4.



Figure 2.4 : Chambre climatique pour exécuter le vieillissement

Le vieillissement accéléré a été étudié au niveau d'une corde et au niveau d'un brin. Le vieillissement a été effectué selon la norme ASTM G155, cycle 3. Les conditions utilisées sont citées dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.2: Condition du vieillissement accéléré selon ASTM G155

Filtre	Irradiance	Longueur d'onde	Cycle d'exposition
Lumière du jour	0,35 W/m ²	340 nm	70% RH et 77°C au panel noir pendant 1,5 heures; Eau pulvérisée pendant 0,5 heures sans contrôle de la température.

2.3 Caractérisation des propriétés mécaniques

2.3.1 Au niveau de la corde

Le vieillissement provoque la diminution des propriétés mécaniques. Il existe différents paramètres pour caractériser cette perte de propriété : la résistance à la rupture, la contrainte à la rupture, l'élongation, etc... Les essais mécaniques au niveau de la corde se sont faits chez l'entreprise québécoise Cordage Barry, la norme CI 1502-06 est appliquée. La fixation des échantillons est effectuée au moyen des épissures aux deux bouts de la corde (Voir Figure 2.5).

Tableau 2.3: Conditions de caractérisation des propriétés mécaniques selon la norme CI 1502-06

Norme	CI 1502-06
Méthode de fixation	Fabrication des épissures
La distance entre deux épissures	1,5~1,75 m
La vitesse de déplacement	100 mm/min



Figure 2.5: Banc d'essai des propriétés mécaniques (traction)
chez l'entreprise Cordage Barry

2.3.2 **Au niveau d'un brin**

Une série d'essais mécaniques en traction a été faite sur les brins du polyamide 6 et du PET. Les deux bouts du brin sont collés sur des caoutchoucs dans le but d'empêcher le glissement des échantillons au cours des essais. Le test de traction est fait selon la norme ASTM D2258-99 à l'aide de l'appareil alliance AF/200. La longueur de l'échantillon testé est 200 mm, la vitesse de déplacement est fixée à 100 mm/min.

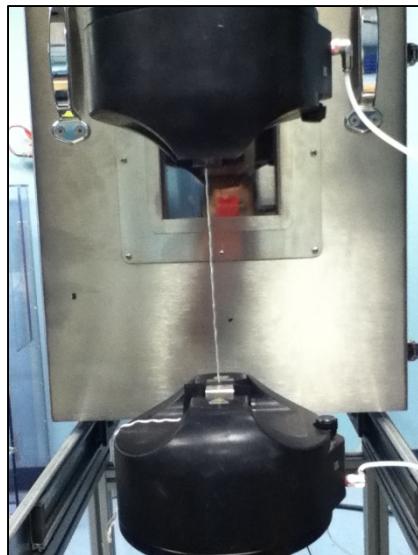


Figure 2.6: Dispositif utilisé pour tester les brins

2.4 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

La mesure par DSC sert à étudier le comportement des polymères lorsqu'ils sont soumis à des variations de température. On fera les tests de DSC pour savoir s'il y a eu des changements du comportement thermique du matériau après vieillissement. Différentes transitions thermiques peuvent être détectées par DSC, par exemple la fusion d'un polymère cristallin et la transition vitreuse des polymères thermoplastiques semi-cristallins ou amorphes (Voir Figure 2.7). L'analyse par DSC est faite sous atmosphère de gaz inerte pour éviter toute réaction possible entre le matériau étudié et l'environnement du four. Les tests de DSC sont menés à une vitesse de balayage de 10°C/min.

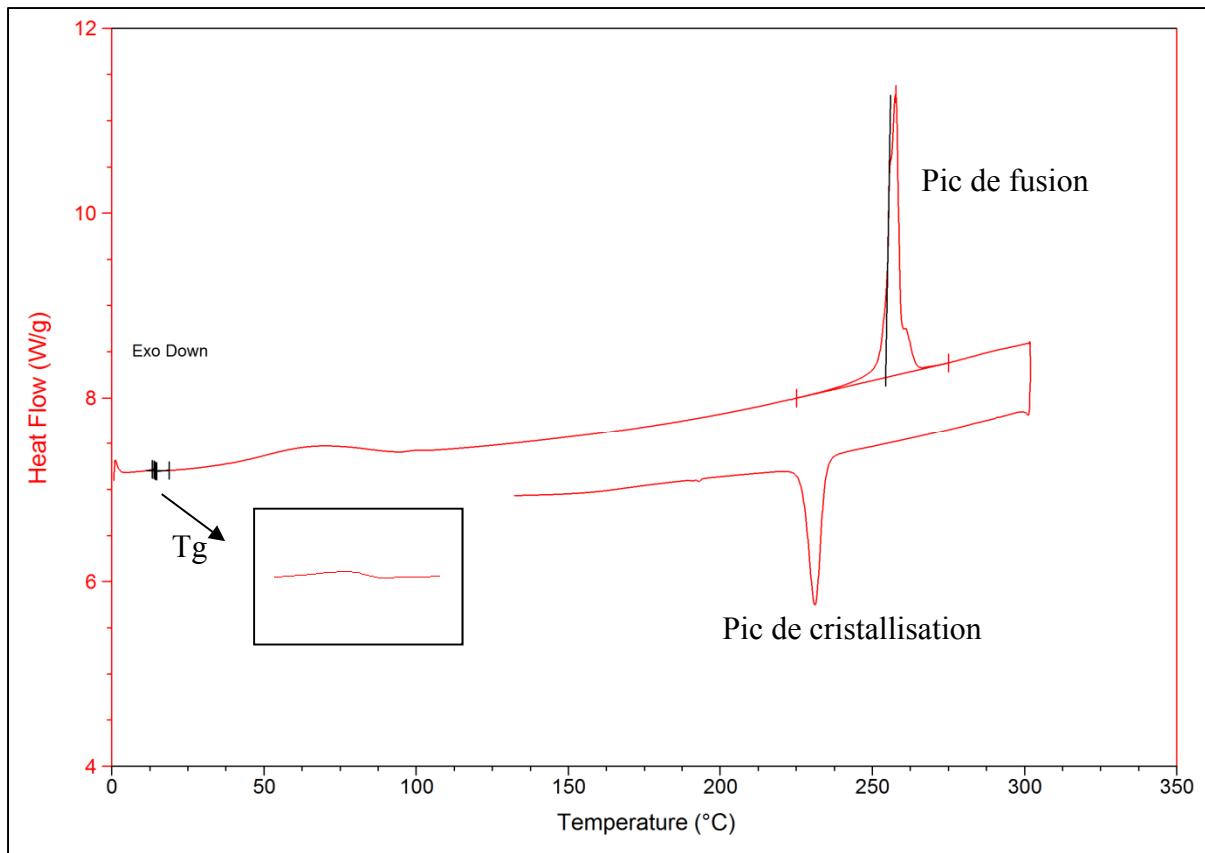


Figure 2.7: Courbe exemplaire de DSC

À l'aide des analyses DSC, on peut également déterminer le taux de cristallinité au moyen de l'expression suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^*}$$

Où

X_c : Taux de cristallinité;

ΔH_f : Enthalpie de fusion;

ΔH_f^* : Enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin;

La DSC mesure directement la T_g du matériau thermoplastique, cette méthode est simple à utiliser. Néanmoins, pour certains polymères cette méthode n'est pas assez sensible pour

déetecter les transitions thermiques, par exemple : pour les fibres du polyester qui ont une haute cristallinité, il y a une forte possibilité qu'elles ne montrent pas la transition vitreuse.

2.5 Diffraction des rayons X (DRX)

C'est une technique qui permet de déterminer le taux de cristallinité dans le matériau. Le principe de cette technique repose sur le fait que lorsque le faisceau de rayons x frappe l'échantillon, les cristaux présents dans sa structure diffractent le rayonnement dans des directions préférentielles, ce qui entraîne l'apparition de pics dans le diffractogramme en vertu de l'augmentation de l'intensité du profil de diffraction à certains angles. Pour les polymères semi-cristallins, le diffractogramme XRD est composé d'une bosse amorphe à laquelle se superposent des pics cristallins (Voir Figure 2.8). La cristallinité du matériau peut être obtenue en faisant le rapport entre l'aire du pic cristallin et l'aire totale des pics cristallins et de la bosse amorphe.

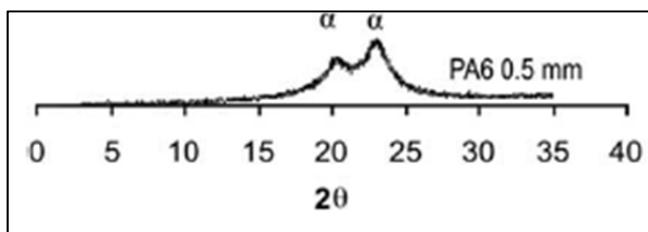


Figure 2.8: Exemple de DRX du PA-6
Tiré de Yebra-Rodriguez et al (2009)

Dans notre études, un diffractomètre PANalytical est utilisé pour enregistrés des diffractogrammes des rayons X. L'angle 2θ est compris entre 15 et 30° pour le PA-6.

2.6 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transform infrared spectroscopy) est une méthode d'analyse pour caractériser les liaisons chimiques ou la composition du matériau. Cette technique s'appuie sur le principe selon lequel lorsqu'un

polymère est illuminé par un faisceau infrarouge, les différentes liaisons et fonctions chimiques présentes dans sa structure vibrent en absorbant de l'énergie à une fréquence particulière. Ainsi, en repérant l'emplacement et l'intensité des bandes d'absorption des spectres obtenus lors de l'analyse, on peut connaître la nature et la concentration des différents groupements qui composent les chaînes polymères. Le domaine d'énergie de vibration des molécules est entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} . L'absorption des énergies dépend aussi de la géométrie de la molécule.

Dans notre cas, la méthode d'échantillonnage de choix lors des analyses des cordes en PA-6 en FTIR est l'ATR (Attenuated total Reflection). Cette technique est la plus simple pour déterminer la structure moléculaire du matériau et les groupements qui apparaissent au cours du vieillissement. On utilisera aussi la FTIR en transmission pour faire la mesure des groupements chimiques des cordes non-vieillies et vieillies. Les fibres sont dissoutes dans le m-crésol. La solution est mélangée avec 25mg de KBr pour faire des comprimés avant de passer en FTIR en transmission.

2.7 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (Scanning Electron Microscopy) est une méthode qui donne l'image de la surface d'un échantillon. Le principe est qu'un faisceau d'électrons balaie la surface d'un échantillon, l'interaction entre le faisceau électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires ou des électrons rétrodiffusés. Ceux-ci sont captés par un détecteur qui donne un signal. Ces signaux peuvent former des images de l'échantillon détecté. Étant donné que le polymère est peu conductible, il faut le métalliser pour passer au MEB.

On utilise cette méthode pour observer le changement de surface des échantillons avant et après le vieillissement. La Figure 2.9 illustre la procédure de préparation des échantillons des polymères après le vieillissement naturel. On choisit prudemment un brin des matériaux pour

être sûr que celui-ci a bien vieilli, on coupe à une longueur demandée et ces matériaux sont collés sur le support d'échantillon.

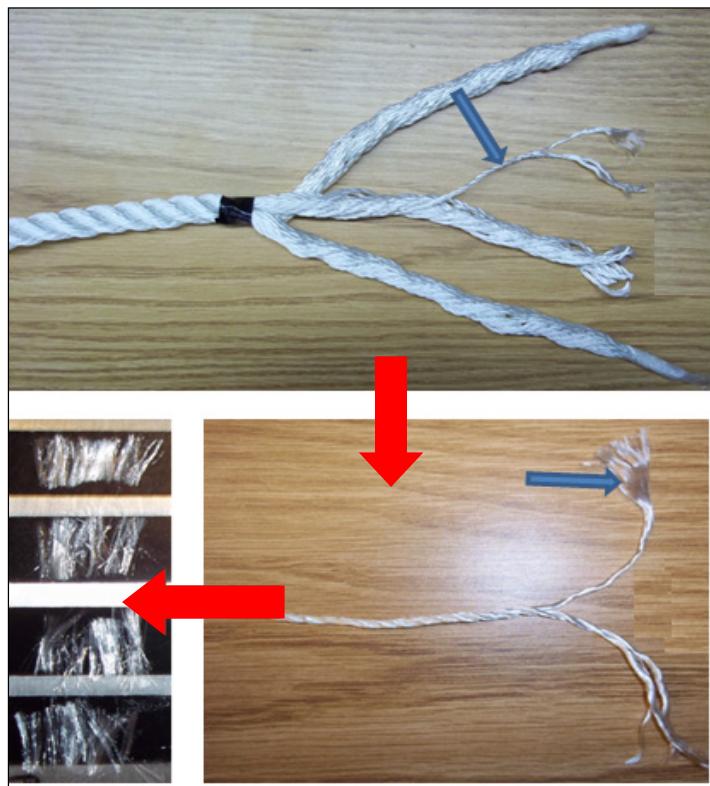


Figure 2.9 : Méthode de préparation des échantillons pour le vieillissement naturel

Pour assurer que l'échantillon a vieilli au Xénon, on a donc développé la méthode suivante (Voir Figure 2.1010): la plaque d'échantillon pour le MEB qui contient les fibres est réalisée en avance et placée en chambre d'essai expérimentale. Cette méthode permet de mettre les fibres observées dans la même position que leur exposition.

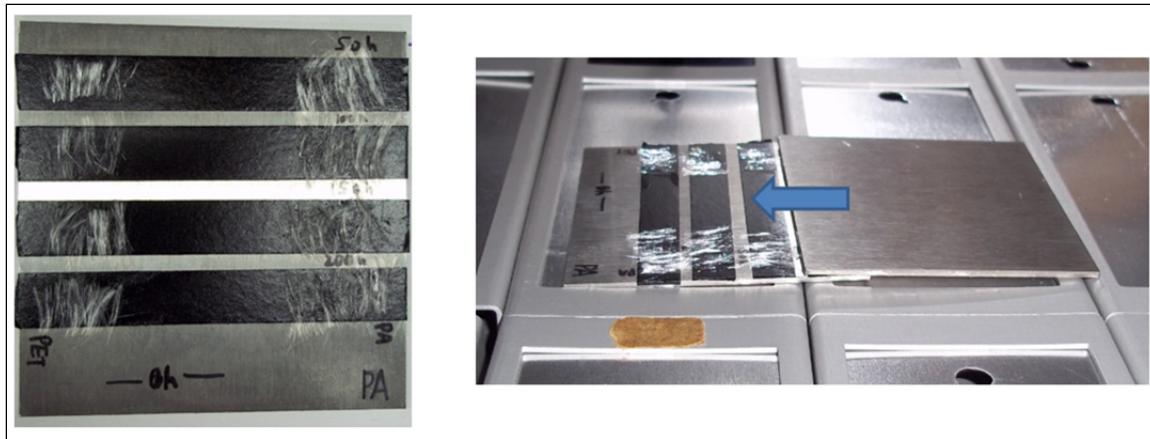


Figure 2.10: Méthode de préparation des échantillons pour le vieillissement accéléré

2.8 Viscosimètre Capillaire

La mesure de la viscosité d'un polymère en solution à l'aide d'un viscosimètre capillaire est une méthode utilisée pour étudier une potentielle évolution de la masse molaire qui peut découler du processus de vieillissement. Cette méthode ne s'applique qu'aux liquides newtoniens. Il est basé sur le fait que la viscosité des liquides newtoniens est constante à une température donnée. La viscosité η du liquide est proportionnelle au temps d'écoulement t mesuré lorsque le ménisque de la colonne de liquide se déplace de la position A à la position B (voir Figure 2.11).

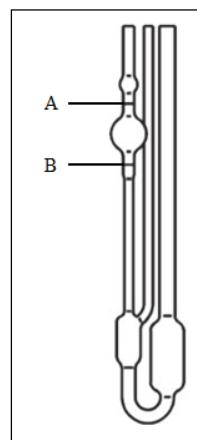


Figure 2.11: Image d'un viscosimètre capillaire

$$\text{Soit : } \eta = k * \rho * \Delta t$$

Où :

η : Viscosité de la solution

k : Constante d'étalonnage du viscosimètre

ρ : Densité de la solution

Δt : Temps d'écoulement de la solution de A à B

Selon la relation de Mark-Houwink, on obtient une expression reliant la viscosité et la masse molaire du polymère:

$$[\eta] = K * M^\alpha$$

$[\eta]$: Viscosité intrinsèque

M : Masse molaire du polymère

K et α : Paramètres dans la relation de Mark-Houwink

La viscosité intrinsèque du polymère est déterminée à partir d'une extrapolation de la viscosité réduite à concentration nulle. La viscosité réduite est calculée à son tour au moyen de l'expression :

$$\eta_{\text{red}} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 * c$$

Où :

η_0 : Viscosité du solvant

c : concentration massique de la solution

Par ces relations, on peut savoir que plus la masse molaire du polymère est grande, plus la viscosité est grande.

CHAPITRE 3

VIEILLISSEMENT NATUREL ET ACCÉLÉRÉ DU POLYAMIDE 6

3.1 Caractérisation des propriétés mécaniques

Les cordes de polyamide 6 et de PET choisies pour le traitement de vieillissement naturel ont été exposées sur le toit de l'ETS du 9 décembre 2011 au 9 juin 2012 pour une durée de 6 mois et du 9 décembre 2011 au 9 décembre 2012 pour une durée de 12 mois.

Avant les essais de caractérisation des propriétés mécaniques, une inspection visuelle des cordes a été réalisée afin de repérer de possibles changements de la longueur et du teint entraînés par le vieillissement naturel. Après l'exposition à l'environnement naturel, on a observé une diminution de la longueur des cordes de PA-6. En effet, on a constaté une diminution de 6% de la longueur de ces cordes par rapport à celle du matériau non-vieilli après une exposition de 6 mois (Voir Figure 3.1). Au bout de 12 mois, la longueur a diminué de 10%. On a également remarqué un léger changement de la couleur des cordes en polyamide 6. On a aussi observé une diminution de la longueur après le vieillissement accéléré (10% de diminution pour le vieillissement accéléré pendant 360 et 720 heures).

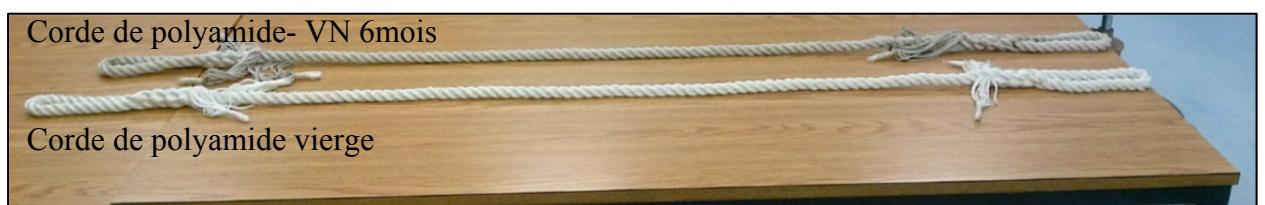


Figure 3.1: Changement de la longueur au cours du vieillissement

3.1.1 Caractérisation des propriétés mécaniques des cordes suite au vieillissement naturel

Pour suivre l'évolution des propriétés mécaniques surtout la résistance du matériau avant et après le vieillissement, des essais en traction ont été réalisés.

La caractérisation des propriétés mécaniques sur la corde complète a été faite chez Cordage Barry selon la norme CI 1502-06. Les résultats de ces essais sont présentés dans la Figure 3.2. Selon cette Figure 3.2, on constate qu'il y a une diminution des propriétés mécaniques, notamment de la force de rupture, après le vieillissement naturel. La force de rupture de la corde en PA-6 avant vieillissement est de 38,7 kN. La valeur de cette force est de 37,5 kN après 6 mois de vieillissement et de 33,1 kN après 12 mois de vieillissement, soit une diminution de 3 % et de 14,4% pour des expositions de 6 et 12 mois respectivement.

On trouve aussi une augmentation de la déformation après le vieillissement naturel de 6 mois. Au bout de 12 mois, la déformation n'a pas évolué par rapport à la valeur correspondant à 6 mois de vieillissement.

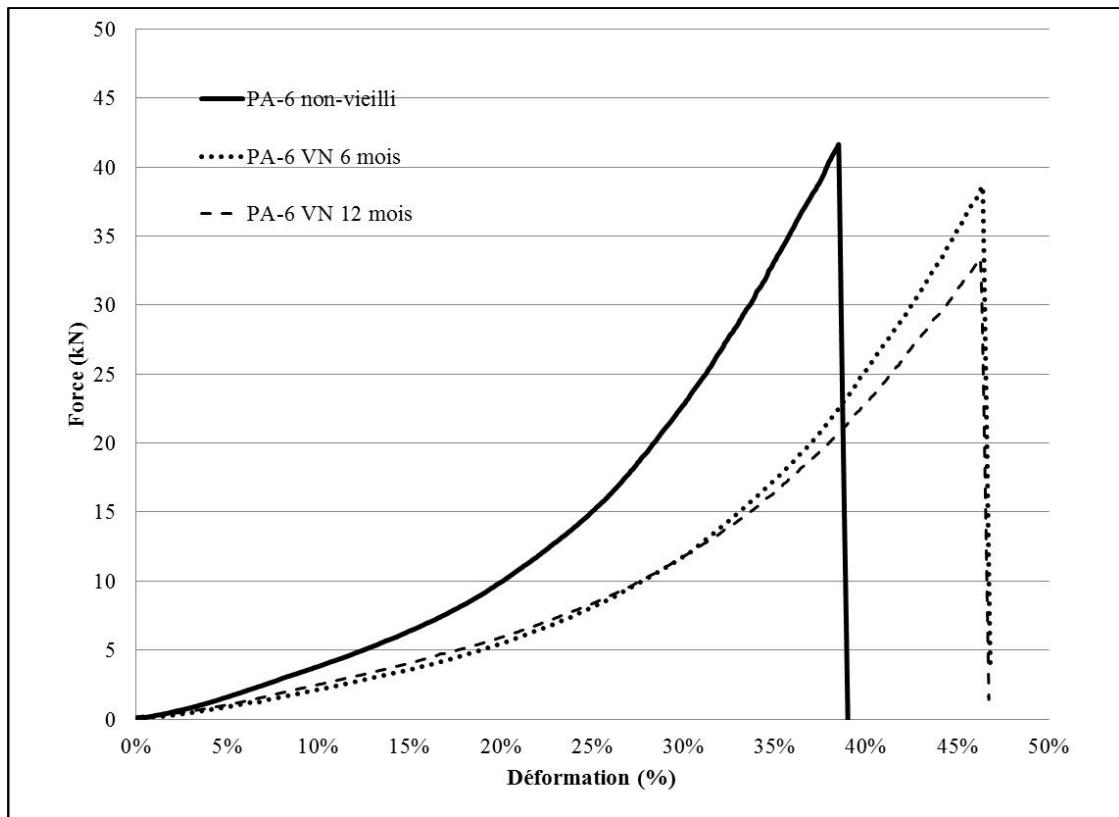


Figure 3.2: Caractérisation mécanique du PA-6 après vieillissement naturel

3.1.2 Caractérisation des propriétés mécaniques des cordes suite au vieillissement accéléré

La Figure 3.3 présente les résultats des tests de propriétés mécaniques du polyamide 6 vieilli en laboratoire. Après le vieillissement accéléré, on constate qu'il y a une diminution des propriétés mécaniques : la force de rupture prend une valeur de 35,7 kN après 360h de vieillissement et de 30,6 kN après 720h de vieillissement. Soit 7,8% de diminution pour 360h et 20,9% pour 720h d'exposition par rapport aux matériaux vierges.

Au niveau de la déformation, on a observé une augmentation après le vieillissement accéléré.

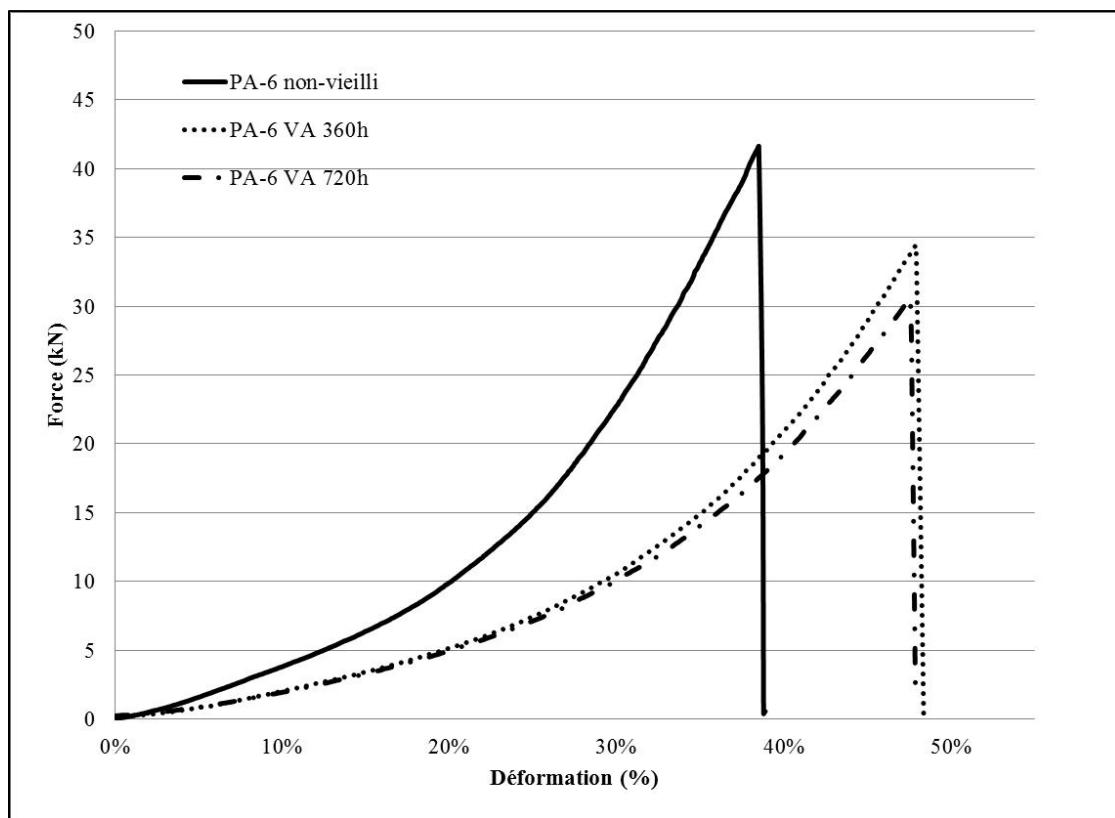


Figure 3.3: Caractérisation mécanique du PA-6 au vieillissement accéléré

3.1.3 Caractérisation des propriétés mécaniques du vieillissement accéléré au niveau du brin

Les essais en traction au niveau d'un brin sont menés dans le but d'évaluer l'effet des différents agents de vieillissement sur les fibres sans se soucier des problèmes reliés à l'hétérogénéité du vieillissement des matériaux épais. Ces essais s'ajoutent aux tests menés sur les cordes entières et nous fournissent une vue élargie du phénomène de vieillissement.

Les tests mécaniques sont faits selon la norme ASTM G155-99. La Figure 3.4 présente les résultats du vieillissement accéléré au niveau d'un brin. On constate que la force à la rupture diminue au cours de l'exposition. La force de rupture d'un brin du matériau vierge est 580N.

Après 360 et 720h de vieillissement accéléré, elle diminue à 518 N et à 470 N. Soit une diminution de 10,7% et 19% pour des durées d'exposition respectives de 360 et 720 heures.

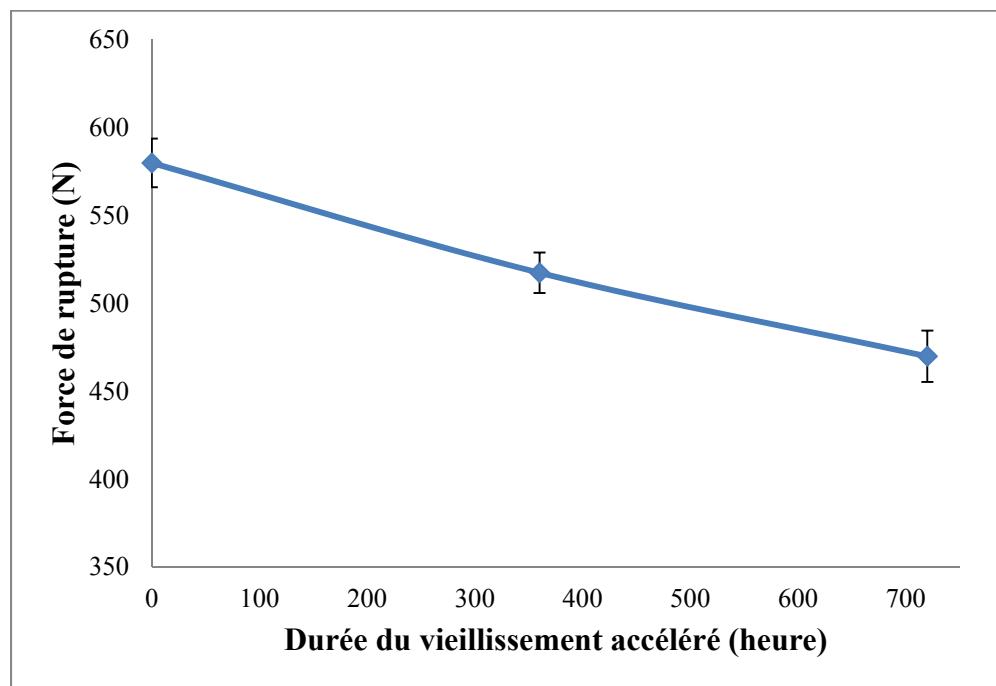


Figure 3.4: Caractérisation mécanique du PA-6 au vieillissement accéléré au niveau d'un brin

Le Tableau 3.1 est un bilan des essais de traction sur les cordes et les brins en polyamide 6. On constate que le vieillissement naturel et le vieillissement accéléré provoquent la diminution de la résistance des cordes.

Tableau 3.1: Résumés des essais de traction en corde et au brin de PA-6

Condition du vieillissement		Force à la rupture (kN)	Déformation (%)
Corde vierge de PA-6		41,2±2,07	38±0,8
Vieillissement naturel	6 mois	38,4±0,62	46±0,1
	12 mois	33,1±1,49	47±1,2
Vieillissement accéléré	360 heures	35,7±3,09	48±0,9
	720 heures	30,6±3,46	47±2,9
Condition du vieillissement		Force à la rupture (N)	Déformation (%)
Brin vierge de PA-6		580±14	18±2,4
Vieillissement accéléré du brin	360 heures	518±12	21±3,7
	720 heures	470±15	16±1,3

Peterlin et al. (Campbell and Peterlin 1968) ont proposé une hypothèse pour expliquer la défaillance des fibres. Ils ont montré que lorsqu'on applique une contrainte sur les fibres synthétiques, les chaînes du polymère à l'interface (parties qui relient les zones amorphes et les zones cristallines) sont sollicitées et s'étirent, jusqu'au moment où, suffisamment de défauts s'accumulent pour amorcer une rupture catastrophique. Cette approche montre que la fraction volumique de la phase amorphe, ainsi que l'orientation des chaînes, sont des paramètres importants qui influencent la résistance des fibres synthétiques. La défaillance mécanique des fibres est amorcée par les défauts dans les fibres, notamment ceux localisés au niveau des molécules étirées reliant les blocs cristallins.

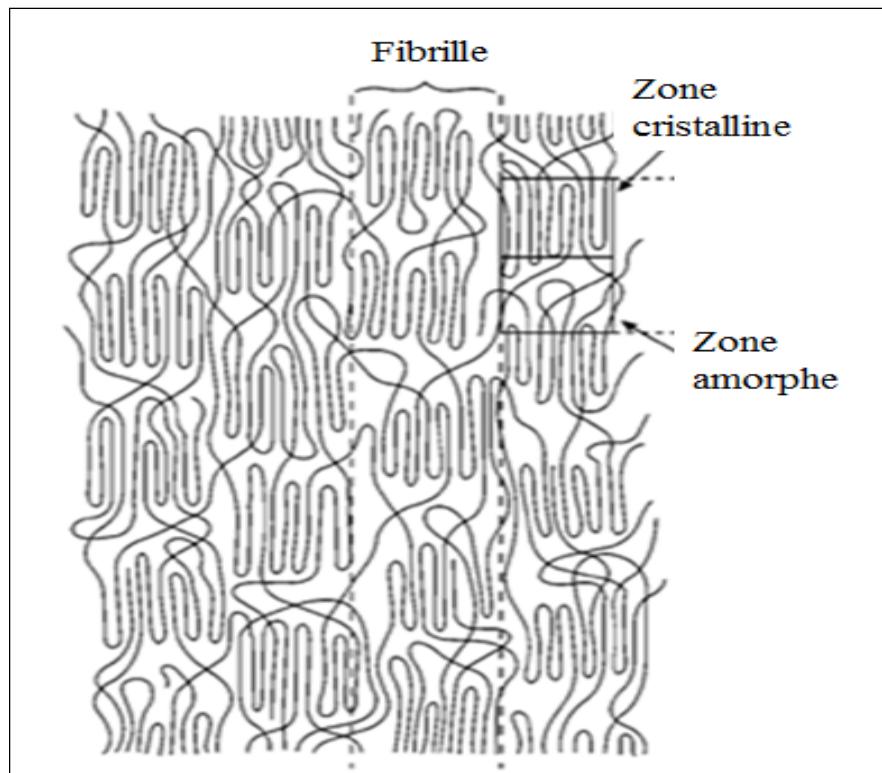


Figure 3.5: Zone amorphe et cristalline dans les fibres polymères

Tirée de Campbell and Peterlin, 1968

3.2 Diffraction des rayons X (DRX)

Tel que mentionnée dans la section méthodologie, la DRX est une technique qui nous aide à comparer le taux de cristallinité pour le PA-6.

Les Figures 3.6 et 3.7 montrent les diffractogrammes du PA-6 non-vieilli/ vieilli naturellement et du PA-6 non-vieilli/vieilli accéléré. Dans la littérature, l'hypothèse la plus acceptée soutient que la phase cristalline du PA-6 présente deux formes : la phase α et la phase γ . Les figures DRX montrent deux pics qui se situent à $20,5$ et $23,2^\circ$. Ces deux pics correspondent aux plans 200 et $002/202$ de la phase α .

La comparaison des profils de diffraction du PA-6 met en évidence que la taille de ces deux pics devient plus importante après le vieillissement (naturel et accéléré) que celle du matériau

vierge. L'augmentation des pics indique donc le taux de cristallinité augmente. De même, la largeur à mi-hauteur des pics cristallins, un paramètre associé à la taille et à la perfection des cristallites, augmente aussi suite au vieillissement. Ceci démontre que le vieillissement de PA-6 a conduit à des cristallites de dimensions plus importantes. On voit que l'intensité des pics cristallins augmente au fur et à mesure que la durée de vieillissement s'étend. On conclut qu'avec le vieillissement naturel et le vieillissement accéléré, le taux de cristallinité du PA-6 augmente.

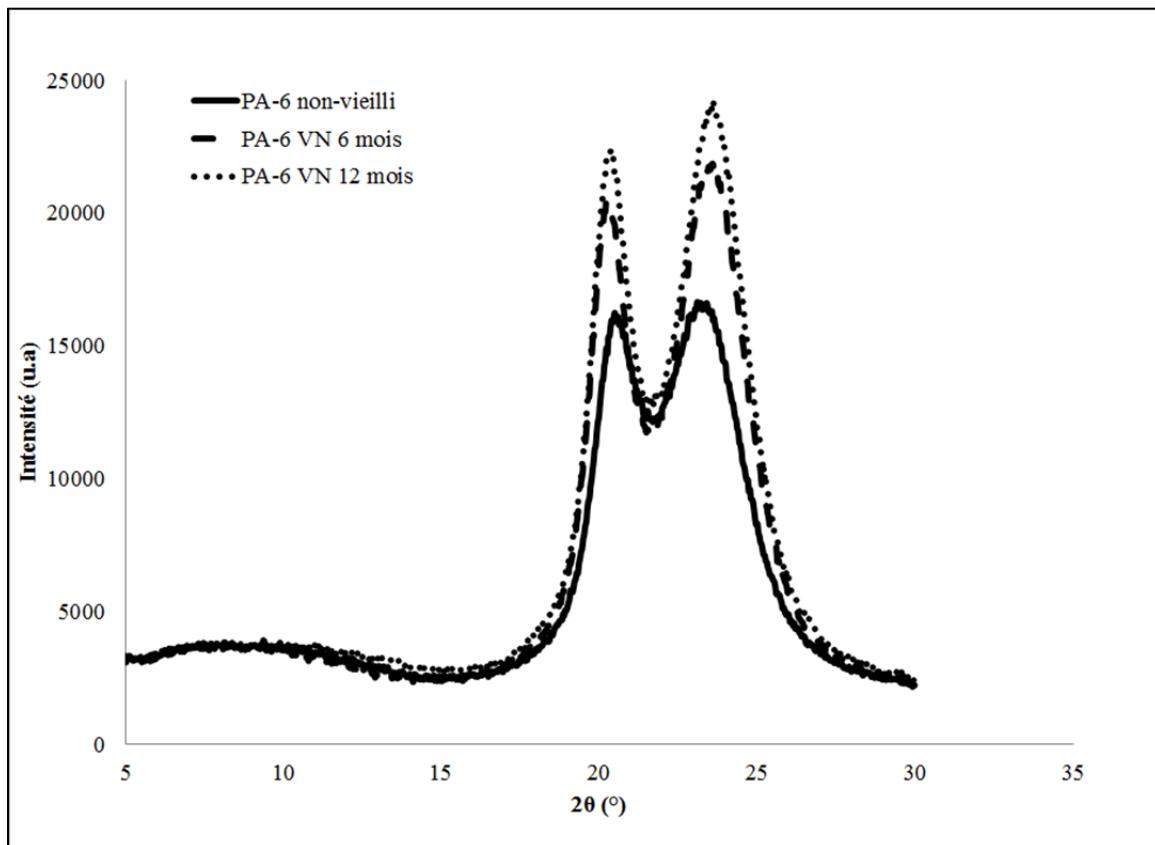


Figure 3.6: DRX du PA-6 non-vieilli et vieilli naturellement

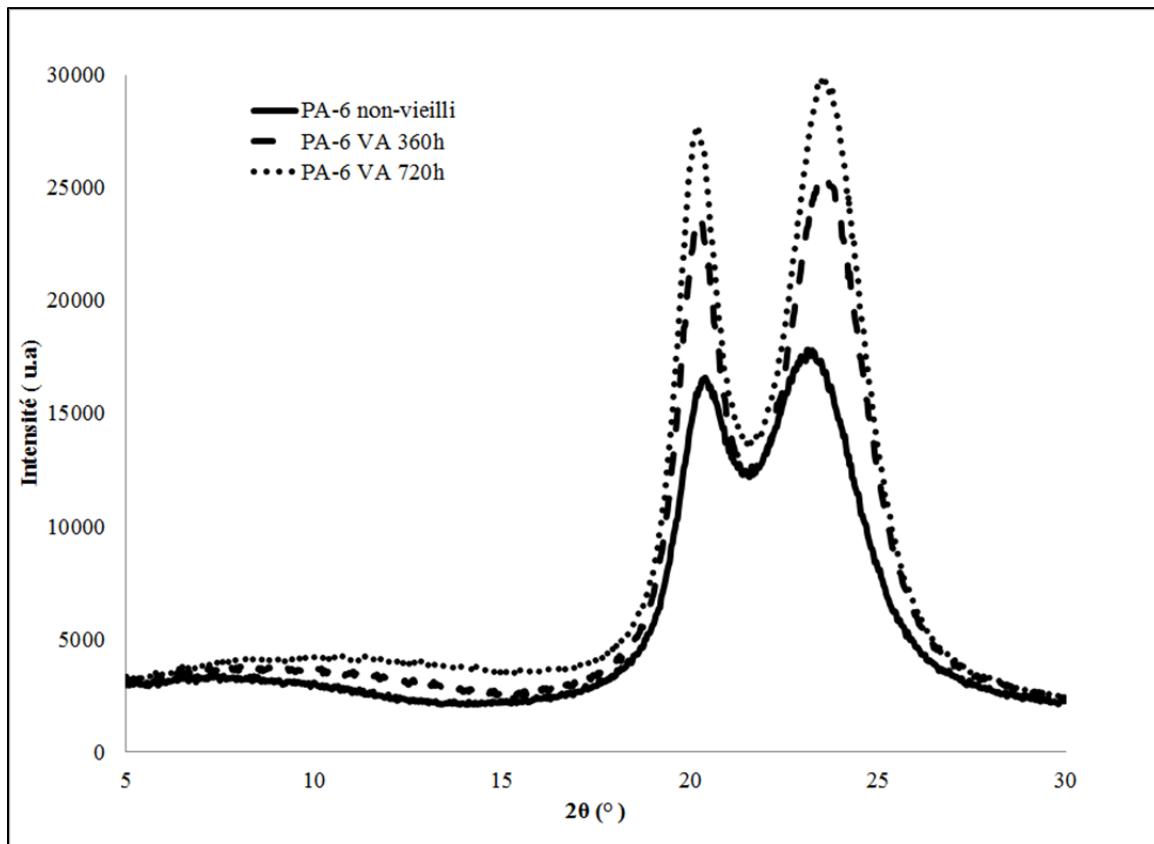


Figure 3.7: DRX du PA-6 non-vieilli et vieilli accéléré

3.3 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

Les analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) du polyamide-6 peut nous aider à déterminer le changement de taux de cristallinité.

3.3.1 DSC du polyamide 6 vieilli naturellement

La courbe de la DSC des cordes non-vieillies et vieillies 6 et 12 mois est présentée dans la figure 3.8. Cette courbe montre que le taux de cristallinité après vieillissement naturel diminue progressivement. Le taux de cristallinité pour l'exposition pendant 6 mois est 32,5% et 17,4% pendant 12 mois par rapport à 35,6 % pour le matériau non-vieilli.

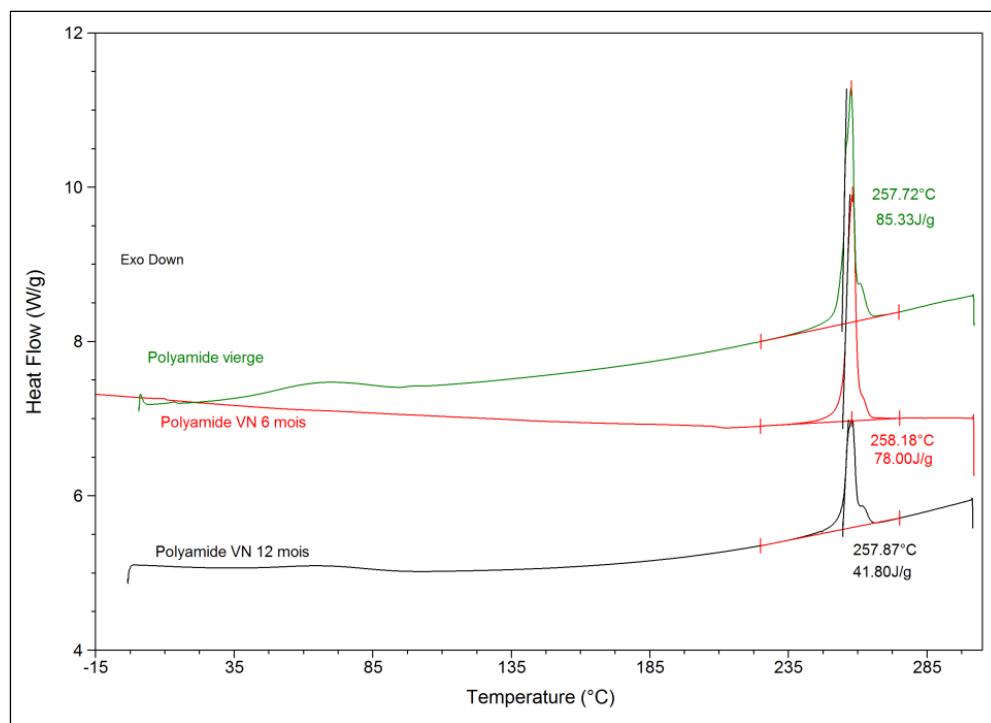


Figure 3.8: DSC du polyamide-6 non-vieilli et au vieillissement naturel

3.3.2 DSC du polyamide 6 au vieillissement accéléré

Tout comme dans le cas du polyamide 6 vieilli naturellement, la diminution de l'enthalpie de fusion a été observée également au cours du vieillissement accéléré, ce qui indique la diminution du taux de cristallinité des matériaux après le vieillissement. Après 360 heures d'exposition, le taux de cristallinité a diminué à 18,6% par rapport à 35,6% du polyamide vierge, soit une perte de 17%. La cristallinité n'a pas varié après le vieillissement accéléré après 720 heures. Elle a atteint 17,4 %.

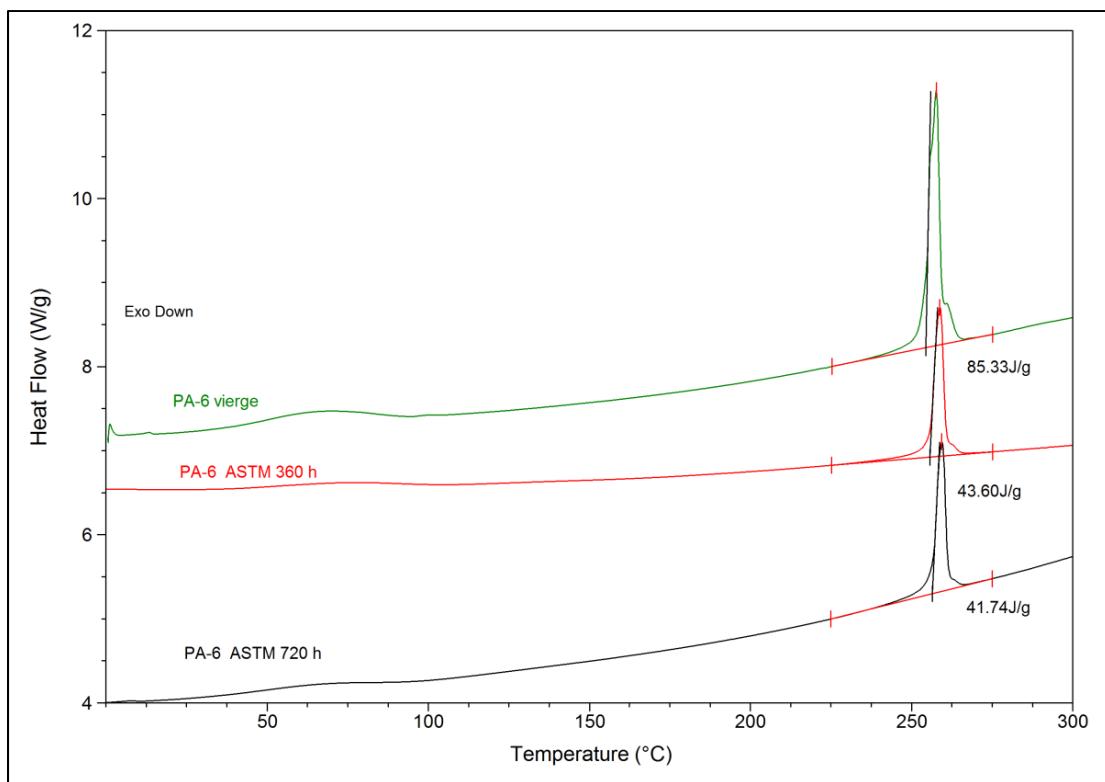


Figure 3.9: DSC du polyamide 6 non-vieilli et vieilli suite au vieillissement accéléré

Le Tableau 3.2 résume les résultats de la DSC du polyamide 6 suite aux différents traitements de vieillissement. On constate que, les valeurs résiduelles du taux de cristallinité après 360h d'exposition accélérés vieilli sont similaires que celles du polyamide vieilli pour une durée 12 mois dans l'environnement naturel.

Tableau 3.2: Taux de cristallinité et la Tg du PA-6 vierge et vieilli

Condition du vieillissement	Taux de cristallinité (%)	
Corde vierge de polyamide 6	35,6	
Vieillissement naturel	6 mois	32,5
	12 mois	17,4
Vieillissement accéléré	360 heures	18,6
	720 heures	17,4

3.4 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Pour suivre l'évolution de la structure chimique du PA-6, nous avons réalisé une étude par ATR-FTIR. Cette technique nous fournit des informations sur la structure moléculaire du polymère étudié, ainsi que sur son évolution après vieillissement.

3.4.1 FTIR du polyamide 6 suite au vieillissement naturel

Les spectres infrarouges du polyamide 6 vieilli naturellement sont illustrés dans la Figure 3.8. On a trouvé une nouvelle bande d'absorption à 1726 cm^{-1} . Cette bande peut être attribuée aux vibrations d'étirement de la liaison C=O des groupements acide carboxylique (-COOH).

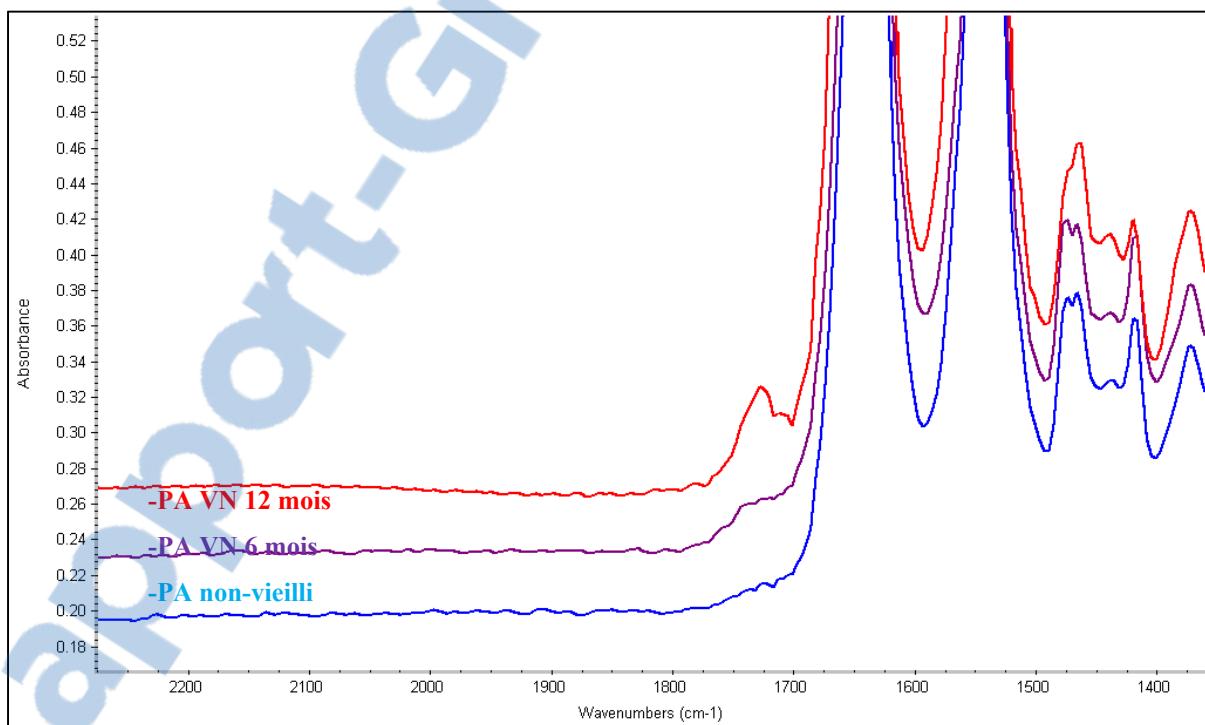


Figure 3.10: Spectre FTIR du PA-6 non vieilli et vieilli naturellement de 6 et 12 mois

3.4.2 FTIR du polyamide 6 suite au vieillissement accéléré

Les spectres infrarouges du polyamide 6 suite au vieillissement accéléré à différents durées sont montrés dans la Figure 3.9. Ici, on peut voir à nouveau l'apparition d'un pic à 1728 cm^{-1} attribué aux vibrations de la liaison carbonyle C=O d'un acide carboxylique.

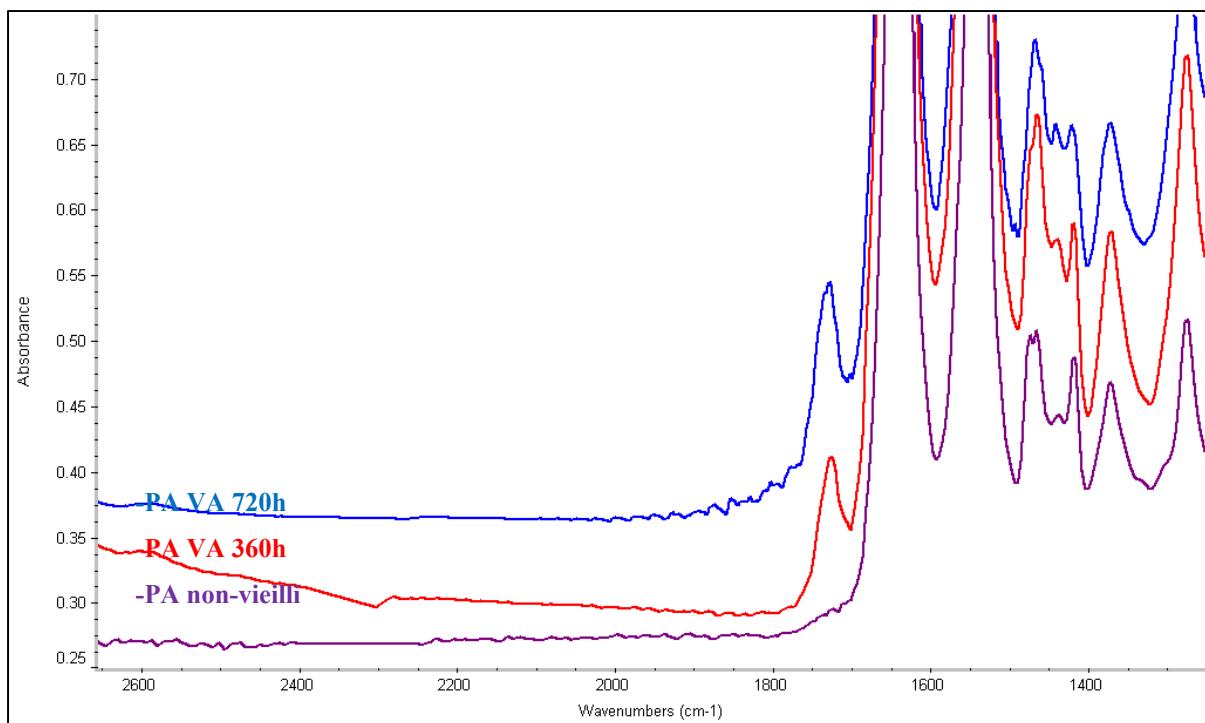


Figure 3.11: Spectres FTIR du PA-6 non-vieilli et vieilli accéléré de 360h et 720h

Comme le vieillissement climatique est une combinaison de plusieurs facteurs (la température, l'humidité, le rayonnement solaire, etc...), il faut tenir compte de ces paramètres lors de l'analyse des résultats.

Étant donné que la synthèse de PA-6 est faite par polycondensation, la présence d'humidité peut entraîner des réactions de dégradation chimique. Les produits du vieillissement hydrolytique du PA-6 sont l'amine et l'acide (Carlsson 1985; Bernstein. R, D.K.Derzon et al. 2005).

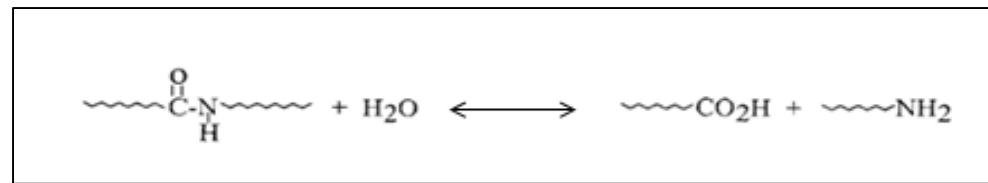
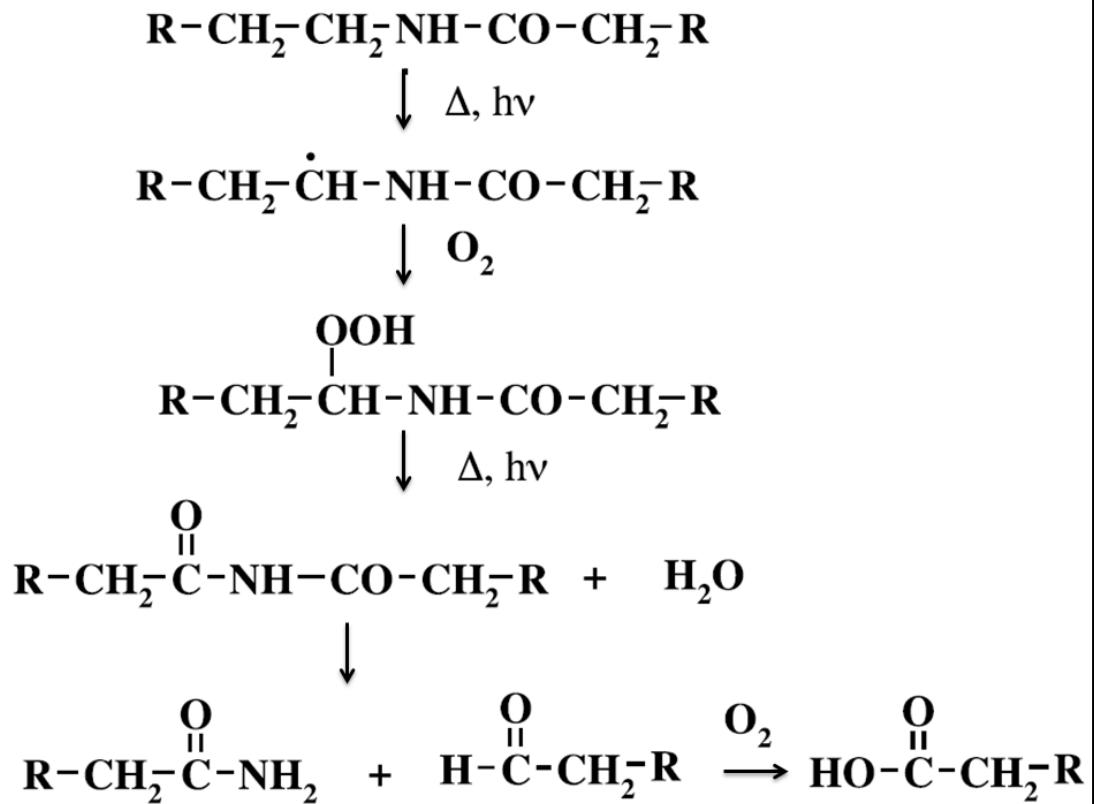


Figure 3.12: Mécanisme du vieillissement hydrolytique du PA-6

À une courte longueur d'onde du rayonnement solaire ($\lambda \approx 254\text{nm}$), la photo-dégradation de polyamide est caractérisée par l'attaque le groupement $-\text{N-C-}$. Il forme de l'amine et des groupements aldéhyde. À une longueur d'onde supérieure à 300nm , avec la présence d' O_2 , la photo-dégradation provoque la formation des groupements carbonyle et hydroxyle (Carlsson 1985).

Figure 3.13: Mécanisme du vieillissement photochimique du PA-6
Modifié de Carlsson, 1985 et Cerruti, 2005

Ces deux facteurs (l'humidité et le rayonnement) provoquent la formation de groupements carbonyles et les coupures des chaînes du polymère.

3.5 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Le MEB a été utilisé afin de suivre les changements surfaciques avant et après le vieillissement. La Figure 3.12 montre une image MEB des cordes non-vieilli en PET. On voit bien que la corde est constituée de mono-filaments et la surface est bien régulière et lisse.

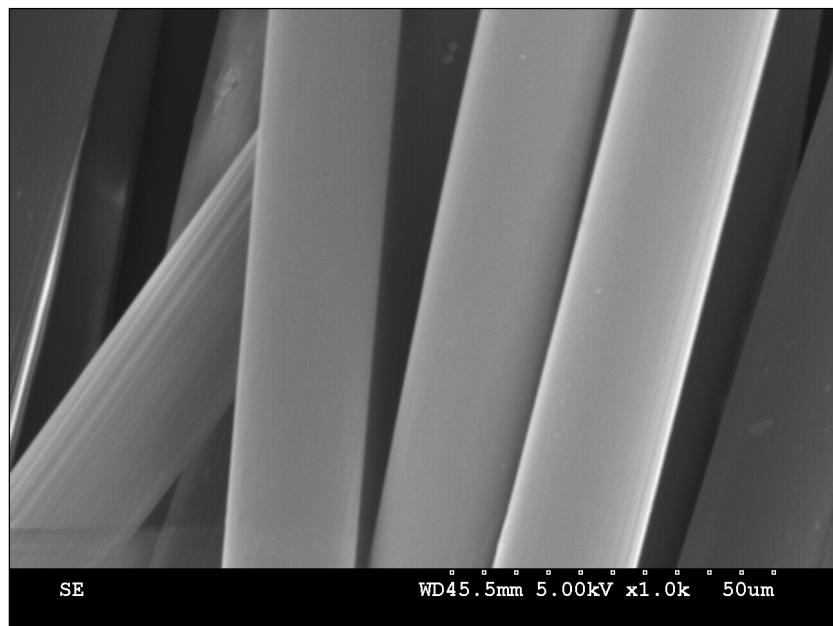


Figure 3.14: Image de MEB du PA-6 non-vieilli

3.5.1 Microscopie Électronique à Balayage (MEB) du polyamide 6 suite au vieillissement naturel

Les observations de la surface des fibres vieillies ont été réalisées par MEB et les résultats sont présentés dans les Figure 3.13 et 3.14. On voit clairement les modifications de la surface des fibres après le vieillissement naturel : la surface des fibres vieillies devient plus rugueuse avec la présence de tâches. Ces tâches (soulignées par les cercles) peuvent être dues

à la présence d'impuretés (de la poussière) capturées durant le vieillissement, mais elles peuvent aussi être provoquées par des réactions de dégradation chimique (les coupures de chaînes, l'hydrolyse). Sur les images, on voit aussi des endommagements et des pelures (soulignées par les rectangles). En comparant avec les images MEB du PA-6 suite au vieillissement thermique, hydrolytique et photochimique (Voir Annexe 2), ces endommagements sont provoqués généralement par l'humidité.

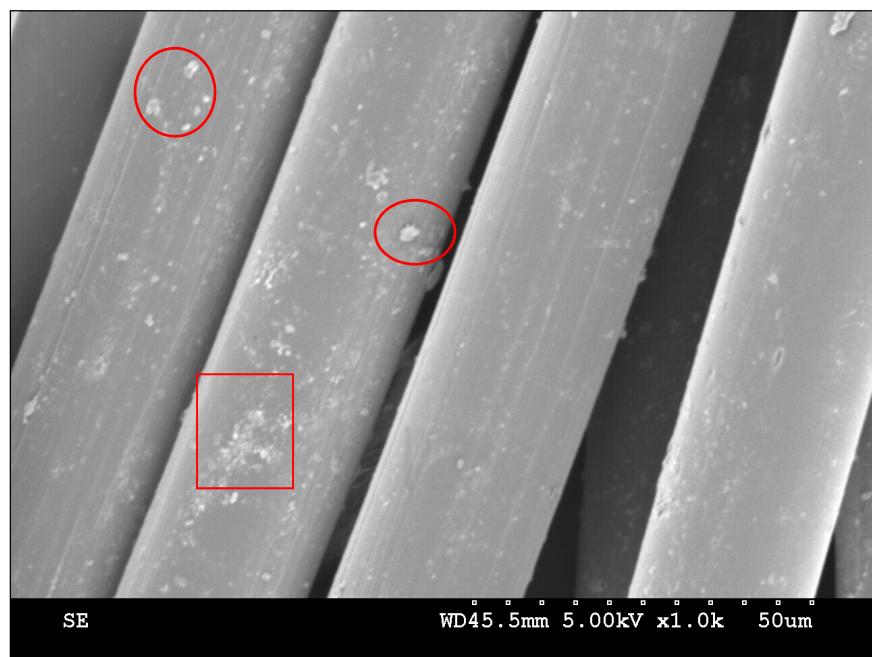


Figure 3.15: Image MEB du PA-6 après 6 mois de vieillissement naturel

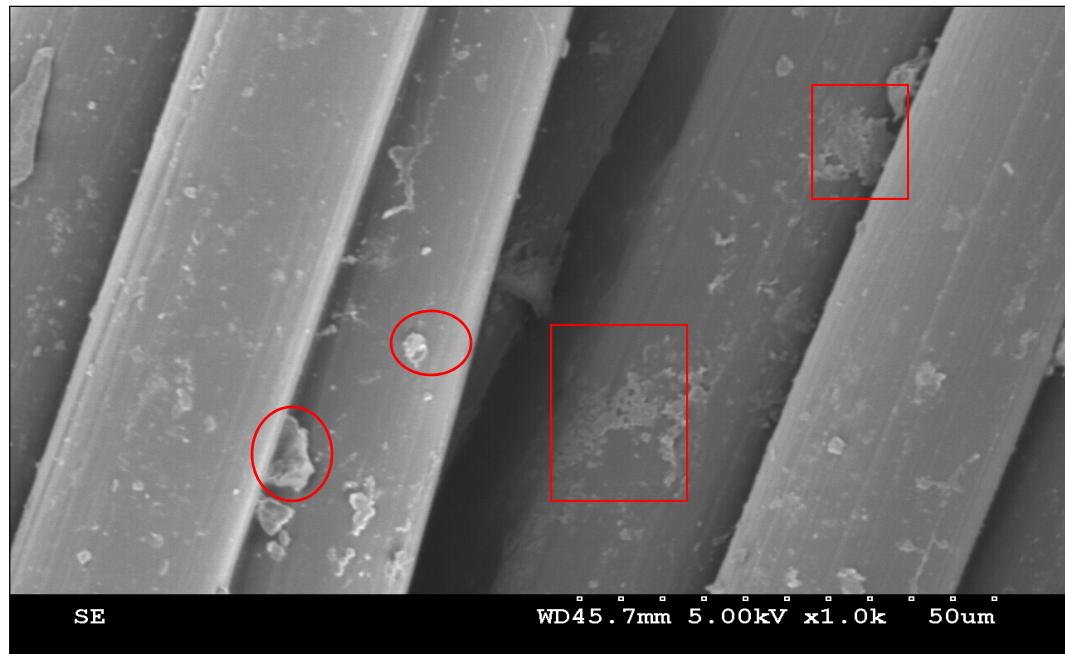


Figure 3.16: Image MEB du PA-6 après 12 mois de vieillissement naturel

3.5.2 Microscopie Électronique à Balayage (MEB) du polyamide 6 suite au vieillissement accéléré

La Figure 3.15 et 3.16 présentent les images de MEB du polyamide 6 suite au vieillissement accéléré pour différentes durées de vieillissement. Après 360h de vieillissement, on voit une légère dégradation surfacique. Cependant, après 720h de vieillissement, les endommagements sur les surfaces deviennent vraiment évidents. Cela peut être provoqué par le phénomène d'hydrolyse en présence de l'eau.

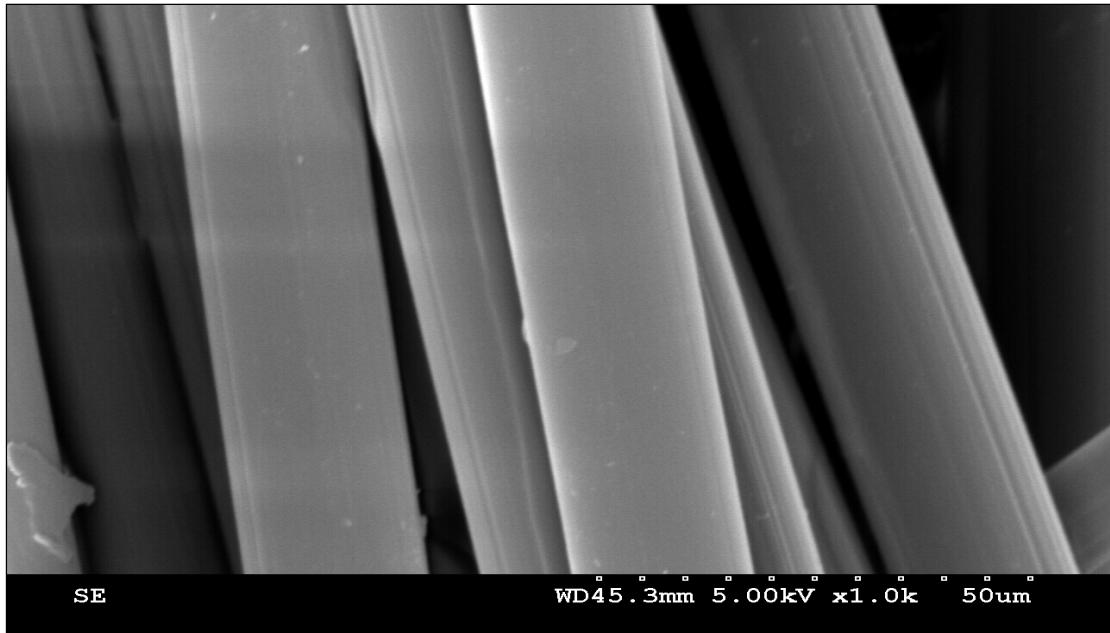


Figure 3.17: Image MEB du PA-6 après 360h de vieillissement accéléré

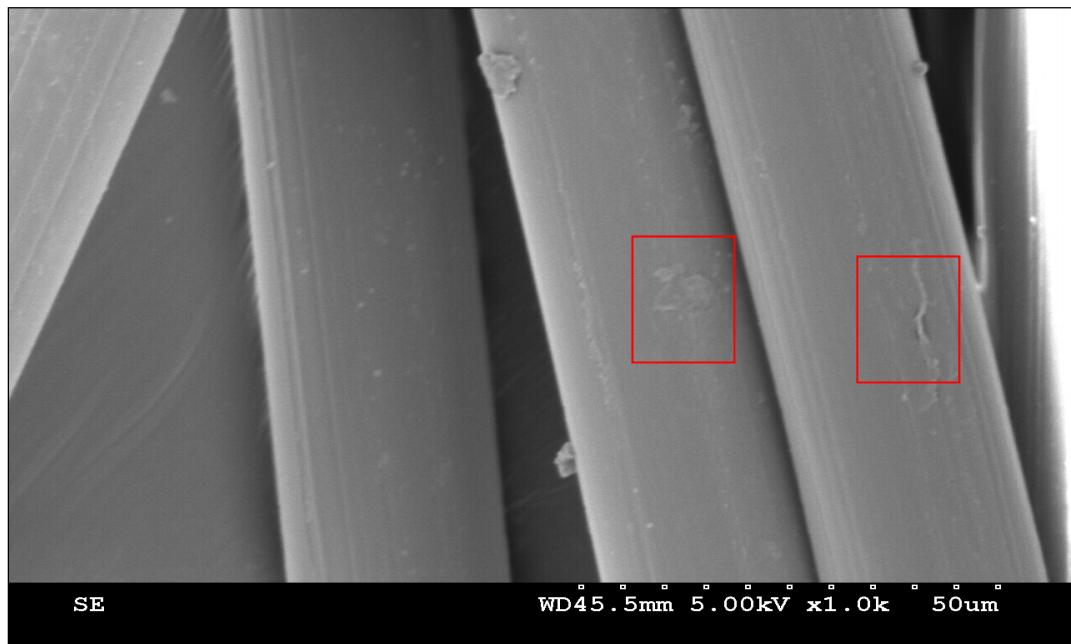


Figure 3.18: Image MEB du PA-6 après 720h de vieillissement accéléré

Avant de faire les analyses MEB, les fibres de polyamide vieillies naturellement ont été lavées afin d'éliminer les traces de saleté, on a encore des difficultés à identifier les

agrégations. On ne peut pas être sûr s'il reste encore de la poussière sur la surface. On conclut que pour les échantillons testés, le vieillissement (naturel et accéléré) provoque les endommagements surfaciques et il en résulte la formation de pelures.

3.6 Viscosimètre capillaire

Grâce à la mesure de la viscosité du polymère en solution, on a pu déterminer la variation de la viscosité dynamique du polyamide au cours du processus de vieillissement naturel et accéléré. Selon la relation $\eta=k*\rho*\Delta t$, dans le viscosimètre, l'augmentation du temps d'écoulement du polymère indique que la viscosité du polymère augmente aussi.

On a observé une augmentation du temps d'écoulement après exposition à l'environnement naturel. Pour le vieillissement accéléré, le même phénomène a été observé. Ainsi, pour le vieillissement accéléré du PA-6, il y a eu une augmentation de la viscosité après 360h d'exposition tandis qu'au bout de 720h, la viscosité a diminué par rapport à celle du matériau vieilli pendant 360h.

Tableau 3.3: Temps d'écoulement du PA-6 non-vieilli et vieilli dans viscosimètre

Condition du vieillissement		Temps écoulement (s)
Corde vierge de PA-6		245
Vieillissement naturel	6 mois	488
	12 mois	512
Vieillissement accéléré	360 heures	495
	720 heures	400

3.7 Discussion

Les résultats des essais de caractérisation mécanique et physico-chimique nous ont permis de tirer quelques conclusions par rapport au comportement du PA-6 suite au vieillissement.

La diminution de la résistance des cordes en PA-6 est en accord avec la littérature (Carlsson 1985; Verdu 2002). Dans le cas du vieillissement climatique du PA-6, cette diminution peut être expliquée par l'augmentation des défauts causés par les coupures des chaînes dans les fibres qui sont le résultat de la photolyse ou l'hydrolyse. La coupure des chaînes est confirmée par la formation de groupements acide carboxylique. Étant donné que les bouts de chaînes cassées agissent comme des défauts qui servent à amorcer la défaillance mécanique des fibres, lorsque le nombre de ceux-ci augmentent, la probabilité que les fibres se cassent à un niveau plus faible de sollicitation augmente.

La DRX a confirmé que la cristallinité du PA-6 augmente après le traitement du vieillissement. Le DSC a montré des résultats contraires. Étant donné que ces deux techniques donnent de différents résultats, on ne peut pas conclure le changement de taux de cristallinité.

Compte tenu de l'augmentation de viscosité observée lors des mesures de la viscosité du PA-6 vieilli, on propose l'hypothèse suivante: vu que la phase cristalline est plus difficile à dissoudre dans le solvant que la phase amorphe, il est fort probable qu'il y ait une fraction importante de la phase cristalline qui n'arrive pas à se dissoudre, ce qui peut mener à la formation d'une nouvelle phase de viscosité plus élevée dans la solution. Ainsi, lors de la mesure, la nouvelle phase contenant le matériau cristallin se caractérise par un temps d'écoulement plus important, un phénomène qui se traduit par une augmentation de la viscosité (Elias 1997) .

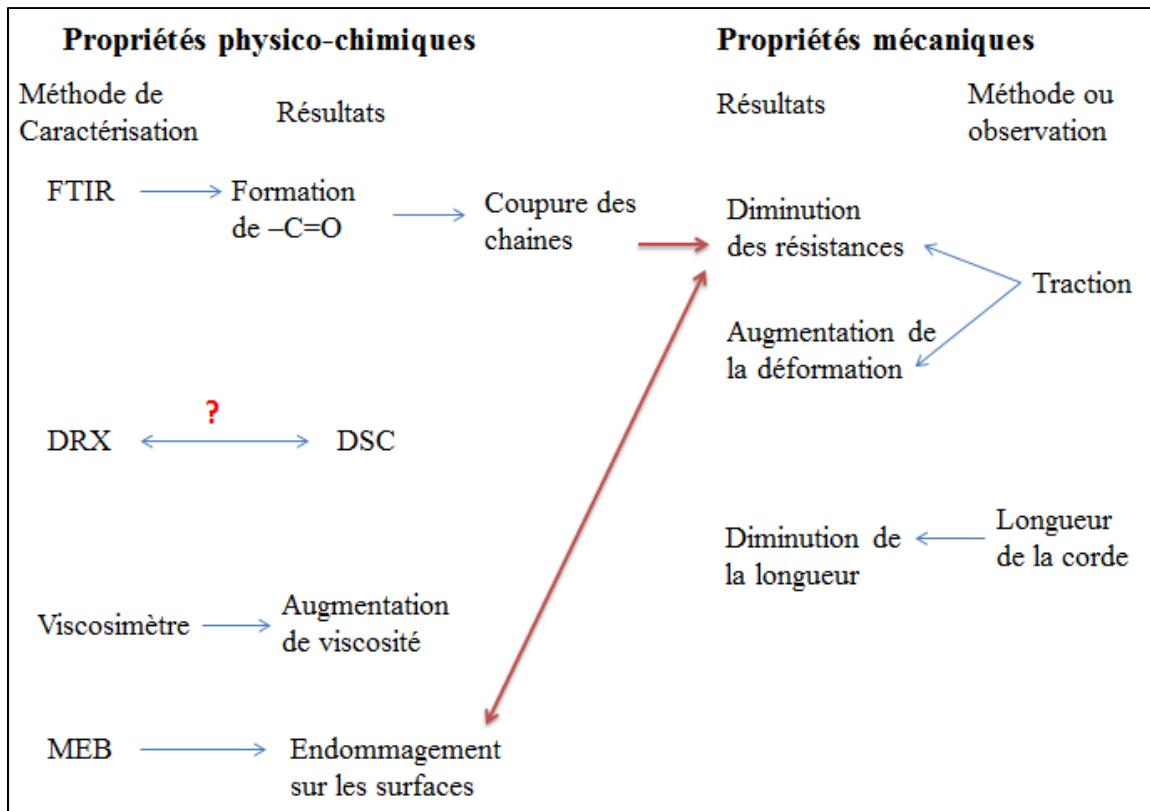


Figure 3.19: Résumé des propriétés caractéristiques de PA-6

À l'aide des analyses MEB, on observe directement des endommagements sur la surface. La résistance des fibres diminue au fur et à mesure que le niveau d'endommagement repéré dans les clichés MEB augmente.

En comparant les résultats du vieillissement naturel et du vieillissement accéléré (Voir Tableau 3.3), au niveau des propriétés mécaniques et des propriétés physico-chimiques, le vieillissement accéléré simule bien le vieillissement naturel de notre étude pour le PA-6.

Tableau 3.4: Comparaison des propriétés entre vieillissement naturel et vieillissement accéléré du PA-6

Propriétés ou observation		Vieillissement naturel du PA-6	Vieillissement accéléré du PA-6
Mécanique	Force à la rupture	Diminuer	Diminuer
	Déformation à la rupture	Augmenter	Augmenter
Taux de cristallinité	DRX	Augmenter	Augmenter
	DSC	Diminuer	Diminuer
Viscosité		Augmenter	Augmenter
Observation par FTIR		Vibrations à 1726 cm^{-1} qui correspond au – C=O	Vibrations à 1726 cm^{-1} qui correspond au – C=O
Endommagements surfaciques		oui	oui
Longueur de la corde après le vieillissement		Diminuer	Diminuer

CHAPITRE 4

VIEILLISSEMENT NATUREL ET ACCÉLÉRÉ DU PET

4.1 Caractérisation des propriétés mécaniques

Pour suivre l'évolution des propriétés mécaniques, surtout la résistance du matériau avant et après le vieillissement, des essais en traction ont été réalisés.

4.1.1 Caractérisation des propriétés mécaniques

Le vieillissement naturel des cordes de PET a été fait sur le toit de l'ETS. Les tests mécaniques des cordes ont été faits chez Cordage Barry selon la norme CI 1502-06 sur les cordes de PET vieillies au préalable. Les résultats de ces tests sont présentés dans la Figure 4.1.

Selon la Figure 4.1, la force de rupture de la corde non-vieillie en PET est de 38,5 kN, et celle après 6 mois d'exposition a atteint 39,1 kN. Il n'y a donc pas de changement au niveau de la résistance du PET au bout de 6 mois d'exposition sur le toit de l'ETS. Mais au bout de 12 mois, on a observé que la force à la rupture a atteint 33,5 kN soit une diminution de la résistance de 13%. On a aussi observé une augmentation de la déformation pendant ces deux durées de vieillissement.

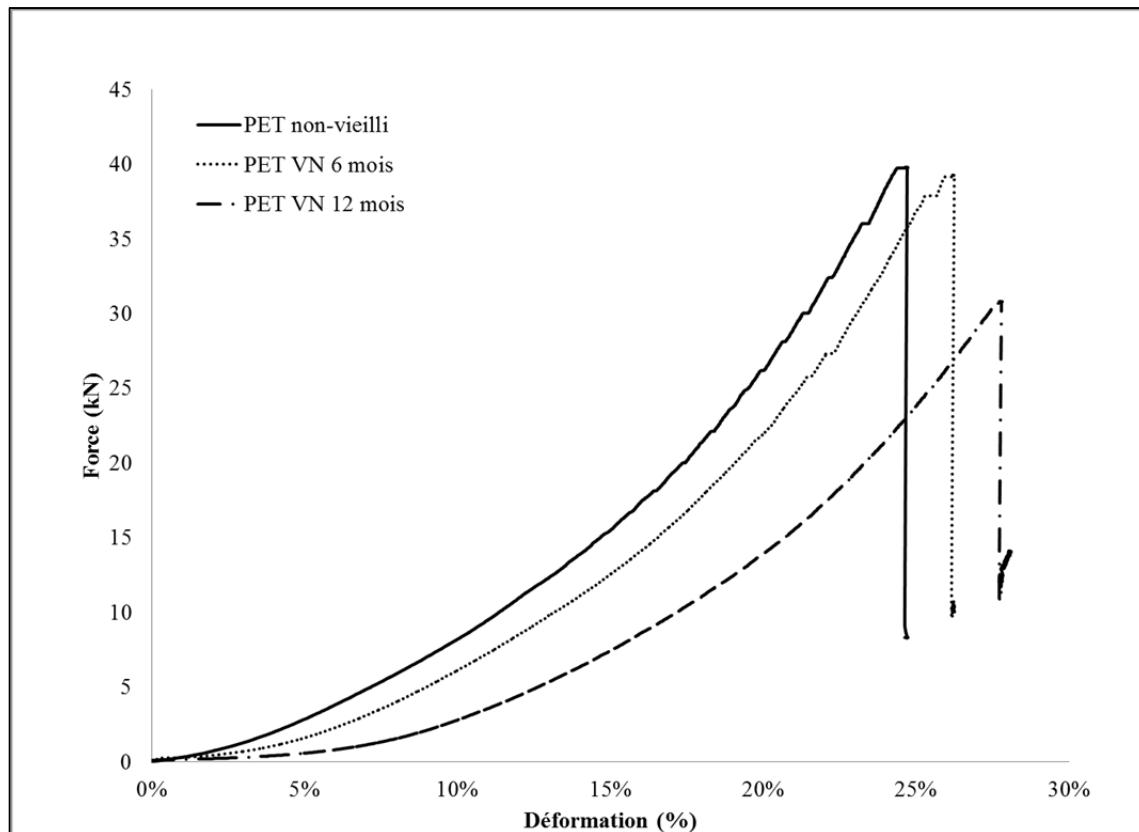


Figure 4.1 : Caractérisation mécanique du PET vieilli naturellement

4.1.2 Caractérisation des propriétés mécaniques du PET suite au vieillissement accéléré

La Figure 4.2 montre les résultats des essais mécaniques du PET après des traitements de vieillissement accéléré. On constate que la variation de la résistance en traction avant et après le traitement de vieillissement en laboratoire est très faible par rapport au polyamide exposé dans les mêmes conditions. Après 360 h et 720h d'exposition, la force de rupture prend une valeur de 41,1 kN et 39,9 kN respectivement (38,5 kN pour la corde vierge en PET).

De plus, on a aussi observé une augmentation de la déformation à la rupture de la corde.

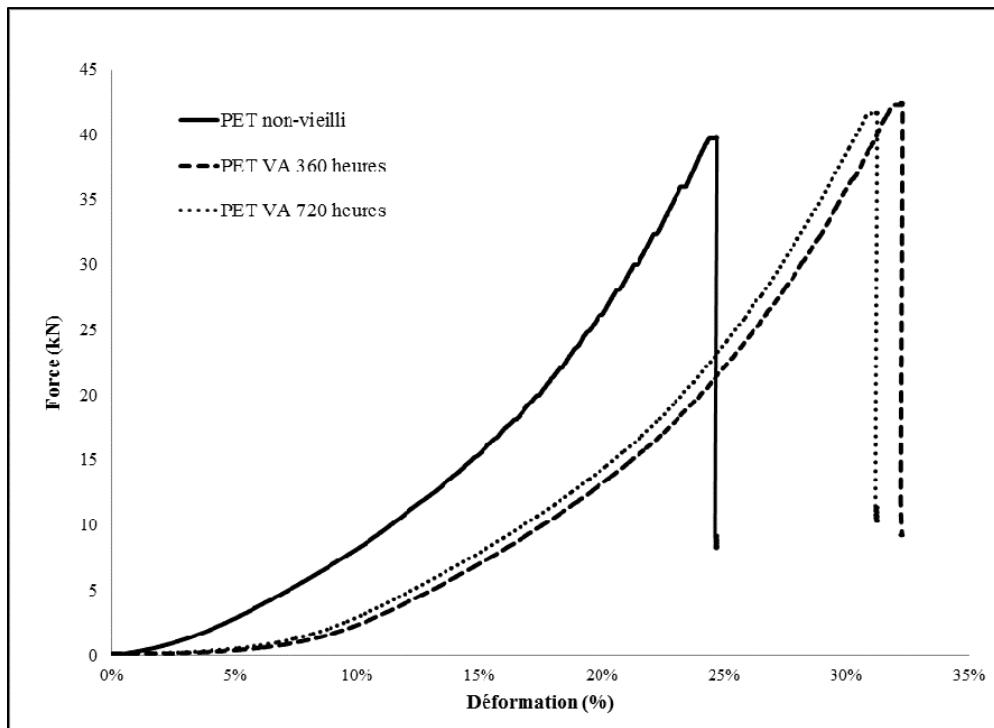


Figure 4.2: Caractérisation mécanique du PET vieilli en laboratoire

4.1.3 Caractérisation des propriétés mécaniques du PET au vieillissement accéléré au niveau du brin

Les essais mécaniques au niveau d'un brin ont été menés afin d'évaluer les effets du vieillissement sans se soucier des problèmes d'hétérogénéité. Au niveau de la corde, après l'exposition dans la chambre climatique, aucun changement de résistance n'a été trouvé.

La Figure 4.3 correspond aux tests de caractérisation mécanique des brins de PET après le vieillissement accéléré. On observe une perte de propriétés mécaniques car la force de rupture du brin de PET vierge passe de 752N à 676N et 484N après 360h et 720h de vieillissement accéléré. Ceci équivaut à une diminution de 10% (360h de vieillissement) et 35% (720h de vieillissement) par rapport à celle du brin vierge.

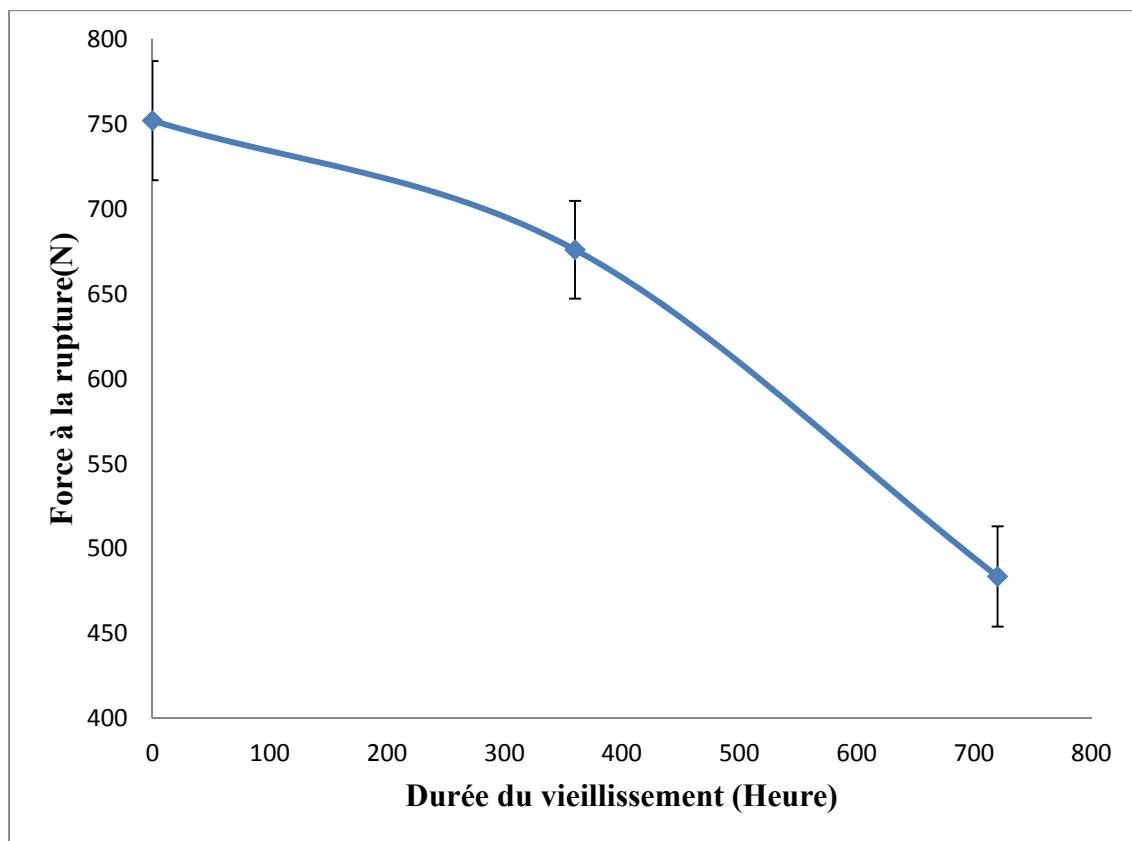


Figure 4.3 : Force de rupture en fonction de la durée de vieillissement en laboratoire des brins de PET

Le Tableau 4.1 est un résumé des essais mécaniques du PET après le vieillissement. Les essais de caractérisation mécanique au niveau de la corde montrent que la résistance n'a pas évolué au bout de 6 mois d'exposition, tandis qu'elle diminue de 13% après 12 mois de vieillissement naturel. La résistance de la corde après le vieillissement accéléré au niveau de la corde n'a pas changé. Pourtant, la même condition du vieillissement au niveau du brin a dévoilé la perte de propriétés mécaniques. La résistance a diminué de 35,7% au bout de 720h d'exposition. Ce phénomène est probablement dû à la structure de la corde. On considère que cette structure toronnée serre et protège bien les brins intérieurs, de façon à ce que les agents environnementaux de vieillissement, à savoir le rayonnement lumineux et l'humidité, n'atteignent pas les couches intérieures de la corde, ce qui empêche l'amorçage des réactions de vieillissement à l'intérieur de la corde. Dans ce cas, le vieillissement est hétérogène car les brins au cœur de la corde sont moins affectés par le vieillissement. Quant au brin, étant donné

que c'est une structure mince, l'effet du vieillissement est plus uniforme dans tout le volume de l'échantillon.

Tableau 4.1: Résumés des essais de traction en corde et au brin de PET

Condition du vieillissement		Force à la rupture (kN)	Déformation (%)
Corde vierge de PET		38,5±0,95	24±0,5
Vieillissement naturel	6 mois	39,4±2,84	26±1,8
	12 mois	33,5±2,57	28±0,4
Vieillissement accéléré	360 heures	41,1±2,43	32±0,8
	720 heures	39,9±2,45	31±0,8
Condition du vieillissement		Force à la rupture (N)	Déformation (%)
Brin vierge de PET		752±35	14±1,5
Vieillissement accéléré du brin	360 heures	676±29	11±0,5
	720 heures	484±30	9±0,4

4.2 Propriété Thermique (DSC)

Le thermogramme du PET vierge obtenu en DSC (Voir Figure 4.4) montre deux pics dans le domaine de fusion. Selon la littérature, l'apparition de ces deux pics peut être expliquée par 2 hypothèses (Fontaine F 1982) :

- Double morphologie: Elle est expliquée par l'existence de deux types de lamelles différentes, celles à faible épaisseur fondent à basse température alors que les lamelles plus épaisses fondent à des températures plus élevées,
- Fusion-Cristallisation-Refusion: C'est le mécanisme selon lequel la cristallisation à basse température produit des cristaux à faibles degrés de perfection qui peuvent fondre et puis recristalliser pour former des cristaux de meilleures performances.

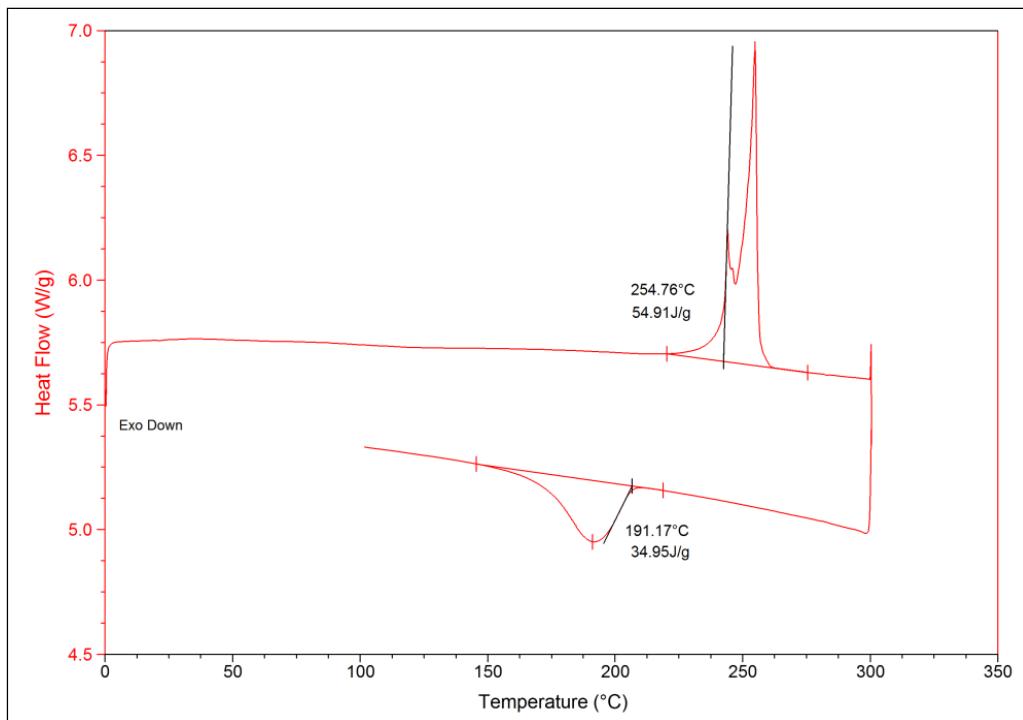


Figure 4.4: DSC du PET vierge

4.2.1 DSC du PET vieilli naturellement

Après le vieillissement naturel, on a observé une diminution de l'enthalpie de fusion du PET. Le taux de cristallinité du PET prend une valeur de 39,9% après 6 mois de vieillissement et de 17,8% après 12 mois de vieillissement naturel.

Selon la Figure 4.5, on voit une légère diminution de l'enthalpie de fusion après 6 mois d'exposition à l'extérieur. Cela peut être dû à la différence au niveau des conditions météorologiques de l'endroit où le traitement de vieillissement a lieu le long de la durée d'exposition. Au niveau de la température, de décembre à mars, elle a varié de -18,5°C à 6,5°C. À ces températures, les effets du vieillissement provoqués par la chaleur sont moins évidents. Après 12 mois d'exposition, le taux de cristallinité a diminué de 26,6%.

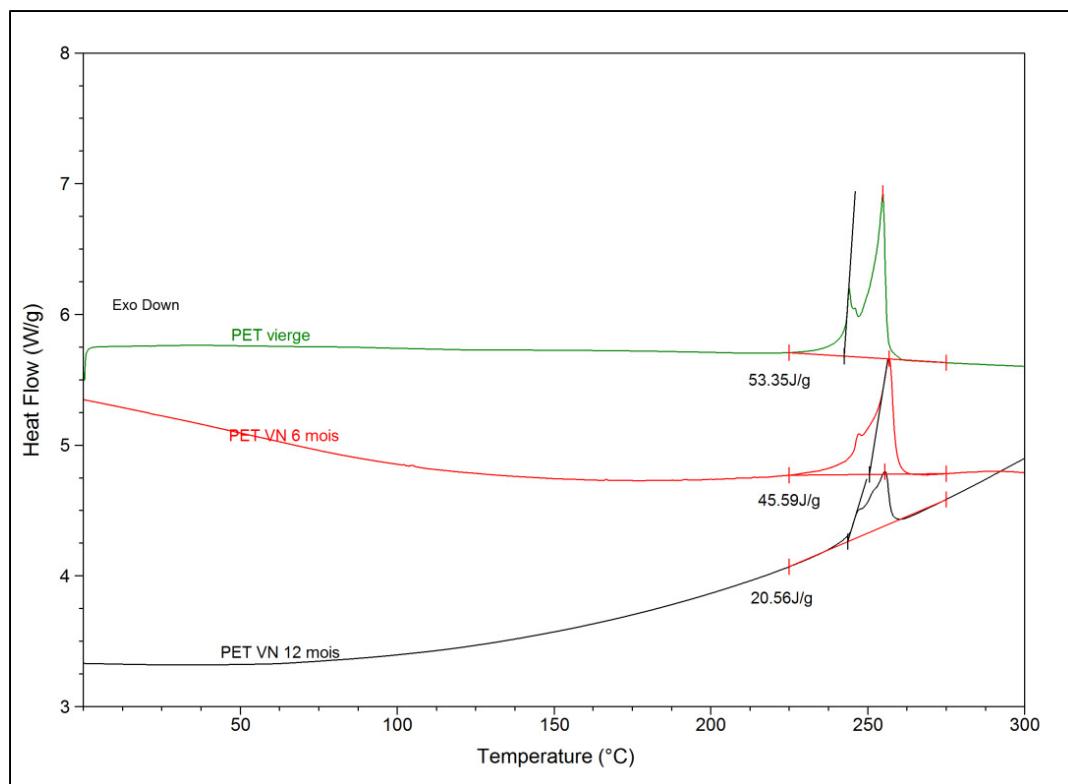


Figure 4.5: DSC du PET suite au vieillissement naturel

4.2.2 DSC du PET vieilli en laboratoire

Après le vieillissement accéléré, on a observé une diminution de l'enthalpie de fusion du PET. Le taux de cristallinité du PET a diminué à 22,4% après une exposition de 360 heures et à 24,3 % pour une exposition de 720 heures.

La Figure 4.6 montre une diminution du taux de cristallinité après 360h d'exposition dans la chambre climatique. Le taux de cristallinité du PET suite à un traitement de vieillissement en laboratoire d'une durée de 720h n'a pas changé par rapport à celui de l'échantillon vieilli pour 360h.

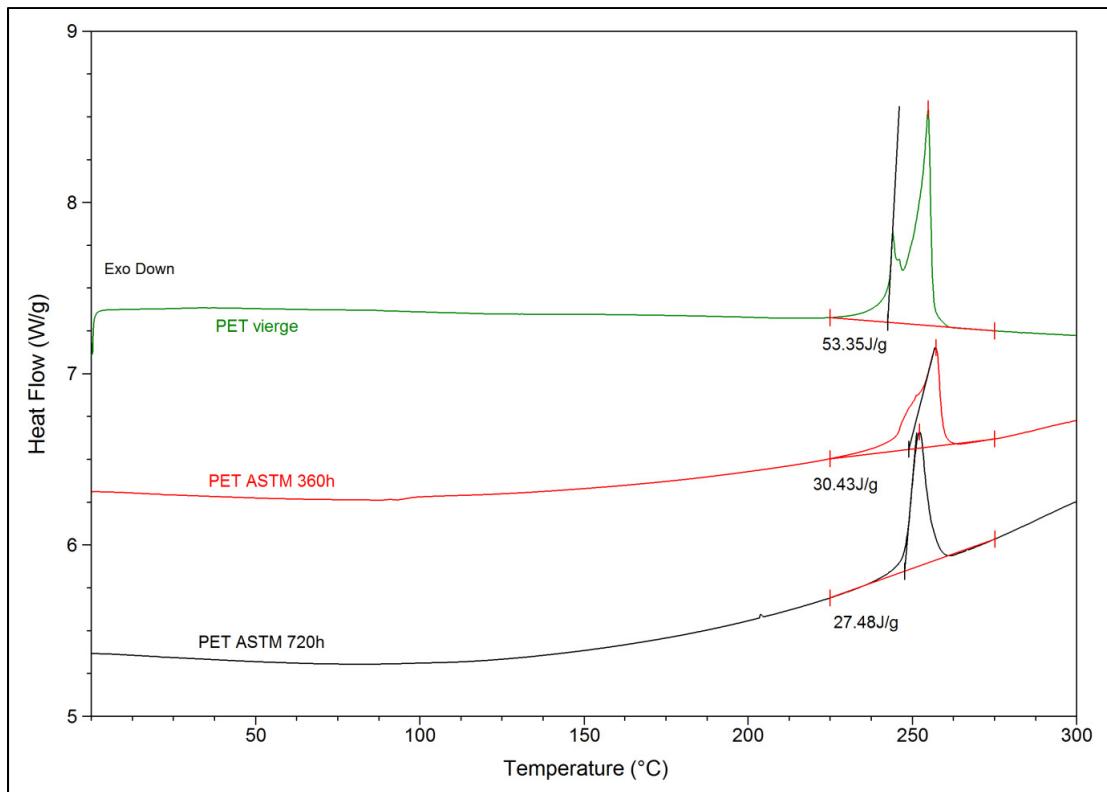


Figure 4.6: DSC du PET suite au vieillissement accéléré

Les vieillissements naturel et accéléré ont un effet sur la morphologie du PET. On constate une diminution du taux de cristallinité après ces deux traitements. Cette diminution résulte d'une augmentation de la phase amorphe.

Tableau 4.2: Taux de cristallinité du PET vierge et vieilli

Condition du vieillissement	Taux de cristallinité (%)	
Corde vierge de PET	44,4	
Vieillissement naturel	6 mois	39,9
	12 mois	17,8
Vieillissement accéléré	360 heures	22,4
	720 heures	24,3

4.3 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Dans cette étude, la FTIR est utilisé pour suivre l'évolution de la structure chimique du matériau suite aux traitements de vieillissement.

4.3.1 FTIR du PET suite au vieillissement naturel

D'après le spectre du PET après 6 mois du vieillissement naturel (Figure 4.7), on voit la formation d'une nouvelle bande d'absorption à 3300 cm^{-1} qui peut être attribuée aux vibrations d'étirement de la liaison –OH des groupements acide carboxylique. Ces groupements seraient les produits d'une réaction de dégradation chimique amorcée par l'humidité ou le rayonnement comme illustré dans les **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et Figure 4.9. La formation de cette nouvelle bande est donc le résultat d'un processus de dégradation chimique entraînée par l'exposition des cordes aux intempéries.

Néanmoins, dans le spectre de l'échantillon après le vieillissement naturel de 12 mois, la bande à 3300cm^{-1} n'apparaît pas. On peut émettre plusieurs hypothèses:

- Comme le vieillissement de la corde est hétérogène de la surface au cœur. L'échantillon qu'on a pris se situait à l'intérieur de la corde. Il est bien protégé contre le vieillissement.
- Il est possible que la sensibilité de FTIR en ATR ne soit pas assez bonne pour détecter les groupements apparaissaient au cours du vieillissement.

Les spectres FTIR du PET correspondant au vieillissement naturel suggèrent que des réactions de dégradation chimique se sont produites. Toutefois, on a des difficultés pour déterminer le facteur principal du vieillissement naturel car autant le rayonnement lumineux que l'humidité entraîne la formation des groupements terminaux d'acide carboxylique. L'apparition de ces groupements met en évidence un processus de coupure de chaînes ayant lieu suite au traitement de vieillissement. La formation de ces groupements peut aussi mener à une diminution de la masse molaire du PET.

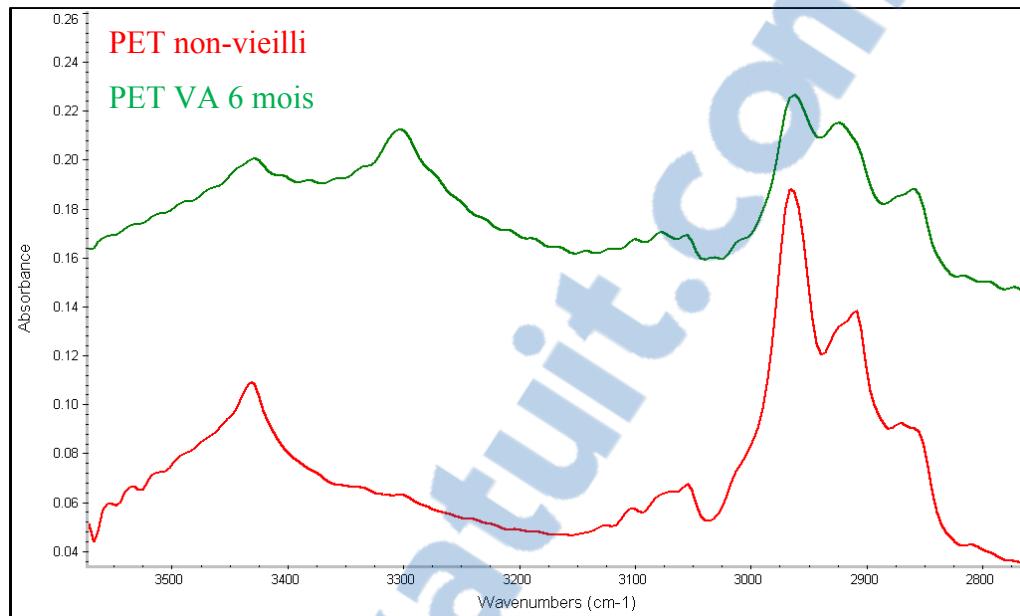


Figure 4.7: Comparaison du spectre FTIR du PET avant et après vieillissement naturel

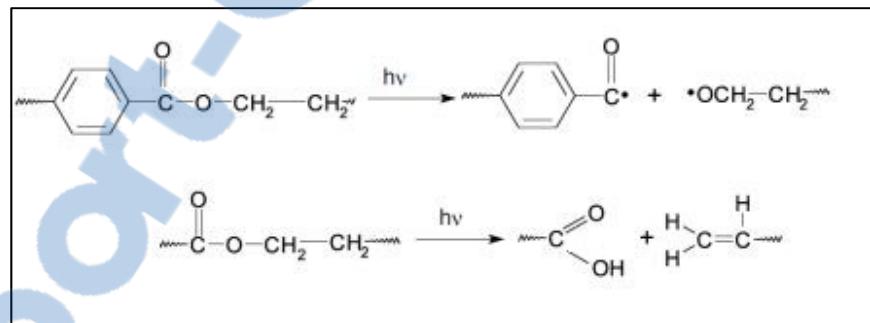


Figure 4.8: Mécanisme du vieillissement photochimique du PET

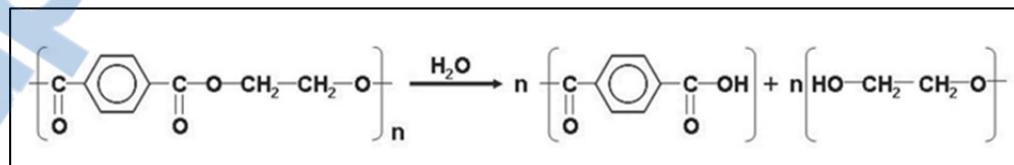


Figure 4.9: Mécanisme du vieillissement hydrolytique du PET

4.3.2 FTIR du PET suite au vieillissement accéléré

L'analyse par FTIR du PET suite au vieillissement accéléré n'a pas révélé la formation d'aucune nouvelle bande d'absorption. Il se peut que la méthode d'échantillonnage utilisée lors des analyses FTIR du PET vieilli en laboratoire, à savoir l'ATR, ne possède pas la même sensibilité que celle utilisés pour l'analyse du PET vieilli naturellement (transmission). En raison de ceci, on n'est pas en mesure de tirer une conclusion pertinente à l'égard des changements chimiques du PET découlant du vieillissement en laboratoire.

4.4 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

À l'aide des images MEB, on peut voir directement la dégradation surfacique. La Figure 4.11 montre les images MEB de la surface des cordes vierges en PET. Sur cette image on peut observer que la corde est constituée de mono-filaments et que les surfaces sont bien régulières et lisses.

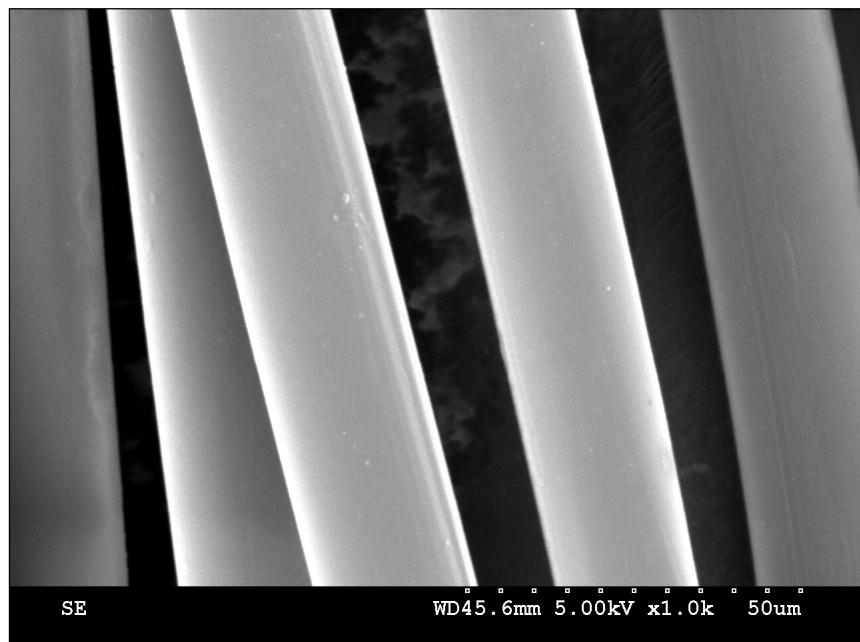


Figure 4.10: Image MEB du PET non-vieilli

4.4.1 Microscopie Électronique à Balayage du PET suite au vieillissement naturel

Les Figures 4.11 et 4.12 sont des images MEB du PET après le vieillissement naturel de 6 et 12 mois. On voit aussi les dégradations surfaciques avec la présence des pelures et des cavités à la surface des fibres vieillies. En comparant les images MEB après vieillissement naturel du PET et du PA-6, on conclut que les fibres du PET sont moins endommagées.

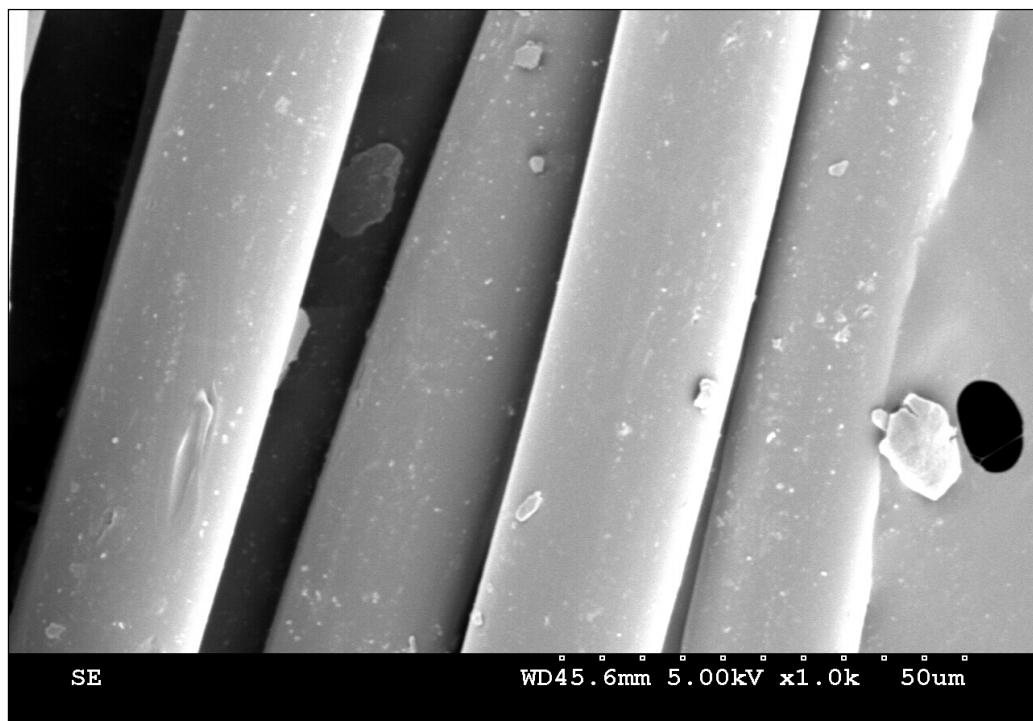


Figure 4.11: Image MEB du PET après 6 mois de vieillissement naturel

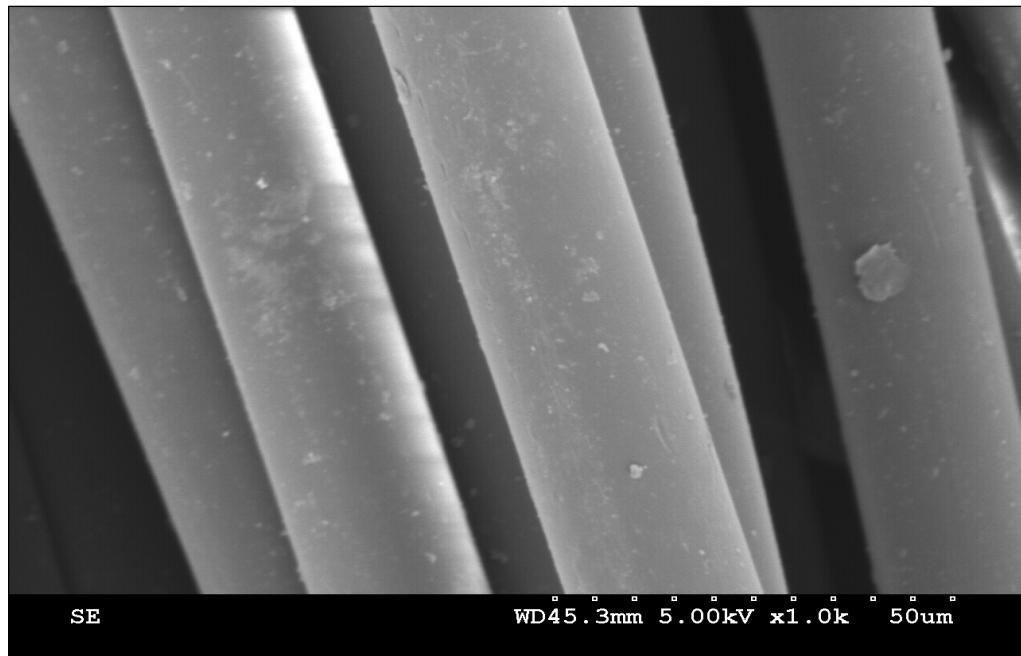


Figure 4.12: Image MEB du PET après 12 mois de vieillissement naturel

4.4.2 Microscopie Électronique à Balayage du PET suite au vieillissement accéléré

Les Figures 4.13 et 4.14 montrent des images MEB du PET après 360 et 720h de vieillissement accéléré. On voit des légers endommagements après 360h d'exposition à l'UV. Après 720h, les endommagements sont plus marqués par rapport à ceux provoqués après 360h d'exposition.

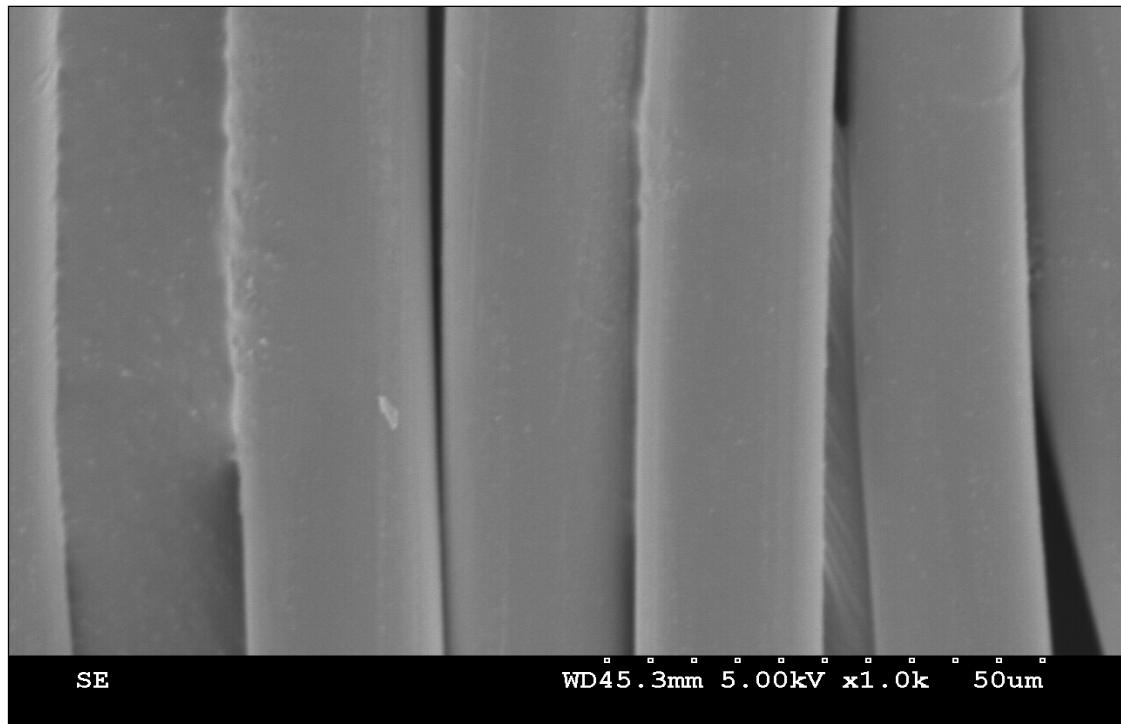


Figure 4.13: Image MEB du PET après 360h de vieillissement accéléré

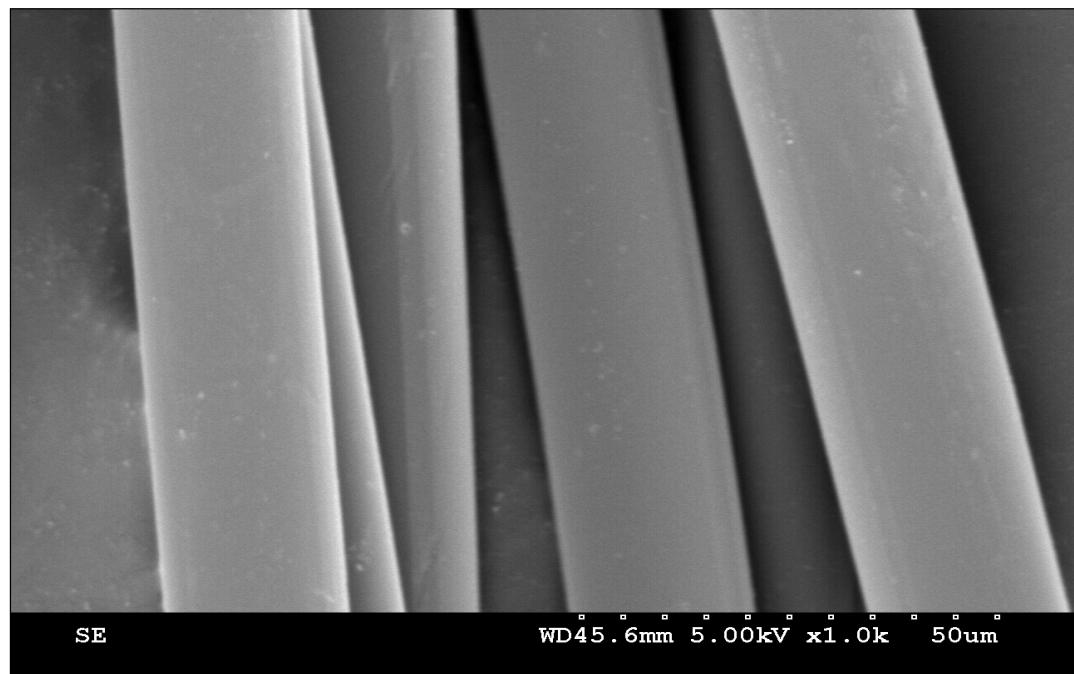


Figure 4.14: Image MEB du PET après 720h de vieillissement accéléré

4.5 Viscosimètre capillaire

À l'aide de mesures de viscosité sur des solutions polymères, on peut suivre l'évolution de la viscosité du PET au cours du vieillissement naturel et accéléré. On a observé un léger changement (diminution) de la viscosité après les traitements de vieillissement naturel exposition au naturel et en laboratoire.

Selon la relation de Mark-Houwink, la masse molaire est proportionnelle à la viscosité du polymère. Dans notre cas, on conclut qu'il y a une diminution de la masse molaire.

Tableau 4.3: Temps d'écoulement du PET non-vieilli et vieilli dans viscosimètre

Condition du vieillissement		Temps écoulement (s)
Corde vierge de PET		321
Vieillissement naturel	6 mois	308
	12 mois	305
Vieillissement accéléré	360 heures	315
	720 heures	301

4.6 Discussion

Comme on l'a déjà expliqué dans la discussion concernant le processus de vieillissement du PA-6, le phénomène à l'origine de la diminution des propriétés mécaniques du PET suite au vieillissement naturel (notamment la force de rupture) est l'augmentation du nombre de défauts dans le matériau. Lors du vieillissement climatique, plusieurs réactions de dégradation chimique ont lieu. Au moyen des analyses FTIR, il a été mis en évidence que le vieillissement naturel dans cette étude provoque l'apparition des groupements -COOH, formés lorsque les chaînes du matériau sont cassées sous l'action des différents agents de vieillissement. Les bouts des chaînes cassées constituent des défauts où la défaillance

macroscopique du matériau peut s'amorcer. Cependant, la diminution de la force de rupture observée chez les cordes en PET vieillies naturellement n'a pas été repérée lors des tests mécaniques des cordes vieillies en laboratoire. De plus, le fait qu'une diminution de la force de rupture des brins de PET vieillis en laboratoire a été constatée, les analyses FTIR ne montrent pas d'indices suggérant une modification de la structure chimique du matériau, à l'encontre des cordes PET vieillies naturellement dont le spectre FTIR montre la formation d'une nouvelle bande d'absorption, attribuée aux groupements acide carboxylique. On s'en doute que la différence de comportement lors des tests mécaniques entre la corde au complet et les brins est due au phénomène d'hétérogénéité du vieillissement. De même, on est persuadé que des changements de la structure chimique des brins de PET ont eu lieu au cours du traitement de vieillissement en laboratoire, mais on n'arrive pas à déceler les modifications du spectre infrarouge qui en découlent à cause de la faible sensibilité de la méthode d'échantillonnage utilisée lors des analyses FTIR.

Le changement de taux de cristallinité peut être à l'origine de l'augmentation de la déformation à la rupture des cordes en PET après le traitement de vieillissement. Peterlin (Peterlin 1977) a proposé un modèle unidimensionnel simple pour rendre compte de l'elongation des fibres polymères semi-cristallines lors d'une sollicitation mécanique:

$$\varepsilon = \varepsilon_2 \left(\frac{E_2}{E_1} + \frac{l_2}{l_1} \right).$$

Où :

ε : Élongation à la rupture de la fibre;

ε_2 : Élongation à la rupture de la phase amorphe;

E_1 : Module élastique de la phase cristalline;

E_2 : Module élastique de la phase amorphe;

l_1 : Longueur des fibrilles (blocs cristallins)

l_2 : Longueur de la zone amorphe (période longue).

La diminution de la cristallinité du PET suite au vieillissement, mise en évidence par les analyses DSC, entraîne une augmentation de l'écart entre les fibres (période longue, l_2) et une diminution de la longueur de celles-ci (l_1). Dans ce cas, le deuxième terme entre parenthèses

de l'équation en haut (l_2/l_1) devient plus grand après vieillissement, ce qui à son tour mène à l'augmentation de déformation à la rupture de la fibre.

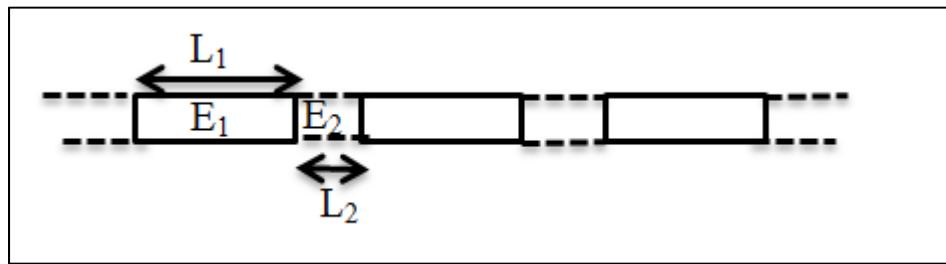


Figure 4.15: Modèle des fibres de rupture
Modifié de Peterlin (1977, p.1062)

Le processus de coupure de chaînes découlant des traitements de vieillissement peut aussi influencer la masse molaire du polymère et la cristallinité du PET. Les mesures en viscosimètre capillaire confirment que la viscosité diminue légèrement avec le traitement du vieillissement. Selon la relation de Mark-Houwink, ceci peut être le résultat d'une diminution de la masse molaire du PET, ce qui est en accord avec les analyses FTIR qui indiquent qu'une coupure de chaines s'est produite lors du vieillissement naturel.

Au niveau des dégradations surfaciques, le vieillissement (naturel et accéléré) provoque les endommagements et les formations des pelures aux fibres. Les endommagements après le vieillissement naturel sont plus évidents par rapport à ceux déclenchés par le vieillissement accéléré. La sévérité de l'endommagement augmente avec la durée de vieillissement.

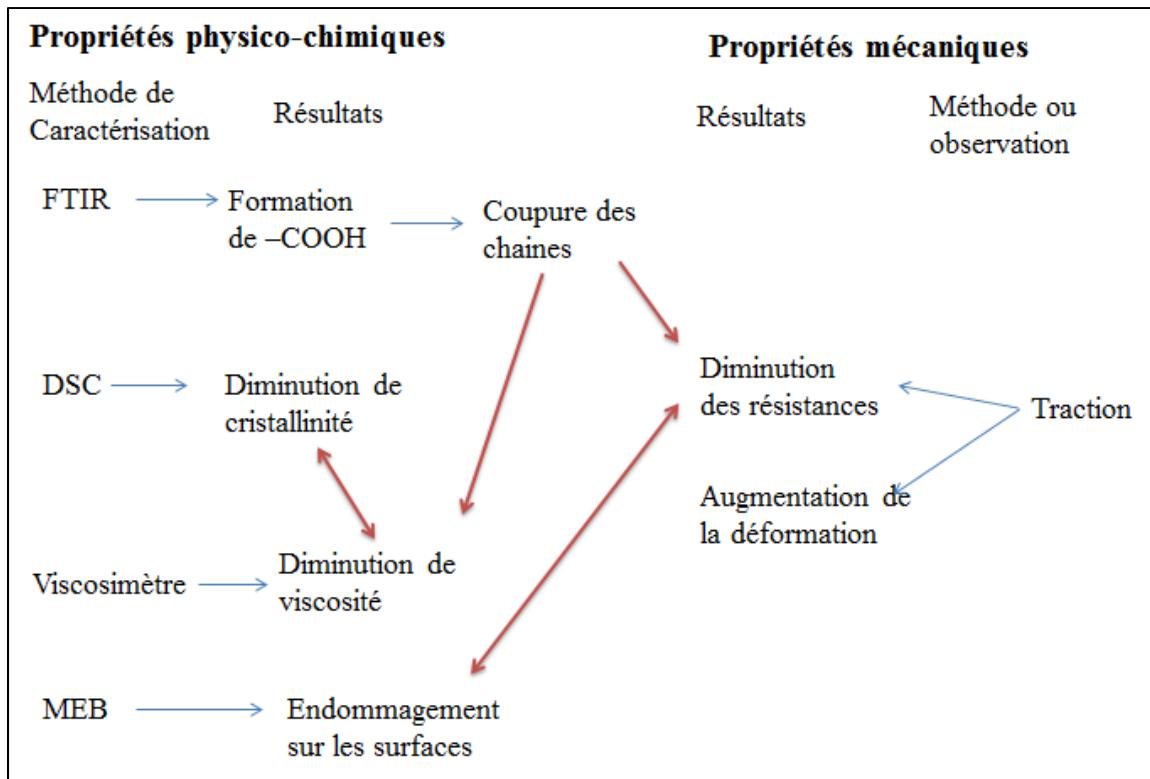


Figure 4.16: Résumé des résultats du PET

En comparant les résultats du vieillissement naturel et du vieillissement accéléré du PET (Voir Tableau 4.4) ainsi que les analyses physico-chimiques, on voit les mêmes niveaux de changements sur le taux de cristallinité et la viscosité des matériaux vieillis. Pourtant, au niveau des dégradations chimiques, on n'a pu repérer les mêmes produits. Quoique ceci puisse découler des problèmes avec la méthode d'échantillonnage utilisée pour l'analyse FTIR des brins de PET vieillis en laboratoire, tel qu'expliqué au préalable, il faut admettre la possibilité que les conditions choisies du vieillissement accéléré ne soient pas adéquates pour simuler le vieillissement naturel.

Tableau 4.4 : Comparaison des propriétés entre vieillissement naturel et vieillissement accéléré du PET

Propriétés ou observation		Vieillissement naturel du PET	Vieillissement accéléré du PET
Mécanique	Force à la rupture	Diminuer	Pas de changement
	Élongation à la rupture	Augmenter	Augmenter
Taux de cristallinité		Diminuer	Diminuer
Viscosité		Diminuer	Diminuer
Observation par FTIR		Au bout de 6 mois du vieillissement, il apparaît des vibrations à 3300cm^{-1} qui correspondent au -COOH	Pas de nouveau pic
Endommagement surfacique		Oui	Oui

Rapport.Gratuit.Com

CONCLUSION

Cette étude vise à évaluer les effets du vieillissement naturel et du vieillissement accéléré provoqués par des agents environnementaux tels que la température, le rayonnement lumineux et l'humidité sur les cordes de polyamide et de PET utilisées dans les équipements contre les chutes de hauteur. Lors de l'exploitation des résultats, il faut tenir compte que les cordes possèdent un diamètre de 16 mm et une structure toronnée,

D'après la littérature sur le sujet, le phénomène de vieillissement climatique est complexe. Plusieurs travaux de recherche ont été réalisés en analysant un seul ou deux paramètres du vieillissement. Pourtant, peu de recherches ont été faites sur le vieillissement climatique des cordes d'assurance ayant un grand diamètre.

À l'aide de différentes techniques expérimentales, parmi lesquelles on trouve le banc d'essai mécanique, l'appareil alliance AF/200, la DSC, la DRX, la FTIR, le MEB et le viscosimètre capillaire, on est en mesure d'étudier les effets du vieillissement climatique. L'analyse des résultats obtenus au moyen de ces techniques a mis en évidence des dégradations mécaniques et physico-chimiques des matériaux polymères étudiés (le PA-6 et le PET):

- Au niveau de la résistance, après l'exposition environnementale et l'exposition en laboratoire, on a observé une perte de propriétés mécaniques sur toutes les cordes en polyamide 6. La perte de propriétés mécaniques, notamment de force de rupture, augmente avec la durée du traitement de vieillissement. Par contre, sur les cordes en PET, la perte de propriétés mécaniques lors du vieillissement naturel, y compris la force de rupture, est plus importante que la perte de propriétés mécaniques suite au vieillissement en laboratoire. On n'a pas observé de changement de force de rupture sur les cordes en PET vieillie au laboratoire.
- Au niveau de la morphologie des fibres, les résultats DRX ont montré que le vieillissement climatique provoque l'augmentation de la cristallinité pour le PA-6.

Les analyses en DSC du PET vieilli, de leur part, indiquent que la cristallinité du PET diminue. Les analyses FTIR des fibres en PA-6 et PET révèlent que des coupures de chaînes ont eu lieu dans ces deux matériaux après le vieillissement. Étant donné que les molécules de PA-6 ne comportent pas de groupements volumineux, à l'encontre des molécules de PET qui comprennent des groupements benzéniques, elles peuvent s'organiser d'une façon plus compacte, ce qui favorise la formation de cristaux. Ce processus reçoit le nom 'Chemical-crystallization', et c'est la raison pour laquelle chacun des deux matériaux étudiés exhibe un comportement différent au niveau de l'évolution du taux de cristallinité suite aux traitements de vieillissement (la cristallinité du PA-6 augmente tandis que celle du PET diminue).

- Au niveau de la dégradation chimique, on a observé la formation de nouvelles bandes d'absorption dans les spectres FTIR des deux polymères suite aux traitements de vieillissement. En comparant nos résultats avec les travaux précédents sur ce sujet, on constate que les facteurs principaux au niveau du vieillissement climatique du PA-6 et du PET sont le rayonnement lumineux et/ou l'humidité.
- Au moyen de la MEB, on a obtenu les images microscopiques des matériaux après le vieillissement. À l'aide de ces images on a pu conclure que le vieillissement naturel et le vieillissement accéléré provoquent tous les deux des endommagements surfaciques.
- Le viscosimètre capillaire nous a permis de suivre l'évolution de la viscosité des matériaux étudiés avant et après le vieillissement climatique. L'analyse des résultats indique que la viscosité du PA-6 vieilli augmente et celle du PET diminue. L'hypothèse qu'on a proposé soutient que le vieillissement climatique du PA-6 entraîne une augmentation de la cristallinité du polymère. Ainsi, lorsque le PA-6 vieilli est mis en solution, les blocs cristallins ne se dissolvent aussi aisément que les zones amorphes, ce qui peut amener à la formation d'une phase additionnelle dont la viscosité est plus importante que celle du reste de la solution. La conséquence d'un tel phénomène serait l'augmentation du temps d'écoulement de la solution contenant du

polymère vieilli, un résultat constaté lors des mesures de viscosité. Par contre, dans le cas du PET suite au vieillissement climatique, les coupures des chaînes et la diminution du taux de cristallinité indiquent que les molécules sont devenues plus petites. Celle-ci est la raison pour laquelle que la viscosité du PET diminue.

En comparant les résultats du vieillissement naturel et du vieillissement accéléré, on constate que les conditions du vieillissement accéléré simulent bien le vieillissement naturel du polyamide 6. En ce qui concerne la résistance, le taux de cristallinité et la masse molaire, les deux vieillissements exhibent un niveau de dégradation semblable. Par contre, pour les cordes en PET, ces conditions du vieillissement donnent des résultats moins similaires que les effets du vieillissement naturel.

Les cordes en PA-6 et en PET ont été soumises aux mêmes conditions de vieillissement (naturel et accéléré). Les analyses ont mis en évidence que les cordes en PET résistent mieux au vieillissement. La perte de propriétés des cordes en PET est moins sévère que celle des cordes en PA-6.

RECOMMANDATIONS

L'étude du vieillissement naturel des polymères est une tâche qui requiert du temps.

L'intérêt d'étudier le vieillissement est de faire la prédiction de la durée de vie des cordes afin de prévenir les blessures provoquées par les chutes de hauteur. Pourtant, on a des difficultés lorsqu'on a affaire à la modélisation du comportement en vieillissement de ces deux polymères pour prédire la durée de vie pour la raison suivante :

- Comme le vieillissement naturel est une dégradation lente, au bout de 12 mois, on n'a eu que deux prélèvements. La dégradation n'a pas atteint 50% de la propriété mécanique des matériaux vierges ni la limite requise par la norme. Dans ce cas-là, il manque des informations pour faire l'extrapolation.

On propose donc une extrapolation temps-force à la rupture du matériau pourvu qu'il y ait une quantité suffisante de matériau pour les analyses.

Ensuite, comme les conditions du vieillissement accéléré choisies donnent un résultat moins cohérent que le vieillissement naturel sur les cordes en PET, on propose d'essayer de faire le vieillissement accéléré sous de nouvelles conditions.

Enfin, la cause de l'augmentation de déformation du PA-6 après le vieillissement reste inconnue. Il faut réaliser une recherche littérature plus profonde sur ce point. Des essais supplémentaires vont être demandés si nécessaire.

Toutefois, pour une recherche en profondeur du vieillissement climatique, un travail plus exhaustif doit être poursuivi.

ANNEXE I

SPECTRES FTIR DES MATERIAUX PA-6 ET PET AU VIEILLISSEMENT

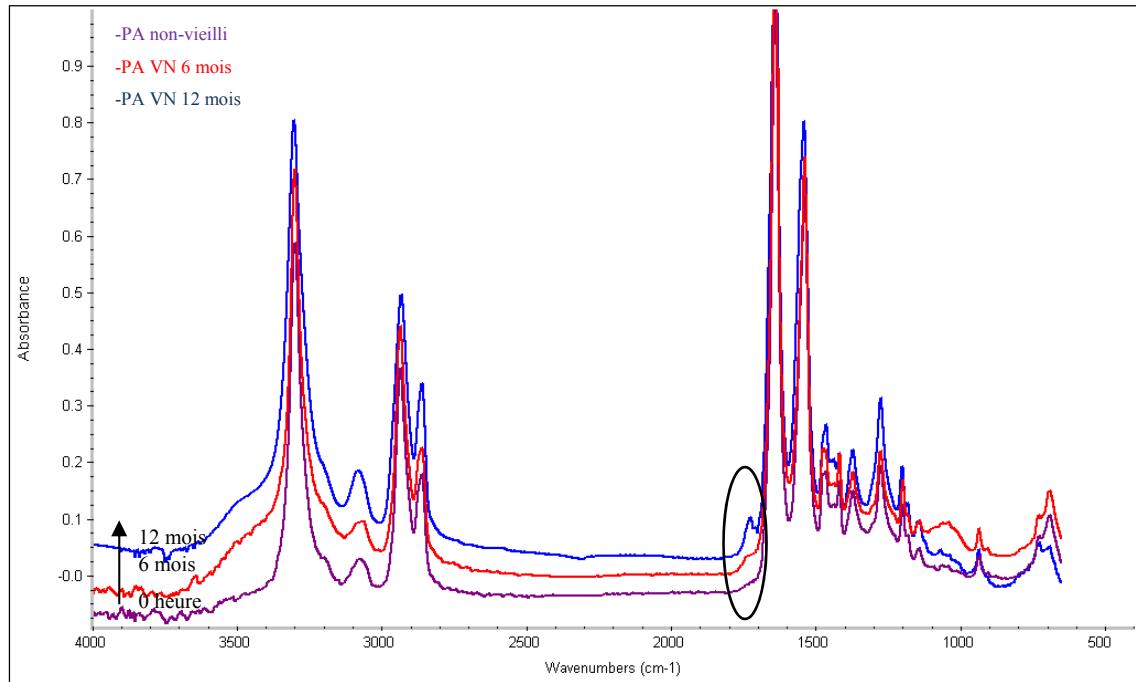


Figure 6.1 : Spectre FTIR du PA-6 non vieilli et vieilli naturellement de 6 et 12 mois

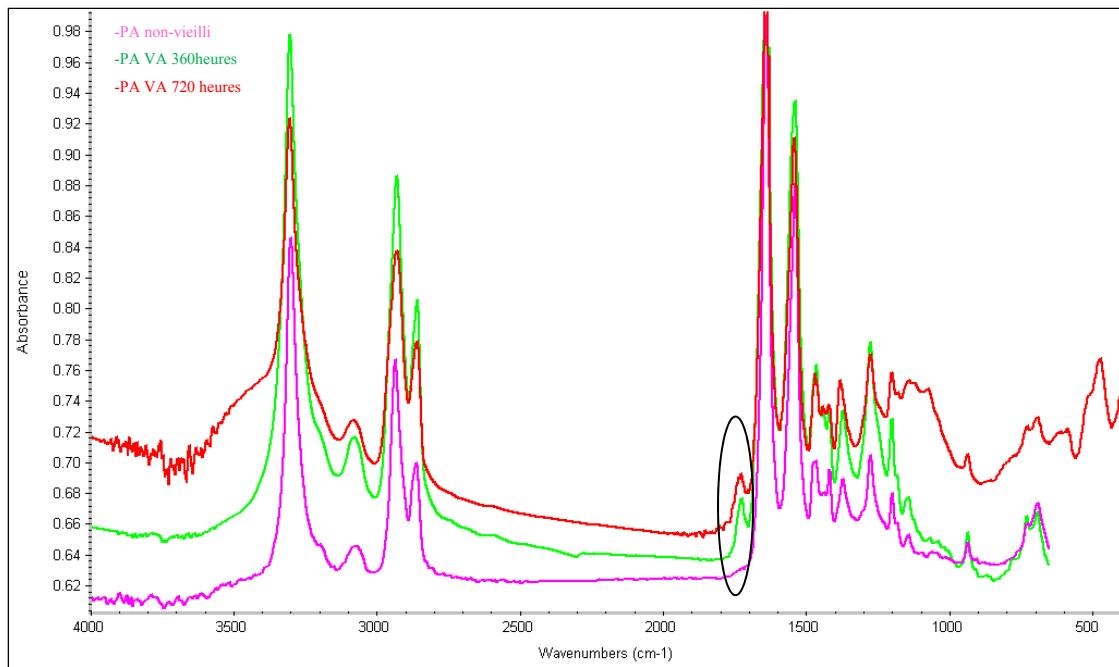


Figure 6.2: Spectres FTIR du PA-6 non-vieilli et vieilli accélérément de 360h et 720h

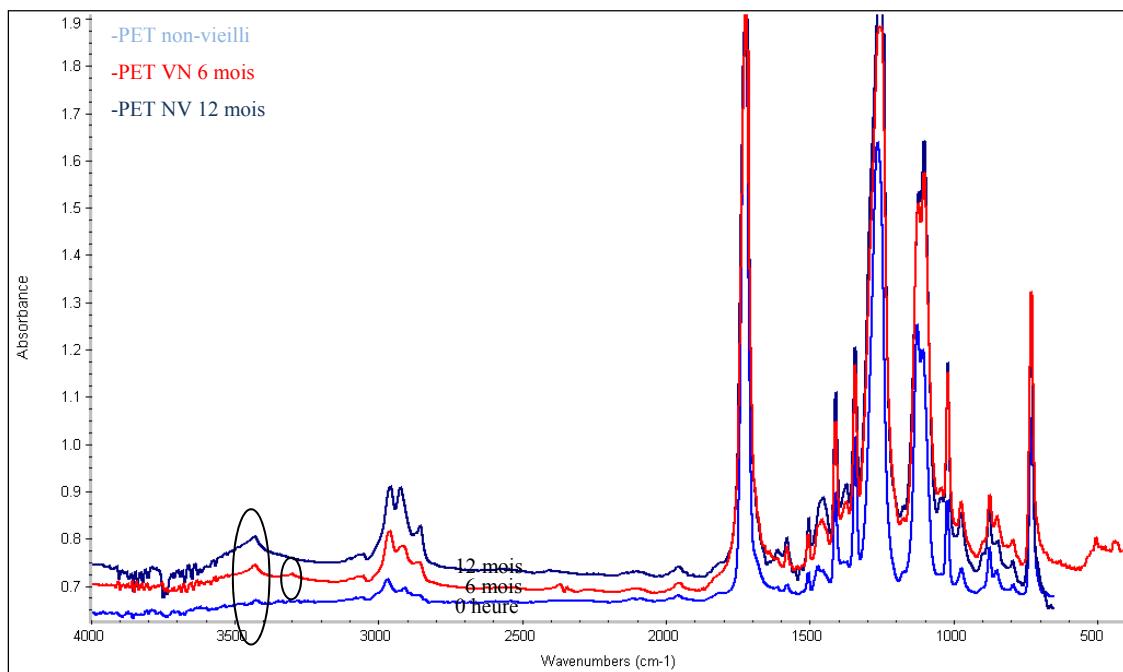


Figure 6.3: Spectre FTIR du PET vierge et vieilli naturellement

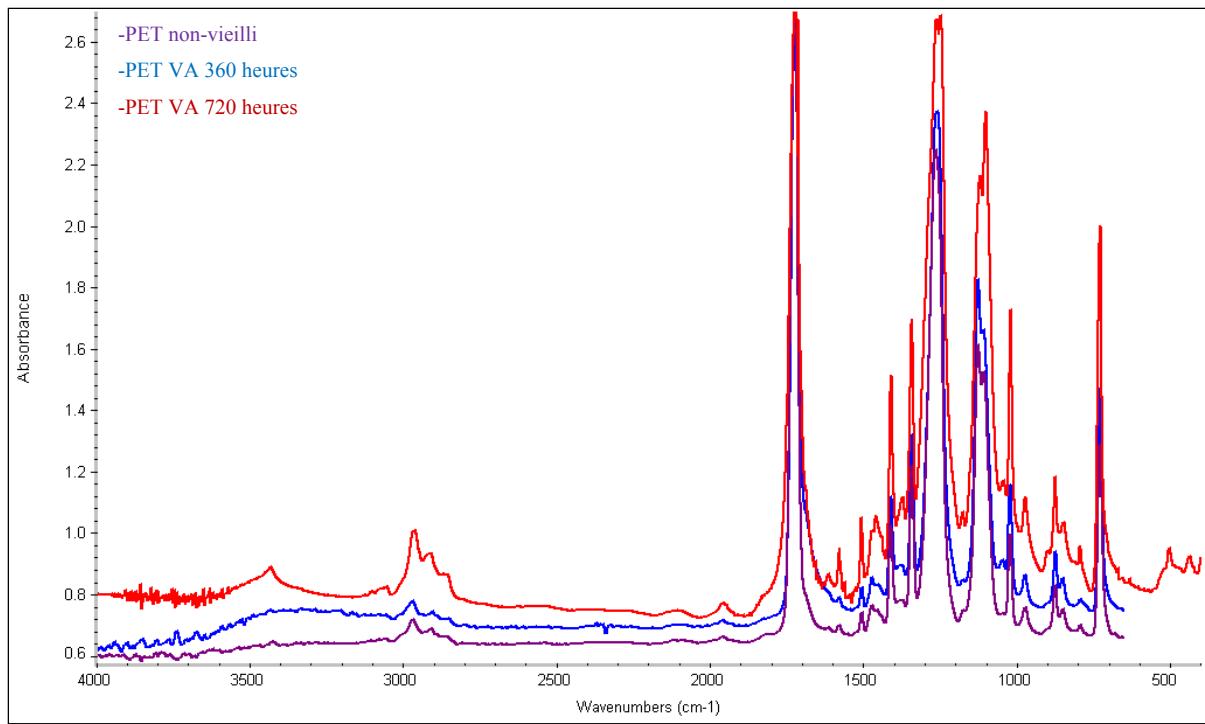


Figure 6.4: FTIR du PET au vieillissement accéléré

Rapport.Gratuit.Com

ANNEXE II

IMAGE MEB DES FIBRES DE PA-6 ET PET AU VIEILLISSEMENT ACCÉLÉRÉ

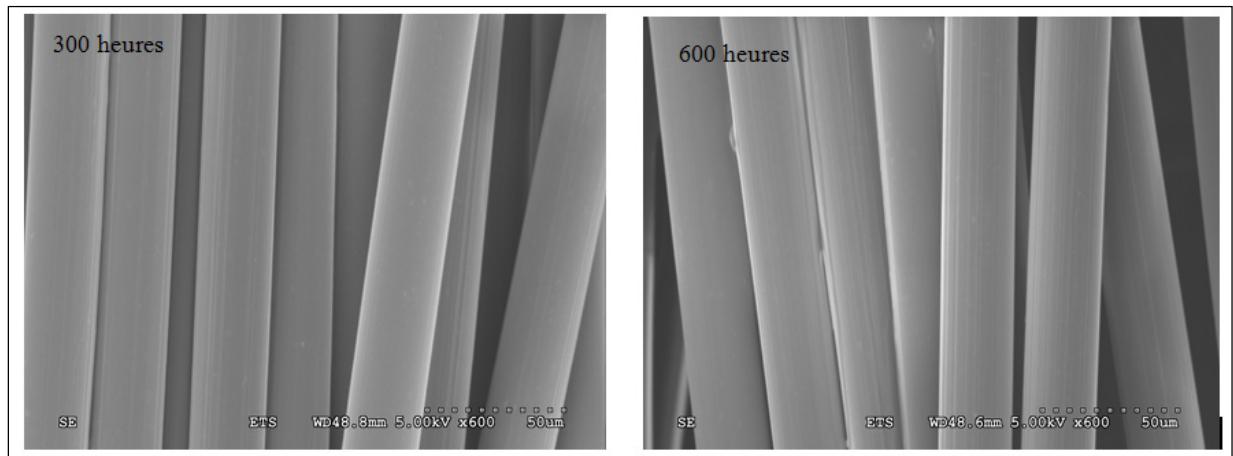


Figure 6.5: Fibres de PA-6 au vieillissement thermique à 110°C

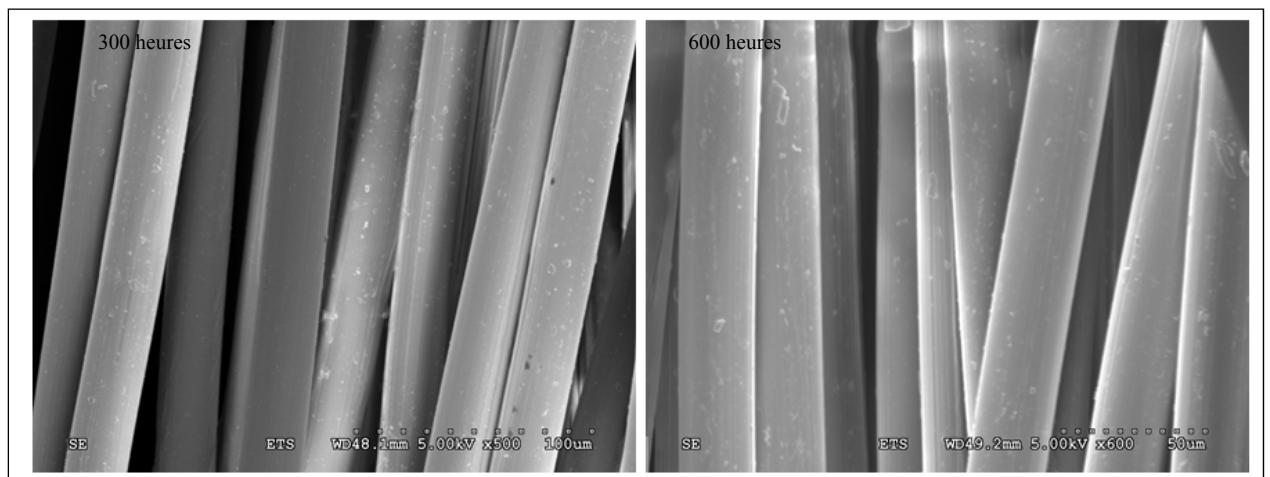


Figure 6.6: Fibres de PA-6 au vieillissement hydrolytique à RH 90% 50°C

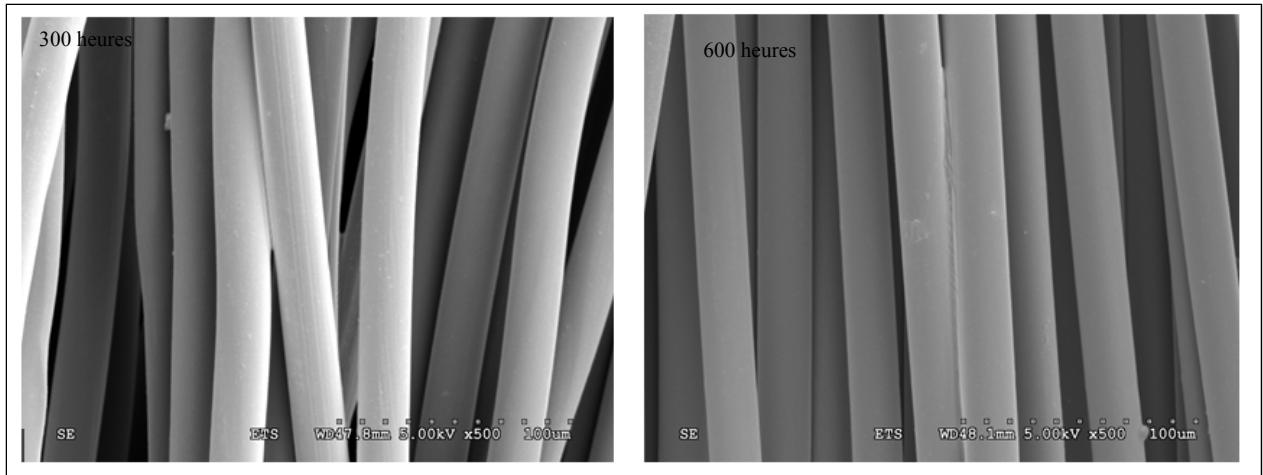


Figure 6.7: Fibres de PA-6 au vieillissement photo-oxydatif à $0,68\text{W/m}^2$ - 50°C

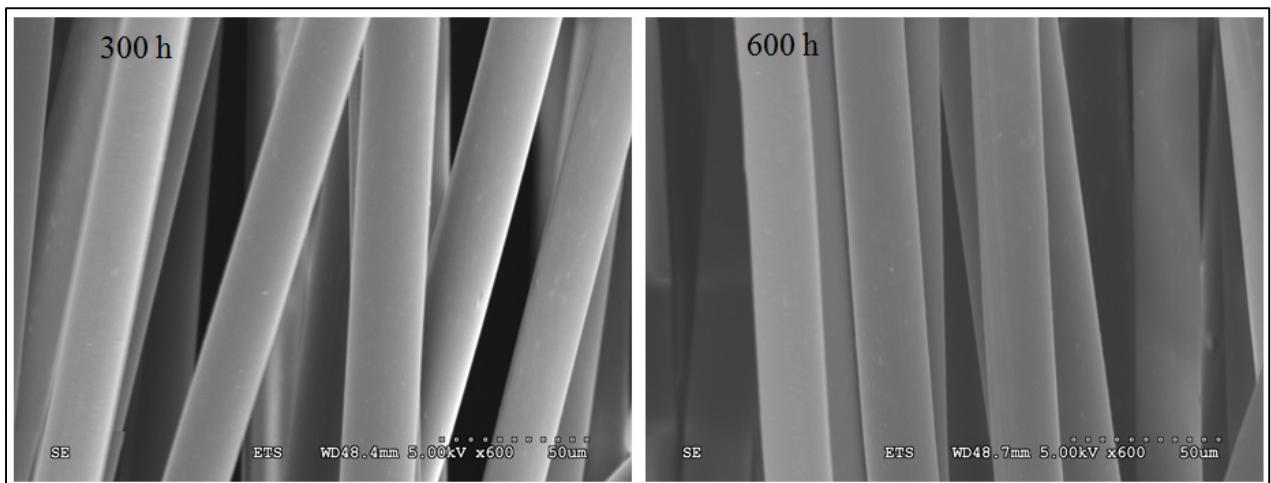


Figure 6.8: Fibres de PET au vieillissement thermique à 110°C

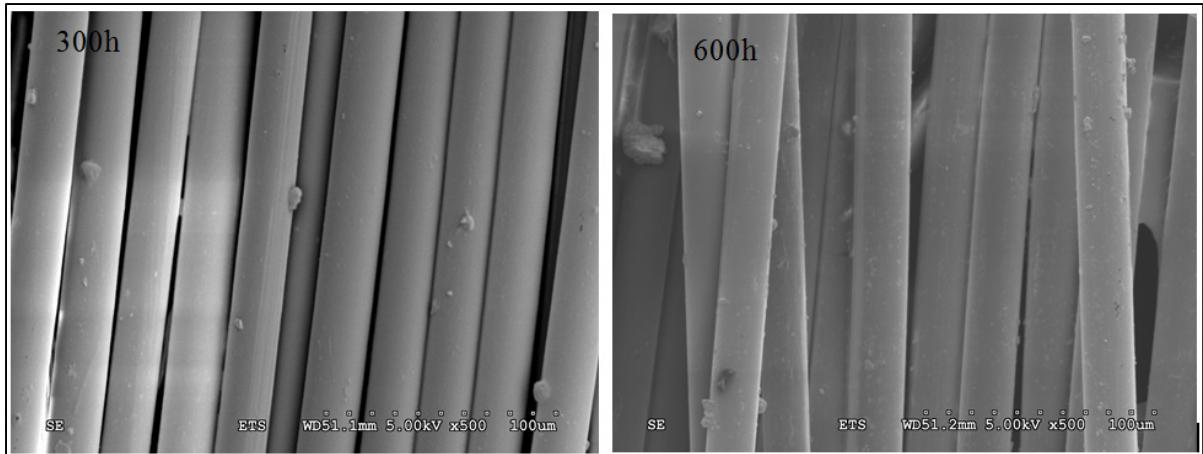


Figure 6.9: Fibres de PET au vieillissement hydrolytique à RH 90% 50°C

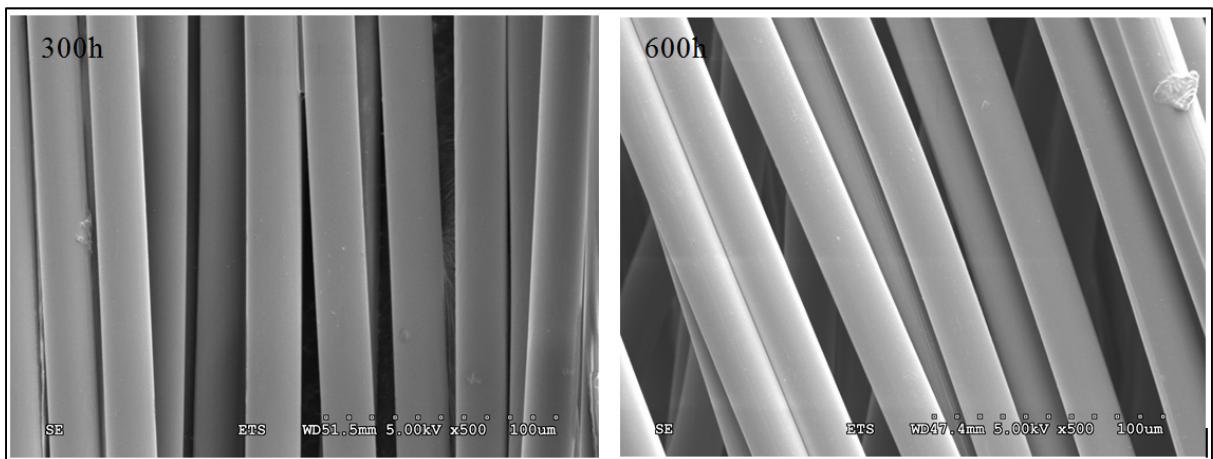


Figure 6.10: Fibres de PET au vieillissement photo-oxydatif à 0,68w/m²-50°C

LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Allen, N. S., M. Edge, et al. (1991). "Hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate): Importance of chain scission versus crystallinity." European polymer journal **27**(12): 1373-1378.
- Angelloz, C., L. Caramaro, et al. (2005). "Comportement au vieillissement de fibres textiles synthétiques composantes de sangles, élingues et cordes toronnées."
- Assink, R. A., M. Celina, et al. (2005). "Use of a respirometer to measure oxidation rates of polymeric materials at ambient temperatures." Polymer **46**(25): 11648-11654.
- Auerbach, I. (1986). "Kinetics for the degradation of Nylon and Kevlar® Parachute materials." Collection of technical papers – AIAA 9th Aerodynamic Decelerators and Balloon Technology Conference, p. 254-262.
- Bernstein, R., D. K. Derzon et Kenneth Gillen (2005). "Nylon 6.6 accelerated aging studies: Thermal-oxidative degradation and its interaction with hydrolysis." Polymer Degradation and Stability **88**(n° 3): 480-488.
- Bernstein, R., D.K.Derzon, et al. (2005). "Nylon 6.6 accelerated aging studies: Thermal-oxidative degradation and its interaction with hydrolysis." Polymer Degradation and Stability **88**(3): 480-488.
- Biermann, L. H. J. W. P. C. P. (2000). "A Materials Aging Problem in Theory and Practice." John Hopkins applied technical digest **21**(4): 575-581.
- Campbell, D. and A. Peterlin (1968). "Free-radical formation in uniaxially stressed nylon." Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters **6**(7): 481-485.
- Carlsson, D. J; Wiles. D. M. (1985). "Degradation." Encyclopedia of Polymers Science and Engineering **4**: 630-697.
- Carlsson, D. J; Wiles. D. M. (1985). "Degradation." Encyclopedia of Polymers Science and Engineering **4**: 630-697.
- Celina, M., J. Wise, et al. (2000). "Correlation of chemical and mechanical property changes during oxidative degradation of neoprene." Polymer Degradation and Stability **68**(2): 171-184.
- Day, M. and D. M. Wiles (1972). "Photochemical degradation of poly(ethylene terephthalate). I. Irradiation experiments with the xenon and carbon arc." Journal of Applied Polymer Science **16**(1): 175-189.

- Day, M. and D. M. Wiles (1972). "Photochemical degradation of poly(ethylene terephthalate). II. Effect of wavelength and environment on the decomposition process." *Journal of Applied Polymer Science* **16**: 191-202.
- Day, M. and D. M. Wiles (1972). "Photochemical degradation of poly(ethylene terephthalate). III. Determination of decomposition products and reaction mechanism." *Journal of Applied Polymer Science* **16**(1): 203-215.
- Dolez, P., Toan Vu-Khanh et Andre Lan, (2010). "« Étude sur le vieillissement, la dégradation et la durée de vie des équipements de protection contre les chutes – Cordes d'assurances», Institut de recherche Robert Sauvé en santé et sécurité au travail (IRSST), dossier No : 0099-5150. Montréal, Canada, 55p." 55p.
- Duvall, D. (1995). "Environmental degradation of PET and its potential effect on long-term mechanical properties of oriented PET products." *Polymer plastics technology and engineering* **34**(1): 227-242.
- Ehrenstein W; Montagne. F. (2000). "matériaux polymère."
- Everall N; Sammon C; Yarwood J. (2000). "A FTIR study of the effect of hydrolytic degradation on the structure of thin PET films." *Polymer Degradation and Stability* **67**: 149-158.
- Fontaine F, L. J., Groeninckx G, Reynears H (1982). "Morphology and melting behaviour of semi-crystalline PET : 3-Quantification of crystal perfection and crystallinity." *Polymer* **23**: 185-191.
- Gillen, K. T., R. Bernstein, et al. (2006). "Lifetime predictions for semi-crystalline cable insulation materials: I. Mechanical properties and oxygen consumption measurements on EPR materials." *Polymer Degradation and Stability* **91**(9): 2146-2156.
- Gillen, K. T., M. Celina, et al. (2003). "Validation of improved methods for predicting long-term elastomeric seal lifetimes from compression stress-relaxation and oxygen consumption techniques." *Polymer Degradation and Stability* **82**(1): 25-35.
- Gillen, K. T., M. Celina, (2001). "The wear-out approach for Predicting the remaining Lifetime of Materials." *Polymer Degradation and Stability* **15**-30.
- Hawkins, W. L. (1965). "Oxidative degradation of high polymers " *Oxidation and combustion reviews* **1**: 169-221.
- Hunter, L., J. W. White, P. H. Cohen et P. J. Biermann (2000). "A materials aging problem in theory and practice." *John Hopkins apl technical digest* **21**(4): 575-581.

- Jacques, B., M. Werth, I. Merdas, F. Thominette et J. Verdu (2002). "Hydrolytic ageing of polyamide 11.1. Hydrolysis kinetics in water." *Polymer* **43**: 6439-6447.
- M Edge; M Hayes; M Mohammadian; NS Allen; TS Jewitt; K Brems; K Jones (1991)."Aspects of poly(ethylene terephthalate) degradation for archival life and environmental degradation." *Polymer Degradation and Stability* **32**: 131-153.
- Ladouce, L., J. Perez, et al. (1994). "Non-linear creep behaviour of PET." *Journal of Materials Science* **29**(20): 5399-5406.
- Lan, J. A. A. (1996). "essais sur des cordes d'assurance verticales, des planches de laveur de vitres, des ceintures de sécurité, des cordons d'assujettissement, des boucles faites des câbles d'acier".
- Leggett, C. H. G. (2009). "Quantitative investigation of the photodegradation of polyethylene terephthalate film by friction force microscopy, contact-angle goniometry, and X-ray photoelectron spectroscopy." *ASC Appl. Mater. Interfaces* **1**(8): 1688-1697.
- Lemaire, J., L. Gardette, A. Rivaton et A. Roger (1986). "Dual Photo-chemistries in aliphatic Polyamides, Bisphenol A Polycarbonate and Aromatic Polyurethanes-A Short Review." *Polymer Degradation and Stability* **15**(1-13).
- Mead J. W., I. Auerbach et R. H. Erickson (1981). "Accelerated Aging of Nylon 6,6 and Kevlar® 29 in Elevated Temperature, Elevated Humidity, Smog and Ozone." *ACS Organic Coatings and Plastic Chemistry Preprints* **44**(336-342).
- Mead J, K. Mead, et al. (1982). "Accelerated aging of nylon 66 and Kevlar 29 in elevated temperature, elevated humidity, smog, and ozone." *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **21**(2): 158-163.
- Meyer, A., N. Jones N, Y Lin et D. Kranbuehl D. (2002). "Characterizing and modeling the hydrolysis of polyamide-11 in a pH 7 water environment." *Macromolecules* **35**: 2784-2798.
- Nagai, Y., T. Ogawa, et al. (1999). "Analysis of weathering of a thermoplastic polyester elastomer II. Factors affecting weathering of a polyether-polyester elastomer." *Polymer Degradation and Stability* **65**(2): 217-224.
- Peterlin, A. (1977). "Fracture of fibrous polymers." *Polymer engineering and science* **18**(14): 1062-1067.
- Shamey, R. and K. Sinha (2003). "A review of degradation of nylon 6. 6 as a result of exposure to environmental conditions." *Review of Progress in Coloration and Related Topics* **33**(1): 93-107.

- Stowe, B. S., R. E. Fornes, et al. (1974). "UV Degradation of Nylon 66." *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **3**(2): 159-197.
- Sudduth, R. (1996). "Hydrolysis effects on the molecular weight degradation of condensation polymers as estimated from their prior drying condition." *Polymer Engineering and Science* **36**(16): 2135-2141.
- Verdu, J. (1984). "vieillissement des plastique." Association française de normalisation.
- Verdu, J. (2002). "Différents types de vieillissement chimique des plastiques." *Techniques de l'ingénieur*: 14.
- White JR, Egerton TA, Christensen PA, Fechine GJM (2009). "Evaluation of poly(ethylene terephthalate) photostabilisation using FTIR spectrometry of evolved carbon dioxide." *Polymer Degradation and Stability* **94**: 234-239.
- Wise, J., K. T. Gillen, et al. (1995). "An ultrasensitive technique for testing the Arrhenius extrapolation assumption for thermally aged elastomers." *Polymer Degradation and Stability* **49**(3): 403-418.