

---

---

**Plastiques — Méthodologie d'évaluation  
du photovieillissement des polymères  
par spectroscopie IRTF et UV/visible**

*Plastics — Methodology for assessing polymer photoageing by FTIR  
and UV/visible spectroscopy*

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

[ISO 10640:2011](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/397e913e-3219-42a7-a7db-53989577a708/iso-10640-2011)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/397e913e-3219-42a7-a7db-53989577a708/iso-10640-2011>



**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 10640:2011

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/397e913e-3219-42a7-a7db-53989577a708/iso-10640-2011>



**DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT**

© ISO 2011

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office  
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20  
Tel. + 41 22 749 01 11  
Fax + 41 22 749 09 47  
E-mail [copyright@iso.org](mailto:copyright@iso.org)  
Web [www.iso.org](http://www.iso.org)

Publié en Suisse

**Sommaire**

Page

<b>Avant-propos</b> .....	<b>iv</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>v</b>
<b>1</b> <b>Domaine d'application</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b> <b>Termes et définitions et termes abrégés</b> .....	<b>1</b>
<b>3</b> <b>Principe</b> .....	<b>3</b>
<b>4</b> <b>Méthodologie</b> .....	<b>3</b>
<b>5</b> <b>Détermination des modifications chimiques des matériaux polymères par spectrométrie IRTF</b> .....	<b>8</b>
<b>6</b> <b>Analyse complémentaire par spectroscopie UV/visible</b> .....	<b>13</b>
<b>7</b> <b>Rapport d'essai</b> .....	<b>14</b>
<b>Annexe A</b> (informative) <b>Comparaison des résultats des essais de photovieillissement artificiel accéléré, de vieillissement artificiel accéléré et de vieillissement naturel en extérieur</b> .....	<b>15</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>29</b>

**ITeH STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

[ISO 10640:2011](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/397e913e-3219-42a7-a7db-53989577a708/iso-10640-2011)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/397e913e-3219-42a7-a7db-53989577a708/iso-10640-2011>

## Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

L'ISO 10640 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 61, *Plastiques*, sous-comité SC 6, *Vieillesse et résistance aux agents chimiques et environnants*.

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
(standards.iteh.ai)  
ISO 10640:2011  
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/397e913e-3219-42a7-a7db-53989577a708/iso-10640-2011>

## Introduction

L'un des principaux intérêts du recours aux essais de vieillissement artificiel accéléré consiste à fournir une estimation de la durée de vie des matériaux polymères dans des conditions d'exposition en extérieur. Il s'agit d'une tâche très difficile et l'ISO 4892-1<sup>[1]</sup> décrit certaines raisons de cette difficulté. Elle explique également pourquoi l'utilisation de simples «facteurs d'accélération» établissant une relation entre la durée d'un essai accéléré et la durée d'une exposition en extérieur ne saurait être recommandée sans être assortie de précautions particulières.

Une façon d'évaluer si un essai de vieillissement artificiel accéléré est capable de prédire correctement la performance relative de matériaux utilisés dans des applications en extérieur consiste à comparer les modifications chimiques causées par l'essai de vieillissement artificiel accéléré aux modifications chimiques qui surviennent en exposition extérieure.

Des modifications de l'aspect visuel (perte de brillant, décoloration, jaunissement, blanchissement, apparition de micro-fissures, etc.) et une détérioration des propriétés physiques (ou fonctionnelles) sont des conséquences des modifications chimiques, même s'il n'existe pas toujours de lien direct entre les modifications chimiques et les modifications des propriétés mécaniques. L'utilisation de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) pour suivre les modifications chimiques peut faciliter la recherche de corrélations entre différents essais de vieillissement (vieillissement naturel ou vieillissement accéléré en enceinte de tous types).

La présente Norme internationale décrit la méthodologie et un mode opératoire d'utilisation de la spectroscopie IRTF et de la spectroscopie UV/visible.

[ISO 10640:2011](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/397e913e-3219-42a7-a7db-53989577a708/iso-10640-2011)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/397e913e-3219-42a7-a7db-53989577a708/iso-10640-2011>

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 10640:2011

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/397e913e-3219-42a7-a7db-53989577a708/iso-10640-2011>

# Plastiques — Méthodologie d'évaluation du photovieillissement des polymères par spectroscopie IRTF et UV/visible

## 1 Domaine d'application

La présente Norme internationale fournit une méthodologie pour évaluer le vieillissement de systèmes polymères lors d'une exposition au vieillissement accéléré en laboratoire et d'une exposition en extérieur.

NOTE Cette méthodologie s'applique essentiellement au photovieillissement, mais peut également s'appliquer au vieillissement thermique.

Cette méthodologie identifie les analyses qui permettent de suivre les modifications chimiques conduisant à la détérioration des propriétés physiques des matériaux lors du photovieillissement. Le mode opératoire principal, fondé sur l'analyse par spectroscopie infrarouge (IR), est décrit dans la présente Norme internationale. De plus, la spectroscopie UV/visible est utilisée pour surveiller le comportement de certains additifs et pour identifier l'origine de la décoloration des matériaux polymères (dégradation des pigments et des colorants ou jaunissement du polymère).

Des exemples d'application de cette méthodologie sont donnés dans l'Annexe A à titre d'indication pour l'interprétation des résultats.

## 2 Termes et définitions et termes abrégés

### 2.1 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions suivants s'appliquent.

#### 2.1.1 photovieillissement

ensemble des processus chimiques et physiques irréversibles se produisant dans un matériau au cours du temps, causés par un rayonnement et qui peuvent être influencés par la chaleur, l'oxygène et l'humidité

#### 2.1.2 vieillissement artificiel accéléré

exposition d'un matériau dans un dispositif de vieillissement en laboratoire à des conditions qui peuvent être cycliques et amplifiées par rapport à celles rencontrées lors d'une exposition en extérieur ou en service

NOTE 1 Cela implique une source de rayonnement de laboratoire, de la chaleur et de l'humidité (sous la forme d'humidité relative et/ou d'une pulvérisation d'eau, d'une condensation ou d'une immersion) pour tenter de produire plus rapidement les mêmes modifications que celles qui ont lieu lors de l'exposition de longue durée en extérieur.

NOTE 2 Le dispositif peut inclure des systèmes de contrôle et/ou de pilotage de la source de lumière et d'autres paramètres de vieillissement. Il peut également inclure une exposition à des conditions spéciales, telles qu'une pulvérisation acide pour simuler l'effet des gaz industriels.

#### 2.1.3 vieillissement naturel en extérieur

exposition d'un matériau au rayonnement solaire global dans les conditions climatiques extérieures

**2.1.4**

**spectre d'absorption**

partie du rayonnement électromagnétique incident absorbée par un matériau ou une entité moléculaire sur une gamme de fréquences

**2.1.5**

**spectre de transmission**

partie du rayonnement électromagnétique incident qui, sur une gamme de fréquences, n'a pas été absorbée et est passée à travers un matériau ou une entité moléculaire

**2.1.6**

**spectre de réflexion**

**spectre de réflectance**

partie du rayonnement électromagnétique incident réfléchi ou dispersée par un matériau ou une entité moléculaire sur une gamme de fréquences

NOTE Le rayonnement réémis peut être composé de deux types de rayonnement que l'on appelle la réflexion spéculaire (lorsque l'angle de réflexion est égal à l'angle d'incidence) et la réflexion diffuse (tous les autres angles).

**2.2 Termes abrégés**

ABS acrylonitrile-butadiène-styrène

ATR réflexion (interne) totale atténuée

EVAC copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle

IRTF infrarouge à transformée de Fourier

PA polyamide

PAS spectroscopie photoacoustique

PBT poly(téréphtalate de butylène)

PC polycarbonate

PE polyéthylène

PEBA polyéther bloc amide

PEEK polyétheréthercétone

PE-LD polyéthylène basse densité

PET poly(téréphtalate d'éthylène)

PMMA poly(méthacrylate de méthyle)

POM polyoxyméthylène; polyacétal; polyformaldéhyde

PP polypropylène

PPE poly(phénylène éther)

PS polystyrène

PUR polyuréthane

PVC-P poly(chlorure de vinyle) plastifié

PVC-U poly(chlorure de vinyle) non plastifié

STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

ISO 10640:2011  
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/397e913e-3219-42a7-a7db-53989577a708/iso-10640-2011>

SAN	copolymère styrène-acrylonitrile
TPU	polyuréthane thermoplastique
UP	polyester insaturé
UV/VIS	ultraviolet/visible

### 3 Principe

Lorsqu'un matériau polymère est exposé à un rayonnement UV ainsi qu'à d'autres contraintes environnementales modérées, la modification de la plupart des propriétés physiques peut être attribuée au vieillissement chimique et l'importance des modifications chimiques peut être mise en relation avec la durée d'exposition dans des conditions de vieillissement naturel en extérieur ou de vieillissement artificiel.

Les modifications chimiques conduisent à la dégradation des propriétés mécaniques et contribuent aux modifications d'aspect des matériaux polymères au cours du photovieillissement. Ces modifications chimiques sont analysées principalement par spectroscopie infrarouge, à laquelle s'ajoutent des analyses utilisant la spectroscopie UV/visible pendant le photovieillissement des polymères. L'analyse à un stade précoce de la dégradation permet d'identifier les produits d'oxydation critiques, de vérifier la stœchiométrie des réactions et, dans certains cas, de révéler le point faible du matériau polymère. Il peut s'agir d'un point faible dans la structure spécifique du polymère comme une double liaison, un groupement éther ou un groupement uréthane, ou encore d'un colorant instable, d'un manque de stabilisant UV ou de la migration et de l'accumulation en surface de composants de faible masse moléculaire utilisés dans la formulation.

La pertinence du vieillissement artificiel peut être déterminée en comparant les modifications chimiques constatées dans l'essai de vieillissement accéléré avec celles qui se produisent dans les conditions naturelles. Il convient d'attirer l'attention sur le fait que, dans certains cas, les produits d'oxydation peuvent être partiellement éliminés par hydrolyse ou par l'érosion causée par l'eau sous les climats humides (par exemple en Floride du Sud) ou par le vent sous les climats très secs (par exemple en Arizona). Une analyse cinétique est recommandée pour déterminer la vitesse de dégradation dans différentes conditions de vieillissement afin de classer les différentes formulations ou pour déterminer le niveau d'accélération possible pour un essai de vieillissement artificiel par rapport à un vieillissement naturel donné en extérieur (sans distorsion du mécanisme de photodégradation du polymère). Ces analyses peuvent également être utilisées comme outil de développement de polymères et matériaux polymériques améliorés.

## 4 Méthodologie

### 4.1 Généralités

Étant donné que le mécanisme de dégradation des polymères dépend de la composition de ces matériaux, il peut s'avérer nécessaire de déterminer la composition chimique des plastiques exposés pour permettre la comparaison des résultats des essais menés en laboratoire avec ceux obtenus dans les conditions d'utilisation réelles. Cela aidera à mettre au point de meilleurs essais de vieillissement accéléré dans les cas où les essais existants n'ont pas donné de résultats utiles pour la comparaison avec les conditions d'utilisation réelles.

Il convient d'identifier les modifications chimiques spécifiques qui conduisent à une détérioration physique donnée. Par exemple, les défaillances mécaniques dépendent généralement du niveau d'oxydation, ce qui rend possible leur prédiction.

Dans de nombreux cas, il existe un lien étroit entre le niveau d'oxydation et l'importance des modifications des propriétés mécaniques très souvent dues à la scission des chaînes principales. Une étude de corrélation spécifique pourrait être réalisée pour un matériau donné pour prédire les modifications des propriétés mécaniques à partir de la mesure de la concentration en produits d'oxydation.

À l'exception du jaunissement dû à une phototransformation directe, par exemple dans le cas des polymères aromatiques, les modifications de l'aspect sont généralement influencées par plusieurs processus chimiques (perte de brillant, décoloration, blanchissement, micro-fissuration, etc.) Par conséquent, un essai de photovieillissement accéléré n'a de valeur prédictive que si un processus donné est dominant vis-à-vis des autres.

## 4.2 Lignes directrices pour l'évaluation des modifications chimiques

### 4.2.1 Généralités

Différentes modifications chimiques dépendant des mécanismes de dégradation se produisent. Ces modifications, d'importance variable, comprennent l'oxydation de la matrice, la scission des chaînes et/ou la réticulation, le jaunissement, le blanchissement, la formation de produits fluorescents, la modification des stabilisants, l'hydrolyse et la photolyse.

Les deux règles suivantes s'appliquent à l'analyse des modifications chimiques des matériaux polymères soumis à une exposition:

- a) seules comptent les modifications de l'état solide; l'analyse doit donc être réalisée sur des matériaux à l'état solide, d'une importance particulière pour étudier la stabilité des produits intermédiaires;
- b) les modifications chimiques ne doivent être considérées qu'à de très faibles niveaux; en effet, la détérioration physique (propriétés mécaniques ou aspect) se produit à un stade du processus chimique très peu avancé, sauf lorsque le «devenir ultime» des matériaux polymères est étudié pour des raisons de protection de l'environnement (par exemple oxodégradation ou oxobiodégradation des films de polyoléfines).

Bien que les principales modifications chimiques se produisent dans la matrice polymère, l'évolution des additifs et des colorants doit également être prise en considération.

NOTE Ces règles sont générales et s'appliquent à tous les matériaux polymères exposés à la lumière, à la chaleur, à O<sub>2</sub>, à H<sub>2</sub>O et aux autres contraintes d'exposition susceptibles d'entraîner une dégradation.

### 4.2.2 Identification de la voie de dégradation principale

Pour de nombreux polymères, une voie de dégradation importante réside dans le mécanisme de photo-oxydation, dont les produits sont formés en concentrations suffisamment élevées (qui dépendent de leur coefficient d'extinction) pour être observés par spectroscopie vibrationnelle. Dans le cas du photovieillissement, les modifications de l'aspect sont causées par des modifications chimiques empruntant plusieurs voies différentes. Hormis dans des cas spéciaux, une accélération de ces modifications chimiques ne peut pas être réalisée sans distorsion des résultats.

Le meilleur moyen de mesurer l'étendue des modifications chimiques consiste à étudier le degré d'accumulation dans la matrice de photoproduits «critiques» qui, s'ils sont correctement choisis, permettront de déterminer la principale voie de dégradation de la matrice. Bien qu'une modification chimique telle que l'oxydation puisse impliquer de nombreux processus photochimiques et thermiques élémentaires, il est possible de rendre compte de ces modifications chimiques d'une manière simplifiée à travers l'accumulation des principaux photoproduits critiques, choisis en se fondant sur la meilleure compréhension du mécanisme de vieillissement.<sup>[2]</sup>

Un photoproduit critique se définit comme suit.

- Il doit permettre de déterminer la voie de dégradation principale de la matrice.
- Idéalement, ce doit être un produit final stable qui s'accumule dans la matrice (mais pas un produit de faible masse moléculaire ni un produit du jaunissement). Il doit être chimiquement et photochimiquement inerte dans la matrice, il ne doit pas diffuser à l'extérieur et son accumulation doit être linéaire dans le temps jusqu'à ce que la propriété fonctionnelle étudiée du polymère ait complètement disparu.

La dégradation de la matrice polymère peut également être suivie par la diminution des groupements fonctionnels appropriés.

La spectroscopie IRTF est utilisée pour identifier les photoproduits critiques<sup>[3]</sup>; la spectroscopie UV/visible apporte des informations complémentaires, telles que:

- la surveillance de l'effet d'écran des absorbeurs d'UV et des pigments organiques;
- la détermination des modifications des stabilisants et absorbeurs d'UV et des colorants;
- la détermination de l'origine de la décoloration de l'échantillon (dégradation des colorants ou dégradation du matériau polymère).

Une liste des photoproduits critiques et leur identification associée à la dégradation des matériaux polymères est donnée dans le Tableau 1.

Les techniques spectroscopiques utilisées étant essentiellement non destructives (ou ne nécessitant que de petites quantités des éprouvettes vieilles), il est recommandé de réaliser une analyse de la cinétique de l'oxydation pour déterminer la vitesse de photo-oxydation et l'existence éventuelle d'une période de pseudo-induction. Un mode opératoire de mesure de l'accumulation des groupes fonctionnels appropriés fondé sur la spectroscopie IRTF est décrit dans l'Article 6.

Il est nécessaire de connaître les photoproduits critiques de la dégradation pour déterminer le mécanisme de photodégradation. La combinaison d'une analyse infrarouge et d'une dérivatisation chimique spécifique (par exemple la conversion de groupements acides carboxyliques en groupements fluorures d'acide en utilisant du SF<sub>4</sub> gazeux) permet d'identifier un grand nombre de photoproduits différents. Une corrélation supplémentaire entre l'oxydation et les propriétés en service peut également être établie. Le Tableau 1 montre les photoproduits critiques, la manière dont ils sont identifiés et les propriétés qui sont affectées par la photo-oxydation pour plusieurs polymères différents.<sup>[4] [5]</sup>

[ISO 10640:2011](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/397e913e-3219-42a7-a7db-53989577a708/iso-10640-2011)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/397e913e-3219-42a7-a7db-53989577a708/iso-10640-2011>

Tableau 1 — Photoproduits critiques et propriétés modifiées

Polymère	Photoproduits critiques	Identification des photoproduits critiques	Effets/propriétés modifiées	Références
PVC-P, PVC-U	Groupement acide $\beta$ -chlorocarboxylique	IR à 1 718 $\text{cm}^{-1}$	Farinage Décoloration Résistance mécanique	[6], [7]
	Chlorure d'acide	IR à 1 785 $\text{cm}^{-1}$		
Film extrudé en PE	Acide carboxylique	IR à 1 714 $\text{cm}^{-1}$	Résistance à la traction Allongement	[8], [9], [10]
	Insaturations vinyles	IR à 909 $\text{cm}^{-1}$	Résistance à la traction Allongement	
Film EVAC	Acide carboxylique	IR à 1 705 $\text{cm}^{-1}$	Résistance à la traction Allongement	[11], [12]
PP moulé	Acide carboxylique	IR à 1 714 $\text{cm}^{-1}$	Micro-fissures Blanchissement Farinage	[13], [14]
PA, PA6 et PA66 moulé, chargé	Acide carboxylique	IR à 1 715 $\text{cm}^{-1}$	Aspect Résistance mécanique	[15]
	Groupement imide	IR à 1 735 $\text{cm}^{-1}$ et 1 690 $\text{cm}^{-1}$		
PET, PBT, moulé PET chargé et PBT	Acide carboxylique	IR à 1 717 $\text{cm}^{-1}$ et 1 776 $\text{cm}^{-1}$	Résistance mécanique	[16], [17], [18]
	Acide benzoïque	IR à 1 696 $\text{cm}^{-1}$ et 1 733 $\text{cm}^{-1}$		
	Groupements acides hydroxylés	IR à 3 260 $\text{cm}^{-1}$		
PMMA et acrylique	Acide carboxylique	IR à 1 705 $\text{cm}^{-1}$	Effet de voile accru	[19]
	Groupements hydroxyles	IR à 3 250 $\text{cm}^{-1}$		
PC	Acide carboxylique	IR à 1 713 $\text{cm}^{-1}$	Propriétés mécaniques	[20], [21]
	Produits de réarrangement photo-Fries		Jaunissement	
	— phénylsalicylate	IR à 1 689 $\text{cm}^{-1}$ ; UV à 320 nm		
	— dihydroxybenzophénone	IR à 1 629 $\text{cm}^{-1}$ ; UV à 355 nm		
	— espèces biphényles	IR à 3 607 $\text{cm}^{-1}$ , 3 547 $\text{cm}^{-1}$ et 3 470 $\text{cm}^{-1}$ ; VIS à 450 nm		
PUR, TPU	Acide carboxylique	IR à 1 705 $\text{cm}^{-1}$	Blanchissement Jaunissement Fissuration (renforcée par l'hydrolyse)	[22], [23]
	Produits de dégradation du groupement uréthane	IR à ~1 530 $\text{cm}^{-1}$ (bande de taille décroissante)		
ABS, PS, SAN moulé	Produits de dégradation du butadiène (dans l'ABS)	IR à 912 $\text{cm}^{-1}$ (bande de taille décroissante)	Résistance mécanique	[19], [24]
	Acide carboxylique	IR à 1 717 $\text{cm}^{-1}$	Aspect	