



HAL
open science

Vieillessement des propergols à matrice polybutadiène : modélisation cinétique de l'oxydation

Marie Coquillat

► **To cite this version:**

Marie Coquillat. Vieillessement des propergols à matrice polybutadiène : modélisation cinétique de l'oxydation. Sciences de l'ingénieur [physics]. Arts et Métiers ParisTech, 2007. Français. NNT : 2007ENAM0021 . pastel-00002967

HAL Id: pastel-00002967

<https://pastel.hal.science/pastel-00002967>

Submitted on 25 Oct 2007

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

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

N ° : 2007 ENAM 0021



École doctorale n ° 432 : Science des Métiers de l'Ingénieur

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur

de

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité : MÉCANIQUE et MATÉRIAUX

présentée et soutenue publiquement par

Marie GUYADER COQUILLAT

**VIEILLISSEMENT DES PROPERGOLS
A MATRICE POLYDUTADIENE :**

MODELISATION CINETIQUE DE L'OXYDATION

Soutenue le 21 Septembre 2007 à L'ENSAM, devant le Jury composé de :

| | | |
|--------------------------|---|--------------|
| M. Jacques Lacoste | Professeur à l'ENSCCF, Clermont-Ferrand | Président |
| Mme. Marie-France Vallat | Chargée de Recherche à l'ICSI, Mulhouse | Rapporteur |
| Mme. Isabelle Stevenson | Maître de Conférences au LMPB, Lyon | Rapporteur |
| M. Thierry Bretheau | Directeur de Recherche à l'ENSAM, Paris | Examineur |
| Mme. Marie-Sylvie Amiet | Chef de section Propulsion Statoréacteur à la DGA | Invitée |
| M. Robert Nevière | Expert Mécanique à la SNPE, Vert-le-Petit | Invité |
| M. Jacques Verdu | Professeur à l'ENSAM, Paris | Directeur |
| M. Xavier Colin | Maître de Conférences à l'ENSAM, Paris | Co-directeur |

Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux, ENSAM CER de PARIS

*L'ENSAM est un Grand Établissement dépendant du Ministère de l'Éducation Nationale, composé de huit centres :
AIX-EN-PROVENCE ANGERS BORDEAUX CHÂLONS-EN-CHAMPAGNE CLUNY LILLE METZ PARIS*

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier l'initiateur de ce projet, Monsieur Sammy Chevalier. Sans lui, cette thèse n'aurait pas eu lieu. Il m'a fait confiance dès le début et je lui en suis extrêmement reconnaissante.

Mes remerciements vont, ensuite naturellement, à mon directeur Monsieur Jacques Verdu et à mon co-directeur de thèse Monsieur Xavier Colin pour leur disponibilité, leur écoute et leurs précieux conseils. Mais surtout, pour m'avoir transmis leur passion pour la cinétique. C'est un honneur d'avoir travaillé avec vous. Merci, aussi bien sûr, à Madame Ludmila Audouin pour son aide et soutien.

Je souhaite aussi remercier l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont portés à cette étude et leurs remarques pertinentes et constructives. Merci à mes rapporteurs : Mesdames Marie-France Vallat et Isabelle Stevenson et à Monsieur Jacques Lacoste d'avoir présidé ce jury.

J'exprime ma reconnaissance à la DGA pour avoir financé cette thèse et plus particulièrement à Mesdames Marie-sylvie Amiet et Herbeaux pour le suivi régulier des travaux.

J'adresse un large merci à l'ensemble du personnel au CRB pour son accueil et sa générosité. Je pense à Robert Nevière et Nancy Desgardin (qui ont pris à la suite de Sammy Chevalier), à Maryse Grévin (pour les essais de vieillissements), à Olivier Orlandi (pour la partie numérique) à Guy Jacob (pour les essais de RMN) et Nicolas, Claire et Mathieu (pour leur amitié).

Pareillement un immense merci à mes collègues et amis du LIM : les élèves PFE qui se sont investis dans ce projet, mes co-bureaux anciens et nouveaux, Bruno, Anne-lise et Eskandar (et oui Bruno, c'est le meilleur bureau du monde!); la super secrétaire, Odile et les thésards et assimilés, Nadjet, Manu, Célia... et tous les autres Gaëlle, Sylvain...

Enfin, j'exprime ma profonde gratitude à mes proches et surtout mes parents pour avoir toujours soutenu et encouragé dans mes choix. Pour finir, un énorme merci à mon mari, Baptiste d'être là, toujours là, tout simplement.

VIEILLISSEMENT DES PROPERGOLS A MATRICE POLYDUTADIENE : MODELISATION CINETIQUE DE L'OXYDATION

RESUME : L'objectif de cette thèse était l'élaboration d'un modèle cinétique permettant la prédiction de la durée de vie de propergols à matrice polybutadiène. Dans les conditions de stockage, leur vieillissement est dominé par l'oxydation radicalaire en chaîne des séquences polybutadiènes. La thermooxydation du prépolymère linéaire a d'abord été étudiée. Ceci nous a permis, outre les déterminations physico-chimiques classiques (consommation des doubles liaisons, apparition des carbonyles, hydroxyles, hydroperoxydes et époxydes), de suivre l'évolution des masses molaires par rhéométrie et de la masse par gravimétrie. L'ensemble de ces données permet de construire le schéma mécanistique et le schéma cinétique dérivé de ce dernier. Résolu numériquement, il est utilisé en méthode inverse pour identifier les constantes de vitesse élémentaires. Ensuite, des mesures de module de cisaillement par torsiométrie dynamique et de prise de masse ont été réalisés sur le réseau obtenu par réaction du diisocyanate sur le polybutadiène hydroxytélchélique. La théorie de l'élasticité caoutchoutique permet d'établir une relation entre l'évolution du module et le nombre d'actes de coupure de chaîne et de réticulations. Les résultats de la modélisation montrent que les additions des radicaux sur les doubles liaisons sont plutôt intra-qu'intermoléculaires. Malgré cela, les additions intermoléculaires restent en nombre suffisant pour que la réticulation prédomine nettement sur la coupure. Ces derniers résultats, intégrés au modèle cinétique (dans lequel le couplage réaction-diffusion est pris en compte) rendent possible la prédiction de la distribution des valeurs locales de module dans l'épaisseur de l'échantillon. A partir de cette distribution et en utilisant la mécanique des structures, on peut calculer la réponse élastique globale d'une pièce massive. Pour finir, les mécanismes de stabilisation par un phénol encombré ont été étudiés. Expérimentalement, il a été mis en évidence que le phénol était en grande partie consommé par réaction directe avec l'oxygène alors qu'en matrice polyoléfine, cette réaction n'est importante qu'aux pressions élevées (plusieurs MPa) d'oxygène pur. Ceci explique que les caoutchoucs polydiéniques nécessitent des concentrations plus élevées d'antioxydants que les polyoléfines, pour un effet stabilisant comparable voire plus faible.

Mots-clés : *Polybutadiène, oxydation, modélisation, cinétique, élasticité caoutchoutique, mécanismes, antioxydants, diffusion*

AGEING OF POLYBUTADIENE BASED PROPELLANTS : KINETIC MODELLING OF OXIDATION

ABSTRACT : The goal of this thesis was the elaboration of a kinetic model for the lifetime prediction of polybutadiene matrix propellants. In the storage conditions, their ageing is dominated by radical chain oxidation of polybutadiene sequences. First, the thermooxidation of the linear prepolymer was studied. The classical physico-chemical determinations were made : double bond consumption, carbonyl, hydroxyl, epoxide and hydroperoxide build-up, but also molar mass determination using rheometry and global mass evolution using gravimetry. All these experimental data were used to build a mechanistic scheme from which a kinetic scheme was derived and solved numerically. It is used in inverse approach to determine certain elementary rate constants. Then, shear modulus measurements from dynamic torsion testing and gravimetry were realized on isocyanate crosslinked samples. The rubber elasticity theory was used to establish the relationship between modulus and number of chain scission or crosslinking events induced by oxidation. The modelling results allowed establishing that intramolecular radical additions to double bonds are considerably more frequent than intermolecular ones. Despite that, intermolecular additions are responsible for predominant crosslinking. The results of this part, integrated to the kinetic model (in which reaction-diffusion coupling was taken into account) allowed to predict the distribution of local modulus values in the sample thickness. Then, structure mechanics allowed calculating the overall mechanical response of a bulk part undergoing oxidative ageing. Finally, we studied the stabilization mechanisms and kinetics in the case of hindered phenol stabilizers. The experimental study showed that the phenol is mostly consumed by a direct reaction with oxygen. Polybutadiene differs, in this aspect, from polyolefins where this reaction plays a significant role only at high oxygen pressures (few MPa). It explains why polydienic rubbers need higher stabilizer concentrations than polyolefin for stabilizing performances of the same order or lower.

Keywords : *Polybutadiene, oxidation, modeling, kinetics, rubber elasticity, mechanism, antioxidants, diffusion*

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Introduction générale | 5 |
| I Synthèse Bibliographique | 7 |
| 1 Propergols | 9 |
| 1.1 Propulsion solide | 9 |
| 1.1.1 Propulseurs | 10 |
| 1.1.2 Principe de la propulsion solide | 11 |
| 1.2 Nature des propergols | 13 |
| 1.2.1 Propergols composites | 13 |
| 1.2.2 Butargols | 14 |
| 1.3 Vieillessement des propergols | 15 |
| 1.3.1 Évolutions observées | 15 |
| 1.3.2 Conséquences | 17 |
| 1.3.3 Conclusions | 18 |
| 2 Méthodes de prédiction de la durée de vie | 19 |
| 2.1 Modèles empiriques | 20 |
| 2.1.1 Modèles basés sur le principe d'équivalence temps - température | 20 |
| 2.1.2 Méthodologie SNPE | 23 |
| 2.2 Vers un schéma « idéal » pour les substrats hydrocarbonés saturés | 25 |
| 2.2.1 Excès d'oxygène, État stationnaire, Stabilité des hydroperoxydes : Schéma USLCHOA | 27 |
| 2.2.2 Excès d'oxygène, État stationnaire : Schéma USCO (« en boucle fermée ») | 28 |
| 2.2.3 État stationnaire, Stabilité des hydroperoxydes : Schéma USLT-CHA | 33 |
| 2.2.4 Schéma USCH | 36 |
| 2.2.5 Schéma UC | 36 |
| 2.3 Schéma « idéal » pour le polybutadiène | 37 |
| 2.3.1 Nature des radicaux alkyle | 37 |
| 2.3.2 Réactions d'addition sur les doubles liaisons | 38 |
| 2.3.3 Formation des époxydes | 41 |
| 2.3.4 Conclusions | 43 |

| | | |
|---|--|------------|
| 2.4 | Schéma « idéal » pour des polybutadiènes stabilisés | 43 |
| 2.4.1 | Diminution de la vitesse d'amorçage | 44 |
| 2.4.2 | Augmentation de la vitesse de terminaison | 45 |
| 2.4.3 | Association d'antioxydants | 47 |
| 2.4.4 | Intégration des stabilisants dans le schéma cinétique | 47 |
| 2.4.5 | Conclusions | 49 |
| 2.5 | Vers une approche non-empirique de la durée de vie | 49 |
| 2.5.1 | De la structure aux propriétés d'utilisation | 50 |
| 2.5.2 | Prédiction de la durée de vie avec le modèle cinétique | 55 |
| 2.6 | Conclusions | 57 |
| II Matériaux & Méthodes expérimentales | | 59 |
| 3 Matériaux et Techniques | | 61 |
| 3.1 | Matériaux étudiés | 61 |
| 3.1.1 | Polybutadiène hydroxytéléchélique, PBHT | 61 |
| 3.1.2 | Anti-oxydant | 62 |
| 3.1.3 | Liant | 62 |
| 3.2 | Conditions d'exposition | 63 |
| 3.3 | Suivi du vieillissement | 64 |
| 3.3.1 | A l'échelle moléculaire | 64 |
| 3.3.2 | A l'échelle macromoléculaire | 72 |
| 3.3.3 | A l'échelle macroscopique | 75 |
| 3.3.4 | Propriétés d'utilisation | 77 |
| III Résultats & Discussion | | 79 |
| 4 Oxydation du PBHT | | 81 |
| 4.1 | Résultats expérimentaux | 81 |
| 4.1.1 | Détermination des différents régimes | 82 |
| 4.1.2 | Échelle moléculaire | 85 |
| 4.1.3 | Échelle macromoléculaire | 95 |
| 4.1.4 | Influence de la température | 96 |
| 4.1.5 | Conclusion | 100 |
| 4.2 | Modélisation et Discussion | 102 |
| 4.2.1 | Échelle moléculaire | 102 |
| 4.2.2 | Échelle macromoléculaire | 116 |
| 4.2.3 | Influence de la température | 122 |
| 4.3 | Conclusion | 124 |
| 5 Oxydation du PBHT réticulé | | 125 |
| 5.1 | Résultats expérimentaux | 125 |
| 5.1.1 | Échelle moléculaire | 125 |
| 5.1.2 | Échelle macromoléculaire | 128 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 5.1.3 | Échelle macroscopique | 136 |
| 5.1.4 | Conclusion | 142 |
| 5.2 | Modélisation et Discussion | 142 |
| 5.2.1 | Effet de la géométrie des échantillons | 142 |
| 5.2.2 | Échelle macromoléculaire | 144 |
| 5.2.3 | Échelle macroscopique | 151 |
| 5.3 | Conclusion | 152 |
| 6 | Oxydation du PBHT stabilisé | 153 |
| 6.1 | Résultats expérimentaux | 153 |
| 6.2 | Modélisation et Discussion | 157 |
| 6.3 | Conclusion | 164 |
| IV | Conclusions & Perspectives | 167 |
| 7 | Conclusions & Perspectives | 169 |
| 7.1 | Conclusion générale | 169 |
| 7.2 | Perspectives | 171 |
| | Annexes | 173 |
| | Bibliographie | 177 |

Introduction générale

L'objectif du présent travail est de prédire le comportement à long terme de propergols à matrice polybutadiène. On sait, depuis les années 1950, que le polybutadiène est un polymère très sensible à l'oxydation car capable de réagir aussi bien par arrachement d'hydrogène sur le méthylène allylique, que par addition radicalaire sur la double liaison. Ceci est bien confirmé, comme on le verra dans la partie bibliographique, par les analyses réalisées sur des propergols vieillis.

Si, après un demi-siècle de recherches intensives, nous ne disposons pas encore de modèles fiables de prédiction de la durée de vie, malgré l'importance des enjeux technico-économiques, c'est sans doute que le problème est très complexe et qu'on a longtemps vécu dans l'illusion qu'il pouvait recevoir une solution empirique.

C'est la raison pour laquelle, après une brève présentation des propergols, il nous a semblé utile de présenter les méthodes empiriques et d'expliquer les raisons de leur échec. La méthode non empirique consiste à établir le mécanisme de vieillissement et à dériver le schéma cinétique du mécanisme. Cependant, jusqu'à une date récente, les chercheurs devaient se contenter de solutions analytiques, ce qui les forçait à utiliser un grand nombre d'hypothèses simplificatrices. Nous tentons, dans la synthèse bibliographique, de présenter l'histoire de la discipline comme l'histoire des tentatives de suppression, l'une après l'autre, de ces hypothèses. Il est désormais possible, grâce aux méthodes numériques, de les supprimer presque toutes. L'objectif principal de cette thèse est de mettre en oeuvre les nouvelles potentialités de l'analyse cinétique, pour l'étude du vieillissement des propergols.

Après avoir décrit dans la deuxième partie, les matériaux et méthodes expérimentales utilisées dans cette étude, nous présenterons la partie centrale de la thèse, c'est à dire l'exposé des résultats et leur interprétation. La structuration de cette partie répond aux exigences de la démarche de modélisation choisie. Il s'agit de partir du cas le plus simple : le PBHT non réticulé sans additif, et d'introduire progressivement les complications liées d'abord à la réticulation, ensuite à la présence d'antioxydants.

Le modèle de prédiction de la durée de vie sera donc essentiellement basé sur une « noyau » fondé sur des considérations de chimie organique et de cinétique radicalaire. Cependant, nous avons tenté de ne pas perdre de vue les préoccupations des utilisateurs de propergols, qui portent essentiellement sur l'évolution du comportement mécanique du matériau.

La théorie de l'élasticité caoutchoutique est en principe un bon outil de passage entre la chimie et la mécanique dans le cas des élastomères. On sait que de nombreux auteurs, parmi lesquels par exemple (Tobolsky *et al.*, 1950), ont utilisé les essais de dégradation sous tension pour déterminer les nombres de coupures de chaînes et d'actes de réticulation, cependant nous ne pouvons pas nous satisfaire de cette démarche pour les raisons suivantes :

1. Notre approche est basée sur la connaissance des actes chimiques « en amont » des coupures et réticulations. Ici, l'une des principales difficultés vient du fait que les actes chimiques cruciaux, par exemple l'addition d'un macroradical sur une double liaison, peuvent s'effectuer par voie inter ou intramoléculaire et ils ne donnent lieu à réticulation que dans le cas intermoléculaire. Il faut donc faire la part entre les deux types de réactions.
2. La démarche « rhéochimique » basée sur des essais sous contrainte n'a de sens que si l'oxydation est homogène dans le volume de l'échantillon. Or, ici, l'oxydation est gouvernée par la diffusion de l'oxygène, donc confinée dans une couche plus ou moins épaisse à la surface des éprouvettes. Cet aspect doit, bien entendu, être pris en compte.
3. Les relations de base de l'élasticité caoutchoutique ne s'appliquent en toute rigueur que lorsque les réseaux sont proches de l'idéalité, c'est à dire lorsque presque toutes les chaînes sont élastiquement actives. Comme on le verra, c'est loin d'être le cas de nos réseaux. Nous devons donc prendre en compte cet écart à l'idéalité.

Bien entendu, nous ne prétendons pas avoir résolu tous les problèmes de façon définitive mais nous avons tenté d'aborder, pour chacun d'eux, une voie possible de résolution. Notre objectif n'est pas tant de fournir un outil de prédiction dans sa forme définitive, mais plutôt une base assez solide pour des travaux ultérieurs.

Première partie
Synthèse Bibliographique

Chapitre 1

Propergols

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| 1.1 Propulsion solide | 9 |
| 1.1.1 Propulseurs | 10 |
| 1.1.2 Principe de la propulsion solide | 11 |
| 1.2 Nature des propergols | 13 |
| 1.2.1 Propergols composites | 13 |
| 1.2.2 Butargols | 14 |
| 1.3 Vieillessement des propergols | 15 |
| 1.3.1 Évolutions observées | 15 |
| 1.3.2 Conséquences | 17 |
| 1.3.3 Conclusions | 18 |

1.1 Propulsion solide

Un véhicule spatial ne peut en aucun cas utiliser le milieu extérieur pour se déplacer, car il évolue dans le vide. La propulsion fait donc appel au principe de Newton : « *Pour chaque action, il y a une réaction opposée et égale* ». Traduit en équation et appliqué à la fusée, ce principe s'écrit (Davenas, 1989) :

$$F = qV_e$$

où F est la force de réaction, appelée poussée en propulsion, q est le débit massique des gaz et V_e leur vitesse d'éjection.

Les gaz nécessaires à la propulsion de la fusée pendant plusieurs secondes (130 secondes pour Ariane V) sont générés par la combustion d'une matière appelée propergol.

Définition : *Un propergol est un corps ou ensemble de corps dont la réaction chimique, sans intervention de l'oxygène de l'air, donne naissance à la libération d'une grande quantité d'énergie et à un fort volume de gaz chauds (SNPE, 2004a).*

On dénombre deux grandes familles de propergols : les propergols liquides généralement nommés ergols et les propergols solides. Il sera ici question des seconds.

1.1.1 Propulseurs

Le moteur, appelé propulseur, est conçu pour assurer la combustion sous pression du propergol qu'il contient. Les gaz qui en résultent sont détendus à travers la tuyère dont le rôle est de convertir cette pression en vitesse d'éjection (cf.fig. 1.1).

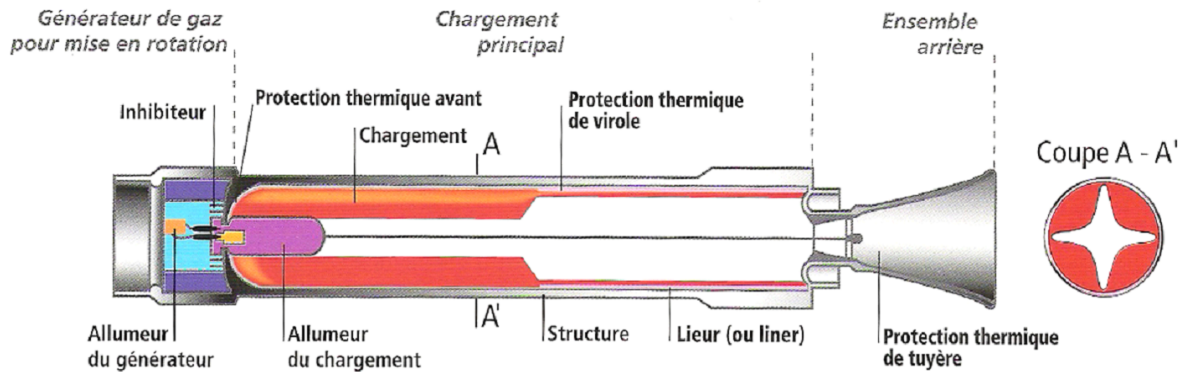


FIG. 1.1: Schéma d'un propulseur (SNPE, 2004a).

Les moteurs à propulsion solide sont utilisés dans le domaine spatial (fusée ou navette spatiale) et militaire (missiles). Il existe deux catégories de missiles :

- les missiles tactiques, ils possèdent une portée comprise entre 30 et plusieurs centaines de kilomètres.
- les missiles stratégiques (type M45 ou M51), destinés essentiellement à un rôle dissuasif et généralement doté d'une ogive nucléaire. Ces missiles ont une portée de plusieurs milliers de kilomètres.

En règle générale, un tel moteur comporte cinq sous-ensembles principaux :

- **l'enveloppe ou structure** réalisée en métal ou en matériaux composites.
- **le chargement de propergol** ; on rencontre deux types d'architecture (cf.fig. 1.2).
 - Les chargements libres : ils se présentent sous la forme de blocs revêtus d'une enveloppe plastique maintenus dans la structure par différents dispositifs (cales, ressorts, grilles ...).
 - Les chargements moulés-collés obtenus par coulée directe du propergol dans la structure équipée de ses protections thermiques.
- **la protection thermique** : la température de combustion des propergols de (1500 à 3500 K environ) nécessite de protéger la surface interne des structures par un matériau réfractaire de type élastomère chargé.
- **la tuyère** : de sa forme et de sa complexité dépendent les performances visées et le domaine d'application (spatial, balistique, tactique ou roquette). Elle est généralement réalisée en matériau composite.
- **le système d'allumage**. C'est une chaîne de dispositifs pyrotechniques dont la réactivité est décroissante et la quantité croissante jusqu'à produire assez de gaz chauds dans la chambre de combustion pour amorcer l'allumage du chargement.

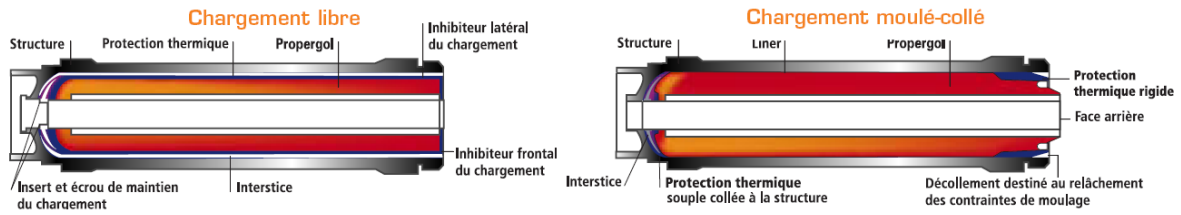


FIG. 1.2: Architecture de chargement autopropulsif (SNPE, 2004a).

1.1.2 Principe de la propulsion solide

Tout d'abord, deux définitions fondamentales doivent être précisées (Langereux, 1983) :
La pression de combustion : c'est la pression statique mesurée à l'amont de l'écoulement gazeux interne. Pratiquement, c'est la pression à l'avant de la chambre de combustion. Par définition, c'est une pression absolue.

La vitesse de combustion : c'est la vitesse de progression du front de flamme, mesurée à un instant donné et en un point donné de la surface de combustion. Généralement, la vitesse de combustion dépend de la pression de combustion.

En première approximation, il est admis que les propergols brûlent par couches parallèles et que leur vitesse de combustion peut, à un instant donné, s'exprimer par :

$$q = \rho S v$$

où ρ est la masse volumique du propergol ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), q le débit de gaz ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$), S et v étant respectivement la surface (m^2) et la vitesse de combustion du propergol ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) à un instant donné.

Une tuyère, comme tout orifice, laisse passer un débit qui est proportionnel à la surface de passage (ici l'aire du col A_t) et à la pression qui règne en amont (ici la pression de combustion p). Si q' est le débit gazeux s'écoulant par la tuyère, on aura la relation suivante :

$$q' = C_D p A_t$$

où C_D est le coefficient de débit, il dépend de la nature et de la température des gaz et s'exprime en $\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$.

Le point de fonctionnement du moteur correspond à l'équilibre entre le débit gazeux créé par la combustion du propergol q et le débit gazeux évacué par la tuyère q' .

$$\rho S v = C_D p A_t$$

Ce qui s'écrit aussi :

$$p = \frac{\rho S v}{C_D A_t}$$

En général, la vitesse de combustion d'un propergol suit la loi de Vieille ou loi de Saint Robert : $v = ap^n$ où a est le facteur pré-exponentiel et n l'exposant de pression.

On a donc, pour $n \neq 1$:

$$p = \left(\rho \frac{a}{C_D} \frac{S}{A_t} \right)^{\frac{1}{1-n}} \quad (1.1)$$

Le rapport S/A_t est appelé serrage (K). On peut noter que la valeur de n doit être inférieure à 1 pour obtenir un fonctionnement stable du moteur.

L'équation 1.1 montre que la connaissance de la loi d'évolution de la surface de combustion permet de calculer la loi de pression interne du chargement. On saisit ainsi toute l'importance de la recherche d'une surface de combustion initiale, puis du calcul de son évolution qui permettront de trouver la loi de pression interne du moteur la mieux adaptée à sa mission (cf.fig. 1.3).

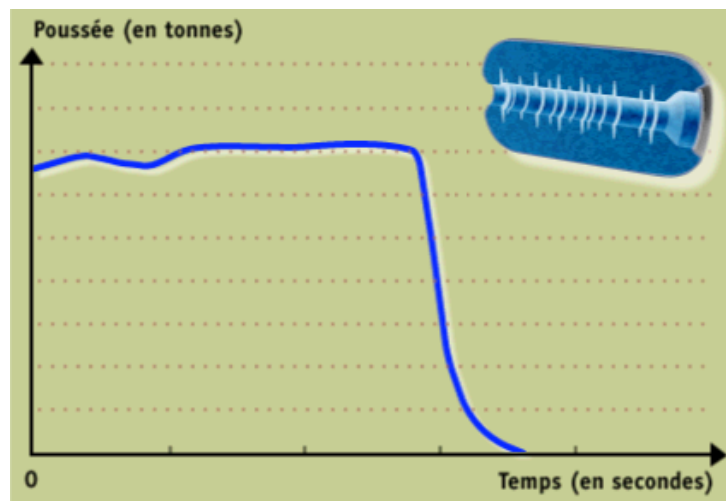


FIG. 1.3: Courbe de poussée en fonction du temps pour un chargement de forme axisymétrique (SNPE, 2004b).

1.2 Nature des propergols

Il existe aujourd'hui deux types de propergols solides : les propergols double base et les propergols composites. Les propergols double base furent étudiés essentiellement au 19^e siècle et au début du 20^e.

- Les propergols double base sont constitués de deux bases énergétiques : la nitrocellulose et la nitroglycérine. Les éléments oxydants et réducteurs sont associés dans la même molécule.
- Les propergols composites sont constitués d'un liant élastomère destiné à agglomérer des charges pulvérulentes oxydantes et réductrices (60 à 90%) et à assurer une bonne cohésion ainsi que la tenue mécanique du matériau. Ici, les espèces oxydantes et réductrices ne se trouvent donc pas dans la même molécule.

1.2.1 Propergols composites

Le procédé traditionnel de fabrication des propergols composites consiste à incorporer successivement dans un prépolymère liquide fonctionnel, le plus souvent plastifié, les charges, les additifs et un agent réticulant permettant par une opération de cuisson d'obtenir un matériau réticulé à la consistance d'une gomme dure.

Les propergols composites se décomposent en deux familles principales (cf.fig. 1.4) :

- Les propergols à liant inerte c'est-à-dire contenant des plastifiants inertes (de type esters aliphatiques).
- Les propergols à liant énergétique c'est-à-dire contenant des plastifiants énergétiques (type huiles nitrées) ou à base de polymères porteurs de groupements énergétiques.

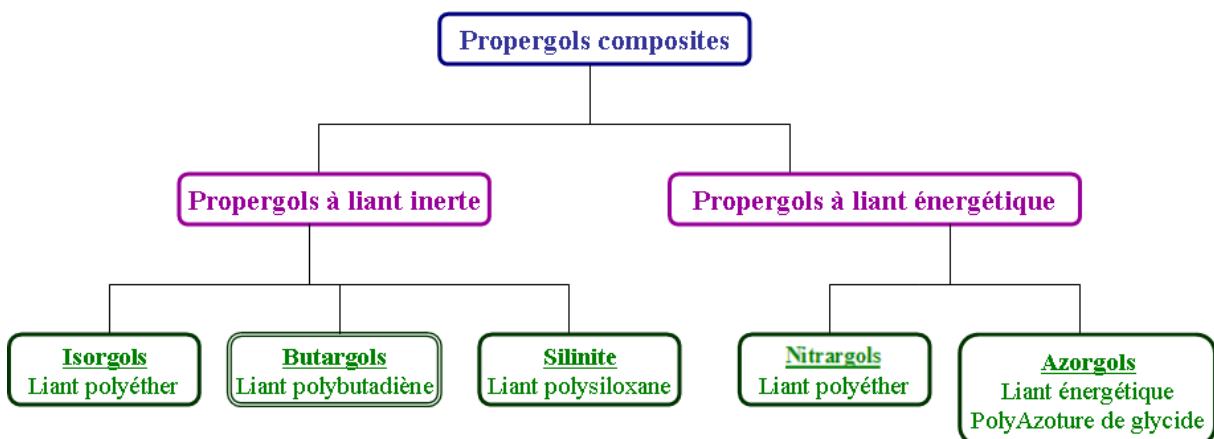


FIG. 1.4: Les différentes familles de propergols.

L'étude porte sur les propergols de type Butargol, les plus utilisés. On les trouve aussi bien en propulsion spatiale (Ariane 5) qu'en propulsion stratégique ou tactique.

1.2.2 Butargols

Les Butargols constituent aujourd'hui la famille la plus évoluée au stade industriel des propergols composites. Une première génération a été développée à base de prépolymère à terminaisons carboxyliques PBCT. Elle a été progressivement remplacée par une seconde génération utilisant du polybutadiène à terminaisons hydroxyles PBHT et, de nos jours, tous les Butargols sont à base de PBHT et sont constitués de (cf.fig. 1.6) :

Un liant élastomère

- Un prépolymère : Un oligomère de polybutadiène hydroxytéléchélique (PBHT).
- Un système réticulant : Le diisocyanate d'isophrone (IPDI). Les isocyanates réagissent sur les fonctions alcool du prépolymère pour former des ponts uréthane (cf.fig. 1.5). Ici, de manière à incorporer un taux de charge important, le matériau est largement sous-réticulé (rapport NCO/OH=0,8). Cette sous-réticulation garantit aussi de bonnes capacités de déformation.

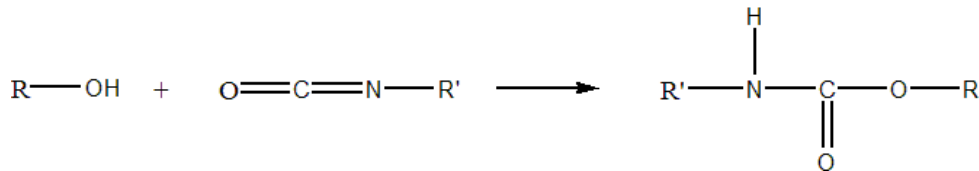


FIG. 1.5: Réaction des fonctions hydroxyle sur les isocyanates pour donner des fonctions uréthane.

- Un plastifiant : Le di-octyl azelate (DOZ).
- Un antioxydant : Il stabilise le liant vis-à-vis de l'oxydation.

Des charges

- Un oxydant : Le perchlorate d'ammonium (environ 80%), PA.
- Un réducteur d'appoint : La poudre d'aluminium, elle est ajoutée dans les propergols hautes performances.
- Un modificateur balistique : Généralement un sel métallique.
- Un agent de liaison : Il assure la liaison entre la charge (le perchlorate d'ammonium) et le liant.

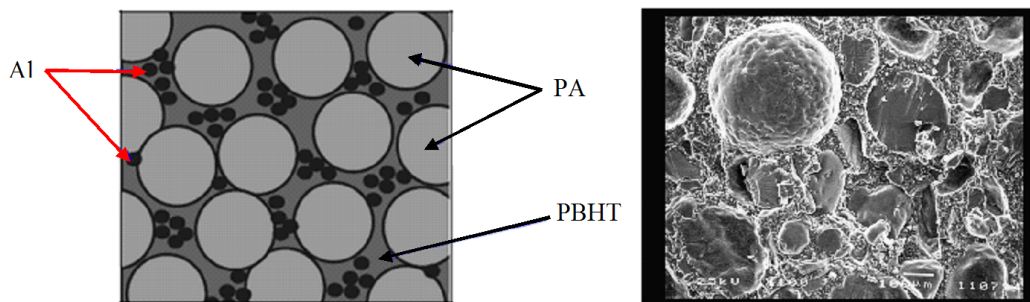


FIG. 1.6: A gauche vue schématisée d'un propergol de type Butargol (Simoes, 2005) et à droite vue au microscope optique grossissement $\times 100$ (Doc. SNPE).

1.3 Vieillessement des propergols

La durée de vie spécifiée pour des engins stratégiques est de 20 ans. Sachant qu'une année entière est nécessaire à l'intégration d'un moteur, le fonctionnement nominal du moteur assemblé doit être assuré durant 19 ans. Pour être en mesure de garantir la fiabilité du fonctionnement, il est nécessaire de connaître les ambiances, les facteurs d'agression, les évolutions des propriétés au cours du vieillissement et leurs conséquences au niveau fonctionnel. On rappelle ci-après les informations relatives aux Butargols à base de PBHT, le vieillissement des propergols au PBCT n'obéissant pas aux mêmes lois en raison de mécanismes de dégradation différents.

1.3.1 Évolutions observées

Dès 1975, (Layton, 1975) relève des évolutions importantes au cours de l'exposition à 65°C sous air de propergol à base de PBHT. Il montre notamment, par des mesures de propriétés mécaniques et de fractions solubles, une augmentation du taux de gel ainsi qu'une diminution des allongements à la rupture et une augmentation du module et de la contrainte à la rupture. Il observe aussi que l'augmentation du taux de gel est proportionnelle à la contrainte maximale. Cependant pour lui, les causes d'une telle évolution restent très vagues et il évoque une possible réaction entre le perchlorate d'ammonium et le liant (Layton *et al.*, 1981).

Plus tard (Bunyan *et al.*, 1993) et (Hamshere et Rawson, 1993) confirment ces résultats en étudiant le comportement de propergols type Butargol (stabilisés à 0,2% par le 2,2'-méthylène-bis(4-méthyl-6-t-butyl phénol)) exposés sous air entre 80 et 100°C. Ils mettent respectivement en évidence une augmentation de leur degré de réticulation par des mesures de gonflement dans le dichlorométhane et de leur dureté en surface. Tous deux montrent clairement l'impact de l'oxygène sur le vieillissement, le premier par la mise en évidence de l'existence d'un profil d'oxydation et le second par une augmentation de la masse du propergol induite par l'incorporation de l'oxygène de l'air. Le processus d'oxydation entraîne donc un durcissement du matériau et semble être fortement contrôlé par la diffusion de l'oxygène.

Deux autres causes, induisant des modifications de propriétés mécaniques, sont aussi couramment citées : la dégradation de l'adhésion liant/charge et la migration du plastifiant (Judge, 2003), (Chevalier *et al.*, 2002). Sur le rôle de la perte de plastifiant, les avis sont partagés. On peut citer (Keizers, 1995), pour qui cette perte est la cause principale. Cependant, il faut préciser que ses essais ont été réalisés dans des milieux non confinés. Au contraire pour (Bunyan *et al.*, 1993), la migration du plastifiant est sans effet. Pour finir, (Judge, 2003) montre que le degré de confinement entre en jeu ainsi que la tension de vapeur du plastifiant. La perte d'adhésion liant/charge est, elle, surtout rencontrée lors de vieillissements en milieu humide (Davis, 2001). Ici, nous nous intéresserons uniquement à l'évolution du propergol par thermo-oxydation.

Une étude très complète a été réalisée au Sandia National Laboratory aux USA par (Celine *et al.*, 2002) sur un PBHT réticulé par de l'isophorone diisocyanate (IPDI), avec un rapport molaire NCO/OH égal à 1, stabilisé à 1% par le 2,2'-méthylène-bis(4-méthyl-6-t-butyl phénol). Dans cette publication, les auteurs ont étudié l'influence de la charge sur la

vitesse de consommation de l'oxygène (cf. fig. 1.7). L'aluminium, le perchlorate d'ammonium et le tépanol (agent d'adhésion liant charge) apparaissent sans effet. Le perchlorate d'ammonium aurait même un léger effet retardant donc stabilisant. Ces derniers résultats sont en désaccord avec les travaux de (Torry *et al.*, 2005). Selon eux, le perchlorate d'ammonium active l'oxydation et au contraire l'aluminium la retarderait, cependant un autre facteur : l'hygrométrie influencerait le processus.

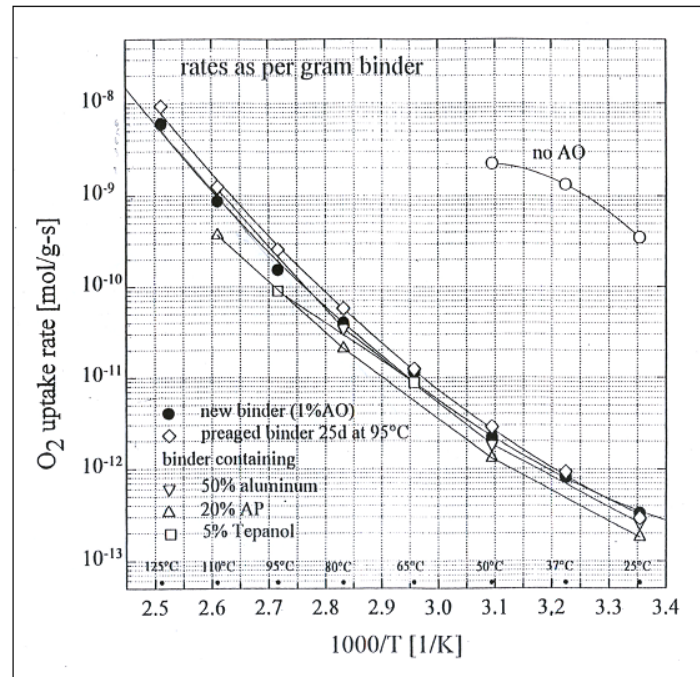


FIG. 1.7: Graphe d'Arrhenius de la vitesse maximale d'oxydation pour différents liants à plusieurs températures (Celina *et al.*, 2002).

Parallèlement à l'étude du vieillissement intrinsèque des Butargols, de nombreux travaux ont été engagés pour instrumenter les propulseurs avec des capteurs permettant de suivre les conditions d'ambiance du vieillissement et les évolutions du comportement mécanique. Récemment (Brouwer et Keizers, 2004) ont développé des micro-capteurs permettant de suivre la contrainte et la concentration en oxygène au cours du temps en différents points d'un chargement (plus ou moins proche de la surface). Les premiers essais réalisés au cours d'un cyclage en température sont encourageants. Ces capteurs ne modifient pas les coefficients de sécurité et sont opérationnels sur des temps très longs (entre 10 et 30 ans) ainsi que sur une large gamme de température (entre -50 et 70°C). L'utilisation de micro-capteur est une voie intéressante pour améliorer la connaissance de l'environnement réel du chargement (température, pression partielle d'oxygène, humidité relative ...).

1.3.2 Conséquences

Les défaillances du fonctionnement des moteurs à propergol solide ont des origines diverses, mais les causes principales sont liées à la tenue mécanique des chargements. Tout au long de leur vie opérationnelle, les chargements sont soumis à différentes sollicitations :

- **Le retrait thermique** lors du refroidissement après la fabrication qui se traduit par une déformation du chargement essentiellement au niveau du canal.
- **L'accélération due à la pesanteur**, le poids de ces chargements étant important (plusieurs dizaines de tonnes pour le M51). Cette sollicitation est critique pour les collages.
- **La pression lors du tir**, l'augmentation de la pression a lieu en quelques milli-secondes. Elle entraîne la déformation de la structure et par voie de conséquence, celle du chargement.

Ces sollicitations, dans certains cas, peuvent entraîner des ruptures de propergols ou de la liaison entre le propergol et l'inhibiteur appelé aussi le liner ou protection thermique. Lors du tir, les évènements qui peuvent résulter d'une de ces ruptures sont divers :

- **La rupture cohésive du propergol** se traduit par une augmentation de la surface de combustion. Or, nous avons montré précédemment que la pression de combustion est directement liée à la surface de combustion. L'augmentation de la pression, due à cet accroissement accidentel de la surface de combustion, peut provoquer, soit la destruction du moteur si la pression est supérieure à la pression d'éclatement de la structure, soit un fonctionnement hors spécifications (modifications de la poussée, du temps de combustion, etc ...).
- **La rupture adhésive de la liaison.** La rupture du collage, lorsqu'elle se traduit par une augmentation de la surface de combustion, provoque les mêmes évènements que ceux précédemment cités. Mais, un autre type de défaillance peut apparaître. La liaison du propergol avec les autres matériaux (inhibiteur ou protection thermique) se situe en général au voisinage de la structure : la combustion dans un décollement peut avoir pour conséquence un échauffement important de la structure avec un risque de percement qui se traduirait par un fonctionnement anormal voire même catastrophique du moteur.

Pour chaque chargement, on détermine donc un coefficient de sécurité C_s égal au rapport de la capacité sur la sollicitation :

$$C_s = \frac{\text{Capacité}}{\text{Sollicitation}}$$

La capacité est reliée aux contraintes et aux déformations et la sollicitation au module et à la loi de comportement. Ces deux composantes du coefficient de sécurité sont affectées par le vieillissement.

1.3.3 Conclusions

Les données sur le vieillissement des propergols à base de PBHT montrent clairement une augmentation de la réticulation par thermo-oxydation induisant un durcissement en surface du matériau. Ce durcissement augmente fortement le risque de rupture du propergol évoqué précédemment avec des conséquences désastreuses sur la sécurité de fonctionnement. Il est absolument indispensable de pouvoir estimer l'état du vieillissement d'un chargement après plusieurs années de stockage afin de déterminer l'évolution du coefficient de sécurité et donc l'incidence sur la fiabilité de fonctionnement par référence à un niveau d'endommagement tolérable (critère ou seuil de fin de vie).

La thermooxydation étant la cause principale du vieillissement, il s'agit dans le cadre de cette thèse d'acquérir l'ensemble des données permettant de décrire le processus et son évolution, à savoir :

- identifier toutes les réactions élémentaires qui contrôlent le processus,
- élaborer un modèle cinétique permettant de rendre compte de l'évolution du phénomène au cours du temps en tout point du matériau.

Ces matériaux étant très complexes, l'identification des mécanismes d'oxydation s'avère très difficile. Il est donc nécessaire de décomposer le processus en plusieurs étapes en partant du plus simple (l'étude du polymère pur, le polybutadiène hydroxytélchélique PBHT) pour aller vers le plus complexe (l'étude du propergol).

Ultérieurement, les réponses fournies par le modèle devront permettre de déterminer la variation du coefficient de sécurité et l'incidence sur la fiabilité de fonctionnement du chargement.

Chapitre 2

Méthodes de prédiction de la durée de vie

Sommaire

| | | |
|------------|---|-----------|
| 2.1 | Modèles empiriques | 20 |
| 2.1.1 | Modèles basés sur le principe d'équivalence temps - température | 20 |
| 2.1.2 | Méthodologie SNPE | 23 |
| 2.2 | Vers un schéma « idéal » pour les substrats hydrocarbonés saturés | 25 |
| 2.2.1 | Excès d'oxygène, État stationnaire, Stabilité des hydroperoxydes : Schéma USLCHOA | 27 |
| 2.2.2 | Excès d'oxygène, État stationnaire : Schéma USCO (« en boucle fermée ») | 28 |
| 2.2.3 | État stationnaire, Stabilité des hydroperoxydes : Schéma USLT-CHA | 33 |
| 2.2.4 | Schéma USCH | 36 |
| 2.2.5 | Schéma UC | 36 |
| 2.3 | Schéma « idéal » pour le polybutadiène | 37 |
| 2.3.1 | Nature des radicaux alkyle | 37 |
| 2.3.2 | Réactions d'addition sur les doubles liaisons | 38 |
| 2.3.3 | Formation des époxydes | 41 |
| 2.3.4 | Conclusions | 43 |
| 2.4 | Schéma « idéal » pour des polybutadiènes stabilisés | 43 |
| 2.4.1 | Diminution de la vitesse d'amorçage | 44 |
| 2.4.2 | Augmentation de la vitesse de terminaison | 45 |
| 2.4.3 | Association d'antioxydants | 47 |
| 2.4.4 | Intégration des stabilisants dans le schéma cinétique | 47 |
| 2.4.5 | Conclusions | 49 |
| 2.5 | Vers une approche non-empirique de la durée de vie | 49 |
| 2.5.1 | De la structure aux propriétés d'utilisation | 50 |
| 2.5.2 | Prédiction de la durée de vie avec le modèle cinétique | 55 |
| 2.6 | Conclusions | 57 |

2.1 Modèles empiriques

2.1.1 Modèles basés sur le principe d'équivalence temps - température

Ces modèles sont basés sur l'hypothèse qu'il existe un principe d'équivalence temps-température exprimé par la relation :

$$P(t, T) = P\left(\frac{t}{a_T}, T_R\right)$$

où P est la propriété évoluant en fonction du temps (si $P = P_F$ (critère de fin de vie), alors $t = t_F$ (durée de vie)); T_R est une température de référence arbitraire et a_T est un facteur de déplacement ne dépendant que de la température.

Ce type d'approche est fondé si l'on peut construire une courbe maîtresse en traduisant des arcs de courbes parallèlement à l'axe du logarithme du temps (cf.fig. 2.1).

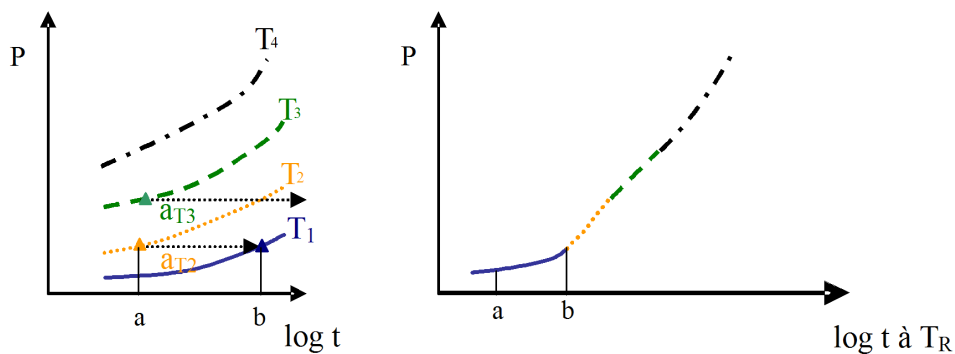


FIG. 2.1: Principe d'obtention d'une courbe maîtresse. A gauche : résultats d'essais à différentes températures dans l'intervalle $a \leq \log t \leq b$. A droite : courbe maîtresse construite à $T_R = T_1$ par translation et raccordement des arcs de courbes.

Le traitement des courbes maîtresses peut varier d'un cas à l'autre.

a) Cas général :

On utilise la courbe maîtresse telle quelle sans essayer de trouver une expression mathématique à la fonction $a_T = f(T)$.

(Celina *et al.*, 2000) préconisent l'emploi de cette technique pour prédire les évolutions de module de liants au PBHT stabilisés à 1% par le 2,2'-méthylène-bis(4-méthyl-6-tert-butyl phénol). En utilisant des techniques ultra-sensibles, comme la mesure de la consommation d'oxygène par respirométrie (jusqu'à 10^{-14} mol $O_2 \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$), ces auteurs peuvent quantifier des évolutions jusqu'à 25°C sur une durée raisonnable (< 6 mois). Ils réalisent ensuite des mesures d'allongement maximum en traction entre 65 et 125°C. Les facteurs

de glissement trouvés pour les deux techniques (la consommation d'oxygène et les mesures d'allongement maximum) étant très proches sur cette gamme de température, l'hypothèse est faite qu'il en va de même en dessous de 65°C. Les facteurs de glissement obtenus par les mesures de consommation d'oxygène sont utilisés pour extrapoler les courbes de perte d'allongement en dessous de 65°C. En fixant comme critère de fin de vie une perte de 50% de l'allongement initial, la durée de vie prédite est de **80 ans à 25°C** avec un taux d'oxydation de 1,8% (en O₂ consommé).

b) Loi d'Arrhenius :

On fait l'hypothèse que le facteur de glissement obéit à la loi d'Arrhenius, soit :

$$t_F = t_{FO} \times \exp(E_a/RT) \quad \text{donc} \quad a_T = \exp \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R} \right)$$

- t_{FO} est un coefficient pré-exponentiel (même unité que t_F)
- E_a est l'énergie d'activation en J.mol⁻¹
- R est la constante des gaz parfaits = 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹
- T est la température absolue en K

Le critère de fin de vie est choisi arbitrairement. Il s'agit généralement d'une propriété mécanique, par exemple 50% de perte de l'allongement initial à la rupture. La durée de vie t_F est ensuite déterminée par des essais de vieillissement accéléré à des températures supérieures à celle d'utilisation. Pour finir, la valeur de la durée de vie dans les conditions d'utilisation est extrapolée en utilisant la loi d'Arrhenius (cf.fig. 2.2).

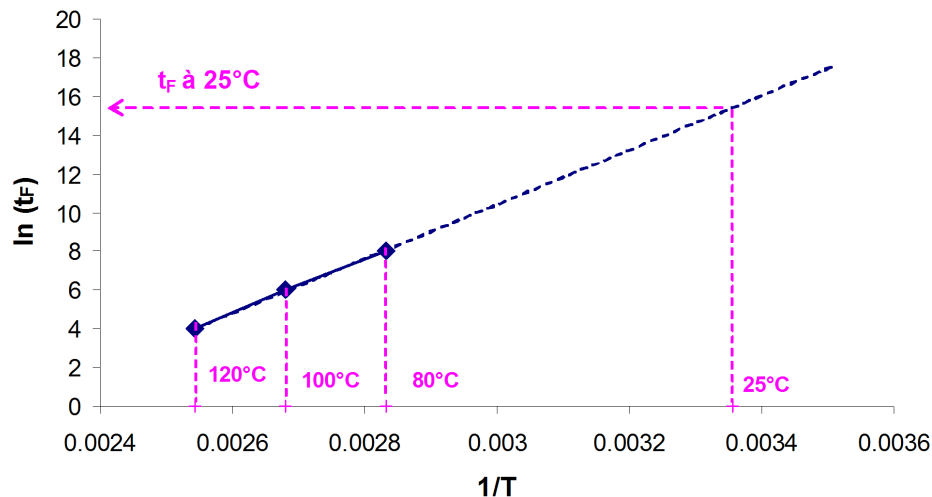


FIG. 2.2: Principe d'extrapolation Arrhenienne.

Cette méthode a été largement utilisée ((Layton, 1975), (Hamshere et Rawson, 1993), (Judge, 2003) et (Torry et Cunliffe, 2003)) pour déterminer l'énergie d'activation de l'oxydation d'un propergol de type Butargol (entre 24 et 86 kJ.mol⁻¹).

Seuls, Hamshere & Rawson ont calculé une durée de vie de **7,5 ans à 25°C** pour un pergol stabilisé par 1% di-tert-butyl-4-méthyl-phénol et catalysé au chromite de cuivre. Le critère de fin de vie choisi était une augmentation significative de la dureté de surface (Shore A).

c) Loi WLF :

Dans certains cas, la durée de vie semble tendre vers l'infini pour une température $T_\infty > T_{\text{utilisation}}$. Il est alors éventuellement fondé d'utiliser la loi WLF (Williams *et al.*, 1955) :

$$\log(a_t) = \frac{C_1(T - T_R)}{C_2 + (T - T_R)}$$

où $T_\infty = T_R - C_2$ et C_1 et C_2 sont des paramètres ajustables.

Ce type de relation peut-être justifié lorsque la cinétique du processus est liée à la mobilité macromoléculaire coopérative (à $T > T_g$) (Le Huy et Evrard, 1998).

d) Limites de ces méthodes :

Si l'estimation de la durée de vie par ces méthodes semblent aisée au premier abord, de nombreuses limites peuvent cependant être formulées :

- **Ces techniques sont totalement empiriques.** Ici, aucun lien n'est recherché entre la variation d'une propriété structurale au cours du vieillissement et les causes responsables de cette variation. Les mécanismes chimiques ne sont pas étudiés.
- **Elles ne sont pas capitalisables.** Leur utilisation nécessite la réalisation d'un grand nombre d'essais longs et fastidieux, proches de la température d'utilisation. A chaque nouveau produit (variation du taux d'antioxydants, de charge ou modification de la géométrie) ou si le critère de fin de vie est modifié, tous les essais doivent être refaits.
- **Leur fiabilité est insuffisante.**
 - Les nombreux essais réalisés à basse température (Celina *et al.*, 2000) apportent du crédit à cette méthodologie. Cependant pour prédire la durée de vie, les auteurs introduisent une hypothèse importante : le taux d'oxydation correspondant au critère mécanique de fin de vie est indépendant de la température. Or, si cela est vérifié pour les températures supérieures à 65°C, il s'agit seulement d'une supposition pour les températures inférieures. De nombreuses observations (non-linéarité du diagramme d'Arrhenius et modification du rendement en CO_2 produit (Harris et Assink, 2000)) amènent à penser que justement les mécanismes chimiques intervenant de part et d'autre de 65°C sont différents ou plutôt, leurs contributions relatives varient. Si les mécanismes diffèrent, l'impact sur l'évolution des propriétés mécaniques a de fortes chances d'être modifiée.

- Dans la méthode présentée précédemment, la loi d'Arrhenius est appliquée au processus global de dégradation. Ce processus correspond en fait à plusieurs réactions chimiques différentes intervenant simultanément. Si la loi d'Arrhenius est vérifiée pour un acte chimique élémentaire cela n'est plus nécessairement le cas lorsqu'il s'agit d'une combinaison de plusieurs actes. La vitesse globale peut, par exemple, résulter d'une somme algébrique de termes exponentiels ($a_1 \cdot \exp b_1/T + a_2 \cdot \exp b_2/T + \dots$) n'obéissant plus à la loi. Cet argument est conforté par le fait que pour de nombreux polymères (parmi lesquels le polybutadiène), le diagramme Arrhenien présente une non-linéarité (Celina *et al.*, 2005). Enfin, elle ne prend pas en compte l'importance de la diffusion de l'oxygène, engendrant pour des pièces épaisses des gradients de propriétés en fonction de l'épaisseur (Gillen *et al.*, 1995).
- Les observations précédentes restent valables dans le cas d'application de la loi WLF, dont la validité ne peut être établie, en toute rigueur, que sur des échelles de temps très larges. Si, prenant $T_R = T_g$, on ne trouve pas des valeurs de C_1 et C_2 proches des valeurs « universelles » ($C_1 \approx 17$ et $C_2 \approx 50$ K), les résultats doivent être considérés avec prudence.

2.1.2 Méthodologie SNPE

La matrice des propergols de la génération précédente était à base de polybutadiène carboxytéléchélique (PBCT). Leur vieillissement était contrôlé par deux mécanismes principaux (Chang *et al.*, 2000) : le durcissement par oxydation et le ramollissement par l'hydrolyse des ponts ester formés lors de la réticulation, ce dernier étant largement prédominant. La méthodologie développée par la SNPE (Chevalier *et al.*, 2002) pour prédire ces évolutions a donc intégré uniquement les effets de l'humidité. Elle s'articule en trois étapes :

1. Établir une cartographie de la concentration en eau au sein du propergol pour chaque temps de vieillissement (cf.fig 2.3). La diffusion de l'eau est modélisée par la loi de Fick et résolue numériquement.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div} [D \text{grad}(C) + f]$$

où C est la concentration en eau (mol.l^{-1}), D le coefficient de diffusion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) et f un terme de source.

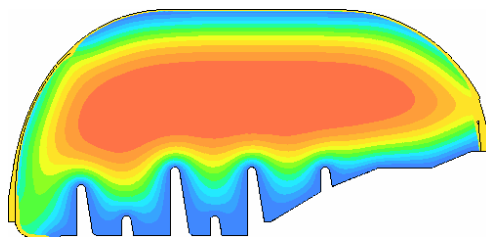


FIG. 2.3: Cartographie de la concentration en eau dans un chargement.

2. Déterminer une loi empirique reliant la variation des propriétés mécaniques P avec l'humidité relative HR et la validation des résultats du modèle avec l'expérience.

$$\frac{P}{P(t_0)} = 1 - [1 - K_\infty(HR)] \times \left[1 - e^{(-t/\tau(HR))} \right] \quad (2.1)$$

où $K_\infty(HR)$ et $\tau(HR)$ sont des paramètres propres au matériau.

3. Définir pour les propergols, un critère de fin de vie basé sur le calcul du coefficient de sécurité C_s d'un chargement (cf. point 2.3.2).

Si la capacité de prédiction de cette méthode est améliorée par rapport aux précédentes par la prise en compte de la diffusion et donc la possibilité d'étudier des pièces de différentes géométries, on retrouve les défauts des autres méthodes, à savoir :

- **Cette méthode est empirique.** Si la réaction chimique responsable des évolutions des propriétés mécaniques est identifiée (rupture des ponts ester par hydrolyse), la relation 2.1 ne repose pas sur ce mécanisme. Elle s'appuie uniquement sur la forme des courbes.
- **Elle n'est pas capitalisable.** A chaque nouveau produit l'ensemble des essais doit être refait. De plus, elle nécessite une validation par un retour d'expérience ce qui n'est pas toujours compatible avec les délais de développements des chargements.
- **Elle n'est pas généralisable.** Cette méthodologie doit être actuellement adaptée au propergol à matrice polybutadiène hydroxytélchélique (PBHT) dans lequel les ponts uréthane sont insensibles à l'hydrolyse (Davis, 2001). Le phénomène prédominant lors du vieillissement devient le durcissement par oxydation de la matrice élastomère. Le modèle doit donc être complété pour intégrer une cartographie de la concentration en oxygène et une loi reliant le taux d'oxydation avec les modifications des propriétés mécaniques. La variation de la concentration en oxygène ne peut, dans ce cas, être simulée uniquement par la loi de Fick. Le modèle doit aussi intégrer l'oxygène consommé par le processus d'oxydation.

2.2 Vers un schéma « idéal » pour les substrats hydrocarbonés saturés

Le principal défaut des modèles précédents est leur empirisme. Une alternative minimisant l'empirisme consiste à dériver le modèle cinétique d'un schéma mécanistique comportant tous les actes chimiques élémentaires susceptibles de jouer un rôle important (ce qui ne veut pas dire tous les actes chimiques). L'application des lois d'équivalence Temps-Température, en particulier la loi d'Arrhenius, contestable dans le cas de la cinétique globale, est licite dans le cas des actes élémentaires. Il existe un large consensus sur le fait que, dans un processus d'oxydation radicalaire (thermique) d'un substrat hydrocarboné, les espèces réactives sont : les sites oxydables PH, l'oxygène O₂, les radicaux alkyle (P•), les radicaux peroxy (PO₂•) et les peroxydes (POOP et POOH). Le modèle cinétique doit rendre compte de l'évolution dans le temps de toutes ces espèces réactives, et prédire en même temps celle des produits de réaction : alcools, carbonyles, coupures de chaîne, nœud de réticulations, etc ...

La cinétique de formation ou de consommation de chaque espèce est régie par une équation différentielle dérivée du schéma mécanistique par application des règles de base de la cinétique chimique. Le schéma cinétique est constitué de l'ensemble des équations différentielles qu'il s'agit de résoudre avec des conditions aux limites appropriées.

Bien entendu, le schéma vaut ce que valent les hypothèses de mécanismes, lesquelles sont toujours une vision simplifiée de la réalité. Cependant, l'avantage de cette approche, c'est qu'elle est ouverte : une nouvelle hypothèse peut-être testée sans que la totalité du schéma ne soit remise en cause. Le modèle est testable à tous les niveaux et ses résultats actuels constituent une base de départ de toute tentative d'amélioration.

La résolution du schéma cinétique conduit à un ensemble de fonctions décrivant l'évolution dans le temps des concentrations des espèces réactives et des produits de réaction. Il est possible d'introduire dans le schéma des termes diffusionnels permettant de décrire cette évolution dans chaque couche élémentaire de l'épaisseur des échantillons. Le schéma est caractérisé par :

- les constantes de vitesse élémentaires k (une par réaction),
- les rendements éventuels γ (lorsqu'une espèce réactive peut conduire à plusieurs produits),
- les conditions initiales responsables du démarrage de la réaction en chaîne,
- les hypothèses simplificatrices nécessaires pour réduire la complexité des calculs à un niveau acceptable.

Les deux hypothèses simplificatrices universellement utilisées sont ((Neiman, 1965) et (Reich et Stivala, 1969)) :

U - l'hypothèse d'unicité du site réactif : les calculs deviennent en effet inextricables dès que deux sites réactifs sont présents.

S - l'hypothèse d'état stationnaire qui stipule que rapidement, la réaction atteint un équilibre dynamique où la concentration en radicaux est constante.

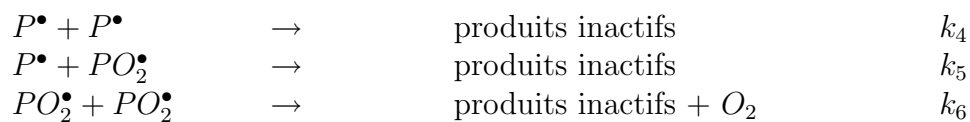
D'autres hypothèses sont aussi couramment employées, en particulier :

L - l'hypothèse de longues chaînes cinétiques : $r_i \ll r_{ox}$ où r_i est la vitesse d'amorçage et r_{ox} est la vitesse d'absorption d'oxygène. Cette hypothèse est applicable aux cas d'amorçage extrinsèque par des amorceurs radicalaires plus instables que les hydroperoxydes du polymère. Dans ce cas, on applique une hypothèse supplémentaire (H).

H - l'hypothèse de stabilité des hydroperoxydes : ces derniers s'accumulent sans donner lieu à des actes d'amorçage supplémentaires. Ceci n'est, bien entendu, vrai qu'au dessous d'un certain plafond dans le plan (Temps -Température).

C - l'hypothèse d'une faible conversion : on considère que les critères de fin de vie réalistes correspondent à un faible taux de transformation, par exemple moins de 1% des sites oxydables consommés. Dans ce cas, on peut supposer que la concentration en substrat est constante : $[PH] = [PH]_0 = \text{constante}$. Cette hypothèse est implicite dans la quasi-totalité des schémas cinétiques proposées à ce jour.

O - l'hypothèse d'excès d'oxygène : dans ces conditions, les radicaux P^\bullet étant quasi instantanément transformés en radicaux PO_2^\bullet , seules les réactions de ces derniers sont à prendre en compte. Lorsque l'oxygène n'est pas en excès, il faut prendre en compte les réactions de terminaison des radicaux P^\bullet . On a alors trois modes de terminaison :



Ceci conduit les auteurs à proposer une hypothèse supplémentaire :

T - l'hypothèse d'une relation entre k_4 , k_5 et k_6 : Il s'agit d'une hypothèse ad hoc qui a l'avantage de simplifier considérablement les calculs.

A - hypothèses diverses sur les mécanismes d'amorçage, généralement hypothèses ad hoc destinées à justifier la constance de la vitesse d'amorçage.

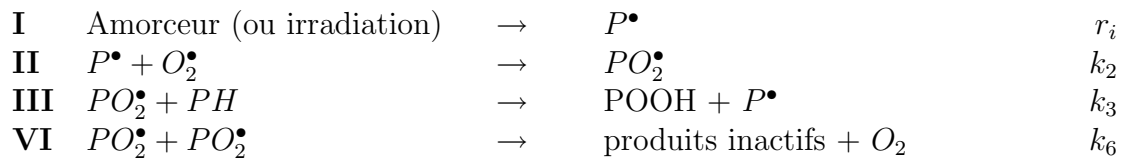
Les modèles trouvés dans la littérature diffèrent par le jeu d'hypothèses retenu. En allant du plus simple au plus complexe, on peut distinguer quatre étapes :

- **Les schémas USLCHOA** applicables aux cas d'amorçage extrinsèque en excès d'oxygène. L'hypothèse L peut être facilement supprimée sans grande complication.
- **Les schémas USCO** applicables aux cas de thermooxydation en excès d'oxygène.
- **Les schémas USLTHA** applicables aux cas de thermooxydation à amorçage extrinsèque en régime gouverné par la diffusion d'oxygène. Ces schémas ont servi de point de départ aux modèles prédisant le profil d'oxydation dans l'épaisseur.
- **Les schémas USCH** résolution des schémas précédents en supprimant deux hypothèses simplificatrices : T et L.
- **Les schémas UC** dans lesquels seules deux hypothèses simplificatrices subsistent : celle de l'unicité du site réactif et celle des faibles taux de conversion.

Les schémas USLCHOA datent des années 1940 (Bolland et Gee, 1946), les schémas USCO des années 1950 (Tobolsky *et al.*, 1950), les schémas USLTCHA des années 80 (Cunliffe et Davis, 1982), les schémas USH des années 90 (Gillen *et al.*, 1995) et les schémas UC des années 2000 (Rincon-Rubio *et al.*, 2001). Nous allons brièvement examiner ces différents schémas dans les paragraphes suivants.

2.2.1 Excès d'oxygène, État stationnaire, Stabilité des hydroperoxydes : Schéma USLCHOA

Il s'agit du schéma le plus simple décrivant l'oxydation des polyoléfines par amorçage extrinsèque en excès d'oxygène. Il comporte trois étapes : une phase de création des radicaux, *l'amorçage* (I); une phase de propagation des radicaux formés (II et III), *la propagation* et pour finir, une phase dans laquelle les radicaux réagissent l'un sur l'autre pour donner des produits inactifs (VI), *la terminaison*.



Le radical $P•$ est formé sur le carbone possédant l'hydrogène le plus labile (voir les exemples sur la figure 2.4 pour le polyéthylène PE et le polypropylène PP).

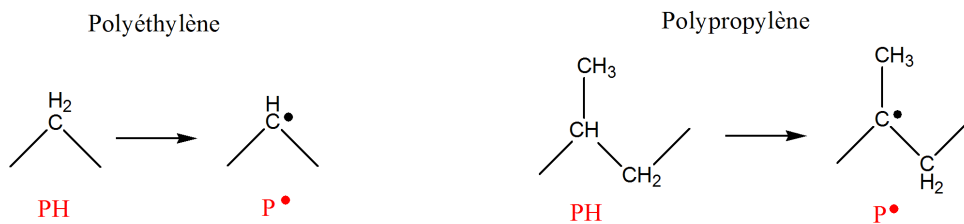


FIG. 2.4: Radicaux $P•$ pour le PE et le PP.

La vitesse de consommation d'oxygène est :

$$r_{ox} = -\frac{d[O_2]}{dt} = k_2[O_2][P•] - k_6[PO_2•]^2$$

Ce type d'amorçage induit un état stationnaire, donc $[P•]$ et $[PO_2•]$ sont constantes et la vitesse d'oxydation devient :

$$r_{ox} = r_i + k_3[PH] \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} - \frac{r_i}{2}$$

Dans le cas de la validité de l'hypothèse L (longues chaînes cinétiques) : $r_i \ll r_{ox}$ donc

$$r_{ox} \approx k_3[PH] \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2}$$

Les produits de terminaison, quels qu'ils soient, sont formés à la vitesse :

$$r_{term} = \gamma k_6[PO_2•]^2 = \frac{\gamma r_i}{2}$$

où γ est le rendement du produit considéré dans l'ensemble des produits de terminaison. Lorsque, un amorceur extrinsèque étant utilisé, r_i est connue, la vitesse d'oxydation r_{ox} permet de déterminer :

$$\frac{k_3}{\sqrt{k_6}} = \frac{r_{ox}\sqrt{2}}{[PH]\sqrt{r_i}}$$

Les limites d'un tel schéma :

1. Toutes les vitesses sont constantes : les concentrations croissent proportionnellement au temps d'exposition.
2. Les coupures de chaînes, si elles se produisent, ne peuvent résulter que de la terminaison.
3. Les conséquences d'un éventuel contrôle de la cinétique par la diffusion d'oxygène ne peuvent pas être prises en compte puisque l'une des hypothèses de base est celle de l'excès d'oxygène.

2.2.2 Excès d'oxygène, État stationnaire : Schéma USCO (« en boucle fermée »)

Dans le schéma précédent, les hypothèses A (vitesse d'amorçage constante) et S (état stationnaire) imposent une vitesse globale d'oxydation constante. Or, c'est loin d'être le cas de la thermooxydation à température basse ou modérée, où les courbes cinétiques présentent une période d'induction suivie d'une période stationnaire (cf.fig. 2.5).

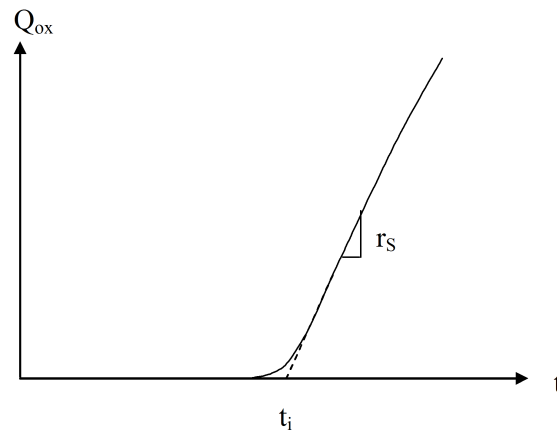
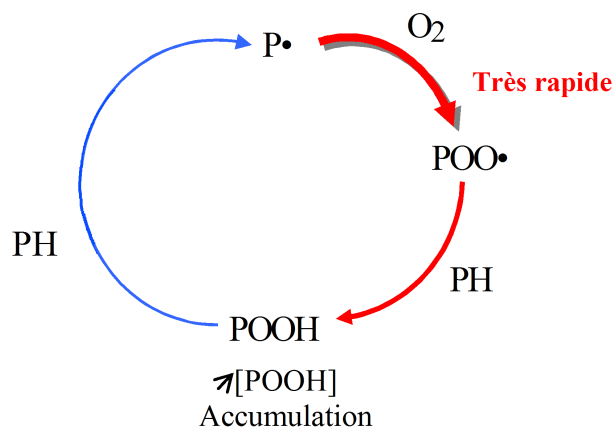


FIG. 2.5: Allure générale des courbes cinétiques d'oxydation des polyoléfines. t_i = durée de la période d'induction. r_s = vitesse en régime stationnaire.

Lors de leur décomposition, les hydroperoxydes POOH forment des radicaux qui vont se transformer en hydroperoxydes, entraînant une accumulation de ces espèces instables au sein du matériau. Leur vitesse de décomposition étant fonction de leur concentration, la réaction est auto-accelérée. La réaction produit son propre amorceur, d'où son caractère en « boucle fermée » :



Les hydroperoxydes ont deux modes de décomposition (unimoléculaire et bimoléculaire) représentés sur les figures 2.6 et 2.7 dans le cas du polyéthylène.

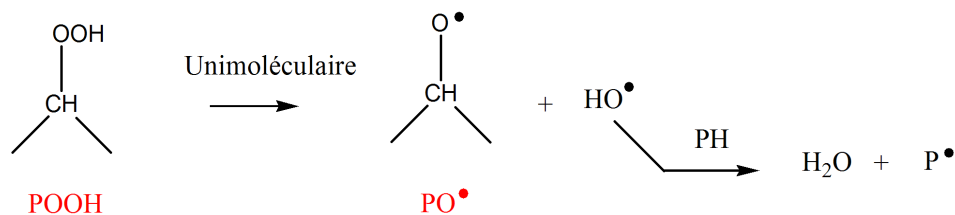


FIG. 2.6: Mécanisme de décomposition unimoléculaire des POOH dans le cas du PE.

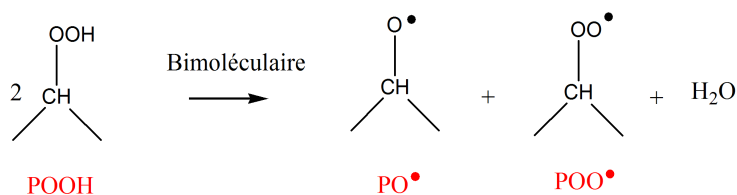
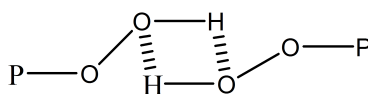


FIG. 2.7: Mécanisme de décomposition bimoléculaire des POOH dans le cas du PE.

La décomposition par la voie bimoléculaire est facilitée par la liaison hydrogène existant entre les hydroperoxydes. Son énergie d'activation est égale à $\sim 120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ contre $\sim 140 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour la décomposition unimoléculaire (Uri, 1961).



La décomposition des POOH entraîne la formation d'un radical alcoyle PO^\bullet très instable qui réagit rapidement avec le substrat pour donner un alcool ou par coupure β pour donner une fonction carbonyle et une coupure de chaîne (cf.fig. 2.8).

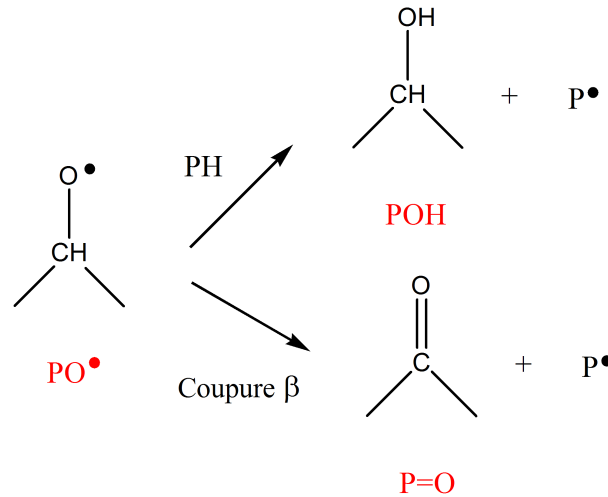
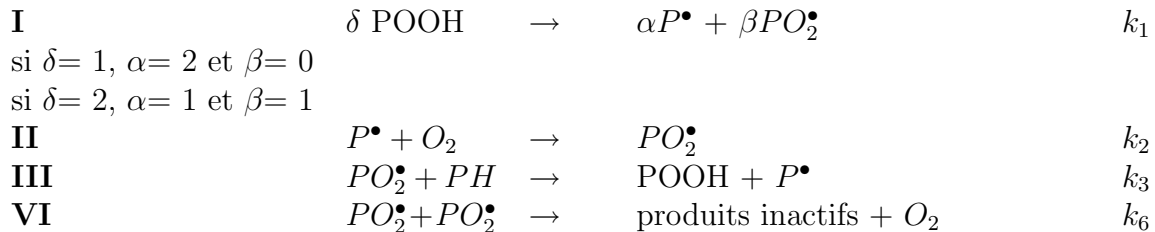


FIG. 2.8: Mécanisme de réarrangement des PO^\bullet dans le cas du PE.

La vitesse d'amorçage (et donc la vitesse globale qui en dépend) augmente jusqu'à ce que la vitesse de destruction des hydroperoxydes dans l'amorçage devienne égale à leur vitesse de formation dans la propagation. Alors : $d[POOH]/dt = 0$, la vitesse d'amorçage devient constante, on atteint un état stationnaire. En excès d'oxygène (hypothèse O), le schéma s'écrit :



On peut en tirer le système suivant d'équations différentielles :

$$\frac{d[P^\bullet]}{dt} = \alpha k_1 [POOH]^\delta - k_2 [O_2] [P^\bullet] + k_3 [PH] [PO_2^\bullet] \quad (2.2)$$

$$\frac{d[PO_2^\bullet]}{dt} = \beta k_1 [POOH]^\delta + k_2 [O_2] [P^\bullet] - k_3 [PH] [PO_2^\bullet] - 2k_6 [PO_2^\bullet]^2 \quad (2.3)$$

$$\frac{d[POOH]}{dt} = k_3 [PH] [PO_2^\bullet] - \delta k_1 [POOH]^\delta \quad (2.4)$$

On considère, en première approche, $[PH] = cte$ (faibles taux d'avancement). Ce schéma a été résolu par Tobolsky et al.(1950) moyennant l'hypothèse simplificatrice suivante : l'état stationnaire s'applique à l'ensemble des radicaux : $[P^\bullet] + [PO_2^\bullet] = cte$, mais la concentration de chacun des radicaux peut varier librement. Son application donne :

$$\frac{d[P^\bullet]}{dt} + \frac{d[PO_2^\bullet]}{dt} = 0 \quad \Longrightarrow \quad [PO_2^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1[POOH]^\delta}{k_6}} \quad (2.5)$$

Dans le cas de l'amorçage bimoléculaire ($\delta = 2$), on obtient pour la vitesse d'oxydation à l'état stationnaire (Audouin *et al.*, 2000) :

$$r_s = -\frac{d[O_2]}{dt} = k_2[O_2][P^\bullet]_s - k_6[PO_2^\bullet]_s^2 = 2k_1[POOH]_\infty^2$$

En remplaçant dans l'équation 3.2 $[PO_2^\bullet]$ par l'expression de l'équation 2.5, on obtient une équation différentielle intégrable, dont la solution est :

$$Y = \frac{Y_\infty}{1 + \frac{Y_\infty - Y_0}{Y_0} \times e^{(-Kt)}}$$

Avec $Y = [POOH]$, $Y_0 = [POOH]_{t=0}$, $Y_\infty = [POOH]_{t \rightarrow \infty}$, $Y_\infty = \frac{k_3[PH]}{2(k_1k_6)^{1/2}}$, et $K = k_3[PH](k_1/k_6)^{1/2}$

Cette fonction s'ajuste en général bien aux courbes expérimentales. Elle permet en particulier de générer des courbes présentant une période d'induction de durée t_i . Aux faibles concentrations initiales de POOH, telles que $[POOH]_0/[POOH]_\infty \ll 1$, on peut écrire :

$$t_i = \frac{1}{K} \left(\text{Ln} \left(\frac{Y_\infty - Y_0}{Y_0} \right) + 1 \right)$$

Connaissant $[POOH]_\infty$, la vitesse d'absorption d'oxygène en régime stationnaire ($t \rightarrow \infty$) devient :

$$r_s = \frac{(k_3[PH])^2}{2k_6}$$

Une résolution identique a été réalisée pour un amorçage unimoléculaire. Pour des conditions d'exposition fixées, la variation du temps d'induction avec la concentration initiale en hydroperoxydes est schématisée à gauche de la figure 2.9. Aux faibles concentrations en POOH, le temps d'induction est indépendant de $[POOH]_0$ pour l'amorçage unimoléculaire, alors qu'il continue à diminuer pour l'amorçage bimoléculaire. Cette propriété est intéressante pour orienter les mécanismes de stabilisation en fonction de la nature de l'amorçage. On voit nettement ici que dans le cas d'un amorçage unimoléculaire, diminuer la valeur de $[POOH]_0$ en deçà d'un certain seuil n'aura aucune répercussion sur le temps d'induction. A droite de la figure 2.9, la différence de forme des courbes cinétiques pour les deux types d'amorçage a été illustrée. La transition est nettement moins marquée pour la décomposition unimoléculaire que pour la décomposition bimoléculaire.

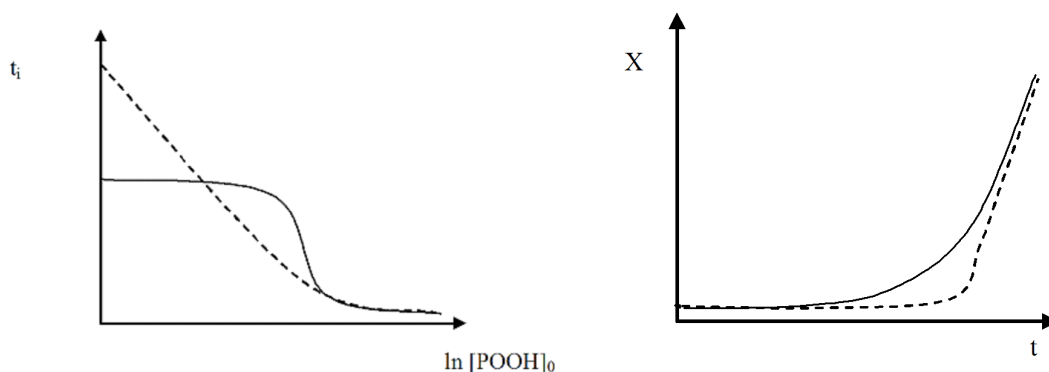


FIG. 2.9: Temps d'induction en fonction de la concentration initiale en POOH (à gauche) et cinétique d'oxydation (à droite). La ligne continue correspond à un amorçage unimoléculaire et la ligne discontinue à celui bimoléculaire.

En général, les deux types d'amorçage coexistent, l'unimoléculaire prédomine lorsque la concentration en POOH est faible ($[POOH]_0 \leq [POOH] < [POOH]_c$). Au delà d'une certaine concentration en POOH que nous appellerons concentration critique $[POOH]_c$, c'est l'amorçage bimoléculaire qui devient majoritaire. La concentration critique $[POOH]_c$ est faible à basse température mais augmente avec la température. Autrement dit, on peut observer le régime bimoléculaire à basse température et le régime unimoléculaire à haute température. A titre d'exemple, dans le cas du PE (Colin *et al.*, 2003a), il a été montré que : $[POOH]_c = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ à 100°C .

$$[POOH]_c \approx \frac{k_{1u}}{k_{1b}}$$

Les limites de ce schéma :

1. On remarquera que ces résultats sont obtenus grâce à un artifice : l'hypothèse d'état stationnaire est en effet appliquée à $[P^\bullet] + [PO_2^\bullet]$, mais permet à $[PO_2^\bullet]$ de varier librement en relation avec $[POOH]$ (Equation 2.5), ce qui conduit à des incohérences (par exemple $[P^\bullet]$ doit être maximale en début de l'exposition et décroître continuellement pendant que l'oxydation s'accélère, ce qui n'a pas de sens (cf.fig. 2.10)). Ces incohérences ne semblent pas affecter la qualité des prédictions en ce qui concerne les grandeurs mesurables, en particulier $[POOH]$, l'oxygène absorbé et les produits de terminaison. Ce modèle a été utilisé par les chercheurs Russes, par contre, il n'a pas beaucoup de succès en Occident, malgré ses grandes qualités heuristiques. On peut dire qu'il a été presque oublié à l'heure actuelle.
2. La diffusion de l'oxygène ne peut pas être prise en compte du fait de l'hypothèse O (excès d'oxygène).

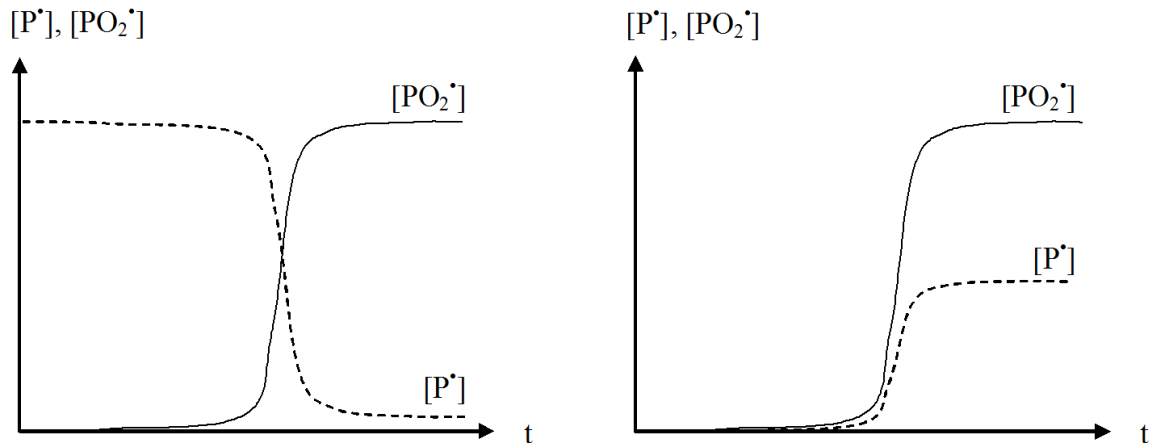
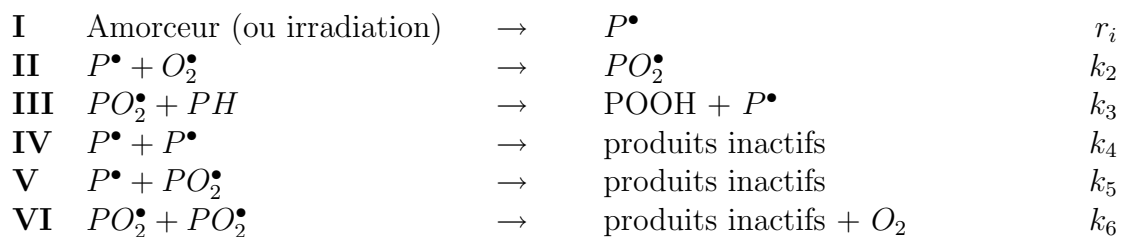


FIG. 2.10: Allure générale des courbes cinétiques de variation de $[P^\bullet]$ et $[PO_2^\bullet]$. A gauche : modèle analytique avec hypothèse d'état stationnaire sur $[P^\bullet] + [PO_2^\bullet]$. A droite : modèle numérique sans hypothèse simplificatrice.

2.2.3 État stationnaire, Stabilité des hydroperoxydes : Schéma USLTCHA

Ce schéma supprime l'hypothèse de l'excès d'oxygène, il prend en compte les réactions des radicaux P^\bullet et peut donc être utilisé pour l'analyse des cas où l'oxydation est gouvernée par la diffusion, c'est-à-dire où l'oxydation est confinée dans une couche plus ou moins épaisse à la surface des échantillons. Cependant, ces modèles ont été développés avec un amorçage extrinsèque conduisant à une vitesse d'amorçage constante. Le schéma mécanistique s'écrit :



De nombreux auteurs ((Furneaux *et al.*, 1981), (Seguchi *et al.*, 1981) et (Cunliffe et Davis, 1982)) ont montré que la combinaison des hypothèses S, T, L et A conduit à :

$$r_{ox} = \frac{r_0 r_s}{r_0 + r_s} \quad (2.6)$$

où $r_0 = k_2 C (r_i / 2k_4)^{(1/2)}$ (avec $C = [O_2]$)
 et $r_s = k_3 [PH] (r_i / 2k_6)^{(1/2)}$

On peut définir une concentration critique d'oxygène C_C telle que $r_0 = r_S$:

$$C_c = \frac{k_3[PH]}{k_2} \left(\frac{k_4}{k_6} \right)^{1/2}$$

Lorsque $C \gg C_C$, $r_{ox} = r_S$: r_{ox} est indépendant de la concentration d'oxygène.

Lorsque $C \ll C_C$, $r_{ox} = r_0$: r_{ox} est proportionnel à C .

La variation de r_{ox} avec C est illustrée par la figure 2.11. Nous appellerons régime non contrôlé par la diffusion (excès d'oxygène) le premier cas et régime contrôlé par la diffusion, le second cas.

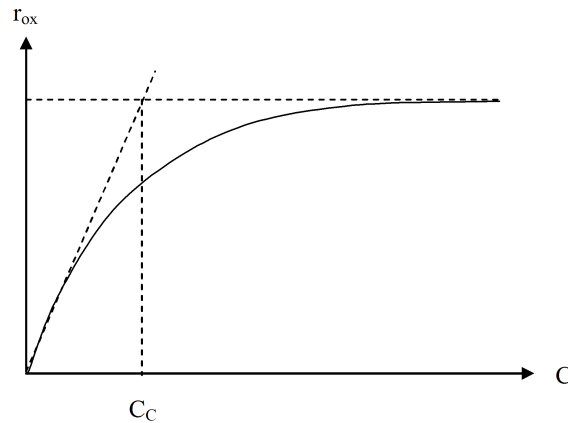


FIG. 2.11: Allure générale de la variation de la vitesse d'oxydation avec la concentration en oxygène.

Dans un échantillon épais, C est plus faible à cœur qu'en surface car une partie de l'oxygène fourni par la diffusion est consommée dans les couches superficielles et ne parvient pas à cœur. Il se crée rapidement un gradient de concentration en oxygène au sein du matériau. Comme la vitesse d'oxydation est fonction de C , on s'attend à ce que l'oxydation soit distribuée de façon non uniforme dans l'épaisseur. Pour modéliser ce phénomène, il faut coupler diffusion et consommation d'oxygène dans l'équation bilan suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - r(C) \quad (2.7)$$

où x est la distance à la surface, D est le coefficient de diffusion d'oxygène dans le polymère et $r(C)$ est la vitesse de consommation de l'oxygène exprimée en fonction de la concentration d'oxygène, autrement dit, dans le schéma étudié, selon l'Equation 2.6 :

$$r(C) = r_{ox} = \frac{\alpha C}{1 + \beta C}$$

où $\alpha = k_2(r_i/2k_4)^{1/2}$ et $\beta = 1/C_C$

On peut noter que (Abdeljaoued, 1999) a obtenu dans sa thèse une expression similaire en introduisant un second mode d'amorçage dans le schéma mécanistique précédent : la décomposition unimoléculaire des POOH.

L'épaisseur ℓ de la couche oxydée (Audouin *et al.*, 1994) peut être estimée par une simple loi d'échelle : $\ell = (D/k)^{1/2}$ avec k la pseudo constante de vitesse du 1^{er} ordre de la consommation d'oxygène et D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le polymère. On voit ici que toute modification de la structure ou de la composition diminuant la diffusivité de l'oxygène (vulcanisation, présence de charges nanométriques) devrait diminuer ℓ . De même, toute modification de la composition diminuant la vitesse d'oxydation (stabilisation) devrait augmenter ℓ , ce qui est effectivement observé.

L'approche classique de ce problème comporte deux étapes :

1. la recherche de l'expression $r(C)$ par des essais en conditions non contrôlées par la diffusion,
2. la résolution de l'Equation 2.7.

Désormais, les outils numériques modernes (utilisés dans les schémas UC) permettent la résolution en une seule étape.

Les limites de ce schéma : Il intègre deux hypothèses importantes :

1. **L - Les longues chaînes cinétiques :** La vitesse d'amorçage est négligeable devant celle d'oxydation ($r_i \ll r_{ox}$), conduisant à une vitesse d'oxydation proportionnelle à $k_i^{0,5}$. Or, de nombreuses études ((Decker et Mayo, 1973), (Arakawa *et al.*, 1981), (Morita et Kawakami, 1991) et (Gillen et Clough, 1992)) ont montré que les vitesses d'oxydation dans les matériaux polymères n'ont pas une dépendance en $k_i^{0,5}$ mais plutôt en k_i^n ; n variant de 0,5 à 1, conséquence de la non-validité de cette hypothèse. Les valeurs des longueurs de chaîne cinétique, (lcc) sont en général très faibles. (Dole, 1972) a mesuré une lcc de 3 pour un polyéthylène exposé à des rayons γ sous air et (Decker et Mayo, 1973) obtiennent eux une valeur de lcc variant entre 2,9 et 5,5 pour du polypropylène γ -irradié sous air à 22°C à de faibles débits de dose.
2. **T - $k_5^2 = 4k_4k_6$:** Cette hypothèse est clairement incorrecte. Sa non-validité a été vérifiée expérimentalement, il y a de nombreuses années (Uri, 1961). En comparant la stabilité et la mobilité de radicaux alkyle et peroxy, on peut conclure que k_4 et k_5 sont d'ordres de grandeur similaires et k_6 est significativement plus faible, on a donc $k_4 > k_5 \gg k_6$. La terminaison entre un radical relativement stable (PO_2^\bullet) et un radical très réactif (P^\bullet) est presque aussi rapide que la terminaison entre deux radicaux très réactifs (Ingold, 1973). La mobilité d'un radical PO_2^\bullet dépend de la mobilité moléculaire du segment de chaîne qui le porte. Par contre, la mobilité d'un radical P^\bullet est beaucoup plus élevée car ce radical peut se propager par la réaction de transfert très rapide : $PH + P^\bullet \rightarrow P^\bullet + PH$. On appelle ce mécanisme « la diffusion par migration de valence ».

2.2.4 Schéma USCH

Gillen, Clough et Wise (1995) ont proposé une résolution du schéma « standard » à l'état stationnaire et, dans le cadre d'un amorçage extrinsèque, en supprimant les deux hypothèses : L et T. La vitesse d'oxydation obtenue dépend de quatre paramètres (B , η , s et ρ).

$$r_{ox} = \frac{-k_2^2[O_2]^2(1-\rho)}{4k_4\left(1+\frac{g}{B}\right)} \left[-1 + \sqrt{1 + \frac{1}{\eta}}\right] \times \left[1 - \frac{(1-\rho)g^2}{4B\left(1+\frac{g}{B}\right)} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{1}{\eta}}\right)\right]$$

$$\text{où } g = -1\sqrt{1-B+s} \quad \text{et} \quad B = \frac{k_5^2}{4k_4k_6} \quad (\text{s et } \rho \text{ ne seront pas explicités ici}).$$

Ils ont montré qu'à basse température (proche de l'ambiante), la valeur de B est généralement inférieure à l'unité ce qui signifie : $k_5^2 > 4k_4k_6$.

Les limites de ce schéma :

1. Le schéma est résolu uniquement à l'état stationnaire, il ne permet pas de prédire les temps d'induction.
2. L'amorçage intrinsèque ne permet pas de simuler le caractère des courbes d'oxydation des élastomères polydiéniques.

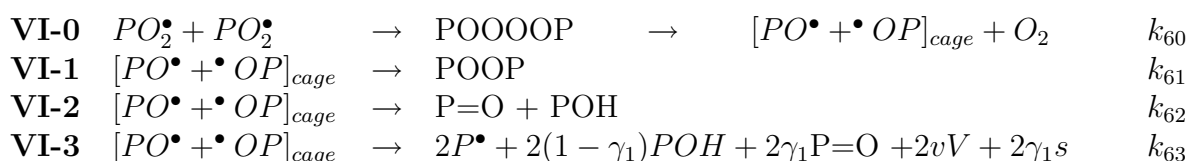
2.2.5 Schéma UC

Dans ce schéma (Rincon et al. 2001), les seules hypothèses sont l'unicité du site réactif et la quasi-constance de la concentration en substrat. Il prend en compte la diffusion d'oxygène et l'amorçage par les hydroperoxydes. La suppression des hypothèses, et principalement celle de l'état stationnaire, contraignent à une résolution numérique du système d'équation différentielles SED. Cette résolution est réalisée par un solveur, spécialisé dans les problèmes de cinétique chimique « raides », ODE23s de Matlab.

Le graphe d'Arrhenius des vitesses d'oxydation du polyéthylène non stabilisé présente un changement de pente vers 80°C. Récemment, (Khelidj *et al.*, 2006a) ont montré que pour simuler cette discontinuité de façon satisfaisante, le processus de combinaison bimoléculaire des radicaux peroxyde (VI) devait être décomposé en quatre réactions élémentaires :

- la formation d'une paire de radicaux PO^\bullet dans la « cage » ;
- deux mécanismes de terminaison, le couplage et la dismutation de Russel (Russell, 1956) ;
- une diffusion hors de la « cage » des deux radicaux alcoxyde et les réactions rapides qu'ils induisent (cf.fig. 2.8 page 30).

La terminaison VI s'écrit donc :



où γ_1 est le rendement en coupure β , vV la masse molaire moyenne des produits volatils et s la coupure de chaînes.

D'après le modèle proposé, un pourcentage important de radicaux PO^\bullet (35 à 40% à 45°C dans le cas du PE) s'échappent de la cage induisant ainsi la formation de nouveaux radicaux alkyle. Par la suite le complexe $[PO^\bullet + \bullet OP]$ dans la cage sera appelé Q.

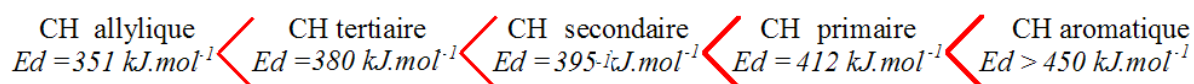
Ce schéma est-il applicable aux Polydiènes ? La principale objection, ici, porte sur le fait que ce schéma ne prend en compte que l'arrachement d'hydrogène en tant que réaction de propagation. Il ne peut donc décrire la consommation des doubles liaisons. La consommation du substrat PH est elle aussi négligée. Ensuite, si ce modèle permet de modéliser l'oxydation de pièces massives et donc de répondre à certaines problématiques industrielles, il n'est valable que pour des polymères purs. (Rincon-Rubio *et al.*, 2003) ont construit, quelques années après, un autre modèle spécifique aux mélanges d'élastomères.

2.3 Schéma « idéal » pour le polybutadiène

Au cours de l'oxydation des polybutadiènes, on retrouve les réactions d'amorçage, de propagation et de terminaison présentées dans le paragraphe précédent. Mais, la présence de doubles liaisons induit l'existence de réactions supplémentaires dans le schéma mécanistique.

2.3.1 Nature des radicaux alkyle

Tout d'abord, rappelons que l'arrachement d'hydrogène aura lieu sur les carbonnes allyliques, leurs liaisons C-H étant particulièrement instables. Ceci explique partiellement la faible stabilité du polymère par rapport au polyéthylène par exemple.



Sur la figure 2.12, les radicaux alkyle d'un polybutadiène (PB) 1-4 et 1-2 sont représentés en exemple.

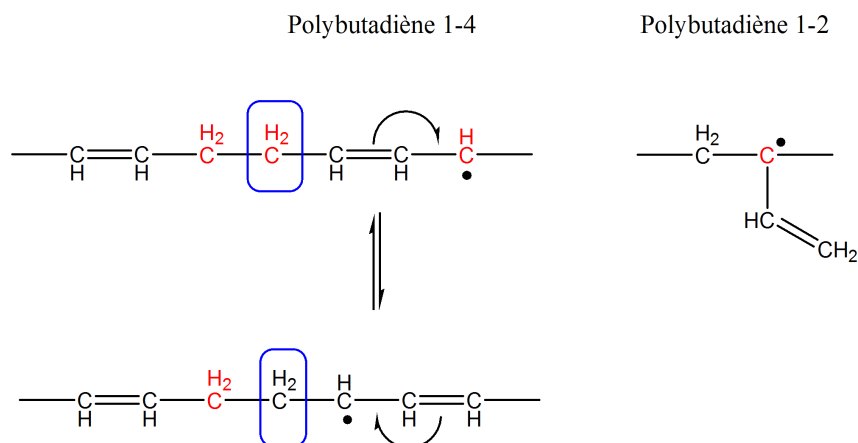


FIG. 2.12: Nature des radicaux alkyle formés dans le polybutadiène (PB) 1-4 et 1-2.

Notons que le motif 1-4 possède deux sites oxydables conduisant à un radical secondaire et le motif 1-2, un seul donnant un radical tertiaire. La réactivité des méthylènes et du méthine sera considérée identique (Uri, 1961). L'isomérisation des radicaux du PB 1-4 conduit à un radical de nature similaire, a priori moins stable car moins conjugué. Notons que lors de cette isomérisation, on transforme un CH_2 allylique en un CH_2 α -saturé : on perd donc un site préférentiel d'oxydation. L'isomérisation du radical alkyle du PB 1-2 conduirait à un radical en bout de chaîne ce qui est fortement défavorable.

2.3.2 Réactions d'addition sur les doubles liaisons

De nombreux auteurs ont suivi l'oxydation de polybutadiènes par spectrophotométrie infra-rouge. On peut citer ici les travaux de (Beavan et Phillips, 1974) sur la photo-oxydation du polybutadiène, ceux de (Shelton, 1983) sur la thermo-oxydation à 25°C d'un polybutadiène 1-4 cis pur, ou encore, ceux de (Adam *et al.*, 1991b) sur la photo-oxydation de différents polybutadiènes et pour finir, ceux (Ahlblad *et al.*, 1999) portant sur du polybutadiène hydroxytéléchélique réticulé par un diisocyanate. Tous montrent une diminution importante des bandes relatives aux doubles liaisons entre 680 et 975 cm^{-1} révélant une consommation importante des doubles liaisons.

De plus, il est connu que lors de l'oxydation du polybutadiène, la réticulation prédomine (Celina *et al.*, 2000). La formation de ponts P-P ((Shelton, 1983), (De Paoli, 1983), (Adam *et al.*, 1991b) et (Allen *et al.*, 2004)), de ponts POOP ((De Paoli, 1983) et (McNeill et Stevenson, 1985)) et même de ponts éther POP (McNeill et Stevenson, 1985) a été relevée à plusieurs reprises dans la littérature. Ces « ponts » peuvent résulter des réactions de couplage dans la phase de terminaison mais aussi d'additions intermoléculaires des radicaux sur une double liaison.

L'addition intermoléculaire d'un radical alkyle sur une double liaison entraîne la formation d'un pont P-P ; celle d'un radical peroxyde, à un pont peroxyde POOP et celle d'un radical alkoxyde, à un pont éther POP. Pour chaque double liaison consommée, deux sites préférentiels d'oxydation PH disparaissent. Un exemple est présenté sur la figure 2.13 pour l'addition des radicaux alkyle.

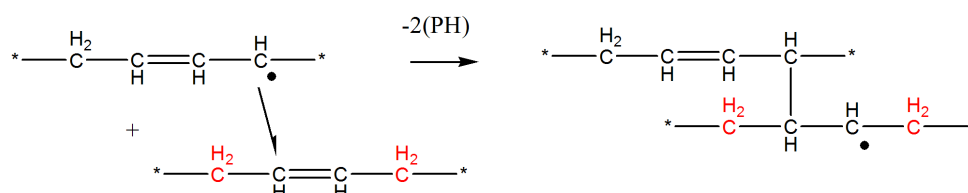


FIG. 2.13: *Addition intermoléculaire d'un radical alkyle sur une double liaison.*

Si l'existence des additions intermoléculaires semble fort probable dans le cas du polybutadiène, celle des additions intramoléculaires a aussi été confirmée par la présence de cycles endoperoxydes ((Pecsok *et al.*, 1976) et (McNeill et Stevenson, 1985)) et d'espèces cycloaliphatiques ((Cullis et Laver, 1978) et (Golub, 1982)) dans le polybutadiène oxydé et surtout dans le polyisoprène.

La cyclisation d'un radical alkyle (Golub, 1982) donne un motif cyclohexène substitué (cf. fig. 2.14).

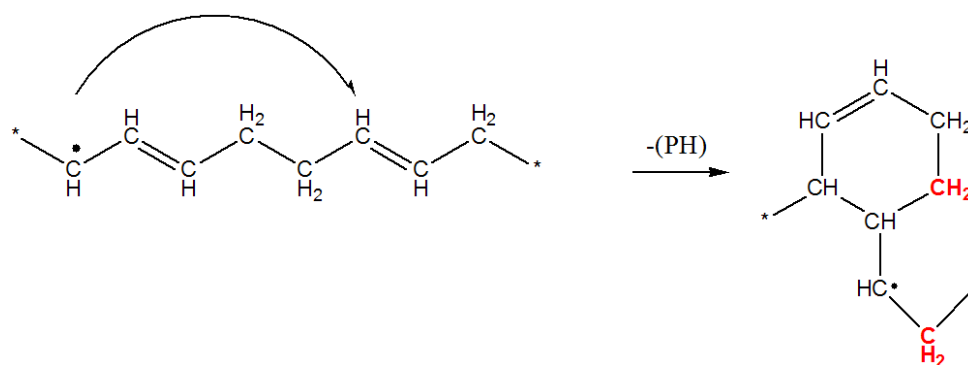


FIG. 2.14: *Addition intramoléculaire d'un radical alkyle sur une double liaison 1-4 dans un polybutadiène.*

La formation de peroxydes cycliques a suscité de multiples hypothèses essentiellement dans le cas du polyisoprène. Les deux principales sont présentées sur les figures 2.15 et 2.16.

Sur le radical P^\bullet résultant de l'addition intramoléculaire, un nouveau radical POO^\bullet est formé par réaction avec l'oxygène. A son tour, il peut former un cycle. On crée donc ainsi une séquence de cycles endoperoxydes. Ces séquences peuvent se décomposer pour donner, dans le cas du polyisoprène, le lévulinaldéhyde. Le rendement en lévulinaldéhyde est égal au rendement en coupures de chaînes (Barnard *et al.*, 1972).

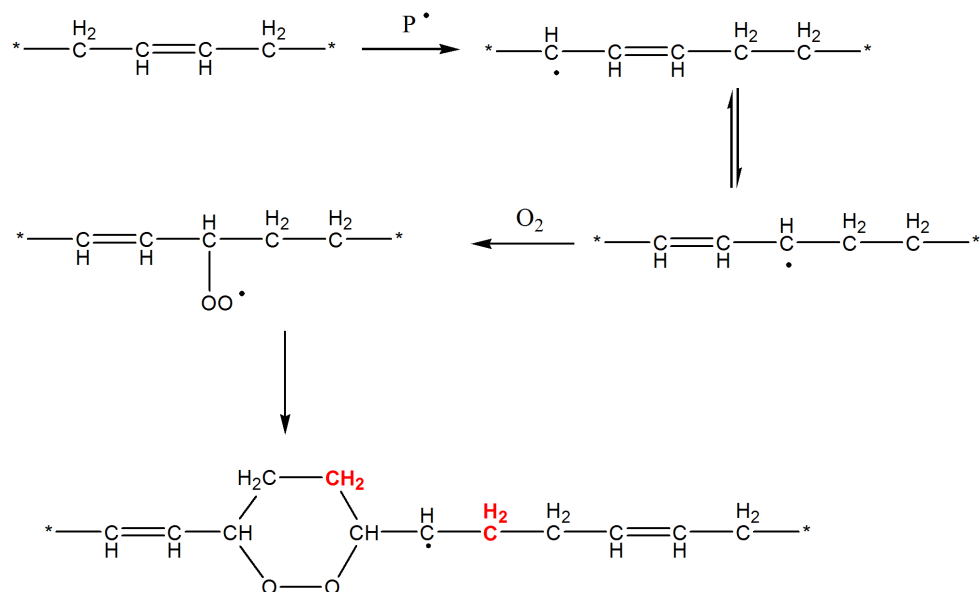


FIG. 2.15: Addition intramoléculaire d'un radical peroxye sur une double liaison selon le mécanisme de Bevilacqua (Bevilacqua et English, 1961).

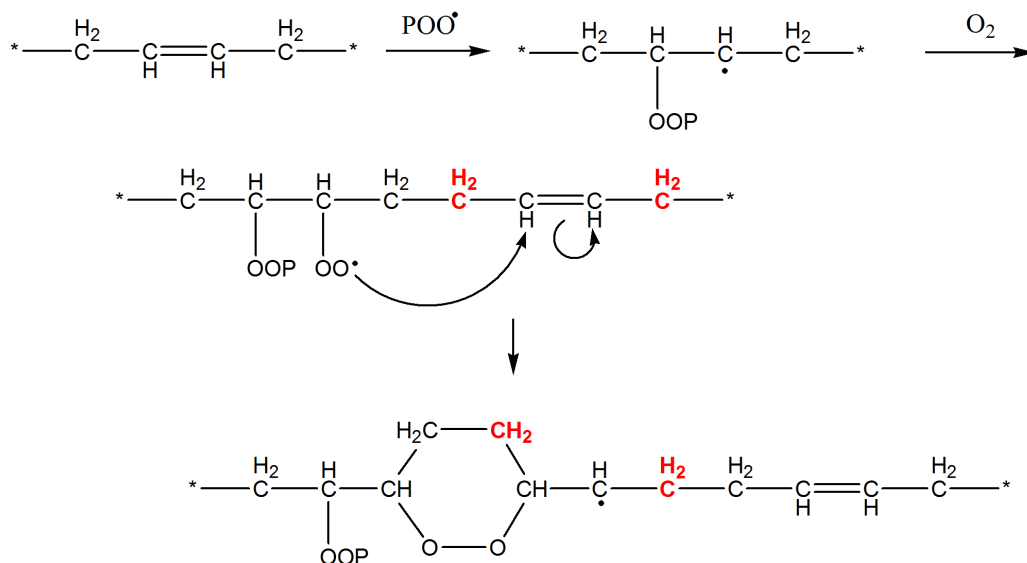
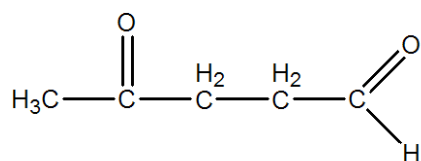
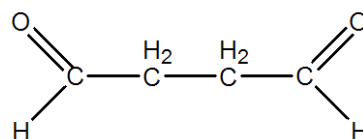


FIG. 2.16: Addition intramoléculaire d'un radical peroxye sur une double liaison selon le mécanisme de Mayo (Mayo, 1960).

Le même mécanisme appliqué au polybutadiène donnera l'aldéhyde succinique, dont la formation a été observée expérimentalement mais avec un rendement nettement plus faible (McNeill et Stevenson, 1985).



Lévulinaldéhyde



Aldéhyde succinique

Remarque : Certains auteurs ont montré une différence de réactivité en fonction de la nature de la double liaison. Mais, leurs résultats sont très controversés. Les doubles liaisons vinyl sont les premières consommées suivies des *cis* et des *trans* (Salimov, 1961). Deux études plus récentes, celle de (Ivan *et al.*, 2003) sur des élastomères SBR (styrène-butadiène-isoprène) et de celle (Nagle *et al.*, 2007) montrent l'inverse. Enfin, dans une étude menée par (Adam *et al.*, 1991b) sur différents polybutadiènes en photooxydation, leur réactivité sont similaires.

Un seul schéma cinétique (Rincon-Rubio *et al.*, 2003) à ce jour intègre les additions sur les doubles liaisons cependant seules les additions de type intermoléculaire sont prises en compte. De plus, ce schéma néglige la consommation du substrat, or nous avons vu précédemment qu'à chaque addition deux sites oxydables disparaissent.

2.3.3 Formation des époxydes

La thermo ou la photo-oxydation du polybutadiène conduit à une large variété de produits d'oxydation dont les époxydes identifiables par leurs pics à 56-58 ppm en RMN du ^{13}C ((Gemmer et Golub, 1978) et (Adam *et al.*, 1991a)) et leurs bandes à 875 et 1200 cm^{-1} (Adam *et al.*, 1989) en IR. Or, actuellement, aucun schéma ne prend en compte la formation des époxydes lors de l'oxydation des polydiènes. Une question se pose :

Leur formation doit-elle être intégrée dans notre modèle ?

Un dosage est réalisé pour quantifier leur concentration. Si celle-ci est non négligeable, leur formation sera intégrée au modèle, ce qui amène une autre question :

Par quel mécanisme se forment les fonctions époxyde ?

L'époxydation est couramment réalisée en synthèse en faisant réagir un peracide sur une double liaison. Le peracide est généralement formé *in-situ* à partir de l'acide formique et d'eau oxygénée ((Yang *et al.*, 2001) et (Ramos *et al.*, 2003)). La formation de peracide peut raisonnablement être envisagée lors de l'oxydation radicalaire du polybutadiène, on ne peut donc exclure, *a priori*, que les époxydes résultent de cette réaction. Plusieurs autres mécanismes ont cependant été imaginés. Le plus simple, qui suppose l'addition directe de l'oxygène atomique sur une double liaison (Lala et Rabek, 1981) ne peut intervenir dans les conditions normales de thermo- ou de photo-oxydation. Un autre mécanisme fait intervenir la décomposition d'un hydroperoxyde α -insaturé (Meyer et Spitteller, 1993) (cf.fig. 2.17).

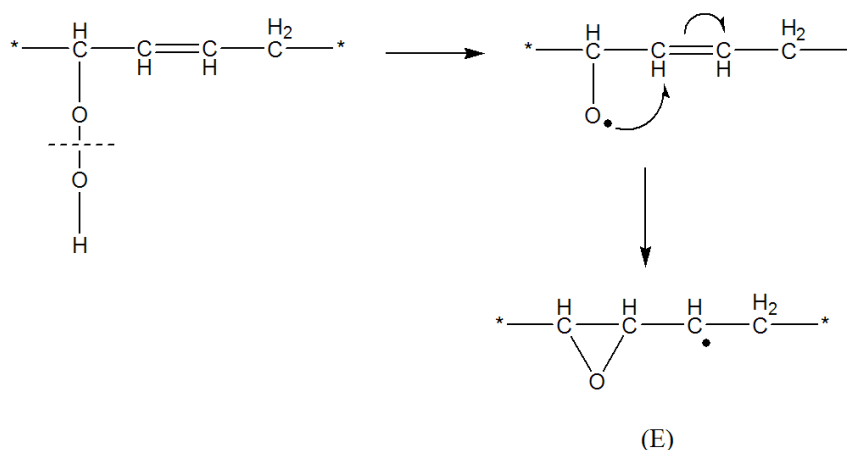


FIG. 2.17: Formation d'époxydes par la décomposition d'hydroperoxydes α -insaturés.

La plupart des auteurs (Gemmer & Golub 1978, Shelton 1983 et Lemaire et al. 1991) préfèrent le mécanisme proposé par Mayo impliquant l'addition d'un radical peroxyde sur une double liaison (cf. fig. 2.18).

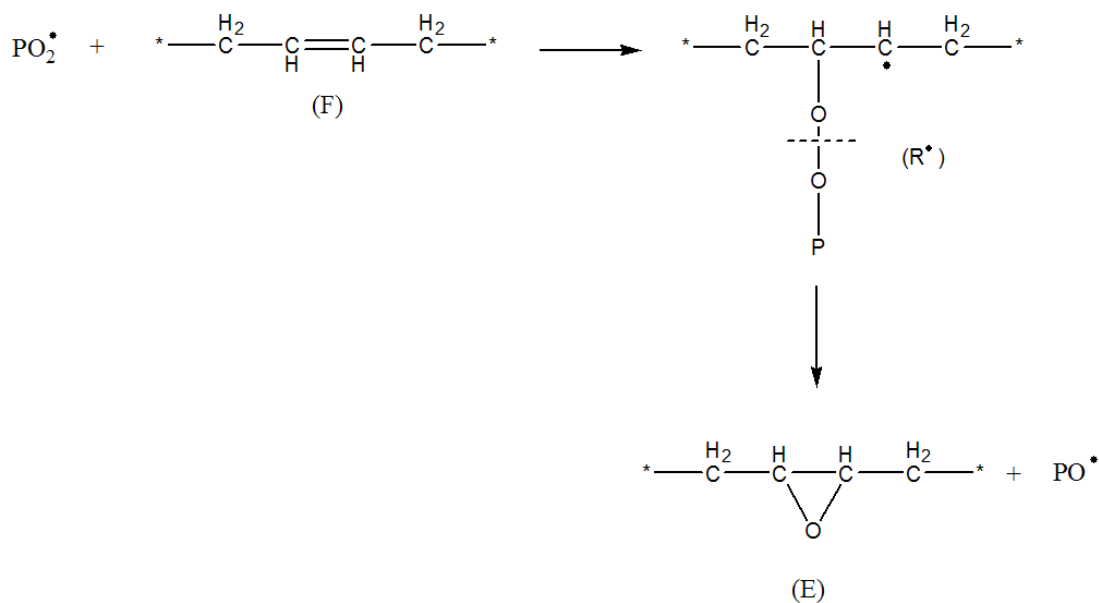


FIG. 2.18: Formation d'époxydes par la décomposition d'un peroxyde.

(Mayo, 1958) suggéra que ce mécanisme devait être influencé par la pression d'oxygène puisque la décomposition du radical alkyle est en compétition avec sa réaction avec l'oxygène.



Le rapport r_1/r_2 est supposé diminuer lorsque la concentration en oxygène dans le polymère augmente. La suggestion de Mayo n'a jamais été vérifiée à notre connaissance mais présente une piste intéressante pour la détermination du mécanisme responsable de la formation des époxydes.

2.3.4 Conclusions

Un seul schéma existe à ce jour pour simuler l'oxydation des polydiènes. Bien qu'il possède le grand avantage d'intégrer les additions des radicaux alkyle et peroxyde sur les doubles liaisons et que sa résolution numérique permet de supprimer un grand nombre d'hypothèses simplificatrices, il présente toujours des limites. Pour construire le schéma « idéal », nous devons répondre à plusieurs questions :

1. Quelle est la part entre la propagation « classique » par arrachement d'hydrogène et celle par addition des radicaux sur les doubles liaisons ?
2. Quelle est la part des additions inter et intramoléculaire ?
3. Quelle est la nature des ponts de réticulation P-P, POOP ou POP ?
4. Faut-il intégrer la formation des époxydes au schéma ? Quel est leur mécanisme de formation ?
5. Des travaux récents sur le PE ont montré que le rendement de la terminaison VI ($PO_2^\bullet + PO_2^\bullet$) pouvait être limité par la diffusion de ces radicaux hors de la cage. Doit-on prendre en compte ce phénomène dans le cas du PB ?
6. Les études ((Sinturel et Billingham, 2000) et (Celina et Gillen, 2005)) de la perméabilité à l'oxygène de quelques élastomères montrent qu'elle peut évoluer au cours de l'oxydation. Les variations de D doivent-elles être prises en compte dans le schéma ?

2.4 Schéma « idéal » pour des polybutadiènes stabilisés

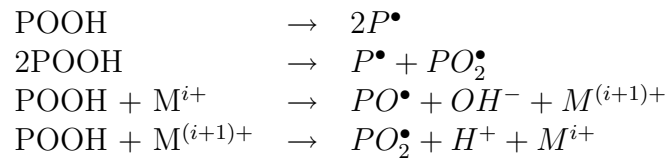
Nous venons de voir que le principal mode de dégradation du polybutadiène est lié à un mécanisme radicalaire d'oxydation en boucle fermée. Il existe trois voies de stabilisation possibles, pour ralentir ou inhiber l'oxydation (Verdu, 1984) :

- diminuer la vitesse de diffusion de l'oxygène ;
- ralentir la vitesse d'amorçage ;
- favoriser la terminaison.

La vitesse de diffusion de l'oxygène peut être modifiée par des traitements de surface spécifiques ou par addition de charges, les vitesses d'amorçage ou de terminaison par l'ajout de stabilisants. Dans ce paragraphe, seules seront développées les deux dernières possibilités.

2.4.1 Diminution de la vitesse d'amorçage

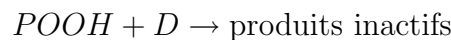
Les réactions d'amorçage dans un polymère sont les suivantes :



Les antioxydants utilisés vont être de deux types, certains vont décomposer les hydroperoxydes par voie non radicalaire et d'autres vont neutraliser l'effet catalytique des sels métalliques.

a) Les décomposeurs d'hydroperoxydes

Les sulfures et les phosphites sont des décomposeurs connus d'hydroperoxydes. Leur mécanisme de stabilisation peut être résumé de la manière suivante :



Les sulfures les plus souvent utilisés sont des thiodipropionates (cf.fig. 2.19) :

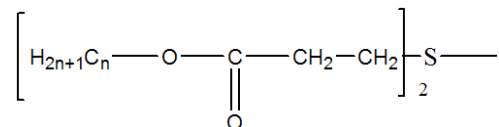
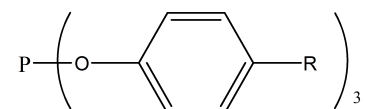


FIG. 2.19: Avec n égal 12 ou 17 pour donner respectivement le dialauryldithiopropanate ou le distéarylthiodipropionate.

D'après Shelton (Shelton, 1976), la décomposition des hydroperoxydes ne se fait pas seulement par les sulfures, mais par leurs produits de réactions successives.

Les phosphites généralement employés sont de la forme suivante (cf. fig. 2.20) :



Ils décomposent les hydroperoxydes en alcools :

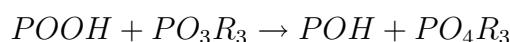


FIG. 2.20: Phosphite.

Les sulfures sont plutôt efficaces à basse température, dans les conditions d'utilisation et les phosphites à haute température, dans les conditions de mise en œuvre. De plus ces derniers sont connus pour présenter une sensibilité à l'hydrolyse (Johnson *et al.*, 2005).

b) Les « désactivateurs de métaux »

En présence de certains ions métalliques, la décomposition des hydroperoxydes est catalysée ce qui induit une augmentation de la vitesse d'amorçage. Les acides citriques ou les oxamides sont, par exemple, capables de complexer ces ions métalliques. D'après (Girois, 2004), les produits les plus utilisés sont des hydrazines, hydrazides, oxamides, oxazoles, triazoles et certains composés triphosphorés.

2.4.2 Augmentation de la vitesse de terminaison

La vitesse de terminaison est augmentée en incorporant au polymère des molécules capables de réagir sur la propagation de façon compétitive avec les radicaux PO_2^\bullet (voire P^\bullet), sans donner de nouveaux radicaux. Ces additifs sont des donneurs d'hydrogène. Les plus couramment employés sont les phénols encombrés dérivés du 2,6-di-tert-butyl-4-méthyl-phénol (cf.fig. 2.21).

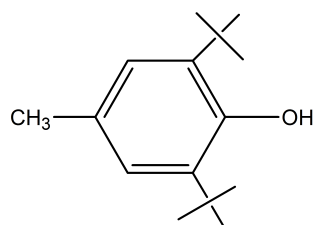
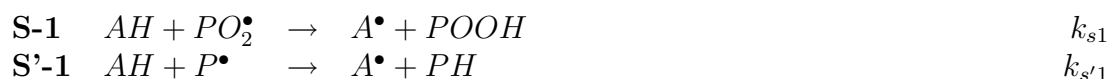
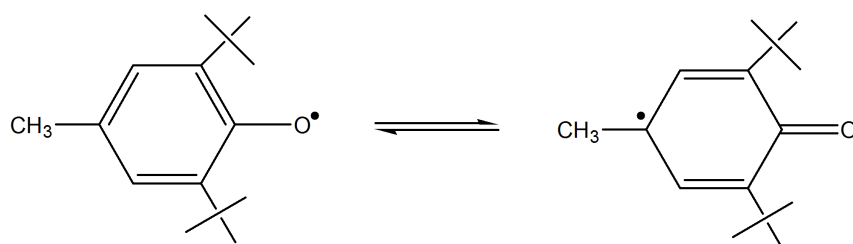


FIG. 2.21: 2,6-di-tert-butyl-4-méthyl-phénol.

Ces molécules possèdent donc un hydrogène fortement labile.

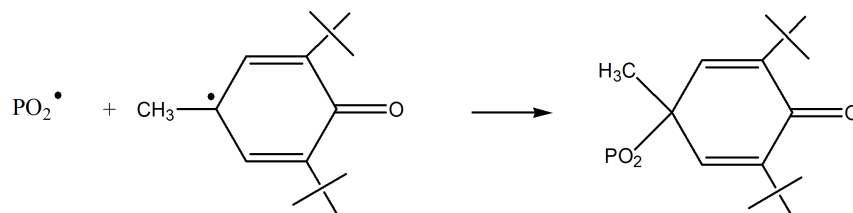


On peut noter que lors de cette stabilisation, on forme des hydroperoxydes et que le radical A^\bullet formé est stabilisé par mésomérie.



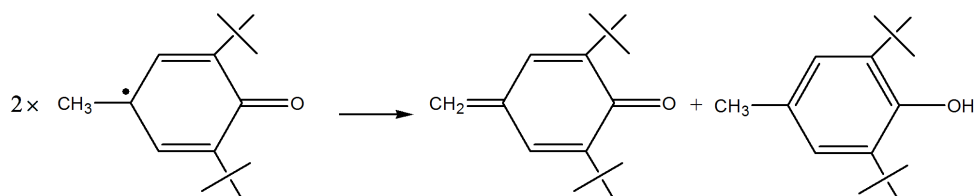
Il est donc suffisamment stable pour ne plus se propager et donner de nombreux produits inactifs par les mécanismes suivants ((Scott, 1965), (Horswill et Ingold, 1966), (Hawkins, 1972) et (Pospisil *et al.*, 1996)) :

– La terminaison d'un radical PO_2^\bullet

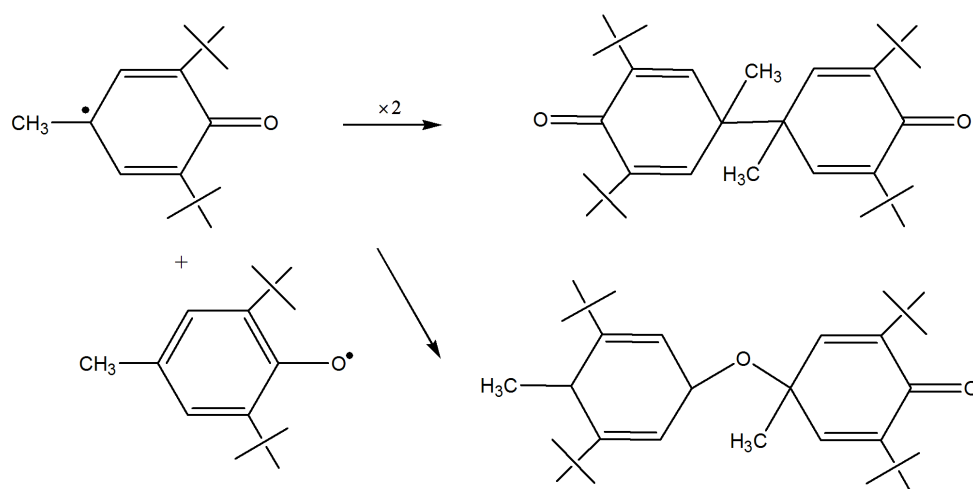


Chaque fonction phénol « désactive » deux radicaux peroxyde. On constate également que le stabilisant est consommé par l'acte de stabilisation, et que le produit final est un peroxyde, d'où un risque de décomposition à haute température avec effet d'amorçage de nouvelles chaînes d'oxydation. Autrement dit, ces produits ne sont opérationnels qu'à des températures modérées généralement inférieures à 200°C.

– La dismutation



– Le couplage



Si la réaction de stabilisation S-1 est unanimement acceptée, le devenir des radicaux phénoxy est plus controversé. Selon (Zweifel, 1996), les réactions des groupements phénoxy dépendent de la nature des groupements sur le cycle phénoliques : l'encombrement du groupement en *para* arbitre la compétition entre la capture du second radical peroxy, la dismutation et le couplage.

2.4.3 Association d'antioxydants

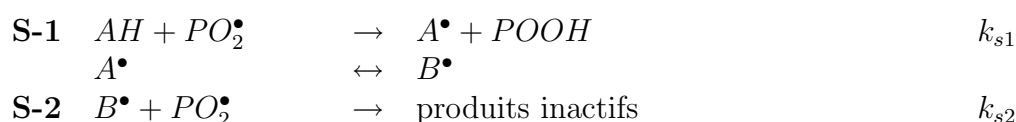
Précédemment, nous avons vu qu'il existait différentes voies de stabilisation possibles. De manière à optimiser les effets des stabilisants, des associations de produits de familles différentes sont généralement employées. Ainsi, on couplera un décomposeur d'hydroperoxydes (sulfure ou phosphite) avec un donneur d'hydrogène (phénol). En présence de sels métalliques, un produit complexant peut être ajouté. Il est plus intéressant d'associer deux stabilisants ayant des modes d'action différents plutôt que deux stabilisants d'une même famille. On obtiendra ainsi une synergie entre les deux produits (Verdu *et al.*, 2003).

2.4.4 Intégration des stabilisants dans le schéma cinétique

Pour prendre en compte le rôle des stabilisants dans le schéma mécanistique, il faut tout d'abord écrire les réactions bilans des principales réactions de stabilisation puis simuler leur diffusion éventuelle. Les propergols étudiés sont généralement stabilisés par un mélange de phénols encombrés. Il serait donc intéressant de les intégrer à notre schéma « idéal ».

a) Réactions bilans

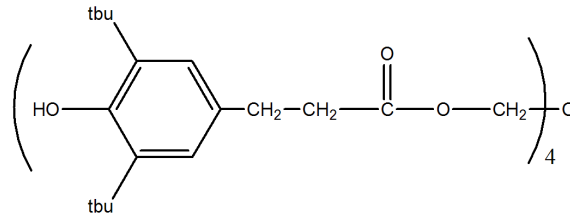
Précédemment, nous avons montré que la stabilisation par les phénols pouvait être résumée par les deux réactions suivantes :



De récents travaux de modélisation (Richaud, 2006), réalisés sur le polypropylène PP stabilisé à l'Irganox 1010 (cf.fig. 2.22) et oxydé à 130, 100 et 80°C, ont permis de donner une première estimation des coefficients d'Arrhenius des constantes de vitesse des réactions de stabilisation S-1 et S-2 (cf.tab. 2.1).

| T (°C) | 80 | 100 | 130 | E_a (kJ.mol ⁻¹) | ln k_0 |
|--|---------------------|----------------------|----------------------|-------------------------------|----------|
| k_{s1} (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹) | 8 | 1,75.10 ² | 5,0.10 ³ | 150 | 53,862 |
| k_{s2} (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹) | 1,0.10 ⁵ | 1,25.10 ⁵ | 1,50.10 ⁵ | 10 | 14,764 |

TAB. 2.1: Constantes cinétiques et paramètres d'Arrhenius des réactions associées à la stabilisation du PP en présence d'Irganox 1010.

FIG. 2.22: *Irganox 1010*.

Plusieurs travaux ((Kennerly et Patterson, 1956), (Pederson, 1956), (Ingold, 1959) et (Shelton, 1959)) ont montré que l'efficacité des stabilisants variait avec la pression d'oxygène. Il a été reporté que certains antioxydants peuvent directement réagir avec l'oxygène selon la réaction suivante ((Bolland et Ten Have, 1947), (Lowry Jr *et al.*, 1933) et (Kamiya et Niki, 1978)) :



Le devenir des radicaux formés lors de cette réaction reste ambigu. Leur couplage ((Gersmann et Bickel, 1957) et (Conradi et McLaren, 1960)) peut aboutir à la formation d'un hydroperoxyde mais d'autres réarrangements sont possibles (Yohe *et al.*, 1959).

Récemment, des essais de vieillissement sur du PP stabilisé à l'Irganox 1010 sous forte pression d'oxygène (jusqu'à 5 MPa) ont confirmé ce mécanisme (Richaud, 2006). Leur modélisation a même permis une première estimation de la constante de vitesse k_{O_2} à 80 °C ($\approx 5,00 \cdot 10^{-5} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Lors de la validation de capteurs d'oxygène utilisés dans les chargements de propergols, le suivi de la concentration en oxygène a clairement montré une diminution significative dès les premiers temps d'exposition du propergol ((Brouwer et Keizers, 2004)). Cette diminution a été attribuée à une réaction directe du stabilisant avec l'oxygène.

Pour finir, (Celina *et al.*, 2006) ont suivi par chromatographie gazeuse la consommation en 2,2-méthylène-bis(4-méthyle-6-tert-butylphénol) appelé ici AO dans des liants à base de PBHT exposés sous air à différentes températures (entre 125 et 50°C). Cette consommation est corrélée avec des mesures d'allongements à la rupture. Les auteurs montrent qu'à haute température (80-110°C), la consommation en AO est importante dès les premiers temps de vieillissement malgré une faible variation des propriétés mécaniques et s'interrogent sur les causes d'un tel décalage. Ce décalage pourrait très bien s'expliquer par une oxydation du stabilisant aux fortes températures.

b) Diffusion des phénols

Les stabilisants étant généralement des molécules de petite taille ($M < 1000 \text{ g.mol}^{-1}$), leur compatibilité avec la matrice s'en trouve favorisée mais cela implique aussi une certaine mobilité et donc une certaine propension à diffuser au sein de celle-ci ((Billingham et Calvert, 1980), (Moisan, 1985) et (Zweifel, 1998)). De façon générale, la diffusion de molécules organiques dans un polymère est un phénomène complexe dans la mesure où le diffusant modifie les propriétés de la matrice et donc, sa propre diffusivité (Hopfenberg et Frisch, 1969). Cependant aux faibles concentrations, ces effets sont négligeables et l'on peut considérer, avec une bonne approximation, que le phénomène obéit à la loi de Fick (Colin *et al.*, 2002) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

où D est le coefficient de diffusion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) indépendant de la concentration C (mol.s^{-1}), t le temps d'exposition (s) et x la coordonnée spatiale (m).

L'analyse des relations structure-propriétés s'avère compliquée, plusieurs facteurs influençant la valeur du coefficient de diffusion :

- la masse molaire ;
- la flexibilité de la molécule ;
- l'architecture globale de la molécule (les molécules ramifiées diffusent plus lentement que les molécules linéaires de même masse molaire).

2.4.5 Conclusions

Ces résultats amènent un certain nombre de questions :

- La valeur des différentes constantes de vitesse de stabilisation (k_{s1} et k_{s2}) est-elle influencée plutôt par la nature du substrat ou par la nature du phénol ?
- La réaction de dégradation par l'oxygène a-t-elle lieu pour tous les phénols ? Si oui la vitesse est-elle similaire ?
- La réaction S'-1 ($P^\bullet + AH \rightarrow A^\bullet + PH$) doit-elle être intégrée au schéma mécanistique ? En effet, dans le polybutadiène, les radicaux P^\bullet peuvent jouer un rôle important sur l'augmentation de la réticulation par l'addition intermoléculaire sur les doubles liaisons.

2.5 Vers une approche non-empirique de la durée de vie

L'analyse des processus de vieillissement conduit généralement à distinguer trois niveaux de structure (Colin *et al.*, 2003b) (cf.tab. 2.2), chacun caractéristique d'un type d'espèces, d'une dimension et d'un mode d'approche (expérimentale ou théorique), bien déterminés.

| Niveau de structure | Entité structurale concernée | Dimension typique | Outils analytiques | Science |
|---------------------|--|-----------------------|---|---------------------------------|
| Moléculaire | Groupement Motif monomère | 0,1-1 nm | IR, RMN ... | Chimie organique |
| Macromoléculaire | Chaîne Chaîne entre enchevêtrements Chaîne entre nœuds | 1-100 nm | CES, rhéométrie, viscosimétrie, élasticité | Physico-chimie macromoléculaire |
| Macroscopique | Couche oxydée | 10-10 ⁴ μm | Microscopie optique Cartographies | Divers |

TAB. 2.2: Niveaux de structure dans les polymères (Colin et al., 2003b).

Dans le cas de l'oxydation, la « cible » du processus de dégradation est le niveau moléculaire. C'est à ce niveau que la chimie organique permet de décrire le déroulement des processus et d'en déduire un schéma mécanistique. Les essais de prédiction s'appuyant directement sur les évolutions aux échelles supérieures (ex : la méthode Arrhenienne) conduisent à des résultats peu fiables et totalement empiriques. Cependant, la prédiction de la durée de vie exige de connaître les évolutions à ces échelles. Il est donc nécessaire de pouvoir, à partir des modifications aux niveaux moléculaires, déterminer les évolutions aux autres échelles. La structure macroscopique est induite par le couplage diffusion-réaction au sein du schéma mécanistique. Nous allons brièvement décrire les relations permettant d'opérer ces changements d'échelle et d'établir des liens entre le cœur du modèle cinétique, décrivant l'évolution de la structure au niveau moléculaire, et les propriétés d'utilisation.

2.5.1 De la structure aux propriétés d'utilisation

Le modèle cinétique est composé d'équations différentielles exprimant les variations, dans le temps, de trois types de grandeurs :

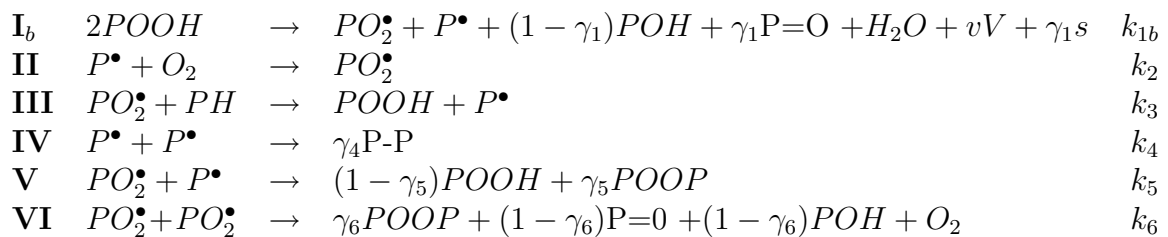
- **Les grandeurs moléculaires dites « primaires »** : il s'agit des concentrations de toutes les espèces réactives impliquées dans le mécanisme : [PH], [POOH], [P^\bullet], [PO_2^\bullet], [F], [POOP] et [O_2]. Ces grandeurs sont plus ou moins difficiles d'accès ou même inaccessibles par les moyens d'analyse habituels.
- **Les grandeurs moléculaires dites « secondaires »** calculées à partir des grandeurs « primaires » précédentes : il s'agit plutôt de concentrations d'espèces non réactives : [-C=O], [-OH], etc. ..., mais qui sont très importantes d'un point de vue pratique, car elles sont couramment mesurées par les moyens d'analyse habituels : [-C=O] et [-OH] par spectrophotométrie IR. Faciles et rapides à mesurer, les variations de masse (Δm) sont aussi d'un très grand intérêt.

- **Les grandeurs macromoléculaires** (nombres de coupures de chaînes s et de ponts intermoléculaires x) directement liées aux propriétés mécaniques du polymère. Ces dernières peuvent être déterminées indirectement à partir des mesures de masse moléculaire (GPC, viscosité newtonienne, . . .), du taux de gel, du taux de gonflement ou de module caoutchoutique (DMTA en mode traction ou torsion) sur polymère vieilli.

Toutes ces grandeurs seront utilisées pour valider le modèle cinétique. La description de l'évolution des grandeurs moléculaires « primaires » correspond au *noyau* du modèle cinétique, sur lequel viennent progressivement se *greffer* différentes couches : l'évolution des produits inactifs, les coupures et les nœuds de réticulation . . .

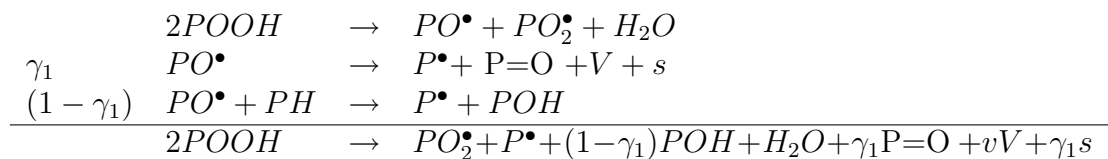
a) Grandeurs moléculaires « primaires »

La variation de la concentration des grandeurs moléculaires « primaires » est obtenue de façon directe par la résolution du système d'équations différentielles. Prenons comme exemple, un schéma mécanistique simplifié de l'oxydation du polyéthylène :



Lors de la terminaison de deux radicaux, ceux-ci peuvent réagir par couplage en formant des ponts P-P ou POOP avec un rendement γ ou par dismutation.

On peut préciser l'écriture de la réaction d'amorçage par décomposition bimoléculaire :



où V est une molécule volatile résultant de la coupure β des PO^\bullet , v le coefficient stœchiométrique correspondant, γ_1 le rendement en coupures β et s la coupure.

En suivant les lois classiques de la cinétique chimique, on peut écrire pour l'évolution de la concentration en POOH :

$$\frac{d[POOH]}{dt} = -2k_{1b}[POOH]^2 + k_3[PO_2^\bullet][PH] + (1 - \gamma_5)k_5[PO_2^\bullet][P^\bullet]$$

De la même manière, on écrira :

$$\frac{d[PO_2^\bullet]}{dt} = \dots \quad \frac{d[P^\bullet]}{dt} = \dots \quad \frac{d[O_2]}{dt} = \dots \quad \frac{d[PH]}{dt} = \dots$$

Ces cinq équations forment le système d'équations différentielles (SED) résolu numériquement.

b) Grandeurs moléculaires « secondaires »

Les grandeurs moléculaires « secondaires », plus accessibles expérimentalement, sont déterminés à partir de ces grandeurs « primaires ».

La grandeur la plus fiable est, sans aucun doute, la quantité locale de O_2 consommée par le polymère (en mol.l^{-1}), car son calcul ne nécessite aucune hypothèse supplémentaire au schéma mécanistique :

$$\frac{d[O_2]_{\text{absorbée}}}{dt} = k_2 [O_2] [P^\bullet] - k_6 [PO_2^\bullet]^2$$

Malheureusement, nous ne disposons pas au laboratoire de techniques expérimentales permettant d'accéder à ces valeurs. En revanche, nous disposons d'autres grandeurs, également accessibles expérimentalement, mais dont le calcul nécessite l'emploi d'hypothèses supplémentaires. Il s'agit, par exemple, des espèces carbonyles (acides, cétones...) formées dans les réactions d'amorçage (lors de la décomposition des hydroperoxydes) par réarrangement des radicaux PO^\bullet et dans la terminaison VI ($PO_2^\bullet + PO_2^\bullet \rightarrow \dots$) :

$$\frac{d[-C=O]}{dt} = \gamma_1 k_{1b} [POOH]^2 + (1 - \gamma_6) k_6 [PO_2^\bullet]^2$$

où γ_1 et γ_6 sont les coefficients liés au rendement des $>C=O$ dans les réactions concernées.

Le cas des -OH est plus complexe car ces derniers peuvent appartenir à des espèces stables (alcools, acides...) formées elles aussi dans les réactions d'amorçage et dans la terminaison VI, mais aussi à des POOH consommés ou formés dans les actes d'amorçage, de propagation III ($PO_2^\bullet + PH \rightarrow \dots$) et de terminaison V ($PO_2^\bullet + P^\bullet \rightarrow \dots$) :

$$\frac{d[POOH]}{dt} = -2k_{1b} [POOH]^2 + k_3 [PO_2^\bullet] [PH] + k_5 [PO_2^\bullet] [P^\bullet]$$

$$\frac{d[POH]}{dt} = (1 - \gamma_1) k_{1b} [POOH]^2 + (1 - \gamma_6) k_6 [PO_2^\bullet]^2$$

$$\frac{d[-OH]}{dt} = -(\gamma_1 + 1) k_{1b} [POOH]^2 + (1 - \gamma_6) k_6 [PO_2^\bullet]^2 + k_3 [PH] [PO_2^\bullet] + (1 - \gamma_5) k_5 [P^\bullet] [PO_2^\bullet]$$

où γ_1 , γ_5 et γ_6 sont les coefficients liés au rendement des -OH dans les réactions concernées.

L'intérêt des pesées est évident : faciles et rapides à réaliser elles ont une sensibilité élevée (variations relatives de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} accessibles aux balances de laboratoire courantes). La variation de masse s'écrira comme le bilan entre la prise de masse par

consommation de O_2 et la perte de masse par émission de produits volatils (H_2O et V), c'est-à-dire :

$$\frac{1}{m_0} \times \frac{dm}{dt} = \frac{M_{O_2}}{\rho_0} \left(-\frac{d[O_2]}{dt} \right) - \frac{M_{H_2O}}{\rho_0} \left(\frac{d[H_2O]}{dt} \right) - \frac{M_v}{\rho_0} \left(\frac{d[V]}{dt} \right)$$

où ρ_0 est la densité du polymère à $t=0$.

c) Grandeurs macromoléculaires

A partir des grandeurs « primaires », on peut également calculer les modifications structurales liées au vieillissement thermique : nombres de coupures de chaînes s et de ponts intermoléculaires x par unité de volume (en mol.l⁻¹).

Les coupures de chaînes proviennent essentiellement du réarrangement (rapide) des radicaux PO^\bullet dans les actes d'amorçage (I), on écrira donc :

$$\frac{ds}{dt} = \gamma_1 k_{1b} [POOH]^2$$

où γ_1 est le coefficient lié au rendement de la coupure β dans les réactions concernées.

La réticulation se produit dans les actes de terminaison (IV, V et VI) :

$$\frac{dx}{dt} = \gamma_4 k_4 [P^\bullet]^2 + \gamma_5 k_5 [P^\bullet] [PO_2^\bullet] + \gamma_6 k_6 [PO_2^\bullet]^2$$

où γ_4 , γ_5 et γ_6 sont les coefficients liés au rendement de la réticulation dans les réactions concernées.

Remarque : Lors de l'oxydation du polybutadiène, des ponts de réticulation se forment aussi par les réactions d'addition intermoléculaires des radicaux aux doubles liaisons.

En appliquant la loi de Saito (Saito *et al.*, 1967) à ces deux dernières grandeurs, on en déduit l'évolution de la masse molaire moyenne en poids M_W du polymère :

$$\frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_{w_0}} = \frac{s}{2} - 2x$$

avec M_{W_0} la masse molaire moyenne en poids initiale du polymère en kg.mol⁻¹, s le nombres de coupures de chaînes s et x de ponts intermoléculaires en mol.kg⁻¹.

c) Propriétés d'utilisation

Une propriété adaptée au calcul du coefficient de sécurité et donc au critère de fin de vie est le module élastique d'un propergol vieilli. D'après la version la plus simple de la théorie de l'élasticité caoutchoutique, le module élastique G' d'un réseau idéal est relié à la concentration de chaînes élastiquement actives ν_0 par la relation suivante :

$$G'_0 = \nu_0 \rho RT \quad (2.8)$$

où G' est le module de cisaillement à l'état caoutchoutique, R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T la température absolue en K, ρ la masse volumique en kg.m^{-3} et ν_0 la concentration en chaînes élastiquement actives (EAS) en mol.kg^{-1} .

Or, un réseau constitué à partir d'un polymère linéaire n'est jamais idéal, il faut rajouter une correction prenant en compte les chaînes pendantes. Généralement, les auteurs utilisent la relation suivante :

$$\nu = \nu_0 \left(1 - a \frac{M_{e_0}}{M_n}\right)$$

ν = concentration en chaînes élastiquement actives ;

ν_0 = concentration en chaînes totales ;

M_{e_0} = masse d'une EAS dans un réseau parfait = $1/\nu_0$;

M_n = masse molaire moyenne en nombre du polymère linéaire avant réticulation ;

a = facteur généralement égal à 2.

En posant b , la concentration en chaînes pendantes égale à $2/M_n$, la relation 2.8 devient donc :

$$G' = \nu_0 \left(1 - \frac{b}{\nu_0}\right) \rho RT \quad (2.9)$$

La concentration en chaînes élastiquement actives ν_0 dépend directement, dans un réseau idéal, de la concentration en nœuds de réticulation x (en mol.kg^{-1}) : $\nu_0 = \varphi/2x$ avec φ la fonctionnalité des nœuds.

La concentration en chaînes pendantes b_t peut varier au cours du vieillissement lors de coupures sur une chaîne élastiquement active : $b_t = b_0 + 2s$.

La résolution du modèle cinétique permet de calculer x et s . On peut donc calculer d'après l'équation 2.9 le module local dans chaque couche élémentaire de l'épaisseur. Cependant, dans une éprouvette épaisse, la distribution de s et x est hétérogène ainsi que celle du module. Pour remonter des rigidités locales à la rigidité globale, nous utilisons le formulaire de Beer-Johnson-Dewolf (Beer *et al.*, 2002) qui lie le module global G' aux dimensions a_1 , b_1 et L d'un barreau de section ($a_1 \times b_1$) et de longueur L subissant un couple T et un angle de Torsion ϕ (cf.fig. 2.23).

$$\frac{TL}{\phi} = c_{2,1} a_1 b_1^3 G'$$

Le coefficient $c_{2,1}$ est un paramètre rectificatif utilisé pour tenir compte du fait que les sections rectangulaires ne restent pas planes quand elles sont sollicitées en torsion et donc que les distributions de contrainte et de déformation résultantes ne varient pas linéairement.

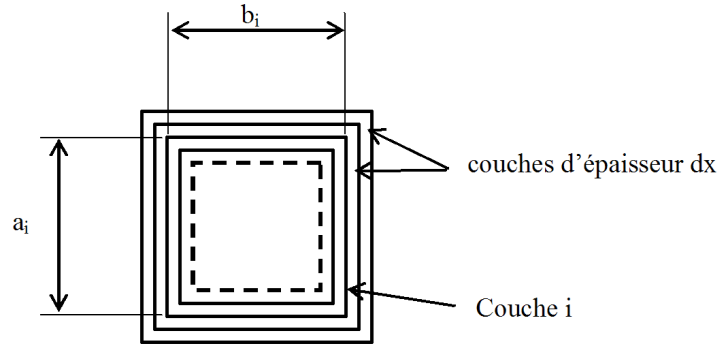


FIG. 2.23: Schématisation de la détermination du module élastique global.

Considérons maintenant des couches élémentaires (dans lesquelles le module local G'_i peut être considéré constant) d'épaisseur h . Le rapport TL/ϕ est supposé égal à la somme des contributions de toutes les couches $i = 1$ à N (Gay, 1997), soit :

$$\frac{TL}{\phi} = c_{2,1} a_1 b_1^3 G' = \sum_{i=1}^N [c_{2,i} a_i b_i^3 - c_{2,i+1} a_{i+1} b_{i+1}^3] G'_i$$

On a donc :

$$G' = \frac{1}{c_{2,1} a_1 b_1^3} \times \sum_{i=1}^N [c_{2,i} a_i b_i^3 - c_{2,i+1} a_{i+1} b_{i+1}^3] G'_i$$

Avec $a_{i+1} = a_i - 2h$ et $b_{i+1} = b_i - 2h$

2.5.2 Prédiction de la durée de vie avec le modèle cinétique

a) Détermination des différents paramètres

Dans notre démarche, les vieillissements accélérés ne sont plus réalisés dans le but de simuler au mieux les conditions naturelles mais pour identifier les paramètres du modèle. Les constantes de vitesse des réactions élémentaires k_i , les différents rendements γ_i et les coefficients de transport (coefficient de diffusion D et solubilité S) seront déterminés par méthode inverse en ajustant les différents résultats expérimentaux (Colin *et al.*, 2004). Cependant, plus le schéma mécanistique est complexe et plus le nombre d'inconnu est important. Ce nombre peut être diminué en choisissant des conditions de vieillissement accéléré spécifiques, délibérément non réalistes.

On peut répertorier trois grands régimes de vieillissement :

- **Le régime n°1** correspondant à un milieu non saturé en oxygène et hétérogène. Il s'agit du vieillissement d'un échantillon épais dans l'air sous pression atmosphérique. Dans ce cas, l'oxydation est partielle et contrôlée par la diffusion et le nombre d'inconnues reste inchangé. C'est le régime le plus répandu et le plus proche des conditions d'utilisation du matériau.

- **Le régime n°2** correspondant à un milieu non saturé en oxygène et homogène. Il s’agit du vieillissement d’un échantillon mince (inférieur à l’épaisseur critique, e_c) dans l’air sous pression atmosphérique.

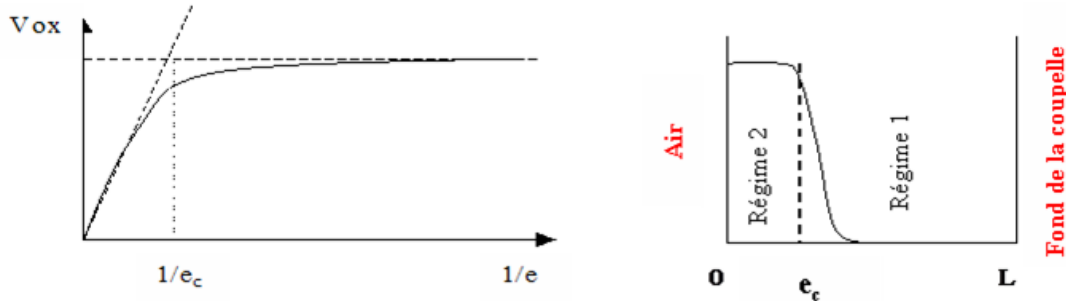


FIG. 2.24: *A gauche : Vitesse d’oxydation versus l’inverse de l’épaisseur de l’échantillon dans la coupelle. A droite : Profil d’oxydation d’un échantillon d’épaisseur L .*

L’épaisseur critique correspond à l’épaisseur maximum au sein de laquelle l’oxydation est homogène (cf.fig. 2.24). Dans ce cas, l’oxydation est « partielle » mais non-contrôlée par la diffusion. Les paramètres relatifs à la diffusion peuvent donc être supprimés du modèle.

- **Le régime n°3** correspondant à un milieu saturé en oxygène et homogène. Il s’agit du vieillissement d’un échantillon mince (inférieur à l’épaisseur critique) en excès d’oxygène (pression d’oxygène supérieure à la pression critique, P_c).

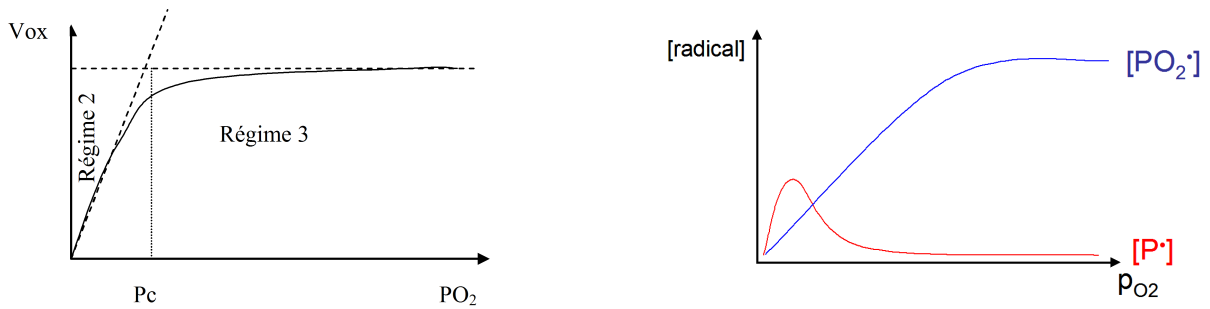


FIG. 2.25: *Vitesse d’oxydation (A gauche) et Concentration en radicaux peroxy et alkyle (A droite) versus la pression partielle en oxygène.*

La pression critique est la pression d’oxygène séparant le régime n°2, dans lequel la vitesse d’oxydation est une fonction croissante de la pression de O_2 , du régime n°3 dans lequel la vitesse d’oxydation est indépendante de la pression de O_2 (cf.fig. 2.25). Dans ce cas, la réaction d’addition de l’oxygène sur les radicaux P^\bullet étant très rapide (k_2 est de l’ordre de $10^8 - 10^9 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$), tous les radicaux P^\bullet sont quasi-instantanément transformés en radicaux PO_2^\bullet (cf.fig. 2.25). Les réactions faisant intervenir P^\bullet autrement que sur l’oxygène sont rares (terminaisons IV et V) et donc, leurs paramètres (k_4, k_5) peuvent être négligés.

b) Principe d'extrapolation

Les constantes de vitesse de chaque réaction élémentaire sont déterminées par méthode inverse pour différentes températures. Pour prédire les évolutions à basse température, la loi d'Arrhenius est ensuite appliquée sur ces constantes. Ceci constitue réellement la grande différence avec les méthodes qui appliquent cette même loi sur une constante de vitesse apparente correspondant au processus global. Les valeurs des paramètres obtenus sont « réinjectés » dans le modèle cinétique qui fournit les évolutions à chaque échelle (moléculaire, macromoléculaire et macroscopique) en fonction du temps, de l'épaisseur et de la concentration en oxygène. En connaissant ces évolutions et en ayant établi, au préalable, un critère de fin de vie ; une durée de vie fiable peut être déterminée.

2.6 Conclusions

Cette synthèse bibliographique montre que la méthodologie la plus fiable de la prédiction de la durée de vie repose sur l'établissement d'un modèle cinétique construit à partir d'un schéma mécanistique intégrant les différentes réactions participant au processus de thermo-oxydation.

Les propergols sont des matériaux très complexes, l'identification des mécanismes d'oxydation s'avère très difficile. L'étude de leur vieillissement indique que l'oxydation de la matrice à base de polybutadiène est l'une des causes majoritaires d'évolution éventuelles des propriétés mécaniques au cours du stockage. La première étape sera donc l'établissement d'un modèle cinétique décrivant les évolutions du polybutadiène en fonction du temps, de l'épaisseur et de la concentration en oxygène. Cette étape constituera la majeure partie de cette étude.

Les étapes suivantes consisteront à étudier l'influence des additifs sur la cinétique d'oxydation du polybutadiène. A chaque étape, le modèle cinétique préalablement obtenu sera utilisé et complété si nécessaire.

L'influence de la réticulation par les isocyanates sera étudiée en réalisant des essais de vieillissement sur les liants. Ces matériaux étant solides (en opposition au polybutadiène pur), ils permettent de réaliser des mesures de propriétés mécaniques (i.e. module élastique) au cours du vieillissement. Pour finir, l'influence d'un stabilisant de type phénolique sera abordée et les paramètres cinétiques correspondants intégrés au modèle.

Deuxième partie

Matériaux & Méthodes
expérimentales

Chapitre 3

Matériaux et Techniques

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| 3.1 Matériaux étudiés | 61 |
| 3.1.1 Polybutadiène hydroxytéléchélique, PBHT | 61 |
| 3.1.2 Anti-oxydant | 62 |
| 3.1.3 Liant | 62 |
| 3.2 Conditions d'exposition | 63 |
| 3.3 Suivi du vieillissement | 64 |
| 3.3.1 A l'échelle moléculaire | 64 |
| 3.3.2 A l'échelle macromoléculaire | 72 |
| 3.3.3 A l'échelle macroscopique | 75 |
| 3.3.4 Propriétés d'utilisation | 77 |

3.1 Matériaux étudiés

3.1.1 Polybutadiène hydroxytéléchélique, PBHT

La synthèse du PBHT (polybutadiène hydroxytéléchélique) s'effectue principalement par polymérisation anionique ou radicalaire du 1,3-butadiène. La voie de synthèse anionique ne conduit pas à un PBHT de structure adaptée (c'est à dire majoritairement 1-4 avec une Tg inférieure à -70°C). La polymérisation radicalaire est donc préférée ici. Pour obtenir un polybutadiène fonctionnalisé en OH, l'eau oxygénée est utilisée comme amorceur de réaction. La fonctionnalité des PBHT obtenus par voie radicalaire dépend fortement du contrôle des conditions opératoires. Le PBHT étudié est produit par une filiale de TOTAL aux USA, Sartomer. Il a une fonctionnalité moyenne de 2,3. Le taux de groupements 1.4 cis est de 20%, 1.4 trans de 60% et 1.2 de 20% (cf.fig 3.1). Les caractéristiques du PBHT étudiés sont résumées dans le tableau 3.1.

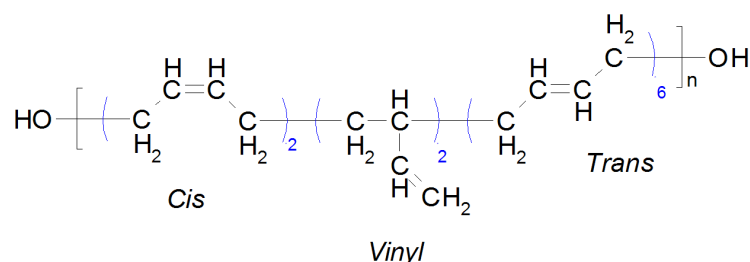


FIG. 3.1: Motif monomère du PBHT.

| Lot de PBHT | Taux d'OH (eq.kg ⁻¹) | FOH | M _n (g.mol ⁻¹) | M _w (g.mol ⁻¹) | Taux ROOH (ppm) |
|-------------|----------------------------------|-----|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------|
| A | 0,87 | 2,3 | 2712 | 4500 | 32 |

TAB. 3.1: Données caractéristiques du PBHT : lot, taux d'OH, fonctionnalité en OH (FOH), masse molaire moyenne (M_n et M_w) et taux en hydroperoxydes déterminé par spectrophotométrie UV.

3.1.2 Anti-oxydant

Les compositions de propergols au polybutadiène sont stabilisées par un mélange d'anti-oxydants phénoliques. Nous avons choisi pour notre étude un stabilisant couramment employé : le 2,2'-méthylène-bis(4-méthyl-6-t-butyl phénol) qui sera ici appelé AO (cf. fig.3.2).

Différents taux d'AO (entre 0,2 et 1% en masse) ont été solubilisés par 30 min d'agitation à 60°C sous vide dans le PBHT.

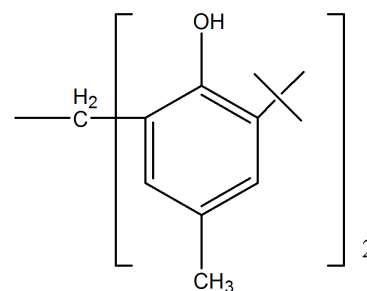


FIG. 3.2: AO
M = 340,51 g.mol⁻¹.

3.1.3 Liant

L'étude du vieillissement des liants a été réalisée sur des barreaux de 1 × 1 × L cm. Le PBHT est réticulé par l'isophorone diisocyanate (IPDI) avec un rapport NCO/OH = 0,9 en présence d'un catalyseur, le 4-laurate de di-butyl-étain (DBTL) à 40 ppm (dilué dans le tétrahydrofurane).

Le PBHT est dégazé sous agitation et sous vide à 60 °C durant 1 heure. Puis, l'isocyanate et le catalyseur sont introduits. De nouveau, le mélange est agité sous vide à 60°C pendant 30 min. Pour finir, il est versé à l'aide d'une seringue dans les moules et placé 7 jours dans une étuve à 60°C.

Une vue simplifiée de la structure de l'élastomère est donnée en figure 3.3. Il faudrait ajouter à cette figure les ramifications liées à la présence de OH latéraux et les irrégularités structurales générées par les réactions secondaires propres à la polycondensation des polyuréthanes (allophanates, etc. . .).

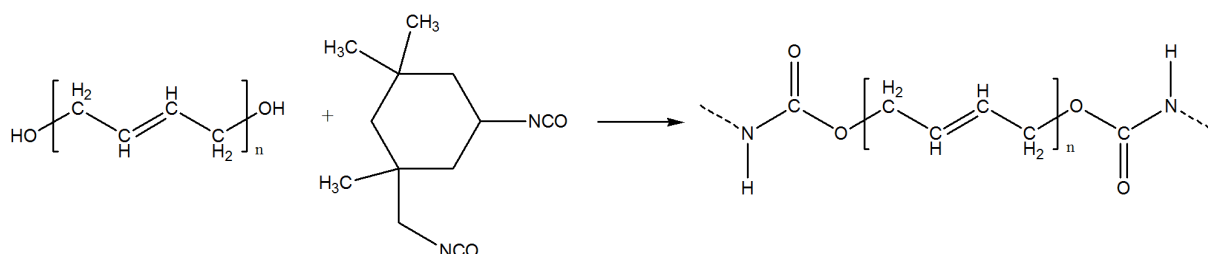


FIG. 3.3: Formation des liaisons uréthane.

3.2 Conditions d'exposition

Une première série d'échantillons de PBHT pur d'épaisseurs comprises entre 5 et 1000 μm a été vieillie sous air en étuve ventilée à 60, 80, 100 et 120°C, pour déterminer l'épaisseur critique. Des films minces de 20 μm ont ensuite été exposés aux mêmes températures à des pressions d'oxygène comprises entre 0,01 et 3 MPa en autoclave (cf.fig. 3.4).

Pour réaliser des mesures nécessitant plus de matière (dosages des hydroperoxydes, des époxydes et viscosité), une série de films de 265 μm de PBHT ont été exposés sous air en étuve ventilée entre 60 et 120°C. L'influence du stabilisant a été étudié sur des mélanges PBHT + AO vieillis sous air à 100°C en films de 265 μm . Pour finir, des liants de dimensions $1 \times 1 \times L$ cm ont été exposés sous air entre 80 et 150°C pour suivre les évolutions des propriétés mécaniques.

Remarque : Pour réaliser les échantillons en couche mince ($< 100 \mu\text{m}$), une solution de PBHT dans le chloroforme a été versée dans des coupelles en aluminium. Le solvant est ensuite évaporé avant la mise en vieillissement. Pour les échantillons plus épais, le PBHT a directement été versé dans les coupelles.

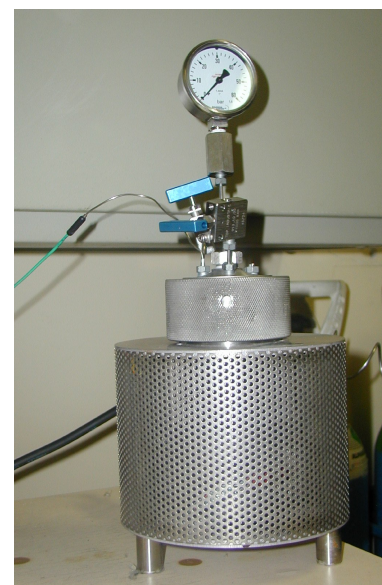


FIG. 3.4: Photographie d'un autoclave.

3.3 Suivi du vieillissement

Il est important de noter qu'au cours du vieillissement, le polymère initialement liquide devient rapidement solide. Cette évolution limite le choix des techniques d'analyse. Le vieillissement du polymère pur et stabilisé est suivi par :

- Spectrophotométrie infrarouge (films minces uniquement) ;
- Gravimétrie ;
- Dosage chimiques ;
- Rhéologie ;
- Chromatographie d'exclusion stérique (pour une température uniquement).

Le vieillissement du liant est suivi par :

- Gravimétrie ;
- Mesure de module en torsion et en traction dynamique ;
- Mesure de temps de relaxation (T_2) en résonance magnétique nucléaire.

L'état de réticulation, après cuisson, est caractérisé par un essai de gonflement dans le toluène.

Ces différentes techniques permettent d'accéder aux évolutions à plusieurs échelles.

3.3.1 A l'échelle moléculaire

a) Gravimétrie

Au cours du vieillissement, la formation de groupements carbonyle, alcool, époxyde, etc. . . induit une augmentation de la masse du matériau. Schématiquement, un hydrogène de masse molaire 1 g.mol^{-1} est substitué par un oxygène de masse molaire 16 g.mol^{-1} . La variation de masse $w = (m_t - m_o)/m_o$ est suivie en fonction du temps d'exposition t . Les pesées ont été réalisées sur une balance Mettler AT261 de précision $0,001\text{g}$.

b) Spectrophotométrie infra-rouge

Cette technique, permet à partir de la détection des modes de vibration caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer une analyse qualitative et quantitative des fonctions chimiques présentes dans le matériau. La concentration en groupements fonctionnels est reliée à l'absorbance des bandes spectrales par la loi de Beer-Lambert :

$$Do = \varepsilon l C$$

où Do est la densité optique, l l'épaisseur de l'échantillon (cm), ε le coefficient d'extinction molaire ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et C la concentration en mol.l^{-1} . On obtient, donc :

$$C = \frac{Do}{\varepsilon l}$$

Une difficulté, dans l'utilisation de cette loi, consiste à estimer la valeur du coefficient d'extinction molaire. En fait, pour les bandes relatives aux groupements carbonyle et hydroxyle plusieurs espèces coexistent possédant des valeurs de coefficients différentes. On trouve ε égal à $200 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour les cétones (Heacock, 1963) et $600 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour les esters (Lacoste *et al.*, 1993). Pour les hydroxyles, les valeurs de ε reportées sont comprises entre $70 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (Tabankia *et al.*, 1985) et $90 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (Carlsson *et al.*, 1986). Pour les groupements OH et $>\text{C}=\text{O}$, les valeurs suivantes sont choisies arbitrairement :

$$\begin{aligned}\varepsilon &= 70 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1} \text{ pour les hydroxyles à } 3430 \text{ cm}^{-1}.. \\ \varepsilon &= 200 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1} \text{ pour les carbonyles à } 1720 \text{ cm}^{-1}..\end{aligned}$$

Pour les doubles liaisons, les valeurs de la littérature (McMurry et Thornton, 1952) sont utilisées :

$$\begin{aligned}\varepsilon &= 100 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1} \text{ pour les doubles liaisons 1-4 trans à } 965 \text{ cm}^{-1}. \\ \varepsilon &= 60 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1} \text{ pour les doubles liaisons 1-4 cis à } 720 \text{ cm}^{-1}. \\ \varepsilon &= 120 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1} \text{ pour les doubles liaisons 1-2 vinyliques à } 910 \text{ cm}^{-1}.\end{aligned}$$

Deux techniques principales permettent de réaliser des spectres infrarouges : la transmission (le faisceau traverse l'échantillon) ou la réflexion totale atténuée (le faisceau est réfléchi par l'échantillon, après avoir traversé un cristal). Ici les spectres sont réalisés en transmission à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier Bruker, modèle IFS 28, piloté par le logiciel d'acquisition OPUS. Le domaine de nombre d'onde balayé s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} . La résolution spectrale est de 4 cm^{-1} , et pour chaque spectre réalisé, 32 enregistrements (scans) sont accumulés. Les spectres sont enregistrés en mode absorbance.

Quelques gouttes de polymère en solution dans le chloroforme sont déposées sur une pastille de KBr. Une fois le solvant évaporé, on obtient un film de quelques μm . L'épaisseur de ce film est calculé à partir de l'absorbance initiale de la bande des doubles liaisons 1-4 trans (ε étant connue). Généralement, elle est de l'ordre de 3 à 5 μm .

c) Dosages chimiques

◇ Fonctions époxyde

Le dosage des fonctions époxyde dans un matériau consiste généralement à faire réagir un acide sur ce groupement (cf.fig. 3.5). Il existe plusieurs méthodes, seules trois d'entre-elles seront présentées ici :

– La méthode par le chlorure de pyridine

Cette méthode a été développée par Bell (Bell, 1970). L'époxyde réagit avec un excès de chlorure de pyridine à 80°C dans un mélange eau-isopropanol. Le reste d'acide est ensuite titré par une solution à base de soude. Les résultats obtenus par cette technique sont en corrélation avec ceux obtenus par SEC ou DSC (Serier *et al.*, 1991).

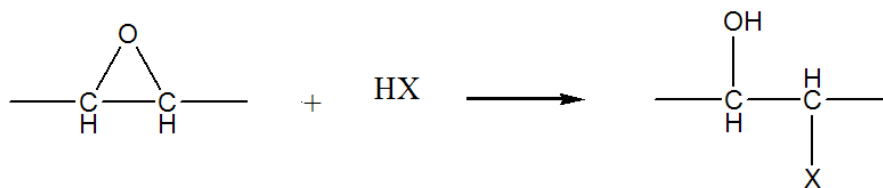


FIG. 3.5: Réaction entre une fonction époxyde et un acide.

- Les méthodes par l'acide bromhydrique (Jay, 1964)
 - L'acide bromhydrique réagit sur l'époxyde en présence d'acide acétique. Ce dosage est très rapide et fiable. Cependant le réactif est peu stable et nécessite une titration régulière.
 - Dans la méthode suivante, l'acide bromhydrique est généré in situ par une solution de bromure de tétrabutylammonium (NEt_4Br) dans l'acide acétique glacial et par une solution de d'acide perchlorique à 0,1N dans l'acide acétique. Cette dernière solution sert aussi de titrant. Cette technique est plus rapide que les précédentes, de plus elle est fiable et le réactif est stable.

Cette dernière méthode a été retenue. Un échantillon de masse m (≈ 300 mg) est introduit dans un erlenmeyer de 200 ml, 50 ml de chloroforme sont ajoutés pour le solubiliser, puis 10 ml de réactif (25 g de NEt_4Br dans 100 ml d'acide acétique). Le mélange est ensuite titré par une solution d'acide perchlorique à 0,1 N dans l'acide acétique. Le point d'équivalence est déterminé par potentiométrie (électrode pH standard en verre Ag/AgCl, électrolyte KCl). Avant chaque mesure, le gain de masse est relevé pour vérifier que l'échantillon suit la cinétique d'oxydation. Les mêmes conditions sont appliquées pour les dosages des hydroperoxydes, de l'AO et les mesures de masse molaire par SEC. Pour chaque temps de vieillissement, deux échantillons sont prélevés.

Remarque : L'utilisation du bromure plutôt que l'iodure de tétrabutylammonium sera préférée pour éviter une réaction avec les hydroperoxydes éventuels. Le titre de la solution d'acide perchlorique est vérifié en dosant une solution de phtalate acide de potassium ($\approx 0,3$ g dans 50 ml d'acide acétique).

La concentration en époxydes, pour un échantillon de PBHT de masse m , est calculée à partir des relations suivantes :

$$C_m = \frac{(V_{eq} - V_b) \times N}{m} \quad C = C_m \times d$$

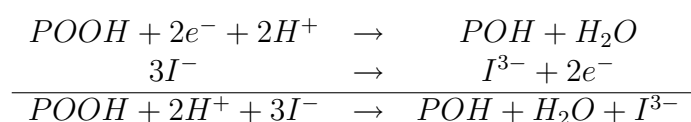
| | |
|--|--|
| C_m = Concentration en époxydes (mol.kg^{-1}) | m = Masse de l'échantillon en (kg) |
| C = Concentration en époxydes (mol.l^{-1}) | d = Densité du PBHT (kg.l^{-1}) = 0,9 |
| N = Concentration du titrant (mol.l^{-1}) | V_{eq} = Volume à l'équilibre (l) |
| V_b = Volume du blanc (l) | |

Pour valider le dosage, un essai a été réalisé sur le poly-BD 605E. Ce produit est un polybutadiène commercial contenant des fonctions époxyde (300 g.eq^{-1}). Par dosage, on trouve une concentration de 319 g.eq^{-1} (6% d'erreur) avec une incertitude relative de 10%. La méthode de dosage est suffisamment fiable et précise pour doser les fonctions époxyde formées dans le PBHT vieilli.

◇ Fonctions hydroperoxyde

De nombreuses techniques de dosages des hydroperoxydes POOH sont répertoriées dans la littérature ((Gardette et Lemaire, 1986), (Carlsson et Lacoste, 1991), (Achimsky, 1996) et (Malléol, 1999)). La méthode par iodométrie et détection UV a été sélectionnée.

Les ions iodures réagissent avec la liaison O-O des hydroperoxydes en milieu acide pour former des ions triiodure I^{3-} . Ces ions sont ensuite dosés par spectrométrie UV à 357 nm ($\epsilon=2,5 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).



Environ 300 mg de PBHT vieilli sont solubilisés dans 50 ml de chloroforme et 2 ml d'acide acétique glacial, 15 ml de solution de NaI dans l'isopropanol (150 g/L) sont ajoutés. Le mélange obtenu est placé 30 min à l'obscurité en milieu confiné (flacon fermé sous air). Les ions I_3^- formés sont dosés par spectrométrie UV à $356,83 \text{ nm}$. Pour éviter la saturation du spectre UV, il est parfois nécessaire de diluer le mélange obtenu dans une solution chloroforme/isopropanol (80/20).

Avantages : Cette méthode présente une bonne précision et une bonne reproductibilité. Elle est d'ailleurs utilisée par plusieurs équipes pour le dosage des POOH contenus dans les élastomères ((Koshel *et al.*, 1980) et (Commereuc et Lacoste, 1997)).

Inconvénients : Une bonne solubilité ainsi qu'une atmosphère inerte sont nécessaires. L'iode est connue pour réagir sur les doubles liaisons (Tutorskii *et al.*, 1976) par le mécanisme présenté sur la figure 3.6.

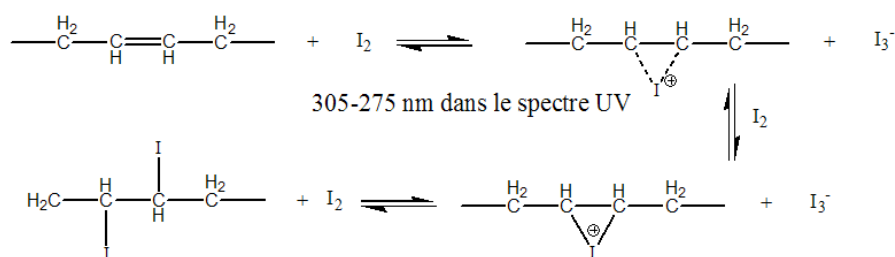


FIG. 3.6: Réaction de I_2 sur une double liaison.

Cependant cette réaction semble être très lente. Après 9 heures de réaction, 20% de polybutadiène complexé est titré. Le taux d' I_2 présent est très faible, puisque l'excès d'ions iodure I^- déplace l'équilibre vers la formation de triiodure I_3^- ($I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$). Cet ion ne s'additionne pas sur les doubles liaisons (Mair et Graupner, 1964).

Remarque : Dans ces conditions, seuls les POOH sont titrés, les POOP réagiraient uniquement en milieu très acide.

Une courbe d'étalonnage est construite par un échantillon étalon de terbutylhydroperoxyde à 70% dans l'eau (origine Aldrich). Sur la figure 3.7, l'ensemble des courbes d'étalonnage obtenues a été superposé.

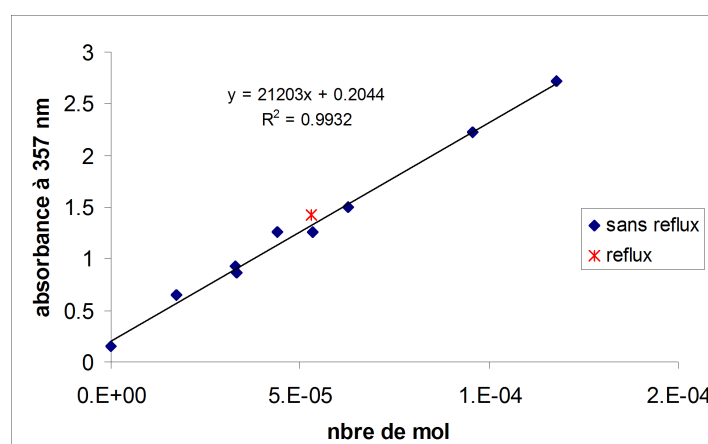


FIG. 3.7: Courbe d'étalonnage avec une dilution au 20^e.

Le coefficient de corrélation est supérieur à 0,99, la méthode est bien reproductible. Le calcul du coefficient d'absorption molaire par l'application de la loi de Beer-Lambert ($Do = lC\varepsilon$), nous donne une valeur proche de celle de la littérature :

$$\begin{aligned} \varepsilon \text{ mesuré} &: 27000 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1} \\ \varepsilon \text{ littérature (Carlsson et Wiles, 1969)} &: 25000 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1} \end{aligned}$$

Pour un essai, la pause de 30 min dans l'obscurité est remplacée par un reflux de 5 min. Le point correspondant (la croix sur la figure 3.7) se place sur la droite d'étalonnage. Un reflux n'est donc pas nécessaire. Pour chaque temps de vieillissement, deux échantillons sont dosés.

La concentration en hydroperoxydes, pour un échantillon de PBHT de masse m , est calculée à partir des relations suivantes :

$$C_m = \frac{(Do - B) \times D_i}{A \times m \times 20} \quad C = C_m \times d$$

| | |
|---|---|
| C_m = Concentration massique en POOH (mol.kg^{-1}) | m = Masse de l'échantillon (kg) |
| C = Concentration molaire en POOH (mol.l^{-1}) | D_o = Absorbance à 357 nm |
| B = Ordonnée à l'origine de la droite d'étalonnage | d = Densité du PBHT = $0,9 \text{ kg.l}^{-1}$ |
| A = Coefficient directeur de la droite d'étalonnage | D_i = Coefficient de dilution |

Pour valider cette méthode des essais complémentaires ont été réalisés :

• **Réalisation d'ajout dosé :**

Une solution à 1% d'étalon dans l'isopropanol est préparée. Une certaine quantité de cette solution est ajoutée à deux lots de PBHT. Cela permet de vérifier l'influence de la présence du PBHT sur le dosage des hydroperoxydes introduits.

| Réf | m PBHT (g) | m sol (g) | mol de POOH dans PBHT | mol de POOH dans sol | somme | dosage |
|-----|------------|-----------|-----------------------|----------------------|----------------|----------------|
| A | 10,20635 | 0,1349 | $6,13.10^{-5}$ | $1,03.10^{-5}$ | $7,15.10^{-5}$ | $7,35.10^{-5}$ |
| B | 10,0945 | 0,3447 | $3,87.10^{-5}$ | $2,62.10^{-5}$ | $6,49.10^{-5}$ | $6,47.10^{-5}$ |
| B | 8,3262 | 0,6027 | $3,19.10^{-5}$ | $4,59.10^{-5}$ | $7,78.10^{-5}$ | $7,92.10^{-5}$ |

TAB. 3.2: Masse de PBHT, de la solution étalon, nombre de moles de POOH théoriques et dosés.

Le nombre de moles de peroxydes apporté par le PBHT est calculé à l'aide des résultats des dosages précédents. Celui apporté par la solution étalon est obtenu en tenant compte que la solution commerciale est à 70% dans l'eau. Dans les trois cas, on trouve une valeur théorique très proche de la valeur expérimentale (cf.tab. 3.2). La présence des doubles liaisons du PBHT ne semble pas influencer de manière notable le dosage des hydroperoxydes.

• **Influence du temps réactionnel :**

Un échantillon a été dosé une première fois après 30 min dans l'obscurité puis après 5 heures dans des conditions similaires. Les résultats résumés dans le tableau 3.3 montrent que le temps réactionnel n'a pas d'influence. La totalité des hydroperoxydes a réagi après 30 min.

| Réf | m PBHT (g) | Do | dilution | mol de POOH | [POOH] en (mol.kg^{-1}) | Temps |
|-----|------------|--------|----------|----------------|------------------------------------|-------|
| C | 0,4548 | 1,6498 | 20 | $6,95.10^{-5}$ | 0,153 | 30min |
| C | 0,4548 | 1,6757 | 20 | $7,07.10^{-5}$ | 0,155 | 5h |
| C | 0,0359 | 2,4723 | 1 | $1,08.10^{-4}$ | 0,151 | 30min |

TAB. 3.3: Concentration massique de POOH dans le polymère déterminée par dosage avec un temps réactionnel de 30 min et de 5 heures.

• **Influence de la masse de l'échantillon :**

Deux prélèvements de masses différentes ont été réalisés. Pour ces deux essais, la valeur de la concentration en hydroperoxydes déterminée est proche (cf. Tab.3.3). La masse de l'échantillon n'influence pas le dosage. Dans ces conditions, la concentration en I^- est en excès.

d) Dosage de l'anti-oxydant phénolique par chromatographie liquide

Cet essai étant courant à la SNPE, c'est cette méthodologie qui a été utilisée.

Préparation des échantillons : Environ 400 mg de mélange sont solubilisés dans 10 ml de THF puis agités pendant 2 h. Le polymère est ensuite reprécipité dans 20 ml d'acétonitrile et 5 ml d'étalon interne sont ajoutés à la solution. La solution obtenue est filtrée avant d'être injectée. Pour chaque mélange, deux prélèvements sont effectués.

Conditions d'injection :

- Eluant : Acétonitrile/Eau (80/20 en volume)
- Etalon interne : Solution de Dibutyl Phtalate Aldrich, DBP à 1 mg.ml^{-1} dans l'acétonitrile.
- Débit : 1 ml.min^{-1}
- Température : $30 \text{ }^\circ\text{C}$
- Longueur d'onde du détecteur : 280 et 205 nm
- Colonne utilisée : C18, $3 \text{ }\mu\text{m}$, 15 cm
- Temps de rétention de l'étalon interne(DBP) : 4,7 min
- Temps de rétention de l'AO : 8,35 min

Droite d'étalonnage : Trois solutions étalon d'AO dans l'acétonitrile à environ 1, 0,2 et $0,04 \text{ mg.ml}^{-1}$ ont été préparées à partir d'une solution mère à 1 mg.ml^{-1} . Chaque étalon a été injecté plusieurs fois (minimum 15 fois). Le rapport de l'aire du pic de l'AO sur celui du DBP, pour chaque étalon, est reporté dans le tableau 3.4 pour les deux longueurs d'onde.

| Étalons | Et1 | Et2 | Et3 |
|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| Rapport à 205 nm | 3,790 | 1,472 | 0,301 |
| Écart type à 205 nm | 0,102 | 0,009 | 0,002 |
| $t \times \sigma$ | 0,214 | 0,019 | 0,0036 |
| Rapport à 205 nm | $3,8 \pm 0,3$ | $1,47 \pm 0,02$ | $0,301 \pm 0,004$ |
| Rapport à 280 nm | 9,246 | 1,860 | 0,367 |
| Écart type à 280 nm | 0,051 | 0,010 | 0,002 |
| $t \times \sigma$ | 0,107 | 0,022 | 0,0043 |
| Rapport à 280 nm | $9,2 \pm 0,2$ | $1,86 \pm 0,03$ | $0,367 \pm 0,005$ |
| C en AO mg.ml^{-1} | 0,987 | 0,197 | 0,039 |

TAB. 3.4: *Rapport des aires des pics AO/DBP pour chaque étalon aux deux longueurs d'onde.*

Les incertitudes ont été calculées suivant la loi de Student-Fischer avec un coefficient de confiance t de 0,95. L'écart type :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_1^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

L'incertitude absolue est : $t \times \sigma$.

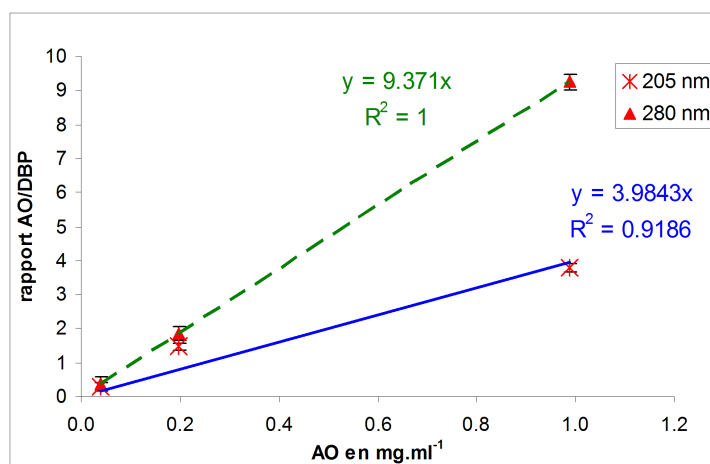


FIG. 3.8: Droite d'étalonnage pour les deux longueurs d'onde.

Les droites obtenues sont tracées en figure 3.8. Pour les mesures effectuées à 205 nm, le coefficient de corrélation n'est pas satisfaisant. Les calculs ont été donc réalisés à partir de la courbe obtenue à 280 nm.

Résultats des dosages : Pour valider cette méthode, le taux d'AO de mélanges tests a été déterminé. Chaque échantillon est injecté deux fois. Les résultats des dosages, calculés d'après l'équation 3.1, sont résumés dans le tableau 3.5.

$$\%AO = \frac{A_{AO}}{A_{DBP} \times B} \times \frac{V_{ace}}{m \times 1000} \times 100 \quad (3.1)$$

Avec :

- A_{AO} : Aire du pic de AO
- A_{DBP} : Aire du pic de l'étalon interne
- B : Coefficient directeur de la droite d'étalonnage
- V_{ace} : Volume d'acétonitrile en ml
- m : masse de l'échantillon en g

| Mélanges | % AO introduit | % AO dosé | incertitude en % |
|------------|----------------|---------------|------------------|
| PBHT + 0,2 | 0,199 | 0,209 ± 0,003 | 1,08 |
| PBHT + 0,4 | 0,4 | 0,409 ± 0,007 | 1,67 |
| PBHT + 0,6 | 0,6 | 0,603 ± 0,005 | 0,71 |
| PBHT + 0,8 | 0,802 | 0,800 ± 0,008 | 1,00 |
| PBHT + 1 | 1,003 | 1,00 ± 0,02 | 1,50 |
| PBHT + 1,5 | 1,504 | 1,48 ± 0,03 | 1,58 |
| PBHT + 2 | 2,006 | 1,95 ± 0,04 | 1,94 |
| PBHT + 2,5 | 2,507 | 2,42 ± 0,03 | 1,25 |
| PBHT + 3 | 3,009 | 2,86 ± 0,05 | 1,55 |

TAB. 3.5: Taux introduit et dosé de AO en masse pour chaque mélange.

Ces résultats sont tout à fait satisfaisants, on retrouve bien les quantités d'anti-oxydant introduites. On peut noter que l'incertitude relative est toujours inférieure à 2%. Sur la figure 3.9 sont rapportés les chromatogrammes du mélange PBHT + 1%AO et de l'étalon n°2.

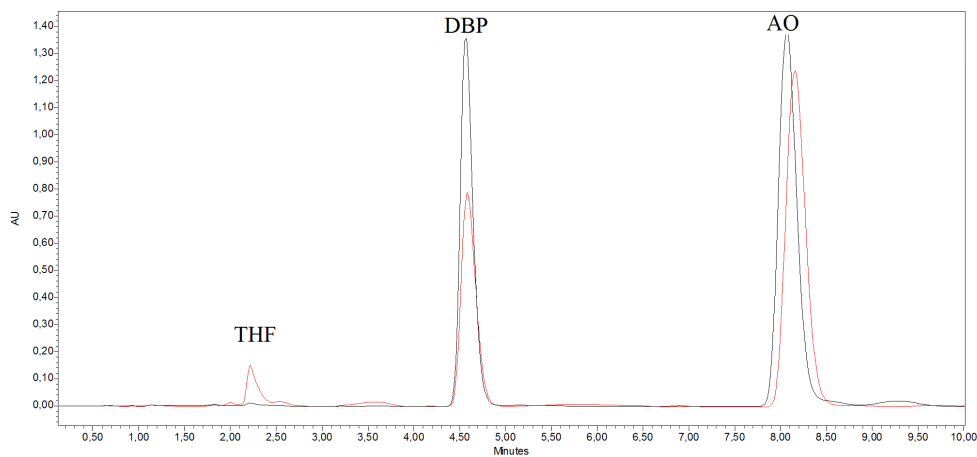


FIG. 3.9: Chromatogramme de l'étalon n°2 et du mélange PBHT + 1 %AO (temps de rétention versus l'absorbance).

Remarque : Le pic à 2 min correspond au THF.

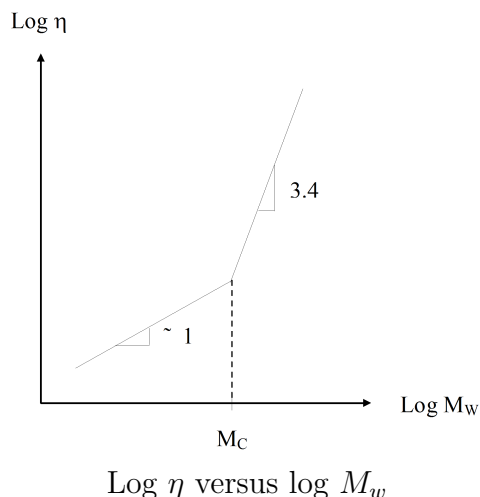
3.3.2 A l'échelle macromoléculaire

a) Rhéologie

La viscosité newtonienne à l'état liquide η est reliée à la masse molaire moyenne M_w , au-dessus d'une masse critique M_c , d'après la loi d'échelle suivante (cf.fig. 3.10) :

$$\eta = KM_w^{3,4}$$

K dépend de la structure et de la température. Sa valeur a été déterminée à partir d'un échantillon de polybutadiène connaissant M_w initiale et est égale à $0,0277 \text{ Pa.s.mol}^{3,4}.\text{kg}^{-3,4}$.



Rheometric Scientific ARES

FIG. 3.10

La masse molaire critique d'un polybutadiène contenant 50% de trans, 40% de cis et 10% vinyl est de 1500 g.mol^{-1} à 298 K (Mark, 1996). Dans notre cas, la masse molaire initiale étant supérieure à la masse molaire critique ($M_{w0} = 4500 \text{ g.mol}^{-1}$) et augmentant, la loi d'échelle peut donc s'appliquer sur toute la durée du vieillissement.

Remarque : On sait actuellement qu'en présence de ramifications cette loi d'échelle est modifiée. Des travaux sont menés actuellement par l'équipe de Carrot (Majesté *et al.*, 2003) pour évaluer l'influence de ces ramifications sur la viscosité à l'état fondu des polymères. Le problème étant très complexe, aucune relation simple n'a pour l'instant pu être établie. Nous utiliserons donc la relation précédente tout en sachant qu'il s'agit d'une approximation.

Conditions d'essais :

- Rhéomètre : Rheometric Scientific ARES DAQ Pad-6020Etg (cf.fig. 3.10)
- Gaz : Azote (évite toute oxydation au cours de l'essai)
- Température : 30°C
- Diamètre des plateaux : 25 mm

La totalité du polymère exposé dans la coupelle est utilisée pour l'essai. Pour chaque temps de vieillissement, deux mesures sont réalisées.

b) Chromatographie d'exclusion stérique, CES

Cet essai étant courant à la SNPE, c'est cette méthodologie qui a été utilisée. Environ 50 mg de PBHT sont solubilisés dans 20 ml de THF. Le mélange est ensuite agité pendant 2 heures puis injecté à 35°C. Trois colonnes linéaires PLgel mixD sont utilisées. La détection se fait par réfractométrie et la masse molaire est calculée en équivalent polypropylène glycol.

c) Mesure de densité de réticulation par gonflement

La méthode pondérale à l'équilibre de gonflement selon la théorie de Flory-Rhener (Flory et Rehner, 1943) est utilisée pour traiter les échantillons. Trois échantillons de masse initiale, m_0 , sont placés dans le toluène. Le solvant est ensuite changé tous les jours pendant trois jours. Le cinquième jour, les échantillons gonflés sont pesés (m_g). Les échantillons sont séchés à l'air libre jusqu'à l'obtention d'une masse constante (m_s). Les pesées ont été faites sur une balance Mettler AE 240. Ces différentes pesées permettent d'obtenir le taux de fraction soluble F_s et de gonflement de la fraction insoluble G , la densité de réticulation (en mol de nœuds par unité de volume) D_r et la masse entre ponts de réticulation M_c .

$$F_s = \left(\frac{m_0 - m_s}{m_s} \right) \times 100 \quad G = \left(\frac{m_g - m_s}{m_s} \right) \times 100$$

$$D_r = \frac{\ln(1 - V_2) + V_2 + \chi_{12}V_2^2}{V_1 \left(V_2^{1/3} - \frac{V_2}{2} \right) \times V_0^{2/3}} \quad M_c = \frac{d_2}{D_r}$$

V_0 : Fraction volumique du polymère au moment de la réticulation ici égale à 1.

V_1 : Volume molaire du solvant

V_2 : Fraction volumique du polymère dans le gel gonflé

$$V_2 = \frac{V_{polymère}}{V_{total}} = \frac{V_{polymère}}{V_{polymère} + V_{solvant}} = \frac{1}{1 + \frac{d_1}{d_2} \left(\frac{m_g - m_s}{m_s} \right)}$$

d_2 : Densité du liant = 0,9 g.cm⁻³

d_1 : Densité du solvant = 0,8869 g.cm⁻³

χ_{12} : paramètre d'interaction de Flory-Huggins = 0,355 (Jain *et al.*, 1993)

3.3.3 A l'échelle macroscopique

a) Épaisseur de la couche oxydée

L'oxydation des échantillons est contrôlée par la diffusion de l'oxygène. Afin de déterminer les profils de concentration des produits d'oxydation dans le liant après vieillissement, nous avons réalisé une cartographie par microspectrophotométrie infra-rouge sur FTIR Bruker IF 28. Vu la consistance de l'échantillon, il a été très difficile d'obtenir des coupes microtomiques analysables. Seul un liant vieilli ≈ 1500 min à 100°C a pu être correctement microtomé. Les coupes de $30\ \mu\text{m}$ ont été réalisées par le Centre Technologique des Microstructures à Lyon à l'aide d'un microtome cryogénique.

b) Temps de relaxation T_2 par résonance magnétique nucléaire

Récemment, (Assink *et al.*, 2002) ont mis en évidence une diminution importante du temps de relaxation spin-réseau T_2 des liants au PBHT après oxydation. Cette décroissance est proportionnelle à la perte des allongements à la rupture. Le but de ces mesures préliminaires est donc pour nous, de :

1. Mettre au point une méthode de mesure de T_2 pour nos échantillons,
2. Corréler ces valeurs avec les mesures de module élastique obtenus en traction ou en torsion dynamique.

Le temps de relaxation T_2 est le temps correspondant à la relaxation transversale après une impulsion de 90° (cf.fig. 3.11). Il est généralement relié à la densité de réticulation, celui d'un liquide (quelques secondes) sera supérieur à celui d'un solide (quelques millisecondes).

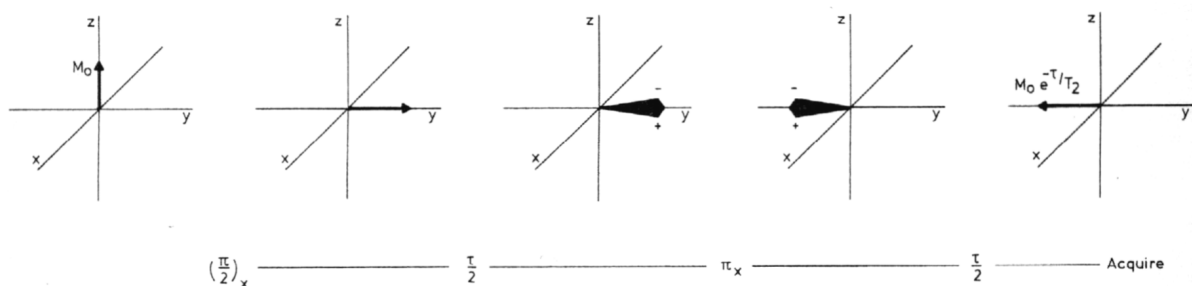


FIG. 3.11: Relaxation transversale après une impulsion de 90° (Derome, 1987).

Différentes techniques existent pour mesurer ce temps, nous avons choisi celle de Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG)(cf.fig. 3.12). Cette séquence débute par une impulsion de 90° . La période d'évolution du signal est réalisé par une séquence de refocalisation dans le plan transverse ($\tau-180^\circ-\tau$). La répétition n fois de cette séquence fixe le temps d'évolution T ($T= 2\tau n$).

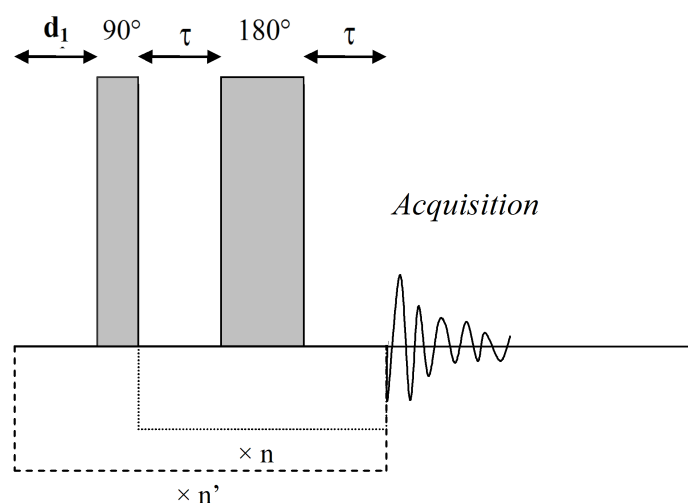


FIG. 3.12: Illustration de la séquence CPMG pour mesurer T_2 .

L'analyse consiste à mesurer l'amplitude du signal résiduel en fonction de T . Elle décroît selon une exponentielle de constante T_2 (cf.fig. 3.13).

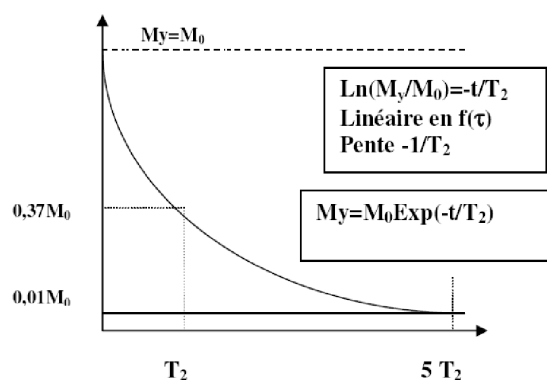


FIG. 3.13: Décroissance exponentielle de l'amplitude du signal en fonction de T (Dupeyre, 2005).

Une liste appelée V_{clist} est construite contenant les différentes valeurs de n .

Le liant est mis en solution dans le chloroforme deutéré. En quelques heures le gonflement est optimal. Les spectres RMN ^1H et ^{13}C sont réalisés en 32 enregistrements (scans) sur un spectromètre RMN Bruker 400 MHz. Des mesures de T_2 du proton ont été réalisées sur du liant vieilli et non-vieilli.

3.3.4 Propriétés d'utilisation

Nous l'avons vu précédemment que l'une des conditions essentielles à la prédiction de la durée de vie est la connaissance de l'évolution des propriétés mécaniques au cours du vieillissement. Les évolutions du module élastique, du module visqueux et de tangente δ sont enregistrées au cours de l'oxydation, par des mesures de torsion et de traction dynamique.

A la température choisie pour observer l'oxydation, le matériau est soumis à une sollicitation harmonique de faible amplitude d'environ $10 \mu\text{m}$ en traction. Le principe sur lequel repose l'exploitation des mesures est simple (Nevière et Guyader, 2006). Un matériau élastique se caractérise par une excitation et une réponse en phase, alors qu'un matériau parfaitement visqueux se repérera par une réponse en quadrature retard. En effet, un matériau élastique répond à la loi de Hooke, $\sigma = E\varepsilon$, qui pour une sollicitation harmonique $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$ donne une réponse, $\sigma(t) = \frac{1}{E} \sin(\omega t)$ proportionnelle et en phase, alors qu'un matériau visqueux de viscosité constante, ν , répond par une proportionnalité, non pas à l'amplitude de l'excitation, mais à la vitesse soit :

$$\sigma(t) = \nu \frac{d}{dt} [\varepsilon_0 \sin(\omega t)] = \nu \cdot \omega \varepsilon_0 \cos(\omega t) = \nu \cdot \omega \varepsilon_0 \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right)$$

donc une réponse en quadrature retard. Entre ces deux comportements limites, se situent tous les matériaux viscoélastiques.

Ces techniques sont souvent utilisées pour la mesure de la température de transition vitreuse puisque toute modification de la structure physique des polymères a généralement un impact important sur la mobilité moléculaire ce qui se traduit par un pic de dissipation.

◇ En torsion

Les essais de torsion dynamique à basse fréquence sont effectués sur le rhéomètre Rhéométrics RDA3 (cf.fig. 3.14) dans les conditions suivantes :

- Fréquence : 1 Hz
- Déformation : 5%
- Température : Isotherme de 80 à 150°C
- Atmosphère : Air ou Azote
- Géométrie : Barreaux de $10 \times 10 \times 18 \text{ mm}$

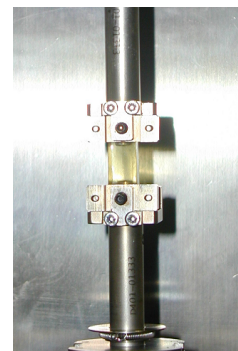


FIG. 3.14: *Rhéomètre Rhéométrics RDA3.*

Remarque : Les mors d'origine du rhéomètre étant mal adaptés à la géométrie de ces éprouvettes. Une amorce de rupture est apparue lors des essais au niveau des fixations. Il a donc été nécessaire de concevoir un nouveau système d'attache permettant de réaliser les mesures en torsion dynamique sans endommager les échantillons (cf.fig. 3.14).

◇ En traction

Les essais de traction dynamique, à basse fréquence sont effectués sur un METRAVIB Viscoanalyseur VA3000 (cf.fig. 3.15), dans les conditions suivantes :

- Fréquence : 7,8 Hz
- Déformation : 0,04%
- Température : Isotherme 120 et 150°C
- Atmosphère : Air ou Azote
- Géométrie : Barreaux de 10 × 10 × 30 mm

Le liant est directement collé aux mors par un adhésif à base polyuréthane référencée PU15 chez Loctite.

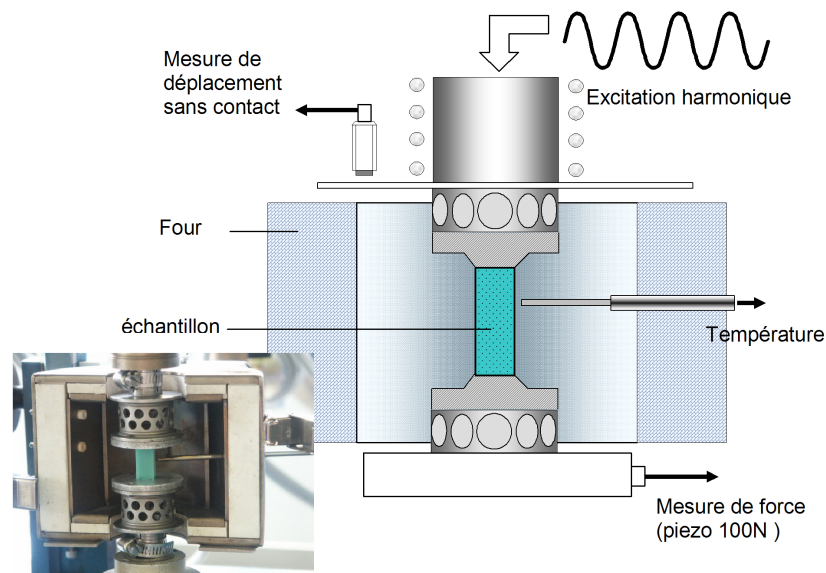


FIG. 3.15: Vues et schéma de principe du fonctionnement du spectromètre mécanique (Nevière et Guyader, 2006).

Cet appareil est préféré à celui de torsion pour les propérgols. Du fait de leur structure très hétérogène, il est indispensable de tester des échantillons relativement volumineux. Ainsi, les efforts mis en jeu sont importants et cet appareil de traction est le seul à proposer des capacités suffisantes.

Troisième partie
Résultats & Discussion

Chapitre 4

Oxydation du PBHT

Sommaire

| | |
|--|------------|
| 4.1 Résultats expérimentaux | 81 |
| 4.1.1 Détermination des différents régimes | 82 |
| 4.1.2 Échelle moléculaire | 85 |
| 4.1.3 Échelle macromoléculaire | 95 |
| 4.1.4 Influence de la température | 96 |
| 4.1.5 Conclusion | 100 |
| 4.2 Modélisation et Discussion | 102 |
| 4.2.1 Échelle moléculaire | 102 |
| 4.2.2 Échelle macromoléculaire | 116 |
| 4.2.3 Influence de la température | 122 |
| 4.3 Conclusion | 124 |

4.1 Résultats expérimentaux

Dans ce chapitre seront présentés les résultats expérimentaux des vieillissements accélérés réalisés sur des films de PBHT pur de différentes épaisseurs exposés sous air, puis sur des films de 20 μm d'épaisseur exposés sous différentes pressions d'oxygène. La première étape consiste à identifier les « frontières » entre les différents régimes d'oxydation (cf.chap. 2.5.2) : l'épaisseur critique et la pression critique. Puis, les modifications observées à l'échelle moléculaire et macromoléculaire, ainsi que l'influence de la température, permettront en s'appuyant sur les données de la littérature, d'établir une première proposition de schéma mécanistique « idéal » pour le polybutadiène, schéma à valider ensuite par le modèle.

4.1.1 Détermination des différents régimes

a) Détermination de l'épaisseur critique

Dans les échantillons épais, l'oxydation est contrôlée par la diffusion de l'oxygène et on observe un gradient de produits d'oxydation. On s'attend donc à ce que la quantité de produits d'oxydation par unité de masse soit proportionnelle à l'inverse de l'épaisseur L . Cependant, lorsque L devient inférieure à l_{ox} , le gradient d'oxydation tend à diminuer et la quantité de produits d'oxydation par unité de masse à être indépendante de L . Il existe donc une épaisseur critique $L_c \approx l_{ox}$, telle que l'oxydation est hétérogène pour $L > L_c$ et homogène pour $L < L_c$.

Remarque : Dans notre cas, les échantillons épais se présentent sous la forme de films liquides dans des coupelles d'aluminium. Seule une face est exposée à l'oxygène de l'air, l'autre face étant en contact avec le fond de la coupelle.

Dans le PBHT, l'oxydation entraîne une prise de masse considérable, jusqu'à 13% sous air pour des films de $20 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Une variation de 0,1% de la masse correspond à 1,7 mole de O_2 absorbée par 1000 unités monomères. La gravimétrie a donc été choisie pour suivre l'oxydation des films. Des échantillons d'épaisseurs comprises entre 5 et $1000 \mu\text{m}$ ont été exposés à 100°C sous air à pression atmosphérique et régulièrement pesés. La courbe de prise de masse obtenue, pour un film de PBHT de $20 \mu\text{m}$ à 100°C , est tracée sur la figure 4.1. Pour chaque condition, trois essais ont été réalisés donnant des résultats très proches, la méthode est donc reproductible.

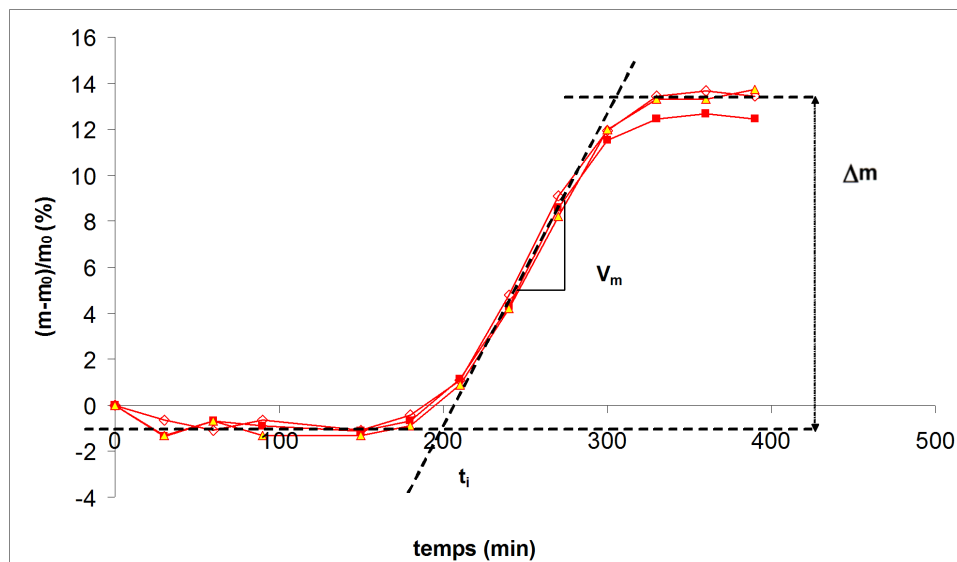


FIG. 4.1: *Prise de masse versus temps d'exposition pour des films de $20 \mu\text{m}$ de PBHT à 100°C sous air à pression atmosphérique.*

La courbe présente tout d'abord une faible décroissance d'environ 1%, due à l'évapora-

tion des espèces volatiles (probablement des traces d'humidité), puis une période d'induction de 200 minutes, suivie d'une augmentation sigmoïdale de 100 minutes, et finalement une période de stabilisation à $\sim 13\%$. Trois caractéristiques sont relevées sur les courbes de gravimétrie (cf.fig. 4.1) : le temps d'induction t_i , la vitesse maximale de prise de masse V_m et la prise de masse maximale Δm .

Ces trois caractéristiques ont été tracées en fonction de l'inverse de l'épaisseur L^{-1} sur la figure 4.2. Comme attendu, ces graphes mettent en évidence l'existence d'une épaisseur critique L_c de $22 \pm 2 \mu\text{m}$.

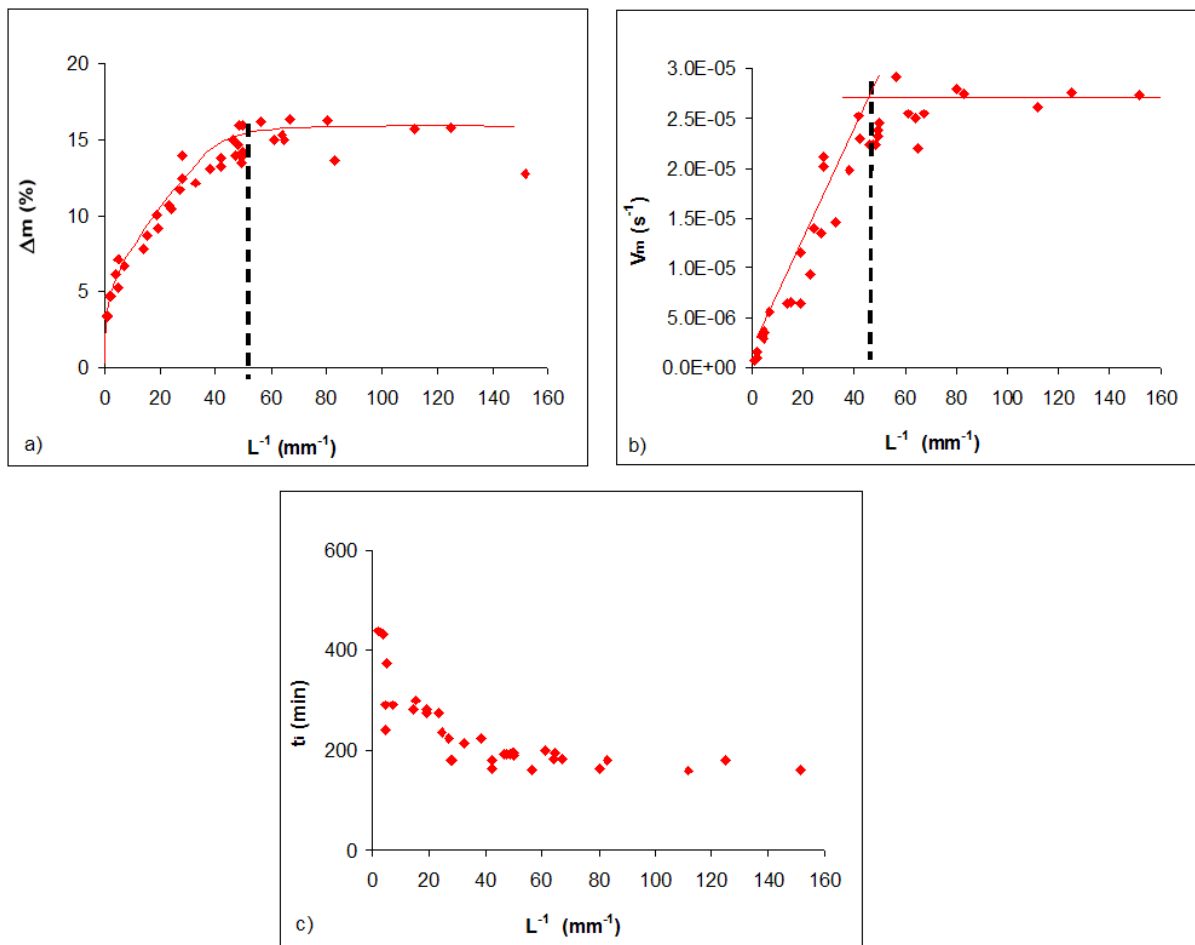


FIG. 4.2: Vitesse maximale de prise de masse V_m (a), prise de masse maximale Δm (b) et temps d'induction t_i (c) en fonction de l'inverse de l'épaisseur L^{-1} pour des films de PBHT à 100°C sous air à pression atmosphérique.

Remarque : Le temps d'induction t_i est peu influencé par l'épaisseur. En effet pour toutes les valeurs de L , la prise de masse s'accélère au même moment dans la première couche en contact avec l'air. On observe cependant un léger décalage pour les fortes épaisseurs qui sera explicité plus loin.

b) Détermination de la pression critique

Des films de PBHT de $20\ \mu\text{m}$ d'épaisseur ont été exposés à 100°C en autoclave à des pressions d'oxygène variant de 0,01 à 3,1 MPa. Lors de ces expériences aussi, l'oxydation a été suivie par gravimétrie. L_c est supposée diminuer avec la pression d'oxygène (Audouin *et al.*, 1994). On peut donc être sûr que pour les films d'épaisseur $L \leq 20\ \mu\text{m}$, L sera toujours inférieure L_c et donc que l'oxydation sera homogène pour tout le domaine de pression étudié.

Les graphes du temps d'induction t_i , de la vitesse maximale de prise de masse V_m et du maximum de prise de masse Δm en fonction de la pression sont tracés sur la figure 4.3.

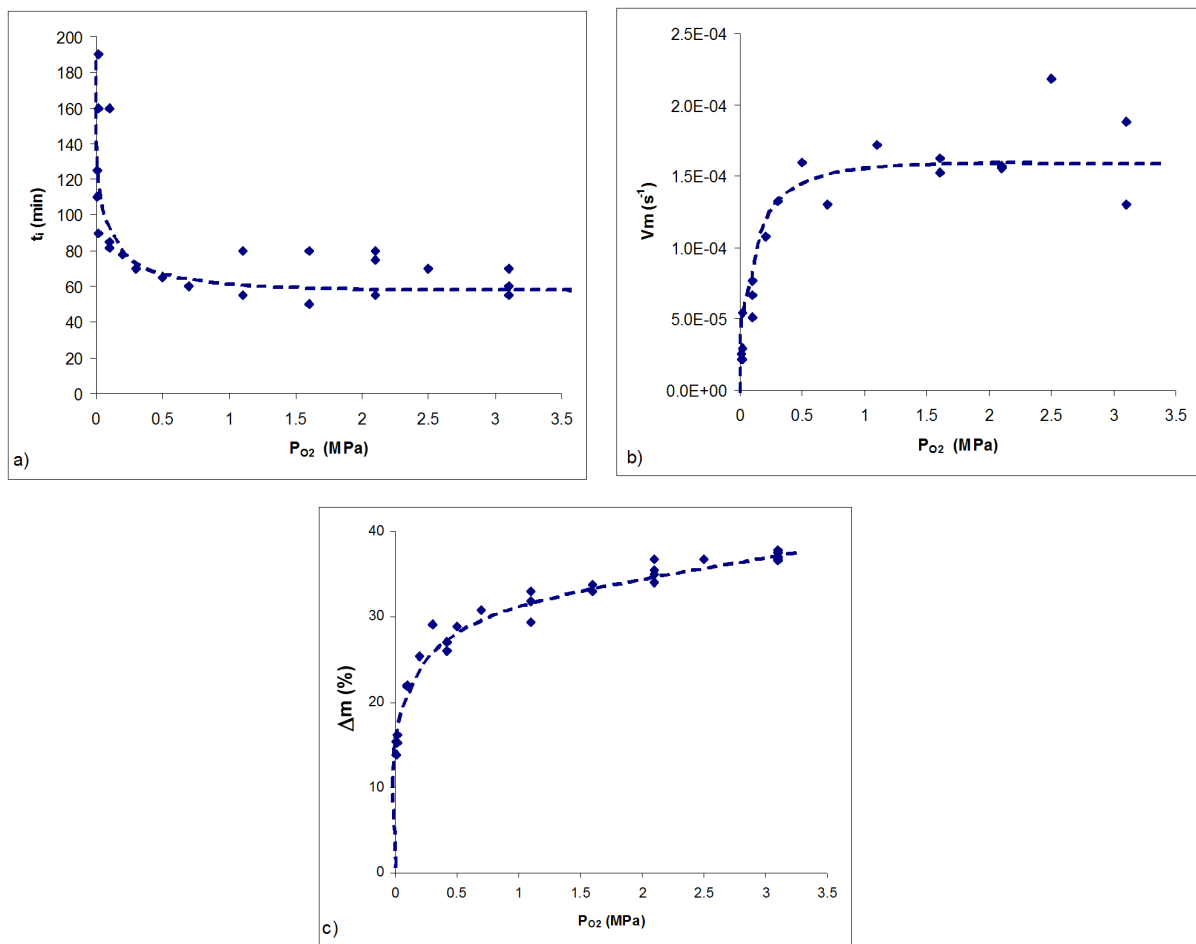


FIG. 4.3: Temps d'induction t_i (a), vitesse maximale de prise de masse V_m (b) et prise de masse maximale Δm (c) en fonction de la pression d'oxygène P_{O_2} pour des films de $20\ \mu\text{m}$ de PBHT à 100°C .

Malgré la dispersion des données, il est clairement possible de distinguer deux régimes :

- **L'excès d'oxygène** (Richaud *et al.*, 2006), au-dessus de la pression critique p_c environ égale à **0,5 MPa**. Dans ce régime, la cinétique d'oxydation est quasiment indépendante de la pression d'oxygène.
- **Le défaut d'oxygène** dans lequel la cinétique d'oxydation dépend de la pression d'oxygène de manière pseudo hyperbolique.

4.1.2 Échelle moléculaire

a) Spectrophotométrie IR

Au cours de l'oxydation, le polybutadiène subit de nombreuses modifications chimiques détectables par IRTF (cf.fig. 4.4). Les bandes caractéristiques du PBHT sont reportées dans le tableau 4.1.

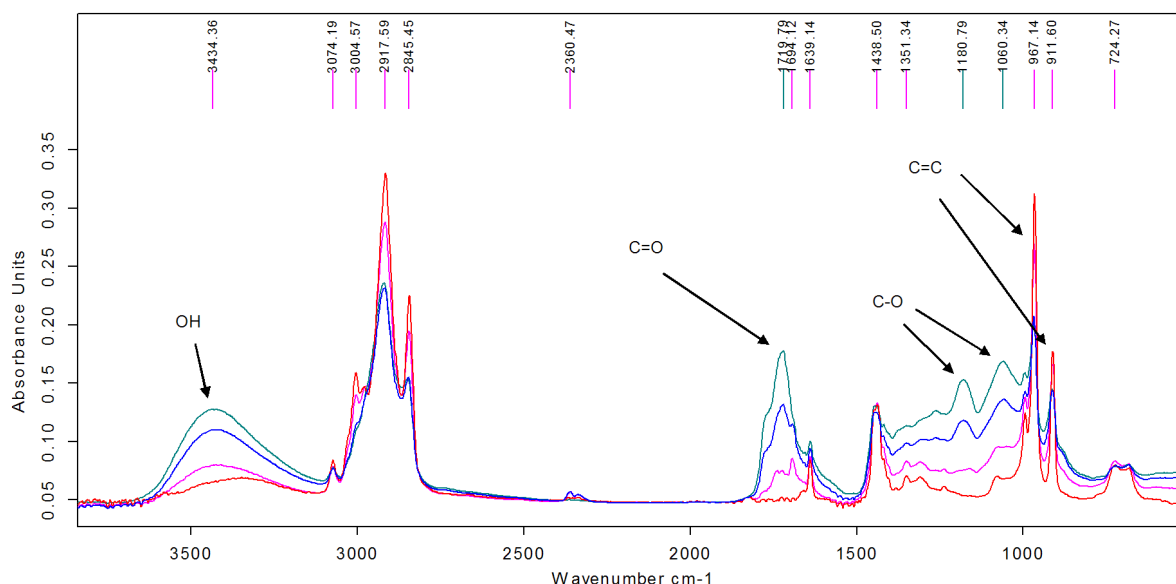


FIG. 4.4: Spectre IR du PBHT pour différents temps de vieillissement : 0, 175, 275 et 810 minutes sous air à pression atmosphérique à 100°C.

Après vieillissement (cf.fig. 4.4), plusieurs modifications sont visibles :

- Une diminution des bandes correspondant aux C=C.
- La formation d'une large bande vers 1720 cm^{-1} correspondant aux fonctions carbonyle.
- La formation d'une bande à 3330 cm^{-1} correspondant aux fonctions hydroxyle (hydroperoxyde et alcool).
- La formation d'un massif de bandes entre 1000-1200 cm^{-1} correspondant aux liaisons C-O formées.

| Nombre d'onde en cm^{-1} | Attribution |
|-----------------------------------|--------------------------------------|
| 3430 <i>e</i> | OH |
| 3075 <i>e</i> | CH de $-\text{CH}=\text{CH}_2$ vinyl |
| 2906 <i>e</i> | C-H de $-\text{CH}_2$ |
| 2840 <i>e</i> | C-H de $-\text{CH}_2$ |
| 1639 <i>e</i> | C=C en général |
| 1433 <i>e</i> | CH_2 de $-\text{CH}_2$ |
| 990 <i>d</i> | CH de $-\text{CH}=\text{CH}_2$ vinyl |
| 965 <i>d</i> | CH de $-\text{CH}=\text{CH}-$ trans |
| 910 <i>d</i> | CH de $-\text{CH}=\text{CH}_2$ vinyl |
| 720 <i>d</i> | CH de $-\text{CH}=\text{CH}-$ cis |

TAB. 4.1: Tableau d'attribution des bandes principales (élongation *e* et déformation *d*) du spectre infrarouge du PBHT à $t=0$ d'après (Bessaha, 1995) et (Nave et al., 1996).

A partir des spectres IRTF, la concentration en fonctions carbonyle, hydroxyle et double liaison (1-4 trans et 1-2 vinyl) est déterminée en utilisant la loi de Beer-Lambert pour chaque temps d'exposition (cf.tab 4.1.2). Les résultats obtenus à 100°C sous air sont présentés figure 4.5. La cinétique des produits formés (carbonyles et hydroxyles) suit celle des produits consommés (doubles liaisons) et les temps d'induction sont similaires.

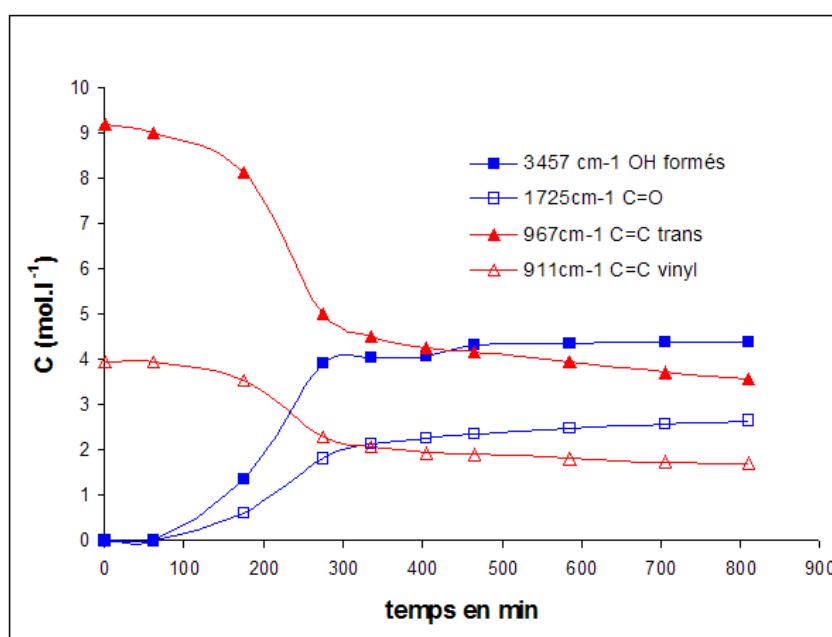


FIG. 4.5: Concentration des différentes fonctions chimiques en fonction du temps d'exposition à 100°C sous air pour le PBHT.

Remarque : La bande correspondant aux doubles liaisons 1-4 cis n'étant pas bien définie, leur concentration ne pourra pas être déterminée.

| Nombre d'onde ν (cm^{-1}) | Attribution | Coefficient d'absorption ε ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) | Référence |
|--|---------------------------|---|---------------------------------|
| 3430 | -OH | 70 | (Tabankia <i>et al.</i> , 1985) |
| 1720 | $>\text{C}=\text{O}$ | 200 | (Heacok, 1963) |
| 965 | -CH=CH- trans | 100 | (McMurry et Thornton, 1952) |
| 910 | -CH=CH ₂ vinyl | 120 | (McMurry et Thornton, 1952) |

TAB. 4.2: Nombres d'onde ν et coefficients d'absorption ε des bandes spectrales étudiées.

Une attention tout particulière est portée à la cinétique de consommation des doubles liaisons.

◇ Doubles liaisons 1-4 Trans

L'absorbance relative de la bande à 965 cm^{-1} correspondant aux doubles liaisons 1-4 trans est tracée en fonction du temps en échelle logarithmique sur la figure 4.6, pour quatre températures ($60, 80, 100$ et 120°C), sous faible pression d'oxygène ($0,02 \text{ MPa}$, i.e. l'air à pression atmosphérique) et sous forte pression (i.e. en excès d'oxygène).

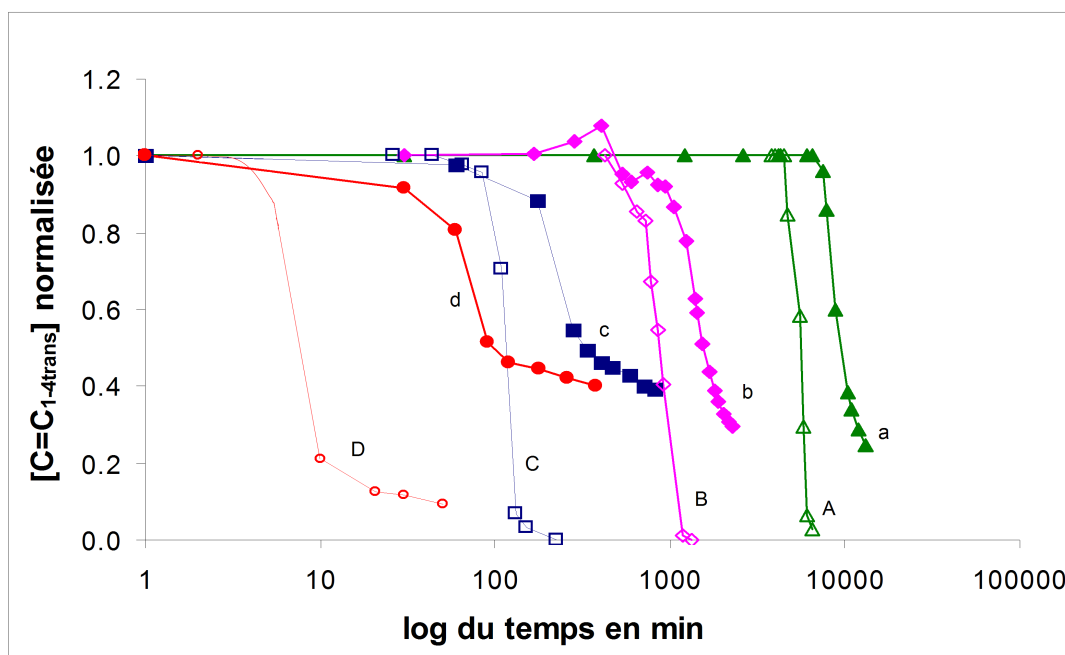


FIG. 4.6: Concentration normalisée en doubles liaisons 1-4 trans en fonction du temps sous différentes conditions d'exposition.

a : 60°C , $0,02 \text{ MPa}$; *b* : 80°C , $0,02 \text{ MPa}$; *c* : 100°C , $0,02 \text{ MPa}$; *d* : 120°C , $0,02 \text{ MPa}$.

A : 60°C , $3,1 \text{ MPa}$; *B* : 80°C , $2,1 \text{ MPa}$; *C* : 100°C , $3,1 \text{ MPa}$; *D* : 120°C , $0,5 \text{ MPa}$.

Remarque : A 80 et 120°C , les pressions maximales d'oxygène étudiées sont $2,1$ et $0,5 \text{ MPa}$.

La figure 4.6 suscite les commentaires suivants :

- A température constante, le temps d'induction est plus faible aux fortes pressions d'oxygène que sous air (0,02 MPa), ce qui confirme les résultats trouvés précédemment avec la gravimétrie sous différentes pressions.
- Dans le cas des expositions sous faible pression (0,02 MPa), la consommation maximale des C=C 1-4 trans varie entre $\sim 50\%$ et $\sim 80\%$. Au contraire, cette bande spectrale disparaît totalement lorsque l'échantillon est exposé sous une forte pression d'oxygène.

Une analyse détaillée de la structure des bandes IR des carbonyles peut nous apporter quelques éléments de compréhension de ce comportement (cf.fig. 4.7). A concentration élevée en O_2 , seules deux espèces peuvent être clairement distinguées : l'une à $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ supposée liée aux carbonyles et l'autre à $\sim 1760\text{-}1770\text{ cm}^{-1}$, supposée liée à des espèces fortement oxydées comme des lactones ou des peresters. Ces deux espèces apparaissent aussi sous faible pression (0,02 MPa), mais une bande supplémentaire est observée à 1695 cm^{-1} . Cette dernière peut être attribuée à des fonctions carbonyle insaturées.

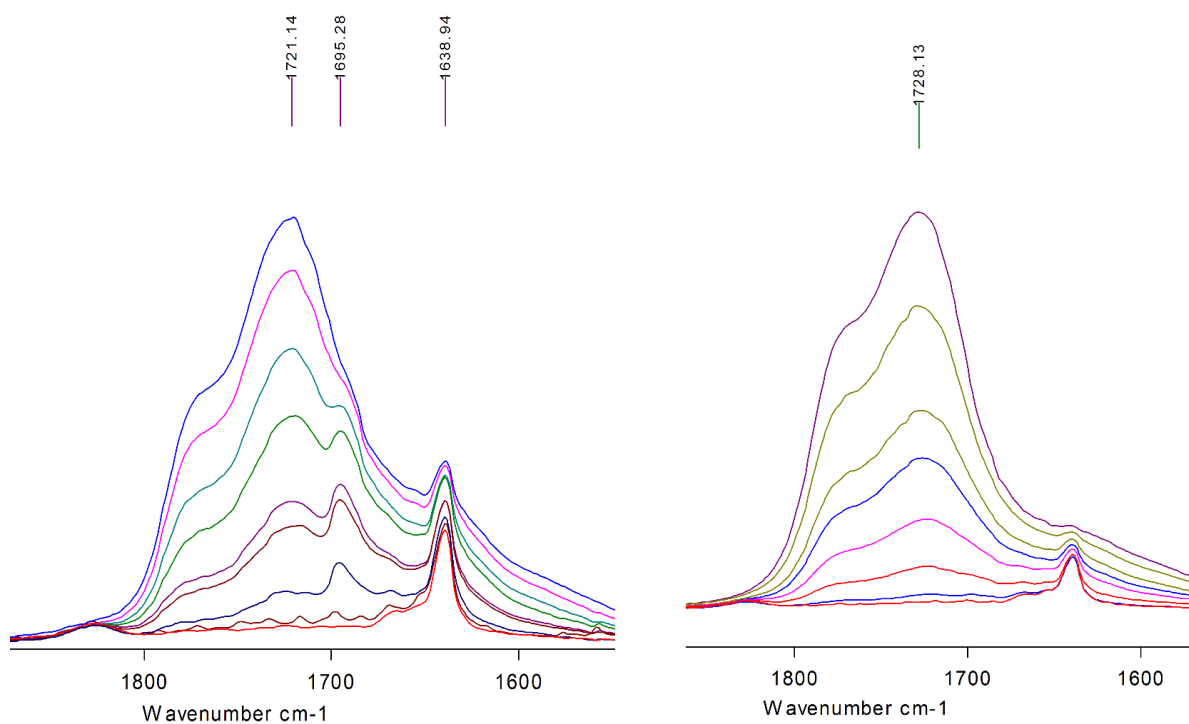


FIG. 4.7: *Dépendance par rapport au temps de bandes IR des fonctions carbonyle pour des films minces de PBHT à 80°C. A gauche : sous air à pression atmosphérique. A droite : sous 2,1 MPa d'oxygène pur.*

L'effet de l'oxygène sur les doubles liaisons peut donc s'expliquer de la manière suivante : il se forme des produits d'oxydation insaturés (par exemple des espèces carbonyle insaturées) lors de réactions faisant intervenir au moins un radical alkyle. Ces espèces seraient relativement stables à l'oxydation et donc responsables des bandes résiduelles de

doubles liaisons aux temps longs. Sous forte pression, ces radicaux alkyle sont rapidement transformés en radicaux peroxy par addition de O_2 et ne peuvent donc pas réagir autrement. Ainsi, aucune double liaison stable ne serait formée, et l'absorbance à 965 cm^{-1} disparaîtrait complètement.

◇ Doubles liaisons 1-2 Vinyl

La courbe cinétique de la consommation en doubles liaisons 1-2 vinyl a été tracée dans le cas d'une exposition sous air à 100°C et comparée à celle de la consommation en doubles liaisons 1-4 trans sur la figure 4.8. Les deux courbes sont quasiment superposées ce qui indique que les groupements vinyl et vinyène ont une réactivité très proche face à l'oxydation. Cette observation peut être généralisée à toutes les températures et pressions d'oxygène étudiées comme précédemment trouvé par (Adam *et al.*, 1989). Dans notre modèle cinétique, aucune distinction ne sera faite entre ces deux types de doubles liaisons. Seule la concentration totale sera considérée.

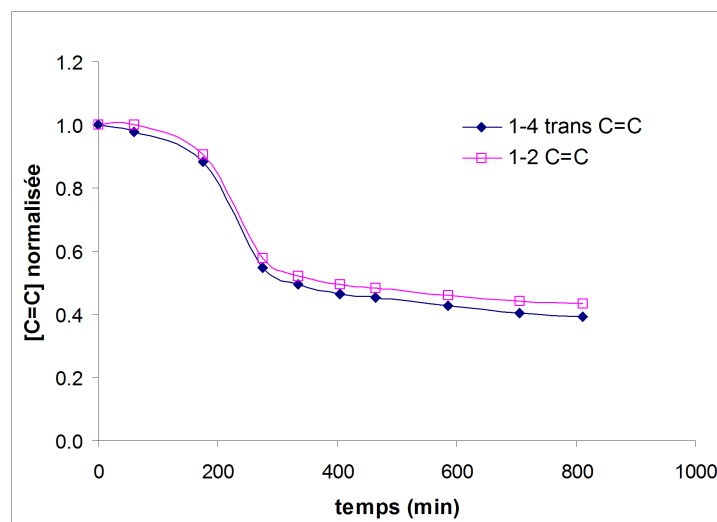


FIG. 4.8: Concentration normalisée en doubles liaisons 1-4 trans et 1-2 vinyl à 100°C sous air à pression atmosphérique pour des films minces de PBHT en fonction du temps d'exposition.

b) Hydroperoxydes

La concentration en hydroperoxydes a été déterminée par iodométrie pour des films de $265\ \mu\text{m}$ de PBHT exposés à 100°C sous air à pression atmosphérique (cf.fig. 4.9). La méthode de dosage nécessitant une quantité de matière importante ($\sim 300\text{ mg}$), il n'a pas été possible d'analyser les films minces.

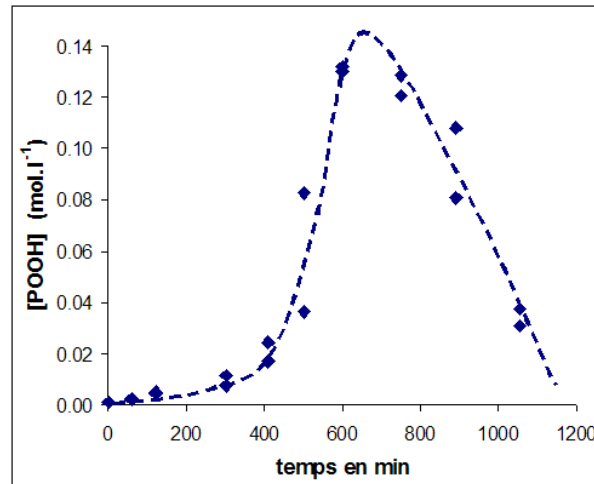


FIG. 4.9: Concentration en hydroperoxydes à 100°C sous air à pression atmosphérique pour des films de PBHT de $265\ \mu\text{m}$ en fonction du temps d'exposition.

Dans la littérature, aucune valeur de concentration en POOH pour des échantillons vieillissés dans des conditions similaires aux nôtres n'a pu être trouvée. Les données les plus proches sont celles obtenues après photo-oxydation d'un polybutadiène (Adam *et al.*, 1989) et d'un Vestenamer[®] (Commereuc et Lacoste, 1997). Le Vestenamer[®] est le nom commercial du polyoctanamère ($-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_6-$). Pour des films de $1000\ \mu\text{m}$ exposés à $\lambda > 300\ \text{nm}$, la concentration en POOH atteint $1\ \text{mol.kg}^{-1}$. Dans des conditions similaires de vieillissement, cette valeur passe à $0,06\ \text{mol.kg}^{-1}$ pour le polybutadiène. Les auteurs expliquent cette différence par le fait que les POOH du Vestenamer[®] sont relativement isolés le long de la chaîne et donc relativement stables (décomposition bimoléculaire défavorisée). Ici, en thermo-oxydation où la vitesse de décomposition est beaucoup plus faible, on s'attend à trouver des taux plus importants, ce qui est vérifié. De plus, nous avons noté que le maximum de concentration des POOH coïncide avec le point d'inflexion de la courbe de prise de masse, i.e la vitesse maximale d'oxydation .

c) Epoxydes

Dans la littérature, la formation de fonctions époxyde POP au cours du vieillissement du polybutadiène est plusieurs fois citée (cf. paragraphe 3.3.3). Mais dans notre cas, deux questions restent en suspens :

- Dans quelle proportion se forment ces fonctions époxyde ?
- Par quel mécanisme ? A partir de la décomposition des hydroperoxydes (cf.fig. 4.10) ou des ponts peroxyde (cf.fig. 4.11) ?

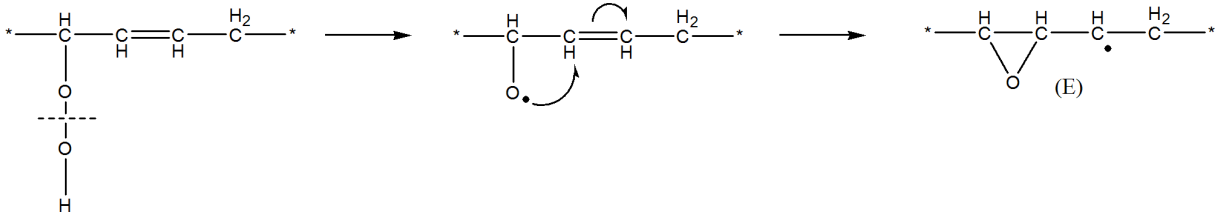


FIG. 4.10: Formation d'époxydes par la décomposition d'hydroperoxydes α insaturés.

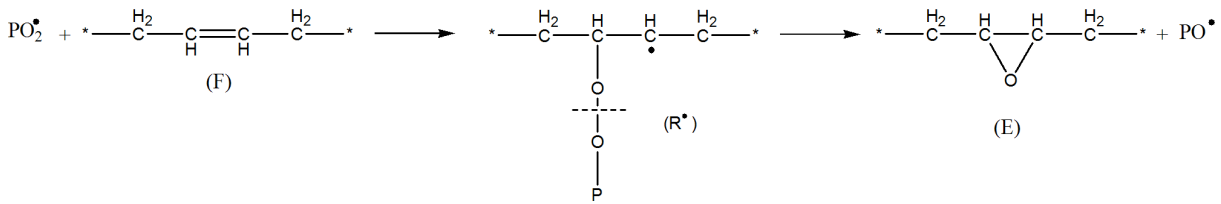


FIG. 4.11: Formation d'époxydes par la décomposition d'un peroxyde.

Rappelons que le second mécanisme serait défavorisé par une augmentation de la pression d'oxygène ; la décomposition des radicaux alkyle R^\bullet étant en compétition avec leur réaction avec l'oxygène.



En effet, le rapport r_1/r_2 serait une fonction décroissante de la concentration en oxygène dans le polymère. La concentration en époxydes diminuerait donc avec la pression d'oxygène dans l'environnement. Par contre, d'après l'autre mécanisme, la concentration en hydroperoxydes augmenterait avec la pression d'oxygène.

Des films de 265 μm de PBHT ont été exposés sous air et sous 3,1 MPa d'oxygène à 100°C. Dans ces deux conditions, l'évolution de la masse et de la concentration en fonctions époxyde a été suivie au cours du temps. La courbe de formation des époxydes est tracée sur la figure 4.12.a pour l'exposition sous air et sur la figure 4.12.b pour l'exposition sous forte pression d'oxygène. Le temps d'induction est de 400 minutes dans le premier cas et de 100 minutes pour le second. Cette variation du temps d'induction montre l'influence de la pression d'oxygène sur la cinétique d'oxydation, illustrée ici par le gain de masse. Le gain de masse peut être converti en moles d'oxygène incorporées dans le polymère Q_{ox} (en négligeant en première approche la perte des produits volatils) par la relation suivante :

$$Q_{ox} = \frac{\rho m}{16 \times 100} \quad (\text{mol.l}^{-1})$$

où m est la prise de masse en pourcentage et ρ la densité du polymère exprimé en g.l^{-1} .

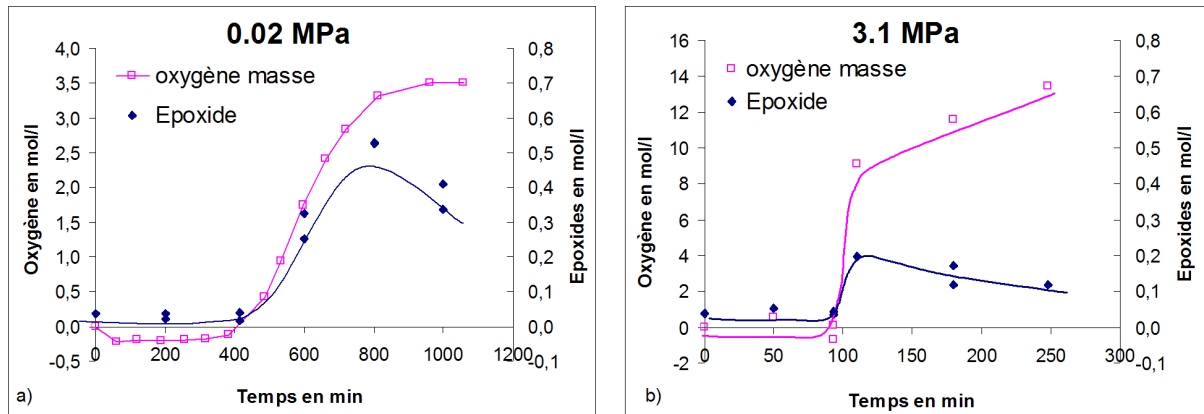
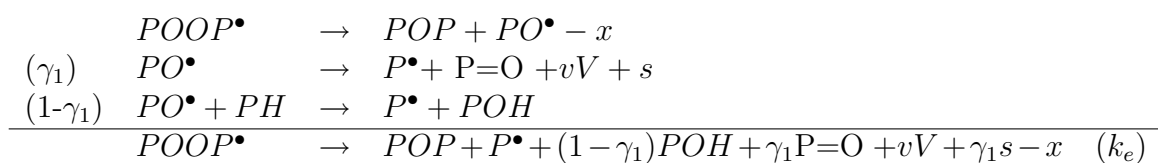


FIG. 4.12: Gain de masse en mol.l^{-1} d'oxygène et la concentration en époxydes en mol.l^{-1} en fonction du temps à 100°C sous air (a) et sous 3,1 MPa d' O_2 (b).

Cette valeur est aussi tracée sur la figure 4.12. La concentration maximale en époxydes est plus élevée sous air ($\approx 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$) que sous excès d'oxygène ($\approx 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$), alors que l'inverse est observé pour la prise de masse. En utilisant ces données, il est possible de calculer un rendement en époxydes, Y :

$$Y = \frac{\text{Nombre de fonctions époxyde}}{\text{Nombre de moles d'oxygène dans le polymère}}$$

La valeur maximum de ce rendement est d'environ 0,18 dans l'air à pression atmosphérique et d'environ 0,02 dans l'oxygène pur à 3,1 MPa. Il apparaît clairement que la formation d'époxydes est défavorisée par une augmentation de la pression d'oxygène ce qui valide le mécanisme de Mayo (2^e mécanisme). De plus, la concentration en époxydes formés est non négligeable. Cette réaction doit donc être incorporée au modèle cinétique. Pour cela, une nouvelle espèce réactive, (le radical alkyle résultant de l'addition sur la double liaison) POOP^\bullet est ajoutée au système d'équations différentielles. La réaction de formation des époxydes est résumée de la façon suivante :



où γ_1 est le rendement en coupures de chaîne, s la coupure de chaîne, v le rendement en produit volatils et x la réticulation.

Dans les autres réactions (additions, terminaisons...), la réactivité des radicaux POOP^\bullet sera provisoirement considérée égale à celles des P^\bullet .

d) Comparaison des différentes méthodes de suivi

Toutes les courbes cinétiques présentent un temps d'induction, si la concentration initiale en hydroperoxydes est très faible devant celle à l'état stationnaire, ce qui est confirmé ici (cf. fig. 4.9 page 90). L'auto-accélération très brutale de la prise de masse observée à la fin de la période d'induction peut être attribuée à la prédominance de la décomposition bimoléculaire des POOH sur tous les autres processus d'amorçage. Les temps d'induction des différentes grandeurs physico-chimiques suivies sont répertoriés dans le tableau 4.3.

| Paramètre suivi | Masse | [C=O], [F] et [-OH] | [POOH] | [POP] |
|----------------------------------|-------|---------------------|--------|-------|
| t_i films de 20 μm | 200 | 150 | - | - |
| t_i films de 265 μm | 450 | - | 400 | 400 |

TAB. 4.3: Temps d'induction en minutes t_i en fonction des paramètres suivis pour deux types de films.

Pour des échantillons de même épaisseur, les différents paramètres suivis présentent des temps d'induction similaires. On note cependant, que le temps d'induction des échantillons épais ($\sim 400 - 450$ min) est nettement plus important que celui des échantillons minces (~ 200 min). Cette tendance est confirmée par les essais réalisés aux autres températures étudiées.

Lors de la préparation des films minces ($\leq 20 \mu\text{m}$), il est nécessaire de solubiliser le PBHT dans le chloroforme. Cette étape génère une prés-oxydation du matériau lors de l'évaporation du solvant responsable du faible temps d'induction. Pour rendre compte de cette différence dans le modèle, la concentration initiale d'hydroperoxydes devra être ajustée en fonction du type d'échantillon :

- Pour les échantillons d'épaisseur supérieure à 200 μm , elle sera prise égale à $8,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ (valeur déterminée par le dosage).
- Pour les échantillons d'épaisseur inférieure à 200 μm , elle sera fixée par le modèle cinétique.

Les courbes de prise de masse et de concentration en produits d'oxydation finissent par un plateau. Ce plateau résulte de deux caractéristiques :

- Une consommation quasi-totale du substrat (PH et F).
- Une relative stabilité des produits d'oxydation formés.

A de tels degrés de conversion, le polymère oxydé (dans la couche superficielle) diffère si fortement de son état initial que le schéma mécanistique et le modèle cinétique perdent leur validité. Il sera donc considéré, par la suite, que le modèle est valide uniquement lorsque la concentration en substrat $[\text{PH}]$ est supérieure à $[\text{PH}]_0/2$.

◇ Relations entre les données gravimétriques et spectrophotométriques

La prise de masse a été convertie en moles d'oxygène incorporées dans le polymère Q_{ox} pour être comparée au nombre de moles d'oxygène présent dans les fonctions carbonyle et hydroxyle Q'_{ox} égale à :

$$Q'_{ox} = \eta \frac{A_{OH}}{\varepsilon_{OH} \times L} + \frac{A_{C=O}}{\varepsilon_{C=O} \times L}$$

où $A_{C=O}$ et A_{OH} correspondent à l'absorbance des groupements carbonyle et hydroxyle et ε_{OH} et $\varepsilon_{C=O}$ sont respectivement égales à 70 et 200 $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

η est un facteur égal à 1 si les fonctions hydroxyle correspondent exclusivement à des alcools et à deux si elles correspondent exclusivement à des hydroperoxydes. Ici, les calculs ont été réalisés avec $\eta = 1$, mais la conclusion n'aurait pas été différente en prenant n'importe quelle valeur comprise entre 1 et 2.

Q_{ox} et Q'_{ox} ont été déterminés pour des films d'épaisseur $< 20 \mu\text{m}$ exposés à différentes températures sous air à pression atmosphérique et sous forte pression d'oxygène. Les valeurs obtenues ont été tracées en fonction du temps en échelle logarithmique sur la figure 4.13.

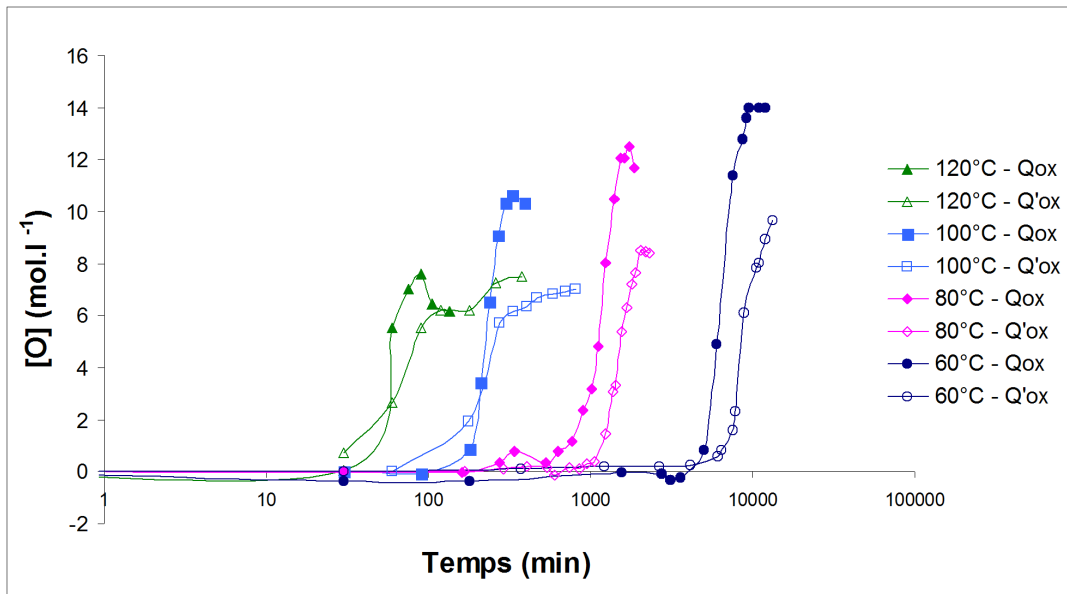


FIG. 4.13: Q_{ox} et Q'_{ox} versus log du temps pour des films de PBHT de $20 \mu\text{m}$ d'épaisseur à 60, 80, 100 et 120°C sous air et sous forte pression d'oxygène.

Il apparaît clairement que les temps d'induction de Q_{ox} et Q'_{ox} sont du même ordre de grandeur. Ces résultats confirment l'intérêt de la gravimétrie dans de telles études cinétiques. En effet, ici la prise de masse peut être, en première approche, assimilée à l'absorption d'oxygène, au moins pour les taux de conversion supérieurs à 10^{-3} .

4.1.3 Échelle macromoléculaire

La viscosité du PBHT pur à 30°C est indépendante ($\sim 4.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$) de la fréquence angulaire sur deux décades ($1\text{-}100 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$). Il est clair que son comportement rhéologique est Newtonien sur tout le domaine de fréquences étudiées. La masse molaire M_w est calculée en appliquant la loi d'échelle suivante :

$$\eta = KM_w^{3,4}$$

M_w , déterminée par cette méthode, est tracée en fonction du temps sur la figure 4.14 pour un film de $265 \mu\text{m}$ de PBHT oxydé à 100°C sous air. L'essai a été répété et montre une bonne reproductibilité. La courbe présente une période d'induction d'environ 300 minutes, suivie d'une augmentation importante indiquant que la réticulation prédomine ici sur la coupure de chaînes. Au delà de 600 minutes, la gélification est totale rendant la mesure impossible.

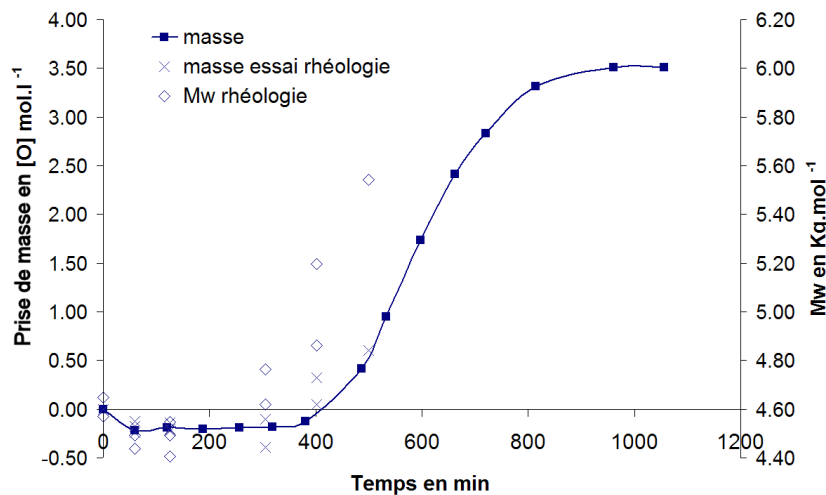


FIG. 4.14: Masse molaire M_w en $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ (\diamond), prise de masse moyenne (\blacksquare, \times) en $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ d'oxygène versus le temps pour des films de PBHT de $265 \mu\text{m}$ d'épaisseur à 100°C sous air.

Remarque : Pour chaque mesure de viscosité, un échantillon de PBHT est exposé en film de $265 \mu\text{m}$ d'épaisseur dans l'air pendant un temps t . Avant la mesure, la prise de masse de l'échantillon est quantifiée pour valider sa cinétique d'oxydation. Sur la figure 4.14, la prise de masse moyenne convertie en $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ d'oxygène ainsi que la prise de masse avant mesure de la viscosité ont aussi été reportées.

Pour confirmer ces résultats, l'évolution de la masse molaire a aussi été suivie par chromatographie d'exclusion stérique (CES). Les masses molaires mesurées sont supérieures, mais les évolutions suivent la même cinétique (cf.fig. 4.15).

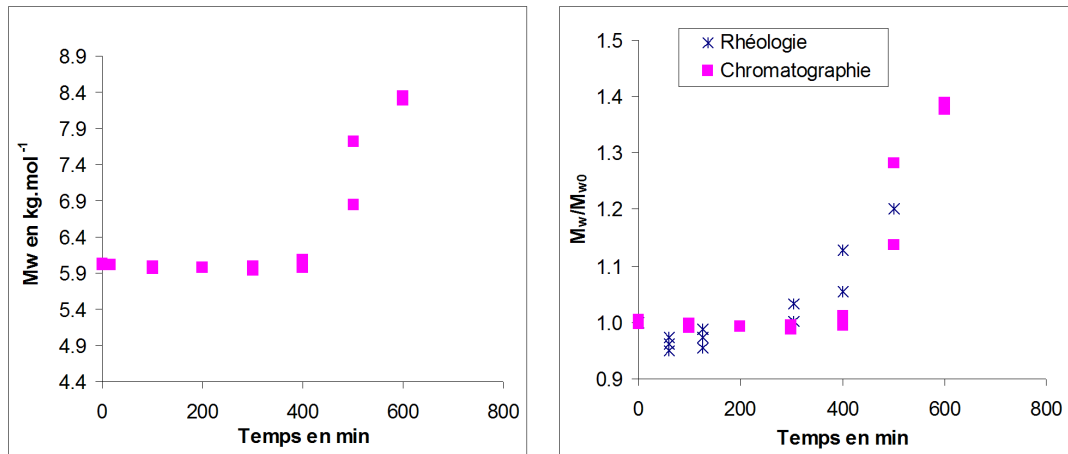


FIG. 4.15: Masse molaire M_w en mol.kg^{-1} versus le temps pour des films de PBHT de $265 \mu\text{m}$ d'épaisseur à 100°C sous air. A gauche : mesurée par CES. A droite : comparaison des deux méthodes en normalisant les valeurs.

Pour finir, on peut noter que le temps d'induction est nettement plus faible pour la masse molaire (~ 300 min) que pour les autres paramètres expérimentaux de l'échelle moléculaire (~ 400 min). Une faible modification chimique induit de fortes modifications au niveau macromoléculaire. Une prise de masse de moins de 3% conduit à la gélification du polymère.

4.1.4 Influence de la température

a) Sur la vitesse d'oxydation

A partir de la vitesse maximale de prise de masse V_m , la vitesse maximale de consommation d'oxygène r_{ox} peut être estimée par la relation suivante :

$$r_{ox} = \frac{V_m \rho}{32} \quad \text{où } \rho \text{ est la masse volumique du polymère exprimé en } \text{g.l}^{-1}.$$

Il est intéressant de comparer les valeurs de r_{ox} déterminées expérimentalement par gravimétrie, sur des films minces de PBHT à différentes températures, avec les valeurs de la littérature déterminées par une méthode manométrique. Cette comparaison, réalisée sur un graphe d'Arrhenius (cf.fig. 4.16), montre que les ordres de grandeurs des r_{ox} sont similaires, validant ainsi le suivi gravimétrique et la qualité du polybutadiène utilisé (pas de pré-oxydation, de traces d'anti-oxydants, d'impuretés...).

La prise de masse sous-estime légèrement la consommation d'oxygène, ce qui n'est pas surprenant puisque une partie de l'oxygène réagi est éliminé en produits volatils. Chaque réaction de décomposition d'hydroperoxyde, par exemple, produit une mole d'eau et élimine ainsi une demie mole d'oxygène. Dans un tel processus radicalaire, où les longueurs de chaînes cinétiques sont proches de l'unité (Audouin *et al.*, 2000), la fraction d'oxygène consommée perdue en eau (et en produits volatils) est non négligeable.

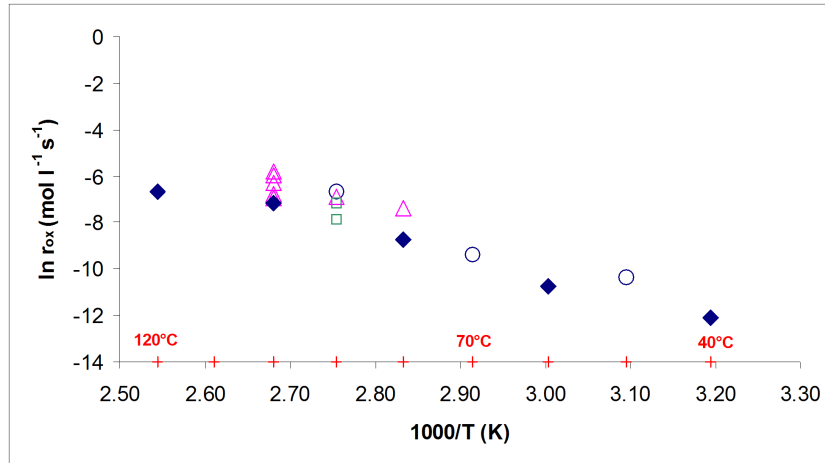


FIG. 4.16: Graphe d'Arrhenius des vitesses d'oxydation r_{ox} . Comparaison entre les données de la littérature (○ (Bauman et Maron, 1956), △ (Kuzminskii et al., 1949) et □ (Degteva et Kuzminskii, 1956)) et les résultats obtenus dans cette thèse (◆).

Connaissant r_{ox} , il est possible d'estimer l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche oxydée l_{ox} en utilisant la relation suivante (Audouin *et al.*, 1994) :

$$l_{ox} = \left(\frac{D \times S \times p}{r_{ox}} \right)^{1/2} \quad (4.1)$$

Les valeurs de la solubilité de l'oxygène S et du coefficient de diffusion D sont disponibles dans la littérature aux températures étudiées (Van Amerongen, 1947). D , S , $D.S.p$ et l_{ox} calculée d'après l'équation 4.1 sont reportés dans le tableau 4.4.

| T (°C) | V_m (s^{-1}) $\times 10^6$ | D ($m^2.s^{-1}$) $\times 10^{10}$ | S ($mol.l^{-1}.Pa^{-1}$) $\times 10^8$ | $D.S.p$ ($mol.m^2.l^{-1}.s^{-1}$) $\times 10^{13}$ | r_{ox} ($mol.l^{-1}.s^{-1}$) $\times 10^5$ | l_{ox} calc (μm) |
|--------|--|---|--|--|--|------------------------------|
| 120 | 44 | 26 | 4,35 | 23 | 124 | 43 |
| 100 | 27 | 16 | 4,35 | 14 | 76 | 43 |
| 80 | 6 | 10 | 4,35 | 9 | 16 | 75 |
| 60 | 0,75 | 5,5 | 4,35 | 5 | 2 | 160 |

TAB. 4.4: Vitesse maximale de prise de masse V_m , coefficient de diffusion D , produits $D.S.p$, Vitesse d'oxydation r_{ox} (calculée d'après V_m) et épaisseur de la couche oxydée l_{ox} à différentes températures selon l'équation 4.1.

Les valeurs calculées de l'épaisseur de la couche oxydée l_{ox} sont significativement supérieures aux valeurs obtenues expérimentalement par gravimétrie (cf.tab. 4.5). Elles restent, cependant, du même ordre de grandeur pour les températures élevées, mais tendent à diverger lorsque la température diminue.

| Température (°C) | 120 | 100 | 80 | 60 |
|-------------------------|------------|------------|------------|------------|
| L_c (μm) | 29 ± 2 | 22 ± 2 | 19 ± 2 | 19 ± 2 |

TAB. 4.5: Valeur de L_c déterminée expérimentalement à différentes températures sous air à pression atmosphérique pour le PBHT.

Il est évident qu'une sous-estimation de r_{ox} conduit à une sur-estimation de l_{ox} , mais il y a probablement d'autres raisons pour expliquer ces écarts entre les résultats calculés et expérimentaux à basse température. La cause la plus probable est le fait que l'oxydation du polybutadiène s'accompagne d'une forte augmentation de la réticulation pouvant entraîner une diminution de la perméabilité à l'oxygène (Celina et Gillen, 2005) responsable d'une diminution de l'épaisseur de la couche oxydée.

b) Sur le temps d'induction

Le graphe d'Arrhenius des temps d'induction de films minces de PBHT exposés sous air et en excès d'oxygène est présenté sur la figure 4.17.

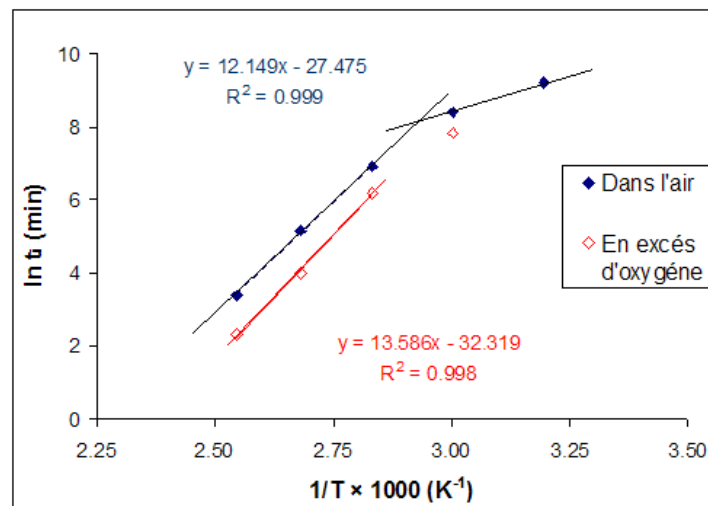


FIG. 4.17: Graphe d'Arrhenius des temps d'induction de films minces de PBHT exposés sous air et en excès d'oxygène.

On peut rappeler que la durée de la période d'induction est pratiquement la même quel que soit le paramètre suivi. Ceci s'explique par le fait que le processus initial d'auto-accelération a la même cause pour toutes les espèces considérées. En effet, la réaction d'oxydation génère son propre initiateur, i.e. les hydroperoxydes, et leur concentration initiale est très faible devant celle atteinte à l'état « stationnaire » (Verdu, 1997). Le graphe d'Arrhenius semble linéaire entre 80-120°C, avec une énergie d'activation apparente (pour les expositions sous air) de 100 kJ.mol^{-1} . Cette valeur est proche de celle du polypropylène $E_a = 101 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (Achimsky *et al.*, 1997) ou du polyéthylène $E_a = 116 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (Colin *et al.*, 2003a).

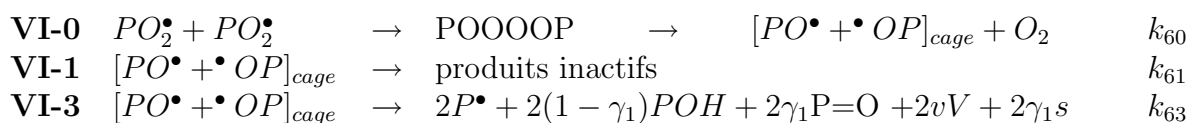
D'après les schémas cinétiques classiques, cette énergie d'activation apparente peut être reliée à celle de l'amorçage (E_i), de la propagation (E_p) et de la terminaison (E_t relative à la réaction entre deux radicaux PO_2^\bullet) par l'équation suivante :

$$E_a = E_p + \frac{1}{2}E_i - \frac{1}{2}E_t \quad (4.2)$$

E_i (relative à la décomposition des hydroperoxydes) est supposée être du même ordre de grandeur que dans les hydrocarbures saturés. E_p serait légèrement plus faible (l'arrachement d'hydrogène est facilité sur un carbone allylique) ainsi que E_t . En effet, selon (Nordling *et al.*, 1965), le rapport k_p^2/k_t serait identique pour tous les polymères, ce qui signifie que $E_p - \frac{1}{2}E_t$ est quasiment constant. Cependant, aucune donnée n'est disponible pour affirmer que cette relation reste valable pour les hydrocarbures insaturés.

Une variation de l'énergie d'activation apparente peut être observée, au moins sous air à pression atmosphérique, entre 80 et 60°C (cf.fig. 4.17). Il est cependant difficile d'estimer précisément la valeur de l'énergie d'activation en-dessous de 80°C compte tenu du faible nombre de résultats. Mais, ce qui est sûr c'est que cette énergie est considérablement inférieure à celle mesurée à « haute » température. Il est intéressant de remarquer que le même phénomène a été relevé sur le polyéthylène (Khelidj *et al.*, 2006b) et sur du PBHT réticulé et stabilisé (Celina *et al.*, 2000). Dans ce dernier cas, les énergies d'activation apparentes sont égales à 120 kJ.mol⁻¹ à haute température et à 70 kJ.mol⁻¹ à basse température.

Cet écart pourrait résulter de la diminution de E_t due à une coexistence de combinaisons terminantes et non-terminantes entre deux radicaux PO_2^\bullet , tel que :



Dans le polyéthylène (Khelidj *et al.*, 2006b), le comportement non-Arrhenien s'explique justement par l'existence simultanée des processus VI-1 et VI-3 avec des énergies d'activation différentes (E_{VI-1} inférieure à E_{VI-3}).

c) Sur la pression critique

La pression critique, p_c est une fonction décroissante de la température (cf.tab. 4.6) possédant une énergie d'activation apparente E_{pc} égale à -46 kJ.mol⁻¹. E_{pc} est généralement négative dans les polymères saturés hydrocarbonés (Reich et Stivala, 1969). Pour ce type de polymère, il est possible de relier les valeurs de p_c avec les constantes de vitesse des réactions élémentaires (Schéma USLTCHA).

| | | | | |
|------------------|-----|-----|----|-----|
| Température (°C) | 120 | 100 | 80 | 60 |
| p_c (MPa) | 0,2 | 0,5 | 1 | > 3 |

TAB. 4.6: Valeur de p_c déterminée expérimentalement à différentes températures pour des films de 20 μm de PBHT.

Cependant, pour les polymères tels que le polybutadiène, où une part non négligeable de l'oxygène consommé semble provenir de l'addition des radicaux sur les doubles liaisons, aucune relation n'existe à notre connaissance.

4.1.5 Conclusion

L'ensemble des résultats ainsi que les données de la littérature reportées dans le chapitre 2.3 conduisent à l'établissement du premier schéma mécanistique pour le PBHT pur. Ce schéma, décrivant les produits d'oxydation ainsi que les coupures et les réticulations, se décompose en trois parties :

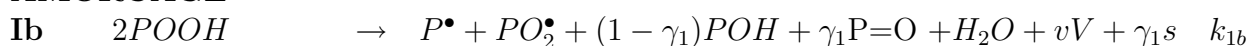
- **L'amorçage** : la décomposition des POOH. D'après la forme des courbes cinétiques, la décomposition bimoléculaire des POOH prédomine. En première approche, les autres processus d'amorçage, essentiellement les décompositions unimoléculaires des POOH et des POOP, sont négligés.
- **La propagation**, intégrant la propagation « classique » par arrachement d'hydrogène, l'addition des radicaux sur les doubles liaisons et la formation de fonctions époxyde. Nous observons, comme d'autres auteurs, que la réticulation prédomine sur les coupures de chaîne. Pour l'instant, aucune distinction n'est faite entre additions intermoléculaires et intramoléculaires des radicaux sur les doubles liaisons.
- **Les combinaisons bimoléculaires** terminantes et non terminantes (pour les PO_2^\bullet) des différents radicaux.

Le modèle cinétique, dérivé de ce schéma mécanistique, tentera de simuler les évolutions à l'échelle moléculaire et macromoléculaire du PBHT pur en fonction du temps, de l'épaisseur, de la pression d'oxygène et de la température. Lors de sa validation à l'échelle moléculaire, on s'attachera essentiellement à simuler les premiers temps d'exposition. En effet, de faibles modifications à cette échelle induisent des évolutions significatives à l'échelle macromoléculaire influençant fortement les propriétés d'utilisation du matériau. De plus, au-delà d'un certain seuil d'oxydation, que nous fixerons ici à $[PH] \geq [PH]_0/2$, la structure chimique du polymère a tellement évolué qu'elle ne s'apparente plus à du polybutadiène. Le modèle ne peut donc plus s'appliquer.

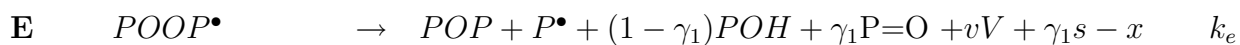
Le modèle cinétique permettra aussi de valider ou non le schéma mécanistique proposé. Si les courbes du modèle ne simulent pas de façon satisfaisante les résultats expérimentaux ou nécessitent pour cela des paramètres cinétiques irréalistes, des réactions devront être modifiées ou ajoutées. Le modèle, en plus d'être un outil puissant de prédiction, est donc aussi une grille de lecture des mécanismes d'oxydation.

Proposition de schéma mécanistique pour le PBHT

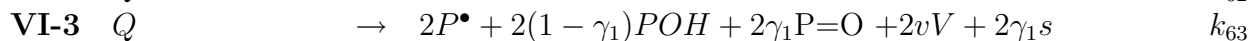
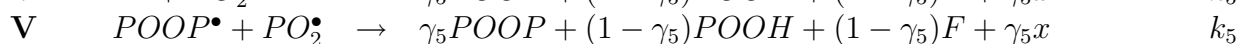
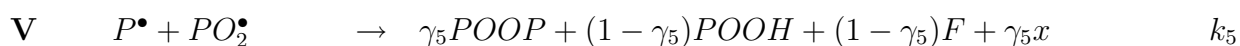
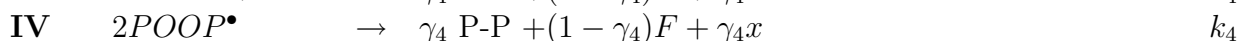
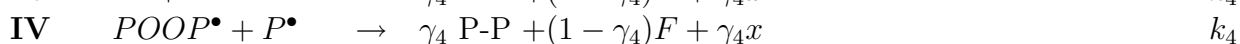
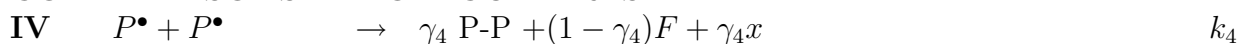
AMORCAGE



PROPAGATION



COMBINAISONS BIMOLECULAIRES



où γ_1 est le rendement en coupures β ; γ_4 et γ_5 les rendements respectifs en couplage dans les terminaisons IV et V ; v le nombre de moles (moyen) en produits volatils V autres que H_2O ; Q le complexe formé par deux radicaux alcoxyles dans la « cage » et k_i la constante de vitesse de chaque réaction élémentaire.

4.2 Modélisation et Discussion

4.2.1 Échelle moléculaire

a) Système d'équations différentielles

A partir du schéma mécanistique proposé, le système d'équations différentielles SED est construit. Il décrit les évolutions des espèces « réactives » en fonction du temps dans l'épaisseur. Il est composé de huit équations et constitue le « noyau » du schéma cinétique :

$$(1) \quad \frac{d[P^\bullet]}{dt} = k_{1b} [POOH]^2 + k_3 [PH] \times [PO_2^\bullet] + k_e [POOP^\bullet] + k_{a1} [POOP^\bullet] \times [F] \\ + 2fk_{63} [PO_2^\bullet]^2 - k_2 [P^\bullet] \times [O_2] - k_4 [P^\bullet]^2 - k_4 [POOP^\bullet] \times [P^\bullet] - k_5 [PO_2^\bullet] \times [P^\bullet]$$

$$(2) \quad \frac{d[PO_2^\bullet]}{dt} = k_{1b} [POOH]^2 + k_2 [P^\bullet] \times [O_2] + k_2 [POOP^\bullet] \times [O_2] - k_3 [PH] \times [PO_2^\bullet] \\ - k_{a2} [PO_2^\bullet] \times [F] - k_5 [PO_2^\bullet] \times [P^\bullet] - k_5 [PO_2^\bullet] \times [POOP^\bullet] - 2k_{60} [PO_2^\bullet]^2$$

$$(3) \quad \frac{d[POOP^\bullet]}{dt} = k_{a2} [PO_2^\bullet] \times [F] - k_e [POOP^\bullet] - k_2 [POOP^\bullet] \times [O_2] - k_{a1} [POOP^\bullet] \times [F] \\ - k_4 [POOP^\bullet] \times [P^\bullet] - k_4 [POOP^\bullet]^2 - k_5 [PO_2^\bullet] \times [POOP^\bullet]$$

$$(4) \quad \frac{d[Q]}{dt} = k_{60} [PO_2^\bullet]^2 - k_{61} [Q] - k_{62} [Q] - k_{63} [Q]$$

$$(5) \quad \frac{d[POOH]}{dt} = k_3 [PH] \times [PO_2^\bullet] + (1 - \gamma_5) k_5 [P^\bullet] \times [PO_2^\bullet] + (1 - \gamma_5) k_5 [POOP^\bullet] \times [PO_2^\bullet] \\ - 2k_{1b} [POOH]^2$$

$$(6) \quad \frac{d[PH]}{dt} = -k_{1b} [POOH]^2 - k_3 [PH] \times [PO_2^\bullet] - fk_{a1} [F] \times [P^\bullet] - fk_{a1} [F] \times [POOP^\bullet] \\ - fk_{a2} [F] \times [PO_2^\bullet] - 2k_e [POOP^\bullet] + 2\gamma_4 k_4 [P^\bullet]^2 - (2\gamma_4 - 1) k_4 [POOP^\bullet] \times [P^\bullet] \\ + 2(1 - \gamma_4) k_4 [POOP^\bullet]^2 + (2 - \gamma_5) k_5 [P^\bullet] \times [PO_2^\bullet] + (3\gamma_5 - 1) k_5 [POOP^\bullet] \times [PO_2^\bullet] \\ + 2k_{61} [Q] - 2fk_{63} [Q]$$

$$(7) \quad \frac{d[F]}{dt} = (1 - \gamma_4) k_4 [P^\bullet]^2 + (1 - \gamma_4) k_4 [POOP^\bullet] \times [P^\bullet] + (1 - \gamma_4) k_4 [POOP^\bullet]^2 \\ + (1 - \gamma_5) k_5 [PO_2^\bullet] \times [P^\bullet] + (1 - \gamma_5) k_5 [PO_2^\bullet] \times [POOP^\bullet] - f k_{a1} [F] \times [P^\bullet] \\ - f k_{a1} [F] \times [POOP^\bullet] - f k_{a2} [F] \times [PO_2^\bullet]$$

$$(8) \quad \frac{d[O_2]}{dt} = +k_{60} [PO_2^\bullet]^2 - k_2 [P^\bullet] \times [O_2] - k_2 [POOP^\bullet] \times [O_2] + D \frac{\partial^2 [O_2]}{\partial x^2}$$

Ces équations suscitent les commentaires suivant :

◇ Concernant la consommation de substrat (PH)

Lors de la synthèse bibliographique, nous avons mis en évidence l'importance d'intégrer la consommation de substrat au schéma cinétique dans le cas du polybutadiène. Dans la réaction de propagation par arrachement d'hydrogène ($PO_2^\bullet + PH \rightarrow POOH + P^\bullet$), le substrat est réellement consommé et on peut donc écrire :

$$\left(\frac{d[PH]}{dt} \right)_{III} = k_3 [PH] \times [PO_2^\bullet]$$

Cependant, ce mode d'écriture n'est pas admis pour les réactions bilans. Dans ces cas là, pour simplifier, nous avons choisi d'écrire :

$$\left(\frac{d[PH]}{dt} \right)_i = \gamma_i \times r_i$$

où r_i et γ_i sont respectivement la vitesse de la « réaction élémentaire » i et le nombre de moles de substrat consommé par cette réaction.

Par exemple, dans le cas de la réaction d'amorçage, on a :

$$\left(\frac{d[PH]}{dt} \right)_I = -\gamma_i k_{1b} [POOH]^2$$

avec $\gamma_i = 1$, un PH étant consommé lors de la réaction.

Dans le cas des additions sur les doubles liaisons, deux PH sont « désactivés » et un est « régénéré ». En conclusion, un PH est consommé (cf.fig. 4.18) et $\gamma_i = 1$:

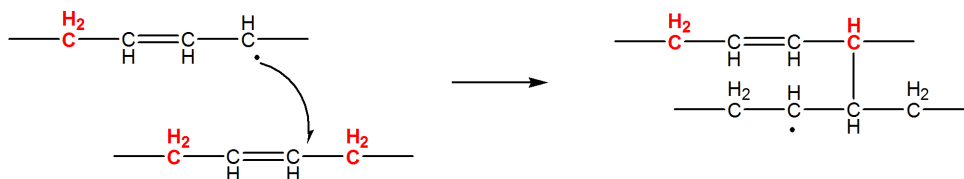


FIG. 4.18: Addition intermoléculaire d'un radical P^\bullet sur une double liaison.

Les valeurs de γ_i (excepté lorsqu'elles sont égales à zéro) sont reportées dans le tableau 4.7.

| | Réaction | γ_i |
|-------------------|--|-------------------|
| (I _b) | $2POOH \rightarrow PO_2^\bullet + P^\bullet \dots$ | -1 |
| (III) | $PO_2^\bullet + PH \rightarrow P^\bullet + POOH$ | -1 |
| (A-1) | $P^\bullet + F \rightarrow P^\bullet + P-P$ | $-f$ |
| (A-2) | $PO_2^\bullet + F \rightarrow POOP^\bullet$ | $-f$ |
| (E) | $POOP^\bullet \rightarrow POP + P^\bullet \dots$ | -2 |
| (IV-1) | $P^\bullet + P^\bullet \rightarrow \dots$ | $2\gamma_4$ |
| (IV-2) | $P^\bullet + POOP^\bullet \rightarrow \dots$ | $2\gamma_4 - 1$ |
| (IV-3) | $POOP^\bullet + POOP^\bullet \rightarrow \dots$ | $2(1 - \gamma_4)$ |
| (V-1) | $PO_2^\bullet + P^\bullet \rightarrow \dots$ | $2 - \gamma_5$ |
| (V-2) | $PO_2^\bullet + POOP^\bullet \rightarrow \dots$ | $3\gamma_5 - 1$ |
| (VI-1) | $Q \rightarrow POOP$ | 2 |
| (VI-3) | $Q \rightarrow 2P^\bullet \dots$ | $-2f$ |

TAB. 4.7: Coefficients stoechiométriques utilisés pour la consommation de substrat PH dans chaque réaction élémentaire.

Ce mode de calcul génère des problèmes numériques : aux forts taux de conversion, la réaction s'autoralentit brutalement quand [F] tend vers zéro et [PH] peut devenir négative. Pour pallier ce problème, nous avons choisi de multiplier γ_i par un facteur f dont la valeur est très proche de 1 dans tout le domaine de variation de [PH], sauf pour les forts taux de conversion (i.e $[PH] \leq [PH]_0/100$) où il tend vers zéro. Une simple fonction hyperbolique a été sélectionnée :

$$f = \frac{[PH]}{[PH] + \varepsilon} \quad \text{où } \varepsilon \ll [PH]_0$$

Par exemple, avec $\varepsilon = 10^{-3}[PH]_0$, aucune modification significative n'est enregistrée avant que le taux de conversion atteigne 99%. A ce stade de la dégradation, plusieurs autres hypothèses de départ ont, elles aussi, atteint leur limite.

Un problème similaire a été observé pour le processus de combinaison non-terminant entre deux radicaux PO_2^\bullet (VI-3). Cette réaction peut se produire uniquement en présence de PH. Pour prendre en compte cette restriction, la valeur de sa constante de vitesse k_{63} a été multipliée par le même facteur f dans les équations 1, 4 et 6.

◇ Concernant la diffusion de l'oxygène

Un terme de diffusion $D \frac{\partial^2 [O_2]}{\partial x^2}$, où D est le coefficient de diffusion et x la profondeur dans l'échantillon, est introduit dans l'équation bilan de l'oxygène pour modéliser les profils dans l'épaisseur des différents produits d'oxydation (Rincon-Rubio *et al.*, 2001).

L'échantillon est discrétisé en n tranches élémentaires régulières d'épaisseur dx (cf.fig. 4.19) et le système d'équations différentielles est résolu dans chaque tranche.

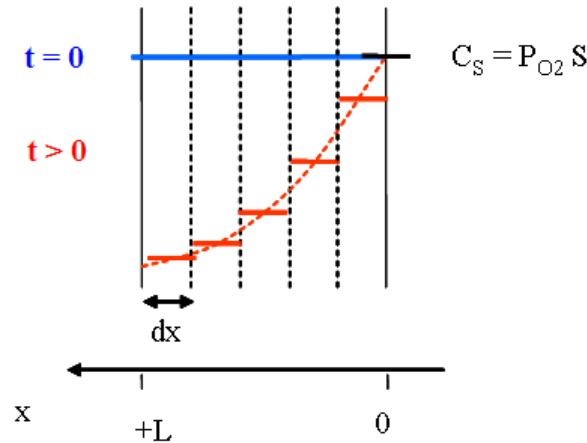


FIG. 4.19: Schématisation d'un profil de la concentration en oxygène à t dans un film d'épaisseur L .

Les conditions aux limites sont les suivantes :

- En $x = 0$, à l'interface du polymère-atmosphère : $[O_2]_{x=0} = S.p$
 - En $x = L$, au fond de la coupelle : le flux d'oxygène est nul et $[O_2]_{x=L} = [O_2]_{x=L-1}$
- p étant la pression partielle d'oxygène et S le coefficient de solubilité de l'oxygène dans le PBHT.

Deux cas ont été étudiés expérimentalement :

- Des films minces ($\sim 20 \mu\text{m}$), dans lesquels le gradient d'oxydation peut être négligé et donc le terme de diffusion supprimé dans l'équation 3. Ainsi, le temps t est la seule variable.
- Des films épais ($\sim 265 \mu\text{m}$), dans lesquels le gradient d'oxydation ne peut être ignoré. Ici, le terme de diffusion est utilisé et le modèle cinétique contient deux variables le temps t et la profondeur x .

b) Paramètres de suivi

Les quantités suivantes ont été déterminées : la concentration des doubles liaisons $[F]$, des fonctions carbonyle $[P=O]$ et des hydroxyle $[OH]$ par spectrophotométrie infra-rouge sur des films, la concentration des hydroperoxydes $[POOH]$ et des époxydes $[POP]$ par dosage chimique sur des films épais et la prise de masse m sur les deux types d'échantillons. Seules $[F]$ et $[POOH]$ sont des espèces réactives et donc obtenues directement lors de la résolution du SED :

$$\frac{d[F]}{dt} = (1 - \gamma_4) k_4 ([P^\bullet]^2 + [P^\bullet] \times [POOP^\bullet] + [POOP^\bullet]^2) - f k_{a1} [F] ([P^\bullet] + [POOP^\bullet]) + (1 - \gamma_5) k_5 [PO_2^\bullet] ([P^\bullet] + [POOP^\bullet]) - f k_{a2} [F] \times [PO_2^\bullet]$$

$$\frac{d[POOH]}{dt} = k_3 [PH] \times [PO_2^\bullet] + (1 - \gamma_5) k_5 [PO_2^\bullet] ([P^\bullet] + [POOP^\bullet]) - 2k_{1b} [POOH]^2$$

Les autres quantités ont été calculées, à partir de la concentration en espèces réactives, en utilisant les réactions suivantes et les paramètres ajustables γ_1 et vM_v :

$$\frac{d[POH]}{dt} = (1 - \gamma_1) k_{1b} [POOH]^2 + k_{62} [Q] + 2f(1 - \gamma_1) k_{63} [Q] + (1 - \gamma_1) k_e [POOP^\bullet]$$

$$\frac{d[-OH]}{dt} = \frac{d[POH]}{dt} + \frac{d[POOH]}{dt}$$

$$\frac{d[P=O]}{dt} = \gamma_1 k_{1b} [POOH]^2 + k_{62} [Q] + 2f\gamma_1 k_{63} [Q] + \gamma_1 k_e [POOP^\bullet]$$

$$\frac{d[POP]}{dt} = k_e [POOP^\bullet]$$

La variation de masse résulte du bilan entre l'oxygène incorporé et la formation d'eau et de produits volatils :

$$\frac{1}{m_0} \times \frac{d[m]}{dt} = -\frac{M_{O_2}}{\rho_0} \left(\frac{d[O_2]}{dt} \right) - \frac{M_{H_2O}}{\rho_0} \left(\frac{d[H_2O]}{dt} \right) - \frac{M_v}{\rho_0} \left(\frac{d[V]}{dt} \right)$$

$$\frac{1}{m_0} \times \frac{d[m]}{dt} = \frac{32}{\rho_0} (-k_{60} [PO_2^\bullet]^2 + k_2 [P^\bullet] \times [O_2] + k_2 [POOP^\bullet] \times [O_2]) - \frac{18}{\rho_0} (k_{1b} [POOH]^2) - v \frac{M_v}{\rho_0} (k_{1b} [POOH]^2 + k_e [POOP^\bullet] + 2fk_{63}[Q])$$

Dans le cas des films épais, le calcul a été réalisé dans chaque couche élémentaire d'épaisseur dx , la valeur moyenne sur toute l'épaisseur a ensuite été calculée pour être comparée aux données expérimentales.

c) Détermination des paramètres cinétiques

Les concentrations initiales (à $t=0$) des différentes espèces réactives sont fixées comme suit :

$$\begin{aligned} [P^\bullet]_0 &= [PO_2^\bullet]_0 = [POOP^\bullet]_0 = [Q]_0 = 0 \\ [O_2]_0 &= S.p && \text{sur toute l'épaisseur } L \\ [POOH]_0 &= 8,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \text{ (valeur du dosage)} && \text{pour } L \geq 200 \mu\text{m} \\ [POOH]_0 &\text{ à déterminer} && \text{pour } L < 200 \mu\text{m} \end{aligned}$$

L'unité répétitive est $-CH_2-CH = CH-CH_2-$ et a pour masse molaire, $M_u = 54 \text{ g.mol}^{-1}$. La concentration en unités répétitives C_u est égale à la densité du PBHT ($0,9 \text{ g.cm}^{-3}$) divisée par M_u . On a donc $C_u = 16,7 \text{ mol.l}^{-1}$.

$$[F]_0 = C_u = 16,7 \text{ mol.l}^{-1}.$$

Le nombre de sites oxydables est égal à 2 pour les motifs type 1-4 et à 1 pour les 1-2. Dans le PBHT, on a 20% de motifs vinyl.

$$[PH]_0 = 2 \times 0,80 \times C_u + 1 \times 0,20 \times C_u = 30 \text{ mol.l}^{-1}.$$

Les paramètres relatifs au transport de l'oxygène D et S, sont disponibles dans la littérature.

$$S = 4,35.10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}.\text{Pa}^{-1} \text{ (Van Amerongen, 1947)}$$

$$E_d = 28,3 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ et } D_0 = 1,5.10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1} \text{ (Van Krevelen et Hoftzyer, 1976)}$$

$$\text{On a donc : } D_{O_2} = 1,5.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1} \text{ à } 100^\circ\text{C}.$$

La constante de vitesse k_2 pour l'addition d'oxygène sur un radical alkyle a été arbitrairement fixée égale à $10^9 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Cette valeur est proche de celles relevées dans la littérature (Kamiya et Niki, 1978), mais peu de choses sont connues des relations structures-propriétés concernant k_2 . La constante de vitesse de la réaction de propagation par arrachement d'hydrogène k_3 a été choisie égale à $1,5 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$. En effet, cette valeur est supérieure à celle du PE ($0,9 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) et valide ainsi les relations structures-propriétés bien connues pour k_3 (Korcek *et al.*, 1972).

Pour la détermination des autres paramètres cinétiques, une méthode inverse a été utilisée. Les valeurs donnant le meilleur ajustement entre les données expérimentales et les résultats du modèle sont déterminées par une procédure d'essais répétés. Pour réduire la complexité du problème, nous avons eu recours à une méthode en deux temps (Richaud *et al.*, 2006) :

- Dans un premier temps, les évolutions observées sous forte pression d'oxygène (3,1 MPa pour 100°C) ont été modélisées. Dans ces conditions, seuls les radicaux PO_2^\bullet sont présents dans le milieu réactionnel, les radicaux P^\bullet étant rapidement transformés en PO_2^\bullet . Les réactions concernant les radicaux P^\bullet (ainsi que les $POOP^\bullet$ assimilés aux P^\bullet) peuvent donc être négligées (l'addition sur les doubles liaisons A1, la formation des époxydes E et les terminaisons IV et V). Les constantes de vitesse k_{1b} , k_{a2} et k_6 ainsi que la concentration initiale en POOH $[POOH]_0$ et les paramètres ajustables γ_1 et vM_v sont déterminés.
- Dans un second temps, les évolutions à plus faible pression d'oxygène (sous air à pression atmosphérique, 0,02 MPa) ont à leur tour été modélisées, permettant ainsi la détermination de k_4 , k_5 et k_{a1} .

On peut noter que les valeurs des constantes de terminaison k_5 et k_6 dépendent du choix initial de k_3 . La vitesse d'oxydation en excès d'oxygène à l'état stationnaire, pour un polymère saturé, r_o s'écrit :

$$r_o = \frac{k_3^2 [PH]^2}{4k_{6app}} \quad k_{6app} = \frac{k_{60}}{\left(1 + \frac{k_{63}}{k_{6t}}\right) \times \left(1 + \frac{k_{63}}{2k_{6t}}\right)}$$

où k_{6app} est la vitesse de terminaison apparente d'un processus virtuel cinétiquement équivalent au processus étudié, mais avec une seule réaction $PO_2^\bullet + PO_2^\bullet \rightarrow \dots$ (Khelidj *et al.*, 2006b). k_{6t} est la vraie constante de terminaison : $k_{6t} = k_{61} + k_{62}$.

Cette vitesse d'oxydation devient en défaut d'oxygène à l'état stationnaire r_{ox} :

$$r_{ox} = 2r_o \frac{\beta[O_2]}{1 + \beta[O_2]} \left[1 - \frac{\beta[O_2]}{2(1 + \beta[O_2])} \right] \quad \beta = \frac{k_2 \times k_{6app}}{k_5 \times k_3 [PH]}$$

La procédure d'ajustement a été orientée selon les critères suivants :

- Certains paramètres ont une importance particulière pour certaines courbes cinétiques ou certaines parties de ces courbes. Par exemple, la constante de vitesse k_{a2} relative à l'addition des radicaux PO_2^\bullet sur les doubles liaisons joue un rôle prédominant sur la cinétique de consommation des doubles liaisons. La constante de vitesse k_{1b} et la concentration initiale en POOH $[POOH]_0$ influencent essentiellement la durée de la période d'induction. Au contraire, elles sont presque sans effet sur les caractéristiques de « l'état stationnaire » (Audouin *et al.*, 2000).
- L'ordre de grandeur choisi pour les paramètres cinétiques doit être réaliste. La hiérarchie suivante est attendue :
 - pour les constantes de vitesse des réactions de terminaison : $k_4 > k_5 \gg k_{60}$
 - pour les constantes de vitesse des réactions de propagation : $k_2 \gg k_{a1} > k_{a2} \geq k_3$
- Les jeux de paramètres précédemment établis pour le polyisoprène et le polyéthylène servent de points de départ.

Remarque : Un essai a été réalisé avec une procédure numérique d'optimisation (fonction *fminsearch* de Matlab). Cependant, les résultats obtenus par cette méthode étaient inférieurs à ceux obtenus manuellement, le nombre d'inconnues étant trop important. Cette procédure a donc été utilisée uniquement une fois les ordres de grandeurs des paramètres cinétiques déterminés, pour affiner leur valeur.

d) Résultats et Discussion

Les résultats du modèle obtenus à 100°C , pour les films minces de PBHT, sont superposés aux résultats expérimentaux sous $3,1\text{ MPa}$ d'oxygène sur la figure 4.20 et sous air sur la figure 4.21. Les rois essais réalisés pour suivre la prise de masse sont reportés sur la figure 4.21.d.

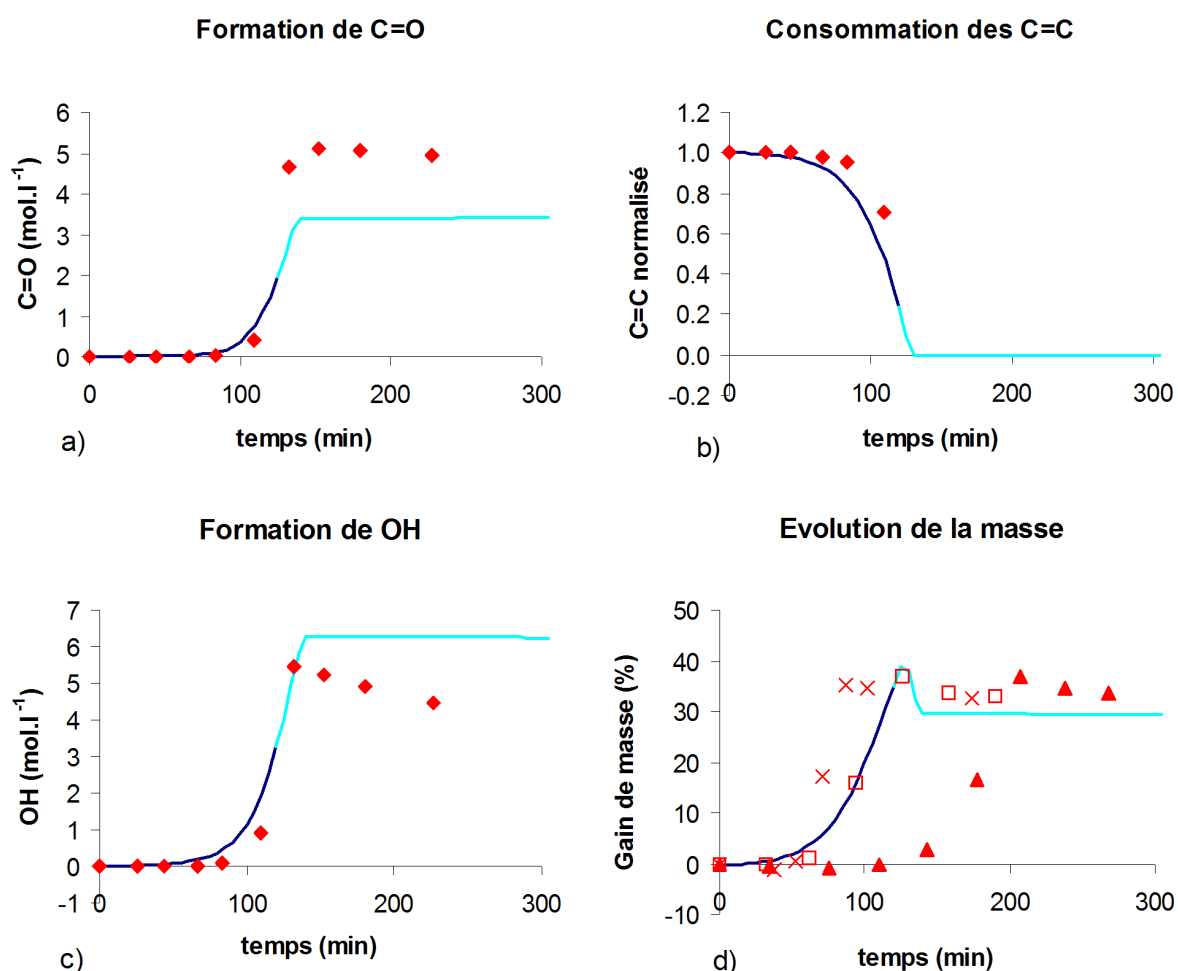


FIG. 4.20: Évolution de la concentration en groupements carbonyle $>\text{C}=\text{O}$ (a), doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ (b), hydroxyle $-\text{OH}$ (c) et de la masse (d) pour des films de PBHT de $20\ \mu\text{m}$ d'épaisseur exposés à 100°C sous $3,1\text{ MPa}$ d'oxygène. Résultats expérimentaux (points) et modèle (ligne continue).

Sur le domaine de pression d'oxygène étudié, la vitesse maximale de prise de masse V_m et le temps d'induction t_i ont été calculés pour des films minces de PBHT à 100°C . Les résultats obtenus sont comparés aux données expérimentales sur la figure 4.22. On observe que l'influence de la pression d'oxygène sur ces deux paramètres est bien prise en compte par le modèle cinétique.

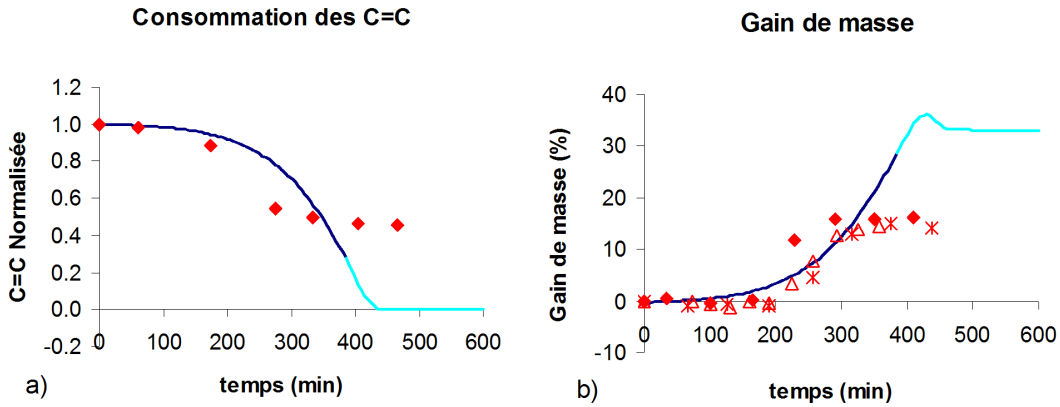


FIG. 4.21: Évolution de la concentration en doubles liaisons $C=C$ (a) et de la masse (b) pour des films de PBHT de $20\ \mu\text{m}$ d'épaisseur exposés à 100°C sous air à pression atmosphérique ($0,02\ \text{MPa}$). Résultats expérimentaux (points) et modèle (ligne continue).

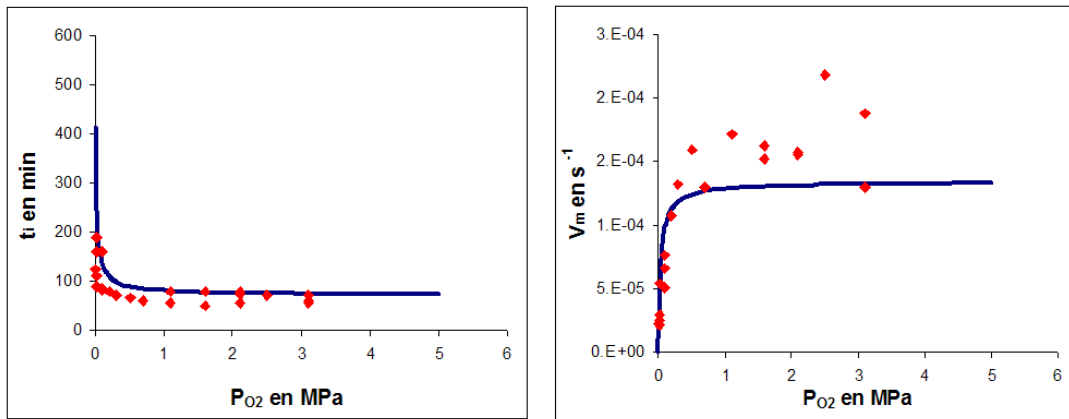


FIG. 4.22: Évolution de la vitesse maximale de prise de masse V_m (a) et du temps d'induction t_i (b) en fonction de la pression d'oxygène P_{O_2} . Résultats expérimentaux (points) et modèle (ligne continue).

Les résultats du modèle obtenus à 100°C sous air, pour les films épais de PBHT, sont superposés aux résultats expérimentaux sur la figure 4.23.

L'effet de l'épaisseur est plus complexe à simuler par le modèle du fait de la différence de concentration initiale en POOH pour les échantillons inférieurs à $200\ \mu\text{m}$ qui génère un saut sur la courbe des temps d'induction en fonction de l'épaisseur. Nous avons donc choisi ici de présenter uniquement les résultats d'évolution de V_m en fonction de l'inverse de l'épaisseur sur la figure 4.24. On remarque que la vitesse maximale de prise de masse est légèrement surestimée pour les échantillons minces mais, dans les deux cas (modèle et expérience), l'ordre de grandeur de l'épaisseur critique est similaire, ce qui valide la valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène D_{O_2} .

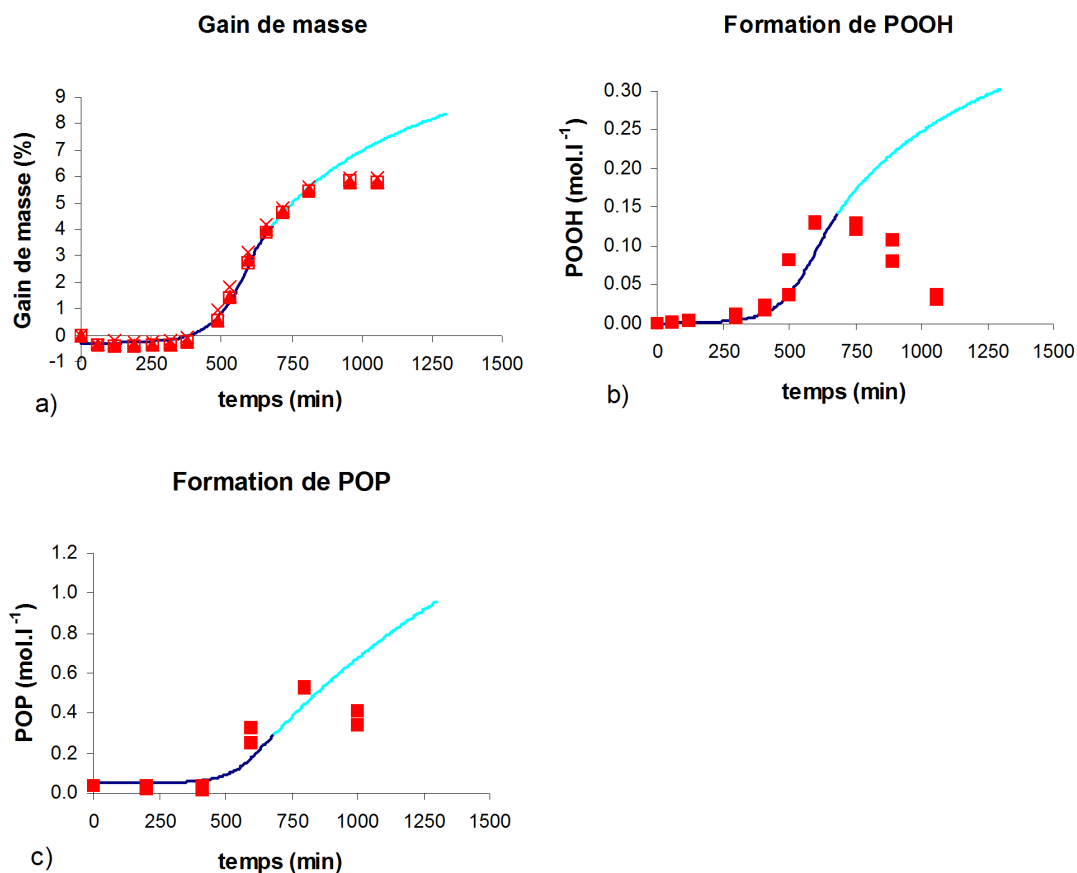


FIG. 4.23: Évolution de la masse (a), de la concentration en hydroperoxydes POOH (b) et en époxydes POP (c) pour des films de PBHT de 265 μm d'épaisseur exposés à 100°C sous air à pression atmosphérique (0,02 MPa). Résultats expérimentaux (points) et modèle (ligne continue).

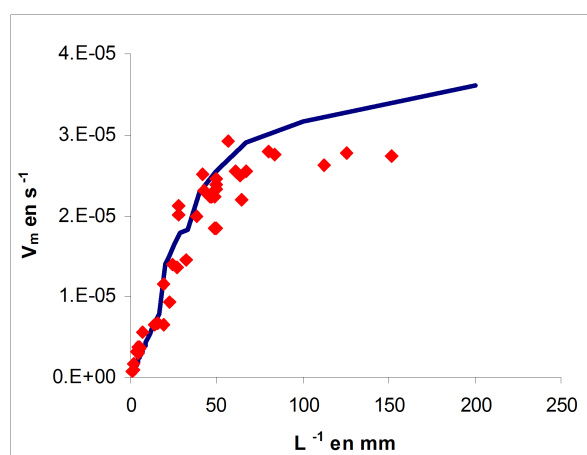


FIG. 4.24: Évolution de la vitesse maximale de prise de masse V_m en fonction de l'inverse de l'épaisseur L^{-1} . Résultats expérimentaux (points) et modèle (ligne continue).

Les évolutions normalisées de la concentration en PH sont représentées sur la figure 4.25 pour une exposition sous air et sous forte pression d'oxygène d'un film mince de PBHT.

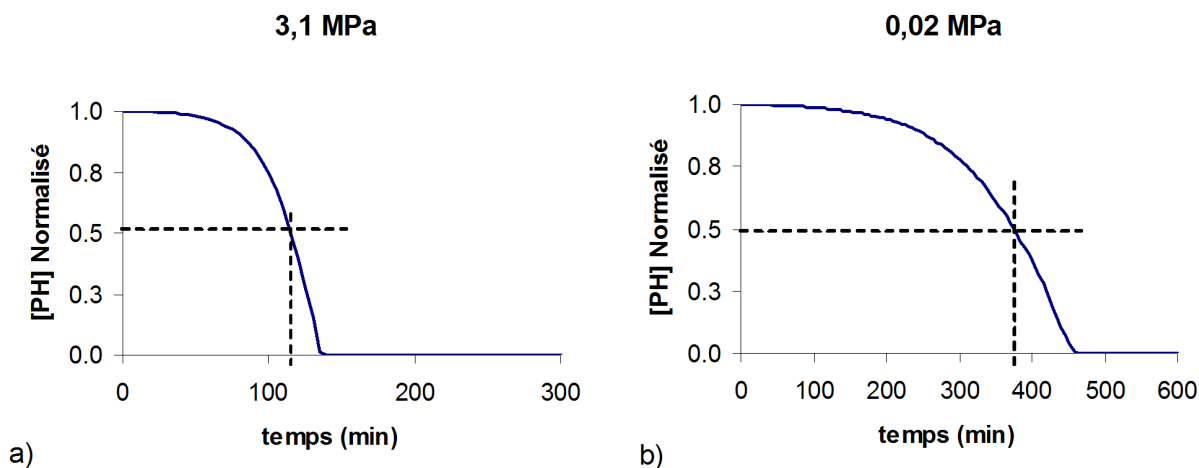


FIG. 4.25: Modélisation de l'évolution de la concentration normalisée en substrat PH sous 3,1 MPa d'oxygène (a) et sous air (b) pour des films de PBHT de 20 μm d'épaisseur exposés à 100°C.

Au delà d'un certain stade, le polybutadiène devient trop dégradé pour pouvoir appliquer notre modèle. Nous avons choisi comme limite ici $[PH] \geq [PH]_0/2$. Ce qui correspond à ~ 120 minutes pour les films minces exposés sous forte pression d'oxygène, ~ 400 minutes pour les films minces sous air. Pour les films épais, cette valeur varie selon la profondeur de la couche considérée, nous avons donc fixé arbitrairement un temps supérieur aux échantillons minces ~ 750 minutes. Les courbes du modèle simulent de façon satisfaisante l'ensemble des données expérimentales pour ces premiers temps de vieillissement.

L'ensemble des paramètres utilisés pour modéliser les évolutions du PBHT est résumé dans le tableau 4.8. Ces valeurs sont comparées à celles trouvées pour deux autres polymères; le polyéthylène (Khelidj *et al.*, 2006b) et le polyisoprène (Colin *et al.*, 2007). Plusieurs commentaires peuvent être formulés sur la valeur de ces paramètres :

- La constante de vitesse de la décomposition bimoléculaire des hydroperoxydes k_{1b} , est plus faible que celle du PE et nettement plus faible que celle du PI. Cet écart pourrait être lié, au moins partiellement, à l'impossibilité dans le PB et à la possibilité dans le PE et le PI, d'avoir une propagation en chaîne conduisant à des séquences d'hydroperoxydes. La présence de ces séquences favoriserait stériquement la décomposition bimoléculaire des POOH.
- Les additions des PO_2^\bullet sur les doubles liaisons sont environ 10 fois plus rapides que la propagation par arrachement d'hydrogène. Ceci est un facteur clef de l'oxydation du PBHT, expliquant sa forte oxydabilité. La prise de masse importante ici est essentiellement due à la formation des peroxydes POOP(cf. fig. 4.26).

| Réaction | Constante de vitesse | PBHT | Sensibilité | PE | PI |
|--|----------------------|------------------------|-------------|-----------------------|--|
| $2POOH \rightarrow PO_2^\bullet + P^\bullet \dots$ | k_{1b} | $1, 6 \cdot 10^{-6}$ | ++ | $5, 53 \cdot 10^{-6}$ | $6, 23 \cdot 10^{-5}$ |
| $P^\bullet + O_2 \rightarrow PO_2^\bullet$ | k_2 | $1 \cdot 10^9$ | | $1 \cdot 10^8$ | $1 \cdot 10^8$ |
| $PO_2^\bullet + PH \rightarrow P^\bullet + POOH$ | k_3 | 1,5 | | 0,9 | 8,42 |
| $P^\bullet + F \rightarrow P^\bullet + P-P$ | k_{a1} | $1 \cdot 10^4$ | - | | |
| $PO_2^\bullet + F \rightarrow POOP^\bullet$ | k_{a2} | 24 | + | | |
| $P^\bullet \rightarrow P^\bullet + P-P$ | k_{a11} | | | | $6, 64 \cdot 10^4$ |
| $PO_2^\bullet \rightarrow POOP_{cycle}$ | k_{a22} | | | | 41,6 |
| $POOP^\bullet \rightarrow POP + P^\bullet \dots$ | k_e | $1, 3 \cdot 10^5$ | + | | |
| $P^\bullet + P^\bullet \rightarrow \dots$ | k_4 | $3 \cdot 10^8$ | -- | $8 \cdot 10^{11}$ | $1 \cdot 10^9$ |
| $PO_2^\bullet + P^\bullet \rightarrow \dots$ | k_5 | $1, 2 \cdot 10^8$ | + | $2, 3 \cdot 10^{11}$ | $4, 84 \cdot 10^8$ |
| $PO_2^\bullet + PO_2^\bullet \rightarrow Q$ | k_{60} | $5 \cdot 10^6$ | + | $2, 62 \cdot 10^8$ | |
| $Q \rightarrow$ produits inactifs | k_{6t} | $1 \cdot 10^3$ | + | $2 \cdot 10^6$ | $6, 64 \cdot 10^4$ |
| $Q \rightarrow 2P^\bullet \dots$ | k_{63} | $1 \cdot 10^6$ | + | $7, 96 \cdot 10^5$ | |
| Masse molaire moyenne des produits volatils (g.mol ⁻¹) | vM_v | 50 | + | | 40 |
| Rendement en coupures β | γ_1 | 0,4 | + | 0,4 | 0,27 |
| Concentration initiale en POOH (mol.l ⁻¹) | $[POOH]_0$ | $8, 4 \cdot 10^{-4}$ * | + | $5 \cdot 10^{-2}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ à $5 \cdot 10^{-2}$ |
| * ($L \geq 200 \mu\text{m}$) ** ($L < 200 \mu\text{m}$) | | | | | |

TAB. 4.8: Valeurs des paramètres cinétiques déterminés à 100°C pour le PBHT comparées à celles du polyéthylène PE et du polyisoprène PI, les constantes de vitesse du premier ordre sont en s⁻¹ et celles du second ordre en l.mol⁻¹.s⁻¹.

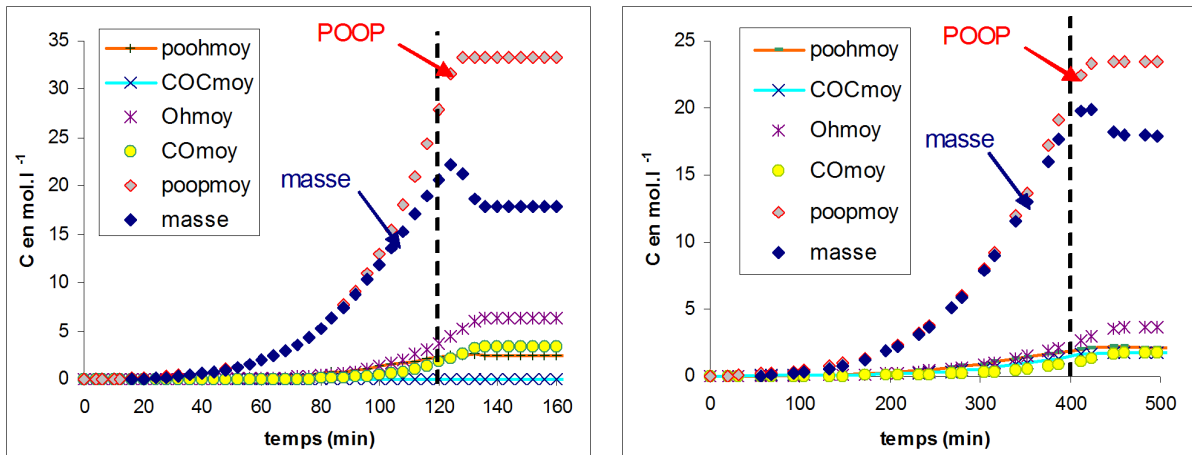
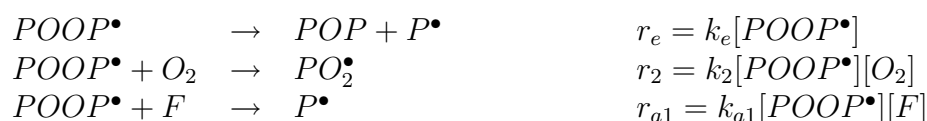


FIG. 4.26: Courbes simulées de la concentration en fonction de carbonyle, hydroxyle, époxyde, hydroperoxyde et peroxyde ainsi que le gain de masse convertie en mol.l⁻¹ d'O sous 3,1 MPa d'oxygène (a) et sous air (b) pour des films de PBHT de 20 μm d'épaisseur à 100°C.

- L'addition de P^\bullet sur la double liaison est très rapide, ce qui n'est pas surprenant compte tenu les constantes de vitesse des réactions de polymérisation radicalaire pour les oléfines (Moad et Solomon, 1995). On peut s'attendre, pour les cas d'oxydation contrôlées par la diffusion de l'oxygène, à voir coexister des ponts P-P et POOP.
- Les radicaux $POOP^\bullet$ sont très instables avec une constante de vitesse du premier ordre $k_e = 10^5 \text{ s}^{-1}$ pour leur réaction de décomposition. Ceci explique pourquoi, même en excès d'oxygène, une petite quantité d'époxydes est formée. Une des causes de la complexité du comportement cinétique du PBHT est que plusieurs réactions sont en compétition, dans les conditions usuelles d'oxydation, par exemple :



On peut remarquer que ces vitesses peuvent être égales si $[O_2] = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ et $[F] = 13 \text{ mol.l}^{-1}$ (valeurs peu éloignées des valeurs réelles).

- Les constantes de vitesse de terminaison suivent l'ordre attendu : $k_4 \geq k_5 \gg k_{60}$ avec $k_5^2 > 4k_4k_{60}$. De plus, l'ordre de grandeur de k_4 correspond bien à ce qui est connu pour la terminaison des radicaux alkyle (Gillen *et al.*, 1995).
- On peut noter que la terminaison n'est pas très efficace puisque k_{63} est 1000 fois plus élevée que k_{6t} . La valeur de k_{6t} inclut aussi bien le couplage k_{61} que la dismutation k_{62} des radicaux PO_2^\bullet , les deux constantes n'étant pas différenciables par le modèle.
- Le produit vM_v est inférieur ou égal à 50 g.mol^{-1} . Si l'on admet que le rendement est proche de l'unité, ceci signifie que la masse molaire moyenne des volatils est assez faible pour que ceux-ci s'éliminent facilement par diffusion ou évaporation.

Nous avons vu précédemment que les constantes de vitesse des réactions de terminaison étaient liées à celles des réactions de propagation. Dans le tableau 4.9 sont répertoriés trois jeux de constantes donnant des résultats identiques en fonction de la valeur choisie pour k_3 .

| k_{a2} | k_{60} | k_{6app} | k_3 | k_5 | k_{a2}/k_3 | $(k_3)^2/4k_{6app}$ | $k_{6app}/(k_5k_3)$ |
|-----------|----------------------------------|----------------------|------------|------------------------------------|--------------|--|--|
| 8 | $5,56 \cdot 10^5$ | $2,78 \cdot 10^{-1}$ | 0,5 | $4 \cdot 10^7$ | 16 | $2,25 \cdot 10^{-1}$ | $1,39 \cdot 10^{-8}$ |
| 24 | $5 \cdot 10^6$ | 2,5 | 1,5 | $1,2 \cdot 10^8$ | 16 | $2,25 \cdot 10^{-1}$ | $1,39 \cdot 10^{-8}$ |
| 80 | $5,56 \cdot 10^7$ | 27,8 | 5 | $4 \cdot 10^8$ | 16 | $2,25 \cdot 10^{-1}$ | $1,39 \cdot 10^{-8}$ |
| 160 | $2,23 \cdot 10^8$ | $1,11 \cdot 10^2$ | 10 | $8 \cdot 10^8$ | 16 | $2,25 \cdot 10^{-1}$ | $1,39 \cdot 10^{-8}$ |

TAB. 4.9: Autres possibles valeurs pour k_3 , k_5 , k_{a2} et k_{60} en $\text{l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ générant les mêmes courbes cinétiques pour le PBHT à 100°C (les valeurs du tableau 4.8 sont rappelées en caractères gras).

Les différentes constantes de vitesse sont calculées en fonction des rapports suivants (cf.tab. 4.9) :

- k_{a2} avec : $k_{a2}/k_3 = \text{constante}$
- k_{60} avec : $k_3^2[PH]^2/4k_{60} = \text{constante}$
- k_5 avec : $\frac{k_2 \times k_{60}}{k_5 \times k_3 \times [PH]} = \text{constante}$
- k_{6t} et k_{63} avec : $k_{6t}/k_{63} = \text{constante}$.
- Les autres constantes ne varient pas.

Remarque : La proportion entre les additions sur les doubles liaisons et l'arrachement d'hydrogène est conservée.

e) Conclusion

Le modèle proposé présente les particularités suivantes :

- La prise en compte des réactions d'addition sur les doubles liaisons comme réactions de propagation, en conséquence la prise en compte d'un second site oxydable dans le schéma mécanistique.
- L'intégration de la formation de fonctions époxyde à partir d'un radical $POOP^\bullet$ résultant de l'addition de PO_2^\bullet sur une double liaison.
- L'insertion de la combinaison non terminante entre deux radicaux PO_2^\bullet .
- La simulation de la consommation du substrat PH.
- La modélisation de la diffusion de l'oxygène à partir d'une discrétisation et d'une résolution en couches élémentaires d'épaisseur dx .

Il permet de simuler de façon satisfaisante l'ensemble des modifications chimiques du polymère ($[C=O]$, $[C=C]$, $[O-H]$, $[POOH]$, $[POP]$) intervenant durant les premiers temps de vieillissement à 100°C , ainsi que l'évolution de sa masse en fonction du temps et de l'épaisseur pour des films de PBHT exposés sous différentes pressions d'oxygène. De plus, les ordres de grandeur des paramètres cinétiques, déterminés par méthode inverse, sont cohérents avec les données de la littérature. La comparaison de leur valeur avec celles du PE et du PI a permis de mettre en avant quelques spécificités du PBHT :

- Une relative stabilité des POOH couplée à une vitesse de propagation élevée et une faible vitesse de terminaison, expliquant la sensibilité à l'oxydation du PBHT. Il s'agit d'un résultat tout à fait nouveau qui remet en question les relations structure-oxydabilité jusqu'alors proposées dans la littérature sur la seule base de la valeur de la constante k_3 (Korcek *et al.*, 1972).
- Une part importante de propagation par addition sur les doubles liaisons comparativement à l'arrachement d'hydrogène.
- Une instabilité importante des radicaux $POOP^\bullet$.
- Une efficacité très faible de la terminaison entre deux radicaux PO_2^\bullet .

Les évolutions à l'échelle moléculaire sont simulées par le modèle. La prochaine étape consiste à rendre compte des modifications à l'échelle macromoléculaire (au niveau des chaînes du polybutadiène) en intégrant les coupures et les réticulations.

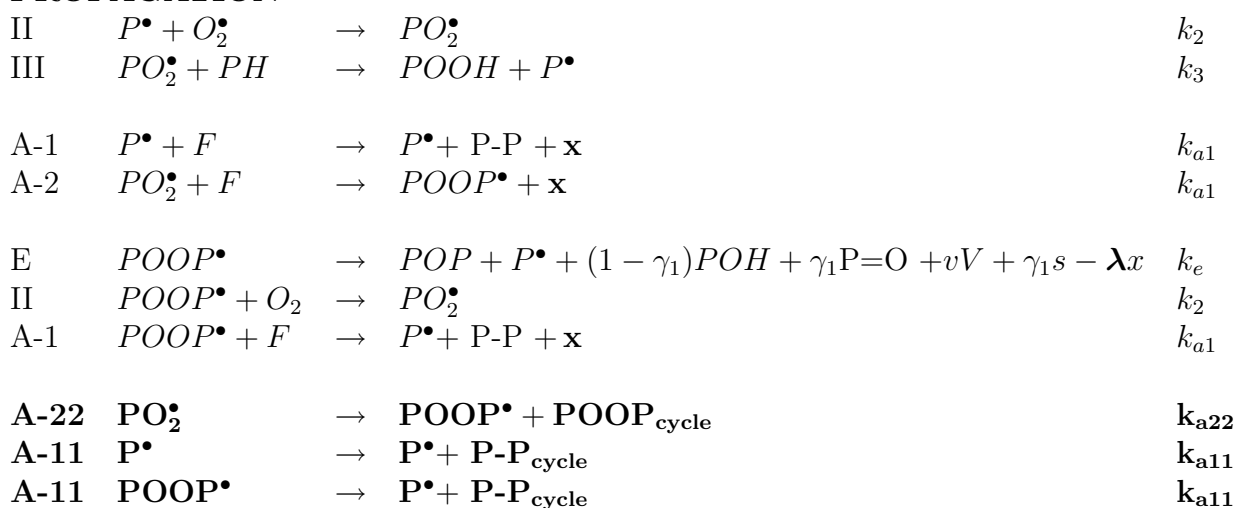
4.2.2 Échelle macromoléculaire

Dans le schéma mécanistique proposé, les coupures et les réticulations sont décrites, cependant la nature des additions sur les doubles liaisons (intermoléculaires ou intramoléculaires) n'est pas précisée. Ces deux types d'addition ont des conséquences très différentes sur l'évolution de la masse molaire. Les additions intramoléculaires entraînent la formation de cycle mais ne modifient pas la masse molaire, alors que les additions intermoléculaires génèrent des ponts de réticulation et donc augmentent fortement la masse molaire. Pour simuler au mieux les évolutions à l'échelle macromoléculaire, le schéma mécanistique doit être modifié et complété pour intégrer ces deux types d'addition.

a) Nouveau schéma mécanistique

Les étapes d'amorçage et de terminaison ne sont pas modifiées, seule la phase de propagation est complétée ainsi :

PROPAGATION



Dans ce schéma mécanistique, les radicaux $POOP^\bullet$ résultant des additions intermoléculaires des PO_2^\bullet sur les doubles liaisons et ceux résultant des additions intramoléculaires ne sont pas différenciés. Leur décomposition entraîne la perte d'un nœud de réticulation seulement dans le premier cas (où un pont POOP a été précédemment formé). Dans la réaction de formation des époxydes (E), λ est le rendement en coupure de pont peroxyde POOP. On peut facilement comprendre que la valeur de λ est égale au rapport des ponts POOP sur le total des POOP (cf. eq. 4.3).

$$\lambda = \frac{k_{a2} \times [F]}{k_{a22} + k_{a2} \times [F]} = \frac{[POOP_{pont}]}{[POOP_{total}]} \quad (4.3)$$

Remarque : En première approche, les additions des radicaux PO^\bullet sur les doubles liaisons sont confondues avec celles des radicaux P^\bullet .

b) Évolution de la masse molaire

Ici, la formation de nœuds de réticulation provient des additions intermoléculaires des radicaux sur les doubles liaisons et des réactions de couplage entre deux radicaux (dans les processus de terminaison). L'évolution de la concentration en nœuds de réticulation x s'écrit donc de la manière suivante :

$$\frac{d[x]}{dt} = k_{a1} ([P^\bullet] \times [F] + [POOP^\bullet] \times [F]) + k_{a2} [PO_2^\bullet] \times [F] + \gamma_4 k_4 ([P^\bullet]^2 + [P^\bullet] \times [POOP^\bullet] + [POOP^\bullet]^2) + \gamma_5 k_5 ([PO_2^\bullet] \times [P^\bullet] + [PO_2^\bullet] \times [POOP^\bullet]) + k_{61} [Q] - \lambda k_e [POOP^\bullet]$$

Les coupures de chaîne s interviennent lors du réarrangement par coupure β des radicaux PO^\bullet dans la réaction d'amorçage (I), celle de formation des époxydes (E) et la combinaison non-terminante entre deux radicaux PO_2^\bullet (VI-3).

Leur vitesse de formation s'écrit donc :

$$\frac{d[s]}{dt} = \gamma_1 k_{1b} [POOH]^2 + \gamma_1 k_e [POOP^\bullet] + 2\gamma_1 k_{63} [Q]$$

En supposant que les deux processus ont lieu de manière aléatoire, ils devraient suivre la loi de Saito (Saito *et al.*, 1967) avant gélification :

$$\frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_{w0}} = \frac{s}{2} - 2x$$

où M_{w0} est la masse molaire initiale du PBHT.

c) Résultats et discussion

La majorité des paramètres a été déterminée à partir des évolutions à l'échelle moléculaire. Le rendement en coupure β a été fixé égal à 0,4 en ajustant la formation des groupements carbonyle et hydroxyle. La masse molaire s'est révélée peu sensible aux modifications de la valeur des rendements des réactions de couplage γ_4 et γ_5 . Une valeur moyenne de 0,5 a donc été arbitrairement choisie. Une méthode inverse a été utilisée pour déterminer les différentes constantes de vitesse des réactions d'addition sur les doubles liaisons : k_{a1} , k_{a2} , k_{a11} et k_{a22} . Rappelons que le paramètre λ est fixé par l'équation 4.3. Trois hypothèses ont été testées par le modèle et sont résumées dans le tableau 4.10 :

- **Hypothèse n°1 :** Les additions intramoléculaires sont négligeables (cf.tab. 4.10). La courbe simulée sur la figure 4.27 indique que M_w devrait augmenter nettement plus rapidement qu'observé expérimentalement et que la période d'induction (~ 200 min) serait diminuée d'un facteur deux.

| Paramètres | Hypothèse n°1 | Hypothèse n°2 | Hypothèse n°3 |
|--|---------------|---------------|---------------|
| k_{a1} ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) | 1.10^4 | 0 | 600 |
| k_{a2} ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) | 24 | 0 | 1,3 |
| k_{a11} (s^{-1}) | 0 | $1,6.10^5$ | $1,55.10^5$ |
| k_{a22} (s^{-1}) | 0 | 384 | 370 |
| $k_{a1}[F]_0 + k_{a11}$ | $1,6.10^5$ | $1,6.10^5$ | $1,6.10^5$ |
| $k_{a2}[F]_0 + k_{a22}$ | 384 | 384 | 390 |

TAB. 4.10: Jeux de paramètres utilisés pour modéliser les évolutions macromoléculaires durant l'oxydation du PBHT (films de $265 \mu\text{m}$) sous air à 100°C .

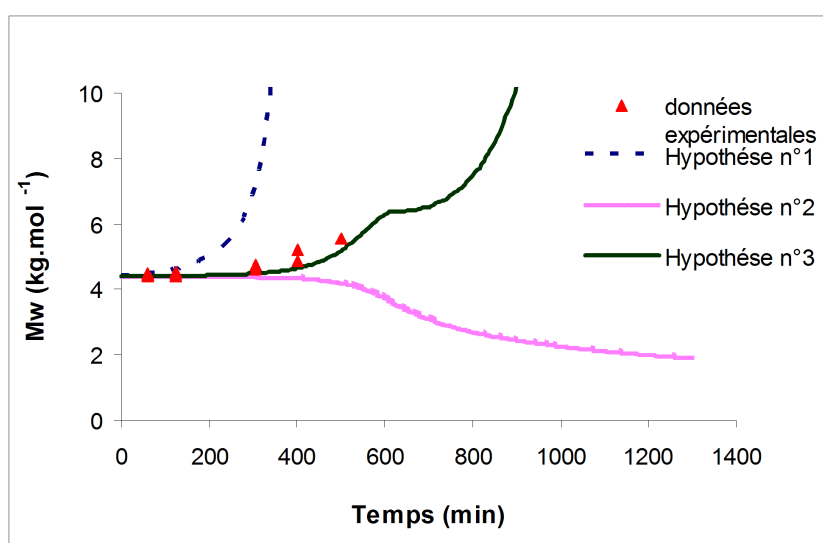


FIG. 4.27: Données expérimentales et courbes simulées, obtenues avec différents jeux de paramètres cinétiques, de la variation de la masse molaire en poids M_w versus le temps pour des films de PBHT de $265 \mu\text{m}$ dans l'air à 100°C .

- **Hypothèse n°2** : Les additions intermoléculaires sur les doubles liaisons sont négligées (cf.tab. 4.10). Ici, les valeurs de k_{a11} et k_{a22} ont été respectivement choisies égales aux produits $k_{a1}[F]_0$ et $k_{a2}[F]_0$ de l'hypothèse précédente de façon à ne pas modifier les résultats obtenus à l'échelle moléculaire. La courbe simulée sur la figure 4.27 présente une faible décroissance de la masse molaire indiquant que, dans notre cas, les réticulations provenant des réactions de couplage sont insuffisantes pour équilibrer les coupures de chaînes.
- **Hypothèse n°3** : Il apparaît donc que les deux types d'addition doivent être pris en compte pour simuler correctement l'augmentation de la masse molaire du PBHT. Ici aussi, les résultats concernant la structure moléculaire globale sont inchangés en maintenant les sommes $(k_{a2}[F]_0 + k_{a22})$ et $(k_{a1}[F]_0 + k_{a11})$ proches des produits respectifs $k_{a1}[F]_0$ et $k_{a2}[F]_0$ de l'hypothèse n°2 (cf.tab. 4.10). Les courbes simulées (cf.fig. 4.27) traduisent de façon satisfaisante les données expérimentales.

La concentration en POOH a été calculée pour les trois hypothèses et les courbes correspondantes tracées sur la figure 4.28 avec les données expérimentales.

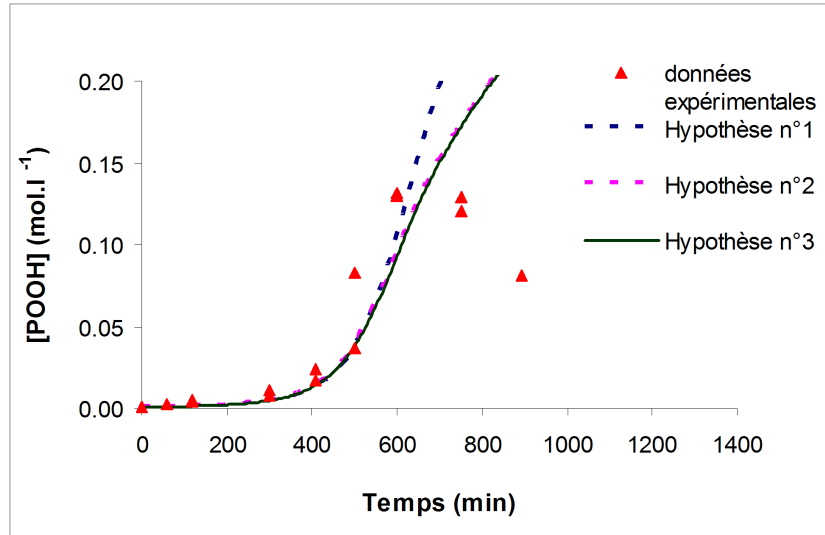


FIG. 4.28: Données expérimentales et courbes simulées, obtenues avec différents jeux de paramètres cinétiques, de la variation de la concentration en POOH versus le temps pour des films de PBHT de 265 μm dans l'air à 100°C.

Toutes les hypothèses simulent correctement les données expérimentales sur la phase d'auto-accélération de formation de POOH. Autrement dit, l'introduction de réactions supplémentaires, à savoir la distinction entre les additions inter et intramoléculaires sur les doubles liaisons, ne modifie pas significativement les prédictions du modèle relatives aux évolutions à l'échelle moléculaire.

Les paramètres donnant le meilleur ajustement avec les données expérimentales sont reportés dans le tableau 4.11. Ces valeurs doivent être complétées avec celles déterminées précédemment (cf. tab 4.8 page 113). La valeur des constantes de vitesse nous amène à formuler les commentaires suivants :

- Les rapports des additions intermoléculaires sur le total des additions sur les doubles liaisons sont donnés par les équations ci-dessous :

$$\lambda_{P^\bullet} = \frac{k_{a1} \times [F]_0}{k_{a11} + k_{a1} \times [F]_0} \quad \text{pour les radicaux } P^\bullet$$

$$\lambda_{PO_2^\bullet} = \frac{k_{a2} \times [F]_0}{k_{a22} + k_{a2} \times [F]_0} \quad \text{pour les radicaux } PO_2^\bullet$$

λ est égal à 0,07 dans les deux cas ce qui montre que les additions intramoléculaires prédominent largement. Un très faible pourcentage d'addition intermoléculaire est suffisant pour favoriser la réticulation devant la coupure de chaîne et pour provoquer rapidement, après le temps d'induction, une gélification totale du polymère.

| | Paramètres | | Sensibilité |
|---|--|--------------|-------------|
| | | | |
| $PO_2^\bullet + F \rightarrow POOP^\bullet$ | k_{a2} (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹) | 1,3 | ++ |
| $P^\bullet + F \rightarrow P^\bullet + P-P$ | k_{a1} (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹) | 6.10^2 | - |
| $PO_2^\bullet \rightarrow POOP_{cycle}^\bullet$ | k_{a22} (s ⁻¹) | $3, 7.10^2$ | + |
| $P^\bullet \rightarrow P^\bullet + P-P_{cycle}$ | k_{a11} (s ⁻¹) | $1, 55.10^5$ | - |
| Rendement en coupures β | γ_1 | 0,4 | ++ |
| Rendement en ponts P-P | γ_4 | 0,5 | -- |
| Rendement en ponts POOP | γ_5 | 0,5 | -- |
| $\frac{k_{a1}[F]_0}{k_{a1}[F]_0 + k_{a11}}$ | | 0,07 | |
| $\frac{k_{a2}[F]_0}{k_{a2}[F]_0 + k_{a22}}$ | | 0,07 | |
| k_{a1}/k_{a2} | | 460 | |
| k_{a11}/k_{a22} | | 420 | |

TAB. 4.11: Meilleur jeu de paramètres et leurs différents rapports (à compléter avec les paramètres du tableau 4.8 page 113) pour modéliser la thermoxydation du PBHT pur à 100°C.

- Les rapports k_{a1}/k_{a2} et k_{a11}/k_{a22} ont des valeurs similaires, ce qui n'est pas surprenant et confirme bien la plus grande réactivité des radicaux P^\bullet devant les PO_2^\bullet .

Finalement, quatre espèces résultant des additions sur les doubles liaisons peuvent être différenciées :

- Les ponts alkyle P-P formés par addition intermoléculaire d'un radical P^\bullet sur une double liaison.
- Les cycles aliphatiques par addition intramoléculaire d'un radical P^\bullet sur une double liaison.
- Les ponts peroxyde POOP par addition intermoléculaire d'un radical PO_2^\bullet sur une double liaison.
- Les peroxydes cycliques par addition intramoléculaire d'un radical PO_2^\bullet sur une double liaison.

La formation de ces différentes espèces a été simulée par le modèle dans le cas d'un film mince de PBHT exposé à 100°C sous air (0,02 MPa) et en excès d'oxygène (3,1 MPa) (cf.fig. 4.29).

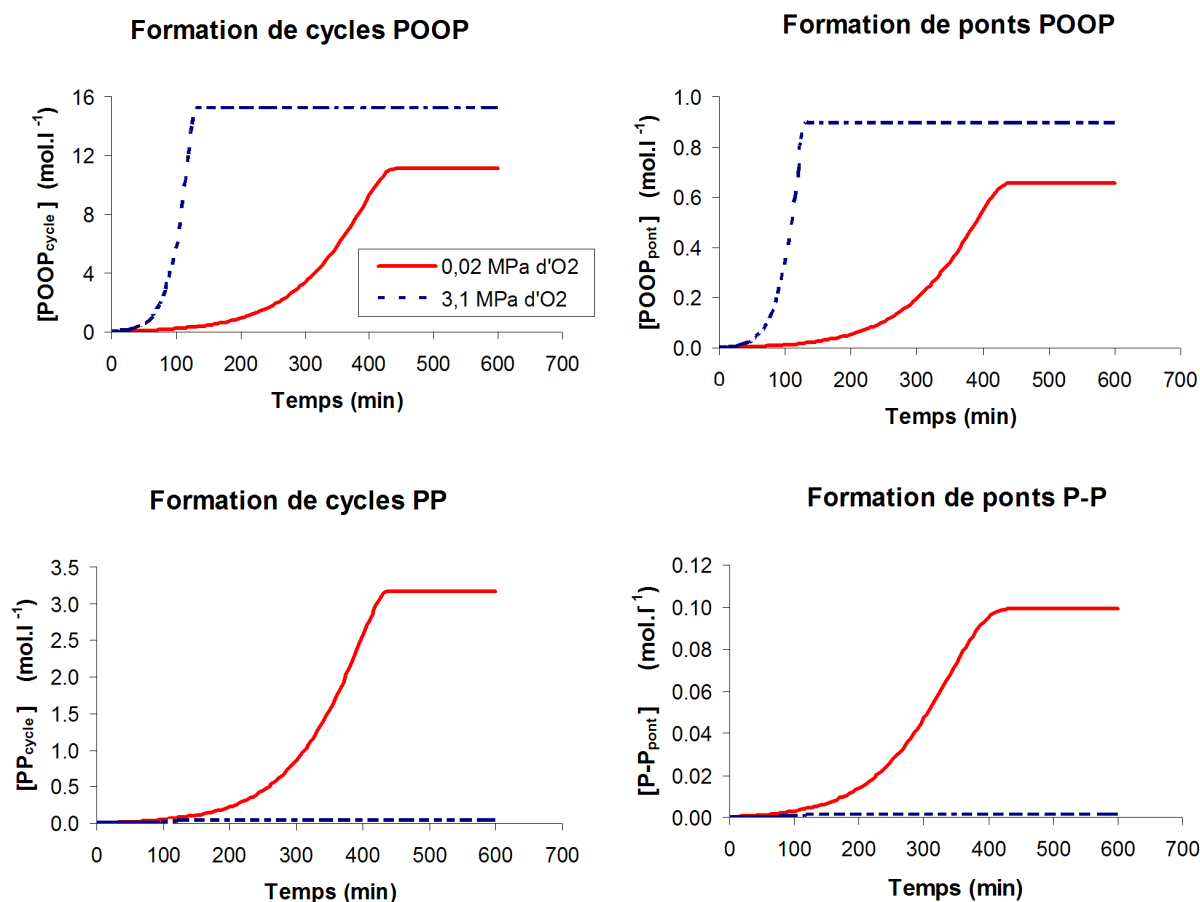


FIG. 4.29: Simulation de la formation des différentes espèces résultant des additions radicalaires sur les doubles liaisons pour des films de PBHT de $20 \mu\text{m}$ d'épaisseur à 100°C sous air ($0,02 \text{ MPa d'O}_2$) et sous $3,1 \text{ MPa d'oxygène pur}$.

Ces courbes illustrent bien l'effet de la pression d'oxygène sur la formation des espèces considérées : la formation de cycles est toujours favorisée devant la formation de ponts, celle des ponts POOP est toujours favorisée devant celle des ponts P-P et enfin, une augmentation de la pression d'oxygène de $0,02$ à $3,1 \text{ MPa}$ affecte nettement plus les ponts P-P que les ponts POOP.

d) Conclusions

Le modèle cinétique a été complété pour différencier les additions inter et intramoléculaires des radicaux sur les doubles liaisons. Il permet maintenant de simuler les évolutions à l'échelle macromoléculaire en fonction du temps et de l'épaisseur à 100°C . L'étude des constantes de vitesse correspondantes révèle que les additions intramoléculaires prédominent largement. La prochaine étape consiste à simuler ces évolutions pour les autres températures étudiées (60 , 80 et 120°C). C'est l'objet du paragraphe suivant.

4.2.3 Influence de la température

Les différents paramètres cinétiques sont déterminés par méthode inverse pour trois températures supplémentaires (60, 80 et 120°C), permettant ainsi de calculer les paramètres d'Arrhenius (E_a et k_0) des différentes réactions élémentaires.

a) Résultats et Discussion

Sur la figure 4.30, les courbes simulées et les courbes expérimentales de prise de masse sont tracées en fonction du temps, en échelle logarithmique, pour différentes conditions d'exposition à 60, 80, 100 et 120°C. L'ajustement des données expérimentales est satisfaisant pour les trois conditions de vieillissement, seul un léger décalage du temps d'induction pour les films minces de PBHT exposés sous air à 60°C peut être relevé.

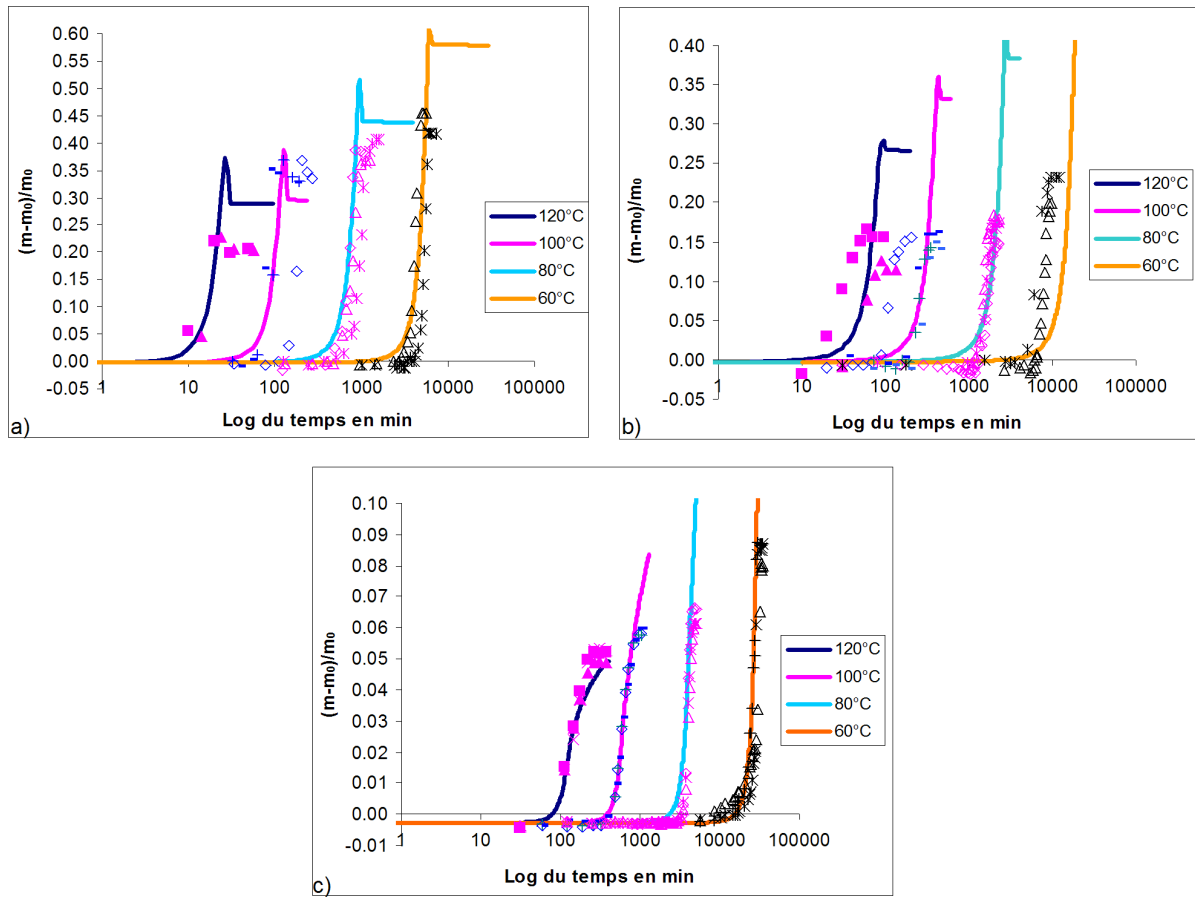


FIG. 4.30: Évolution de la masse à 60, 80, 100 et 120°C pour des films de PBHT de 20 µm d'épaisseur en excès oxygène (a), dans l'air (b), et pour des films de 265 µm d'épaisseur dans l'air (c). Résultats expérimentaux (points) et modèle (ligne).

Les différents paramètres cinétiques utilisés pour modéliser ces évolutions sont reportés dans le tableau situé en Annexe 1. Les paramètres d'Arrhenius et leurs coefficients de corrélation sont présentés dans le tableau 4.12. Les énergies d'activation obtenues pour

le PBHT sont comparées à celles précédemment déterminées pour le polyéthylène PE (Khelidj *et al.*, 2006b), le polyisoprène PI (Colin *et al.*, 2007) et le polypropylène PP (Richaud, 2006).

| Réaction | k_i | R^2 | k_0 | E_a | E_a | | |
|--|-----------|--------|------------------------------|------------|-------|-----|-----|
| | | | PBHT | | PE | PI | PP |
| $POOH \rightarrow \dots$ | k_{1u} | | | | 140 | 134 | 135 |
| $2POOH \rightarrow \dots$ | k_{1b} | 0,9949 | 3, 5.10¹³ | 137 | 105 | 102 | 100 |
| $P^\bullet + O_2 \rightarrow \dots$ | k_2 | | 1.10⁹ | 0 | 0 | 0 | 5 |
| $PO_2^\bullet + PH \rightarrow \dots$ | k_3 | 0,9989 | 4.10⁹ | 68 | 73 | 63 | 60 |
| $P^\bullet \rightarrow \dots$ | k_{a11} | | 1.510⁵ | 0 | | 11 | |
| $P^\bullet + F \rightarrow \dots$ | k_{a1} | | 620 | 0 | | | |
| $PO_2^\bullet \rightarrow \dots$ | k_{a22} | 0,9908 | 4, 2.10¹³ | 79 | | 34 | |
| $PO_2^\bullet + F \rightarrow \dots$ | k_{a2} | 0,9984 | 1, 7.10¹³ | 94 | | | |
| $POOP^\bullet \rightarrow \dots$ | k_e | 0,9956 | 1, 5.10⁹ | 29 | | | |
| $P^\bullet + P^\bullet \rightarrow \dots$ | k_4 | | 3.10⁸ | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $PO_2^\bullet + P^\bullet \rightarrow \dots$ | k_5 | | 1, 2.10⁸ | 0 | 0 | 13 | 0 |
| $PO_2^\bullet + PO_2^\bullet \rightarrow Q$ | k_{60} | 0,9949 | 1, 1.10²⁰ | 96 | 80 | | |
| $Q \rightarrow \text{produits inactifs}$ | k_{6t} | 0,9972 | 5, 7.10⁴ | 13 | 5 | 23 | 60 |
| $Q \rightarrow 2P^\bullet \dots$ | k_{63} | 0,9976 | 1, 9.10¹¹ | 38 | 50 | | |
| | D | 0,9852 | 2, 54.10⁻⁵ | 30 | | | |

TAB. 4.12: Valeurs des paramètres d'Arrhenius E_a et k_0 et du coefficient de corrélation R^2 pour chaque paramètre cinétique du PBHT. Ces énergies activations E_a en kJ.mol^{-1} sont comparées à celles du PE, du PI et du PP.

On remarque que les coefficients de corrélation sont généralement supérieurs à 0,990 ce qui traduit le caractère Arrhénien de la dépendance des constantes de vitesse des réactions élémentaires avec la température. Les valeurs des différentes énergies d'activation suscitent les commentaires suivants :

- Pour la valeur de E_3 correspondant à la propagation par arrachement d'hydrogène, on trouve l'ordre suivant, cohérent avec les relations structure-propriétés connues pour k_3 (Korcek *et al.*, 1972) :

$$E_{3PE} > E_{3PB} > E_{3PI} > E_{3PP}$$

- L'énergie d'activation de réactions faisant intervenir les radicaux P^\bullet est nulle ce qui s'explique par la grande réactivité de ces radicaux.
- $E_{a22} > E_{a2} > E_3$. Lorsque la température augmente la proportion d'addition intermoléculaire augmente mais celle de propagation par arrachement d'hydrogène diminue. A basse température, la réticulation serait donc défavorisée.
- Les valeurs des énergies d'activation relatives à la combinaison de deux PO_2^\bullet suivent la même hiérarchie que dans le PE à savoir :

$$E_{60} \gg E_{63} > E_{6t}$$

A haute température, le processus de terminaison est peu efficace, en effet $k_{63}/k_{6t} \approx 1600$ à 150°C mais ce rapport diminue jusqu'à 100 à 20°C .

4.3 Conclusion

Le modèle proposé intègre les particularités suivantes qui le différencient des modèles classiques :

- La propagation par addition radicalaire sur les doubles liaisons en différenciant les additions intermoléculaires et intramoléculaires.
- La décomposition des radicaux $POOP^\bullet$, résultant de l'addition d'un PO_2^\bullet sur une double liaison, pour donner une fonction époxyde.
- La combinaison non-terminante entre deux radicaux PO_2^\bullet .
- La consommation du substrat par réaction directe ou par « désactivation ».
- Le calcul de la concentration des espèces réactives dans chaque tranche élémentaire d'épaisseur dx en intégrant un terme diffusionnel dans le système d'équations différentielles.

Ce modèle permet de simuler les évolutions du PBHT pur à l'échelle moléculaire (principales modifications chimiques) et à l'échelle macromoléculaire (évolution de la masse molaire) en fonction du temps, de la température, de l'épaisseur et de la pression d'oxygène. Les ordres de grandeur des différents paramètres cinétiques, déterminés par méthode inverse, sont cohérents avec les données de la littérature. En comparant leurs valeurs à celles obtenues pour le PE, le PI ou le PP, les spécificités cinétiques de l'oxydation du PBHT ont pu être mis en évidence :

- La vitesse d'addition sur les doubles liaisons est environ 10 fois supérieure à l'arrachement d'hydrogène à 100°C mais seulement 4 fois supérieure à 25°C .
- Ces additions sont majoritairement de nature intramoléculaire, mais peu de réticulations suffisent à gélifier le polymère.
- L'efficacité de la terminaison entre deux radicaux PO_2^\bullet est faible surtout à haute température.

Au delà d'un certain seuil de dégradation, les courbes du modèle s'écartent des données expérimentales, traduisant ainsi une modification structurale trop importante du matériau vieilli pour que les hypothèses de départ demeurent valides. Celui-ci est donc bien spécifique au polybutadiène.

Enfin, ce modèle est le plus complet à notre connaissance pour simuler l'oxydation du PBHT, néanmoins certains axes d'amélioration peuvent être suggérés :

- Il s'applique uniquement au PBHT pur et ne prend pas en compte la présence d'adjuvants, en particulier du stabilisant, dans les propergols. L'étude des stabilisants fera l'objet du chapitre suivant.
- Il ne prédit pas les évolutions de module élastique. Pour cela, les évolutions au cours de l'oxydation d'un PBHT réticulé par un di-isocyanate (appelé ici liant) seront étudiées et modélisées aussi dans le chapitre suivant. Le liant étant un matériau solide, on suivra les propriétés mécaniques.

Chapitre 5

Oxydation du PBHT réticulé

Sommaire

| | | |
|------------|--|------------|
| 5.1 | Résultats expérimentaux | 125 |
| 5.1.1 | Échelle moléculaire | 125 |
| 5.1.2 | Échelle macromoléculaire | 128 |
| 5.1.3 | Échelle macroscopique | 136 |
| 5.1.4 | Conclusion | 142 |
| 5.2 | Modélisation et Discussion | 142 |
| 5.2.1 | Effet de la géométrie des échantillons | 142 |
| 5.2.2 | Échelle macromoléculaire | 144 |
| 5.2.3 | Échelle macroscopique | 151 |
| 5.3 | Conclusion | 152 |

5.1 Résultats expérimentaux

Ce chapitre est consacré à l'étude de la thermooxydation de l'élastomère réticulé sans additif. Nous tenterons d'abord de déterminer si la réticulation (par un isocyanate) modifie la réactivité du matériau. Nous essaierons ensuite d'établir des relations aussi étroites que possible entre la structure du réseau et le module élastique du matériau, en utilisant la théorie de l'élasticité caoutchoutique.

5.1.1 Échelle moléculaire

La seule différence, à l'échelle moléculaire, entre le PBHT et le PBHT réticulé est la modification des fonctions hydroxyle terminantes, par réaction avec un diisocyanate, en fonctions uréthane intégrant un cycle aliphatique. Dans un premier temps, la stabilité de ce groupement « additionnel » a été étudié pour déterminer si le modèle cinétique établi pour le PBHT pur restait toujours valide pour le PBHT réticulé. Puis, les variations de masse de PBHT réticulés, appelés ici liants, ont été suivies à quatre températures : 150, 120, 100 et 80°C.

a) Stabilité de la liaison uréthane

Dans les propergols, la matrice élastomère est un polyuréthane obtenu par réticulation du PBHT sur l'isophrone diisocyanate IPDI. Le comportement face à l'oxydation des liaisons uréthane de cette matrice a été étudiée. Pour cela, un diuréthane modèle a été synthétisé en faisant réagir un alcool à longue chaîne carbonée sur le diisocyanate. La stabilité du diuréthane obtenu a ensuite été étudié par gravimétrie et spectrophotométrie infrarouge en transmission (spectre sur pastille de KBr). La partie aliphatique étant connue pour ne peut pas s'oxyder, seul le « bloc uréthane » est susceptible d'évoluer.

Du dodécanol (Aldrich ref : 44110) et de l'IPDI sont mélangés sous vide à 60°C en proportion stochiométrique en présence de catalyseur le DBTL (40 ppm) (cf.fig. 5.1). Le mélange est ensuite placé une semaine en étuve à 60°C avant d'être exposé en film de 1 mm d'épaisseur dans l'air à 80°C pendant environ 600 heures.

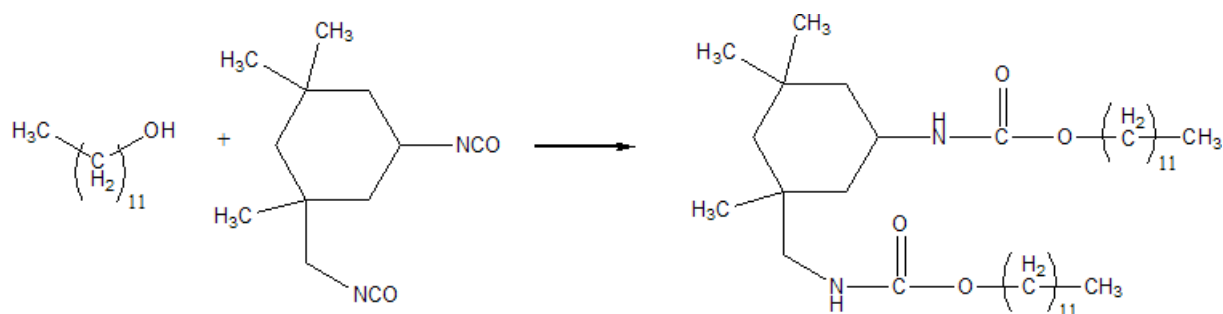


FIG. 5.1: Formation d'un diuréthane modèle.

L'évolution de la masse a été comparée à celle d'un échantillon de PBHT vieilli dans les mêmes conditions sur la figure 5.2.

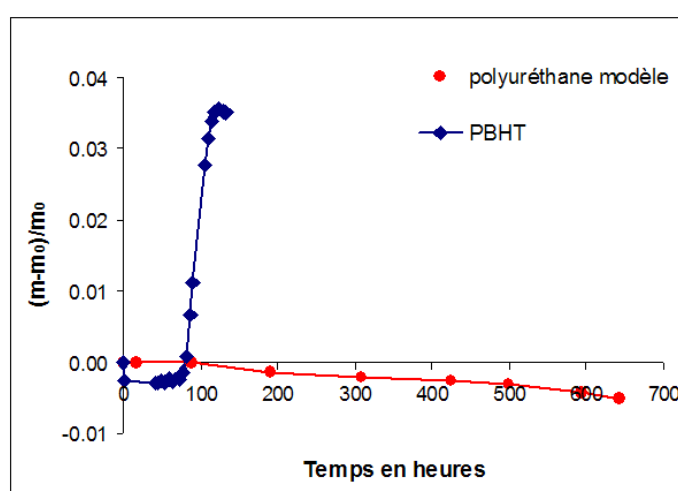


FIG. 5.2: Variations de masse des films de diuréthane modèle et de PBHT de 1 mm d'épaisseur exposés dans l'air à 80°C.

La masse de l'échantillon de PBHT augmente rapidement pour se stabiliser à 3% vers 130 heures alors que la masse du diuréthane n'a pas évolué. Sa variation maximale reste inférieure à 1% après plus de 600 heures d'exposition. Dans le même temps aucune modification n'est observée, sur films minces à 80°C, par spectrophotométrie infrarouge. On peut donc conclure que la liaison uréthane et le cycle aliphatique associé sont stables comparativement au PBHT.

b) Gravimétrie sur liant PBHT

Des échantillons de liant en cubes de $1 \times 1 \times 1$ cm ont été exposés dans l'air à 80, 100, 120 et 150°C. Leur variation de masse est présentée, en échelle logarithmique du temps, sur la figure 5.3.

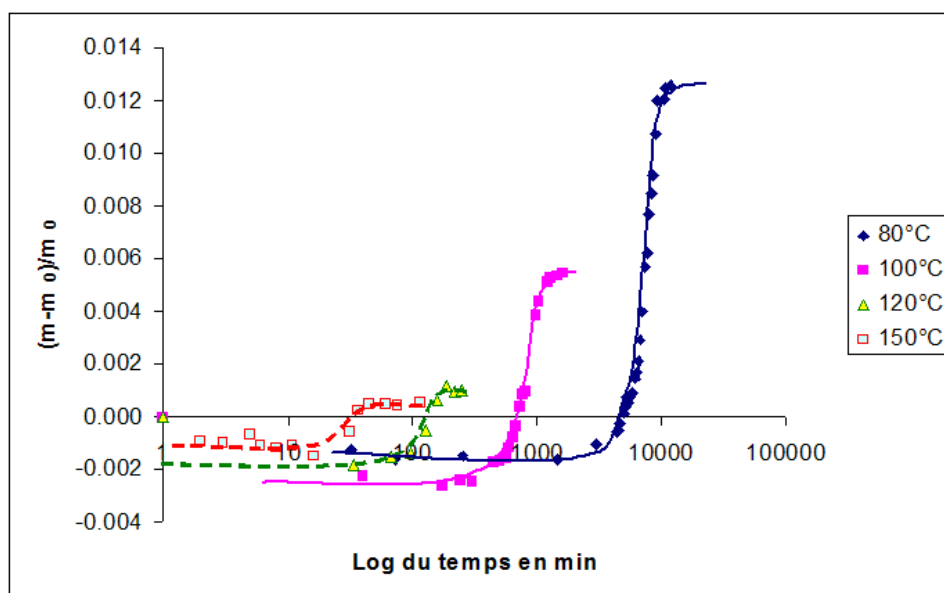


FIG. 5.3: Variations de masse de liant PBHT en cubes de $1 \times 1 \times 1$ cm exposés dans l'air à 80, 100, 120 et 150°C.

Les courbes de variation de masse présentent une forme similaire à celle observée précédemment pour le PBHT pur. La perte initiale, due à la présence de produits volatils, est suivie d'une période de stabilité correspondant au temps d'induction puis d'une augmentation sigmoïdale aboutissant à un plateau.

Remarque : Seul le « bloc polybutadiène » (correspondant à 90% en masse du liant) est susceptible d'évoluer au cours du vieillissement, la prise de masse a donc été corrigée et ramenée à la prise de masse de ce bloc.

Les temps d'induction t_i de la prise de masse des liants sont comparés à ceux obtenus précédemment pour les films de PBHT pur de $265 \mu\text{m}$ d'épaisseur dans le tableau 5.1. Pour chaque température, les temps d'induction sont du même ordre de grandeur (cf.fig. 5.4). En variant la température de quelques degrés (en prenant 127, 103 et 82°C au lieu

de 120, 100 et 80°C), les temps d'induction du PBHT se placent sur la courbe de ceux du liant.

| T (°C) | t_i (min) | |
|--------|-------------|----------|
| | Liant | PBHT pur |
| 150 | 21 | |
| 120 | 100 | 65 |
| 100 | 565 | 400 |
| 80 | 4050 | 3300 |

TAB. 5.1: Temps d'induction t_i de la prise de masse de liant PBHT en cube de $1 \times 1 \times 1$ cm et de films de PBHT de $265 \mu\text{m}$ d'épaisseur dans l'air à 80, 100, 120 et 150°C.

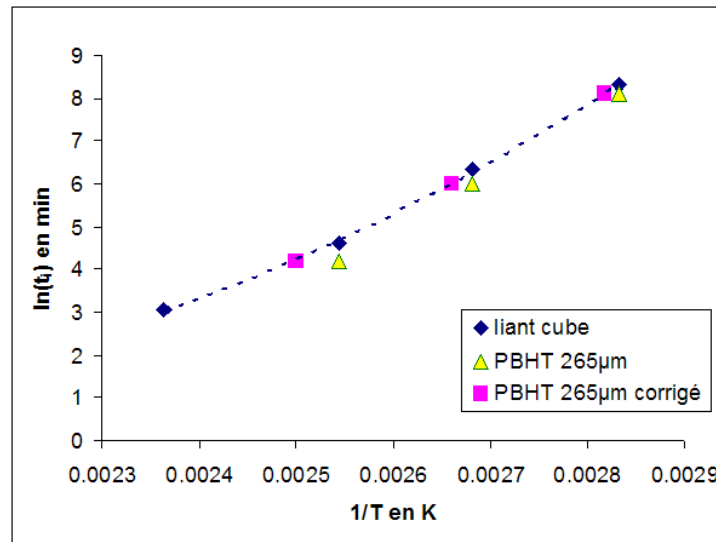


FIG. 5.4: Graphe d'Arrhenius du temps d'induction t_i d'un liant PBHT en cube de $1 \times 1 \times 1$ cm et de films de PBHT de $265 \mu\text{m}$.

5.1.2 Échelle macromoléculaire

Tout d'abord, le réseau du liant non vieilli a été caractérisé par un essai de gonflement et une mesure de module. Puis, les évolutions de module élastique ont été suivies par des essais de torsion et de traction dynamique. Les résultats obtenus par les deux techniques seront présentés et comparés.

a) Caractérisation initiale du réseau

La fonctionnalité en alcool du PBHT est égale 2,3. Ce PBHT est réticulé par un diisocyanate avec un rapport NCO/OH = 0,9. Nous cherchons à caractériser le réseau obtenu,

notamment à déterminer la concentration initiale en chaînes élastiquement actives ν et en chaînes pendantes b_0 .

◇ A partir de la théorie

Dans une première approche, on pose les hypothèses suivantes :

- la totalité des isocyanates ont réagi sur les fonctions alcools en donnant des liaisons uréthanes (il n'y a pas de réactions secondaires),
- les groupements OH sont équiréactifs,
- le polymère est majoritairement constitué de molécules di- ou tri-fonctionnelles (Vallet *et al.*, 2000),
- la masse molaire de l'isocyanate est négligeable devant celle du polymère.

Ainsi sur n chaînes, on a $2n$ OH terminaux et p OH latéraux, p étant le nombre de chaînes portant un OH latéral. La fonctionnalité f est égale à :

$$f = \frac{2n + p}{n} = 2 + \frac{p}{n} = 2,3 \quad \text{Donc, on obtient : } \frac{p}{n} = 0,3$$

Pour $(2n+p)$ OH, on a $0,9(2n+p)$ groupements isocyanates NCO. Il reste donc $0,1(2n+p)$ OH libres, dont :

$$0,1(2n + p) \frac{2n}{2n + p} = 0,2n \quad \text{OH libres terminaux}$$

$$0,1(2n + p) \frac{p}{2n + p} = 0,1p \quad \text{OH libres latéraux}$$

On pose b égal à la concentration en chaînes pendantes.

$$\text{Initialement} \quad b_0 = 2n = \frac{2}{M_{n0}} \quad \text{Après réaction} \quad b_0 = 0,2n = \frac{2}{M_n}$$

Donc $M_n = 10M_{n0}$ et $b_0 = \frac{2}{10M_{n0}}$ avec $M_{n0} = 2,712 \text{ kg.mol}^{-1}$, on a :

$$\mathbf{b_0 = 0,074 \text{ mol.kg}^{-1}}$$

◇ A partir des essais de gonflement

Les résultats des essais de gonflement réalisés dans le toluène sur le matériau initial donnent une fraction soluble F_s de $11,88 \pm 0,66 \%$ et un taux de gonflement de $697 \pm 15 \%$.

En appliquant à ces résultats la théorie de Flory-Rhener (chap. 3.3.2.c), la concentration en chaînes élastiquement actives ν égale :

$$\mathbf{\nu = 0,114 \pm 0,005 \text{ mol.kg}^{-1}}$$

La part de fraction soluble étant non négligeable (11,88%), on peut aussi appliquer la relation de Charlesby-Pinner (Charlesby et Pinner, 1959).

$$F_s + F_s^{1/2} = \frac{1}{xM_{w0}}$$

Avec : F_s = fraction soluble massique

x = densité de réticulation en mol.kg⁻¹

M_{w0} = masse molaire en poids du polymère initial en kg.mol⁻¹

Cette relation suppose que la réticulation s'effectue de manière aléatoire. Dans notre cas, la nature des chaînes (majoritairement difonctionnelles) contrôle fortement la position des nœuds de réticulation. Pour appliquer la relation, le polymère sera décrit comme un polymère constitué de chaînes de longueurs M_w ($M_w \gg M_{w0}$) contenant des groupements OH latéraux répartis aléatoirement sur lesquels viendront réagir les isocyanates.

La relation démontrée précédemment pour M_n , reste valable pour M_w , on a : $M_w = 10M_{w0}$. Avec $M_{w0} = 4,5 \text{ kg.mol}^{-1}$, on obtient $M_w = 45 \text{ kg.mol}^{-1}$ et $x = 0,125 \text{ mol.kg}^{-1}$

Dans les réseaux idéaux $\nu_0 = \varphi/2x$ avec φ est la fonctionnalité des nœuds; ici elle est égale à 3. En appliquant cette relation à notre réseau non-idéal, une estimation de la concentration en chaînes élastiquement actives ν peut être obtenue :

$$\nu = 0,083 \text{ mol.kg}^{-1}$$

◇ A partir du module élastique initial

Pour les réseaux idéaux, on a :

$$G' = \nu\rho RT \quad (5.1)$$

Avec : G' = module de cisaillement à l'état caoutchoutique en Pa

R = constante des gaz parfait = $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

T = température en K

ρ = masse volumique = 900 kg.m^{-3}

ν = concentration en chaînes élastiquement actives EAS en mol.kg⁻¹

Le coefficient de dilatation de l'élastomère α est de l'ordre de 10^{-3} K^{-1} (Mark, 1996).

$$\text{Donc } \rho = \rho_0(1 \pm \alpha\Delta T)$$

$$\text{Pour } \Delta T = 50\text{K}$$

$$\Delta\rho/\rho = \alpha\Delta T$$

$$\Delta\rho/\rho = 5\%$$

En première approche, on peut négliger la variation de ρ avec la température et appliquer à notre réseau (non-idéal) la relation 5.1 :

$$\text{à } 373 \text{ K, on a : } G' = 0,58 \text{ MPa} \quad \nu = 0,208 \text{ mol.kg}^{-1}$$

◇ Comparaison des différents résultats

Les valeurs de la concentration initiale en EAS ν obtenues par les différentes méthodes sont résumées dans le tableau 5.2.

| | Flory-Rhener | Charlesby | Module élastique |
|-------------------------------|--------------|-----------|------------------|
| ν en mol.kg ⁻¹ | 0,114 | 0,083 | 0,208 |
| b_0 en mol.kg ⁻¹ | 0,07 | | |

TAB. 5.2: Concentration initiale en EAS ν d'après les différentes méthodes.

Les trois méthodes donnent des résultats différents. Seule la théorie de Flory-Rhener intègre la présence de chaînes libres dans le réseau. On remarque que la concentration en chaînes pendantes est, dans les trois cas, non négligeable vis-à-vis de celle en chaînes élastiquement actives.

Les mesures mécaniques conduisent à une valeur de ν environ le double de celle obtenue par les mesures physico-chimiques. Ceci est peut être lié au fait que nous n'avons pas tenu compte de la correction de Mooney-Rivlin pour établir la relation module-densité de réticulation. Si cette correction était prise en compte, la concentration initiale en EAS serait divisée par $(1 + C_1/C_2)$ avec C_1 et C_2 les coefficients de Mooney-Rivlin. Or, d'après (Rault, 1993), $C_1 \sim C_2$. Donc, ν serait environ égale à $0,208/2 \sim 0,1$, c'est-à-dire une valeur proche des valeurs « physico-chimiques ».

b) Évolution du module élastique◇ Évolution du module en torsion

Sur la figure 5.5, les évolutions de module élastique G' sous air et sous azote à 150°C ainsi que l'évolution de tangente δ sous air pour des liants PBHT sont représentées. Les échantillons se présentent sous forme de barreaux parallélépipédiques de dimension $1 \times 1 \times 3,5$ cm.

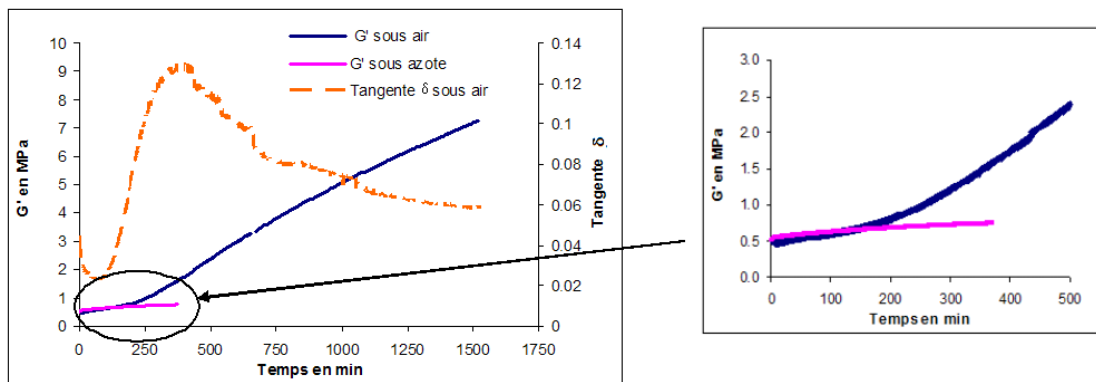


FIG. 5.5: Évolution du module élastique G' sous air et sous azote et de tangente δ sous air d'un liant PBHT à 150 °C.

Le module élastique augmente fortement sous air mais reste pratiquement constant sous azote (cf.fig. 5.5). L'augmentation observée sous air est donc uniquement due au processus d'oxydation et non pas à un phénomène de sur-réticulation, par exemple. On remarque aussi une forte augmentation de tangente delta suivi d'une diminution, le maximum coïncide avec un point d'inflexion de la courbe du module élastique en fonction du temps (cf.fig. 5.5). Les mêmes évolutions sur des temps plus longs ont été observées pour les trois autres températures étudiées (80, 100 et 120°C). Sur la figure 5.6, l'influence de la température sur la cinétique d'augmentation du module élastique est présentée et les différentes valeurs des temps d'induction t_i reportées dans le tableau 5.3. Chaque mesure a été réalisée deux fois, on observe que les résultats sont bien reproductibles.

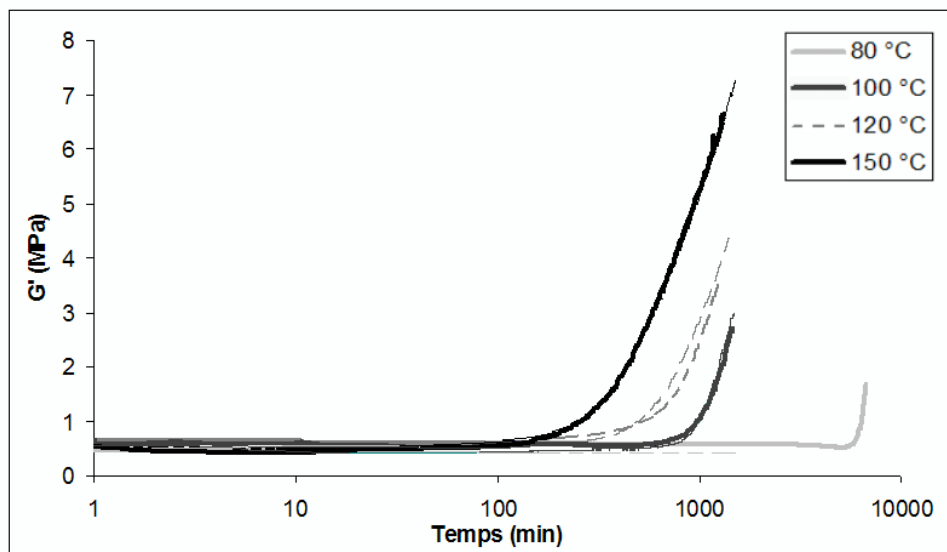


FIG. 5.6: Évolution de G' d'un liant PBHT sous air à 150, 120, 100 et 80°C.

| | | | | |
|-------------|-----|-----|-----|------|
| T (°C) | 150 | 120 | 100 | 80 |
| t_i (min) | 180 | 576 | 882 | 6120 |

TAB. 5.3: Temps d'induction t_i de l'évolution du module élastique de liant PBHT en barreaux de $1 \times 1 \times 3,5$ cm dans l'air à 80, 100, 120 et 150°C.

Remarque : Le système de mors de l'appareil n'est pas adapté à la nature de nos éprouvettes (cf.fig. 5.7). Il comprime la tête des éprouvettes et les endommage avant même le début de l'essai en créant une amorce de rupture. Une analyse fonctionnelle a donc été effectuée et a abouti à la conception, à l'aide du logiciel CATIA V5, d'un système de mors spécifique évitant l'endommagement des éprouvettes (cf.fig 5.7). Étant donné la petite taille des mors et la précision demandée, le procédé retenu pour la réalisation des mors est l'usinage. Leurs plans sont visibles en Annexe 2.

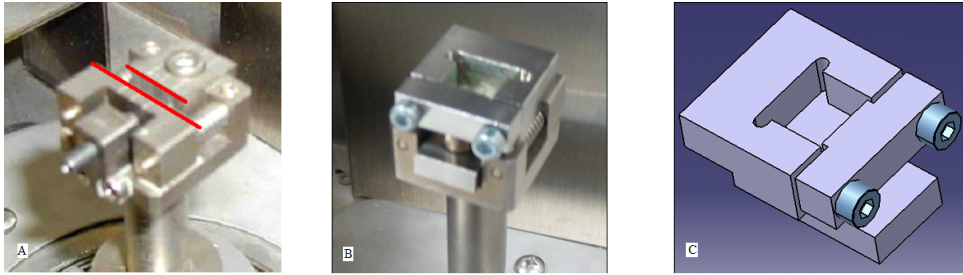


FIG. 5.7: A) Premier système de mors. B) Nouveaux mors. C) Représentation 3D des nouveaux mors.

◇ Comparaison des évolutions de module en torsion et en traction

Les mêmes essais ont été réalisés en traction dynamique. Sur la figure 5.8, les données obtenues à 150°C avec les deux méthodes sont comparées.

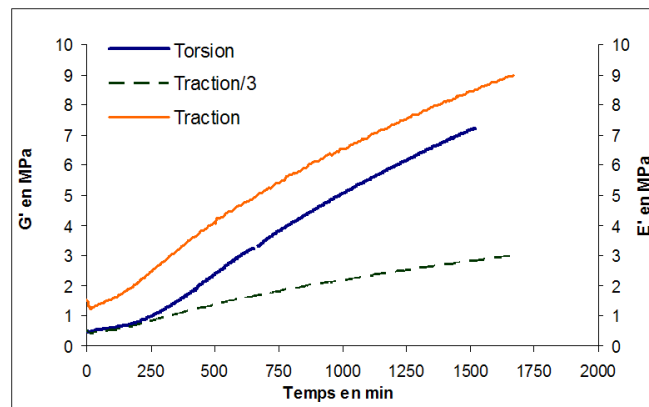


FIG. 5.8: Évolution des modules élastique d'un liant PBHT dans l'air à 150°C en torsion et en traction.

Les modules en torsion et en traction évoluent de façon similaire. Initialement, le module en traction est égal à 3 fois le module en torsion. Au cours du vieillissement, ce rapport n'est pas constant du fait de l'hétérogénéité du matériau. La surface est fortement réticulée mais le cœur du matériau a peu évolué. L'impact de cette pellicule rigide est différent en traction et en torsion.

◇ Essais discontinus en traction dynamique

Les résultats précédents ayant confirmé que les temps d'induction obtenus par les deux techniques étaient similaires. Une étude plus approfondie a été réalisée en traction dynamique. Au cours de l'essai de vieillissement isotherme sous air, à intervalle de temps régulier, le flux de gaz bascule sous azote et le module élastique et tangente delta sont mesurés entre la température de vieillissement (i.e 120 °C) et -100 °C. La figure 5.9 montre que cette discontinuité dans le chauffage ne perturbe pas la cinétique d'oxydation.

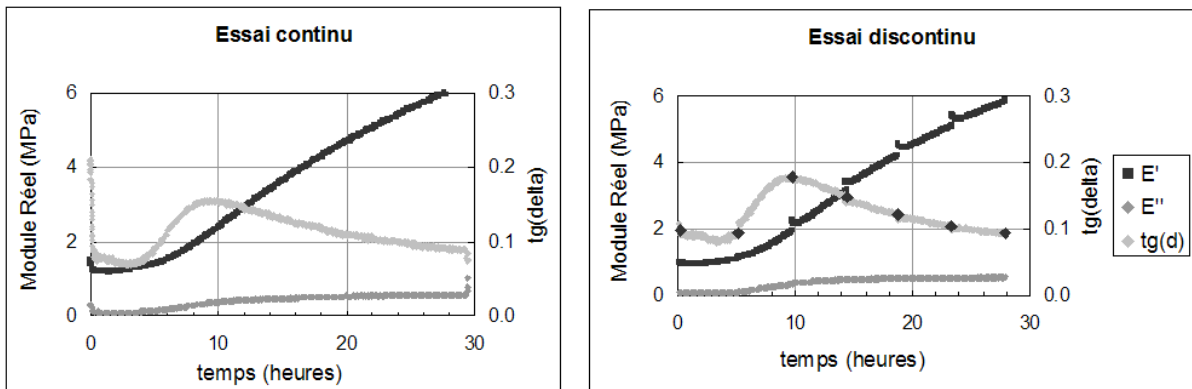


FIG. 5.9: Évolution du module élastique E' , visqueux E'' et de tangente δ d'un liant PBHT dans l'air à 120°C en chauffage discontinu (à droite) et continu (à gauche).

Grâce à cette modification du protocole expérimental, on peut suivre en continu l'impact du processus d'oxydation sur la réponse en DMA d'un échantillon unique. Cet impact se traduit par une augmentation progressive du module réel sur l'ensemble du domaine de température observé avec cependant des effets plus marqués aux températures froides (cf.fig. 5.10). Cet aspect devra être pris en compte lors de la détermination du critère de fin de vie. La pente de variation du module en fonction de la température est modifiée ce qui signifie que la cinétique viscoélastique et donc la mobilité moléculaire du réseau le sont aussi. Le module vitreux n'est toutefois pas affecté. Cette forte évolution du module ($\sim \times 10$ à 0°C) traduit la création de ponts de réticulation lors du processus d'oxydation.

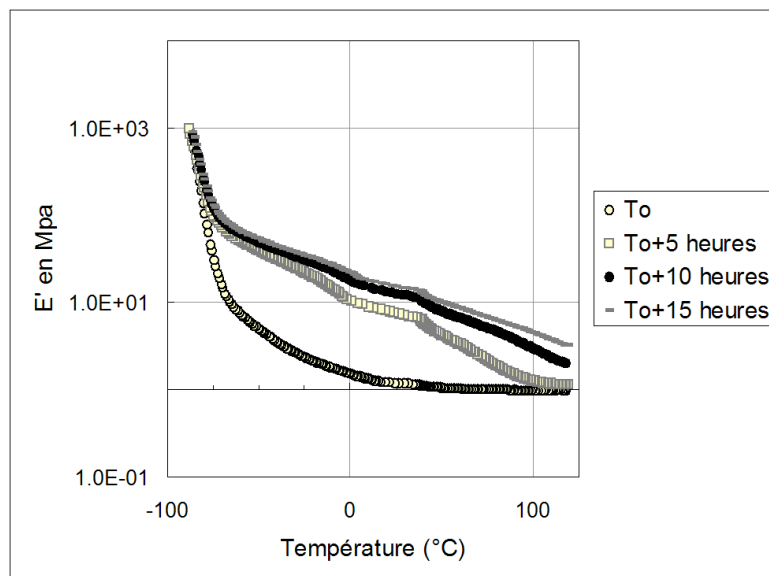


FIG. 5.10: Module élastique en fonction de la température à différents temps de vieillissement à 120°C sous air d'un liant de PBHT pur.

L'examen des réponses successives en terme de tangente δ apporte des éléments d'analyse complémentaires (cf.fig. 5.11) . On constate d'abord une modification importante de la réponse dès les premières heures. Sur la mesure à T_0 , la courbe présente un pic à la température de transition vitreuse élevé ($\text{tg}\delta \approx 1$) centré à -78°C . Dès 5 heures à 120°C , ce pic se réduit jusqu'à une valeur de $\approx 0,5$ et centre à -81°C . Les mesures suivantes ne montrent plus d'évolution au niveau de ce pic.

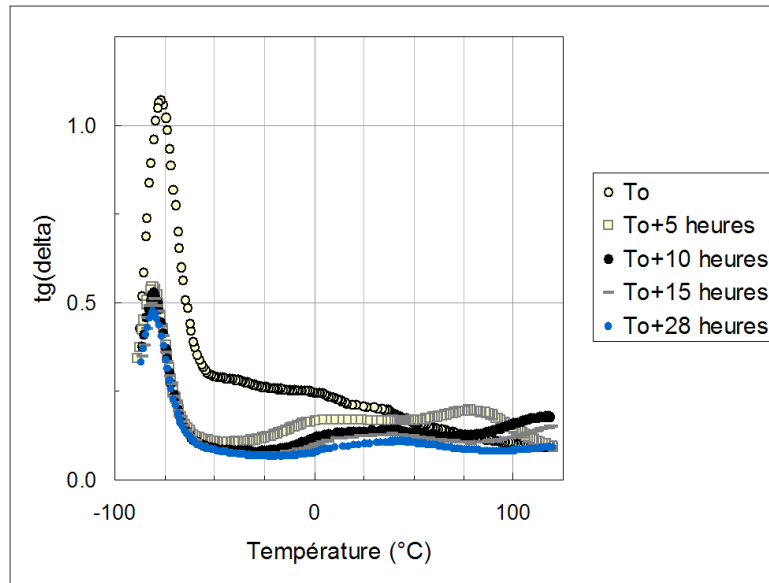


FIG. 5.11: Tangente δ en fonction de la température à différents temps de vieillissement à 120°C sous air d'un liant PBHT.

La portion de la réponse qui se situe au-delà de -50°C environ est également fortement modifiée. L'expérience acquise des mesures sur liant à l'aide de cette technique permet d'associer cette réponse au comportement des chaînes libre de mobilité réduite présentes dans le réseau (Nevière et Guyader, 2006). Elles apportent une viscosité supplémentaire par les frottements internes qu'elles produisent lors de la déformation dynamique. Ces mouvements sont bloqués lorsqu'on refroidit l'échantillon à des températures d'autant plus basses que les masses molaires concernées sont faibles et la mobilité des espèces est importante. La diminution très nette de $\text{tg}\delta$ entre -50°C et 20°C indique donc que les espèces les plus mobiles ont disparu du réseau. Après 5 heures d'oxydation, il subsiste cependant un pic très large vers $+5^\circ\text{C}$ mais de faible hauteur qui se déplace vers des températures plus élevées (jusqu'à $+25-30^\circ\text{C}$) tout en diminuant encore d'amplitude. On constate également la formation d'un second pic plus net centré vers $+80^\circ\text{C}$ qui subit les mêmes évolutions jusqu'à sortir du domaine d'observation.

Si l'on retient l'hypothèse selon laquelle ces pics révèlent la présence d'espèces mobiles dans le réseau, on explique ces observations par la fixation progressive des chaînes libres sur le réseau principal. L'apparition du pic aux températures les plus élevées laisse croire à la formation d'espèces plus encombrées par réticulation entre deux chaînes libres par exemple.

◇ Comparaison des évolutions du module de cisaillement et de la prise de masse

Sur la figure 5.12 sont superposées l'évolution du module élastique et la variation de masse d'un liant PBHT à 100°C dans l'air.

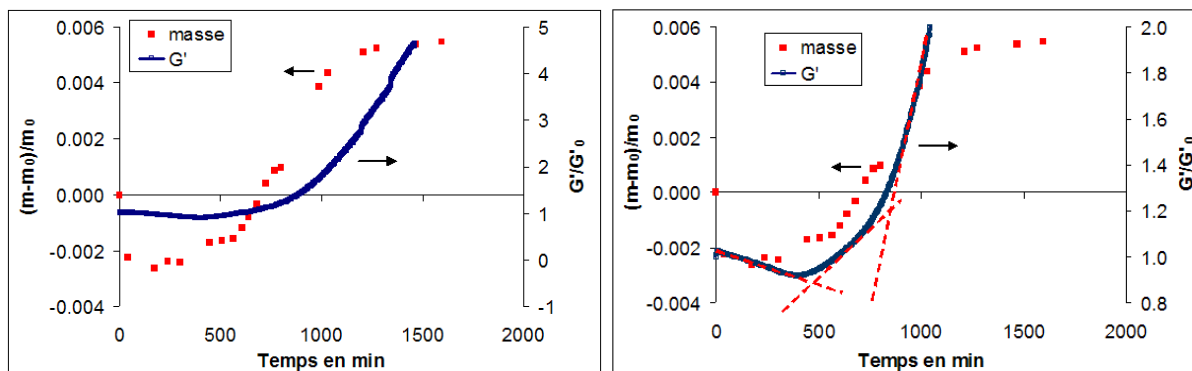


FIG. 5.12: *Évolution du module élastique G' et de la masse sous air à 100°C d'un liant PBHT (à gauche vue globale et à droite zoom).*

On observe tout d'abord (sur la vue globale) que le temps d'induction du module élastique est supérieur à celui de la prise de masse. De plus, le module continue à augmenter alors que le maximum de prise de masse est atteint. En examinant plus précisément la courbe d'évolution du module, on remarque qu'elle peut être divisée en trois parties. Une première étape de diminution entre 0 et 500 minutes suivi d'une légère augmentation (de 500 à ~ 800 minutes) et pour finir une augmentation plus marquée au delà de 800 minutes. Le début de la seconde partie correspond au temps d'induction de la masse et celui de la troisième au point d'inflexion de la courbe de prise de masse. Ces observations restent valables pour les trois autres températures étudiées 80, 120 et 150°C. Pour compléter ces observations, l'évolution dans l'air de la fraction soluble F_s d'un liant de PBHT a été suivie à 100°C (cf.fig. 5.13).

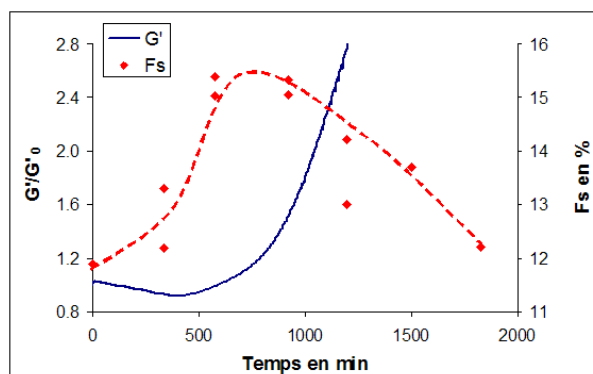


FIG. 5.13: *Évolution du module élastique G' et de la fraction soluble F_s sous air à 100°C d'un liant de PBHT pur.*

Au cours des premiers temps d'exposition (~ 500 minutes), la fraction soluble augmente indiquant l'apparition de coupures de chaînes. Entre 500 et 900 minutes, elle reste stable puis diminue soulignant ainsi la réticulation sur le réseau de chaînes libres.

5.1.3 Échelle macroscopique

L'épaisseur de la couche oxydée sur un liant PBHT a été estimée à 100°C par cartographie IR. Puis des essais exploratoires de mesure de temps de relaxation T_2 ont été réalisés en RMN. L'objectif étant d'étudier l'intérêt et la fiabilité d'une telle technique.

a) Épaisseur de la couche oxydée

Un liant PBHT de dimension $1 \times 1 \times 0,2$ cm a été exposé dans l'air à 100°C pendant 1515 min. A ce stade, la prise de masse est fortement ralentie (cf.fig. 5.14).

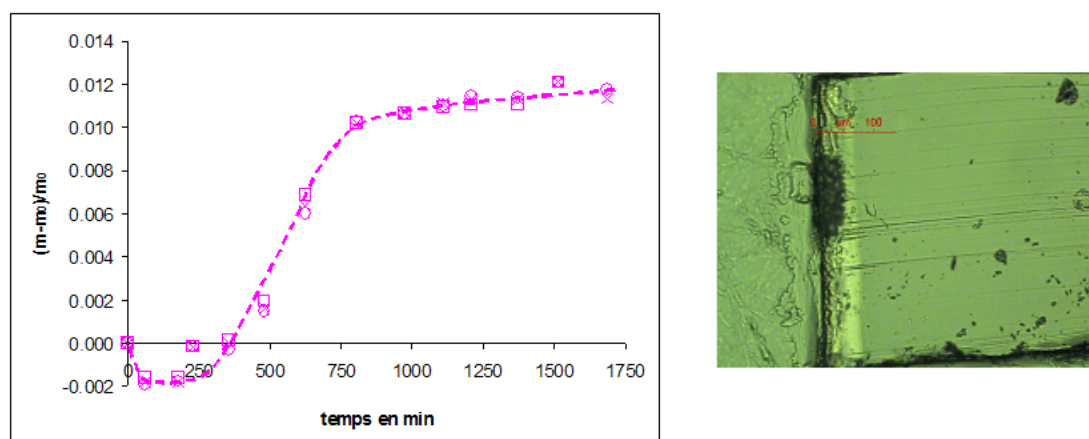


FIG. 5.14: Variation de masse pour un liant PBHT de 2 mm d'épaisseur exposé dans l'air à 100°C (à gauche) et observation au microscope optique (grossissement 100) d'une coupe micromotivée du liant après 1500 min (à droite).

L'échantillon vieilli a été découpé par un microtome cryogénique en films de $30 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Ces coupes ont, ensuite, été analysées par microscopie optique et infra-rouge pour déterminer l'épaisseur de la couche oxydée. Sur les observations au microscope optique, une zone plus claire d'environ $80 \mu\text{m}$ de profondeur peut être identifiée (cf.fig. 5.14).

Un spectre infra-rouge a été réalisé tous les $30 \mu\text{m}$ (cf.fig. 5.15). L'ensemble de ces spectres a permis de suivre l'absorbance de la bande correspondant aux fonctions hydroxyle (3350 cm^{-1}) en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. L'absorbance de la bande caractéristique des liaisons uréthane à 1510 cm^{-1} a servi de référence (ces fonctions étant stables). Une augmentation significative de l'absorbance (supérieure à 0,05) des bandes relatives aux fonctions hydroxyle peut être notée sur une épaisseur d'environ **150-200 μm** , identifiée comme **la couche oxydée ECO**.

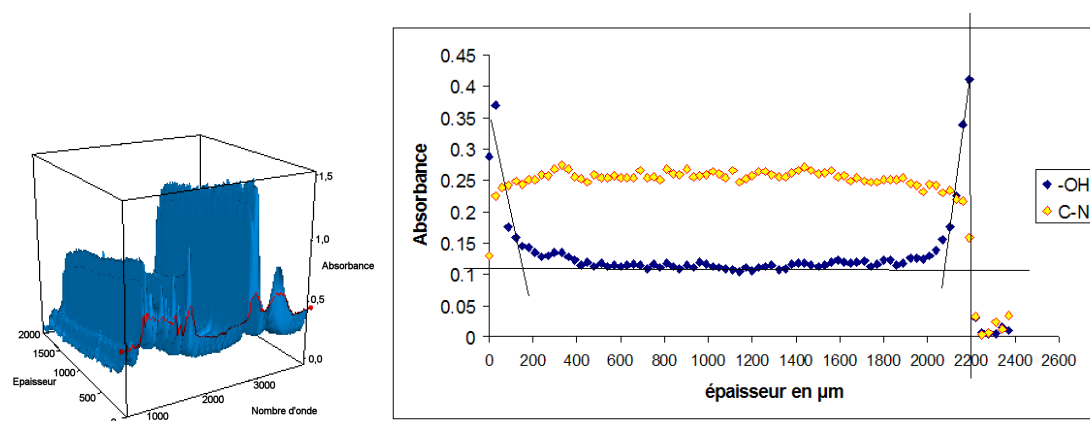


FIG. 5.15: Absorbance des bandes hydroxyle et uréthane du liant PBHT vieilli en fonction de l'épaisseur.

Cette valeur est comparée aux données de la littérature (cf.tab. 5.4). Les valeurs publiées pour les liants au PBHT sont très dispersées et largement supérieures à celle que nous avons obtenue puisqu'elles varient entre 600 et 3000 μm . Pour les liants stabilisés, les valeurs de ECO sont légèrement supérieures, ce qui est cohérent avec notre résultat. L'addition d'un antioxydant diminue la vitesse d'oxydation et donc augmente l'épaisseur de la couche oxydée. Pour finir, l'ordre de grandeur d'ECO, que nous avons mesuré, est proche de celui obtenu sur le polyisoprène.

| Nature | Référence | T ($^{\circ}\text{C}$) | ECO (μm) | Technique | Atmosphère |
|-----------------------|--|--------------------------|-----------------------|-----------|--------------|
| Liant PBHT | Cette étude | 100 | 150-200 | IR | Air |
| Liant PBHT | (Ahlblad <i>et al.</i> , 1999) CL : Chemiluminescence | 100 | 600 | CL | Air |
| Liant PBHT | (Sinturel et Billingham, 2000) | 120 | 3000 | CL | O_2 |
| Liant PBHT + 1% AO | (Celina <i>et al.</i> , 2000) | 110 95 80 | 550 650 750 | Module | Air |
| Polyisoprène | (Colin <i>et al.</i> , 2007) | 100 | 230 | Module | Air |

TAB. 5.4: Valeur de ECO dans la littérature pour des liants de PBHT et du polyisoprène exposés sous différentes conditions.

b) Évolution du temps de relaxation T_2 en RMN

Le spectre RMN en proton du liant PBHT gonflé dans le chloforme deutéré CDCl_3 est représenté sur la figure 5.16.

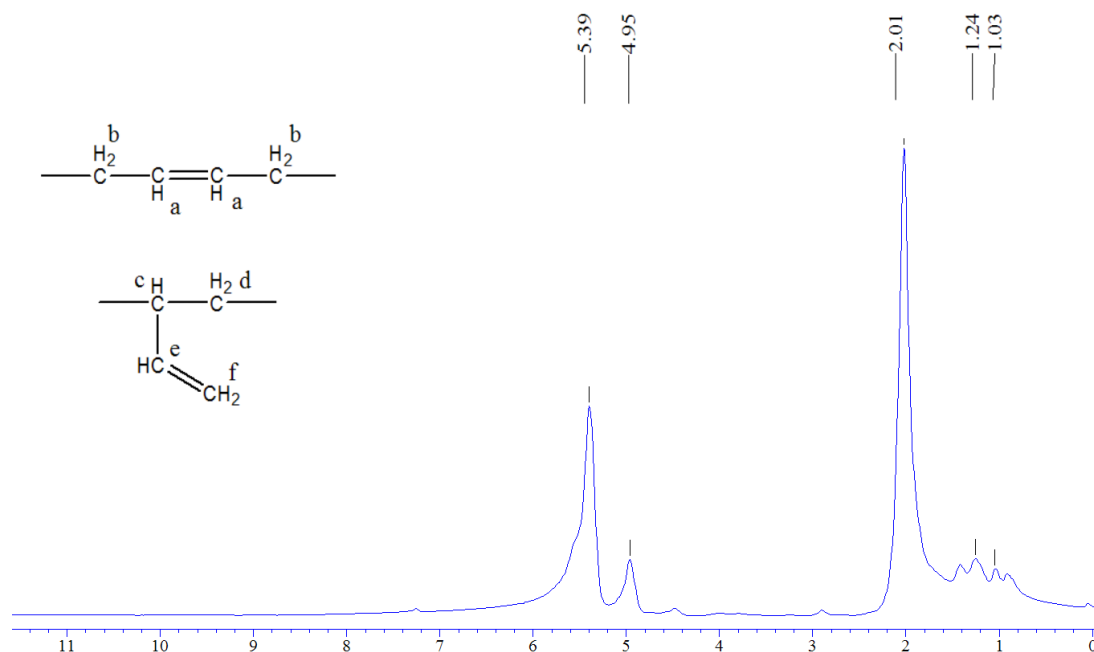


FIG. 5.16: Spectre RMN en proton du liant PBHT gonflé non vieilli dans le choloforme deutéré.

L'attribution des pics principaux d'après (Brandolini et Hills, 2000) est indiquée dans le tableau 5.5.

| Proton | δ en ppm |
|----------------|-----------------|
| H_a et H_e | 5,4 |
| H_f | 4,9 |
| H_b | 2 |
| H_c | 1,2 |
| H_d | 1 |

TAB. 5.5: Attribution des principaux pics du spectre RMN proton du liant PBHT gonflé dans le $CDCl_3$ (Brandolini et Hills, 2000).

Seuls les temps de relaxation relatifs aux protons a , e et b , correspondant aux pics les mieux définis (à 5,4 et 2 ppm), ont été mesurés. Tout d'abord, la mesure a été optimisée en étudiant l'effet de différents facteurs.

◇ Influence de la valeur de 2τ et n

Le paramètre τ fixe le temps de pause entre deux impulsions de 180° dans une séquence de CPMG, le paramètre n le nombre de répétition de cette séquence. Pour mesurer le temps de relaxation, on trace l'amplitude d'un pic en fonction de $T = 2\tau n$. Différentes valeurs de τ et de n ont été testés. Sur la figure 5.17, la décroissance du pic à 5,4 ppm est représentée pour les différents essais.

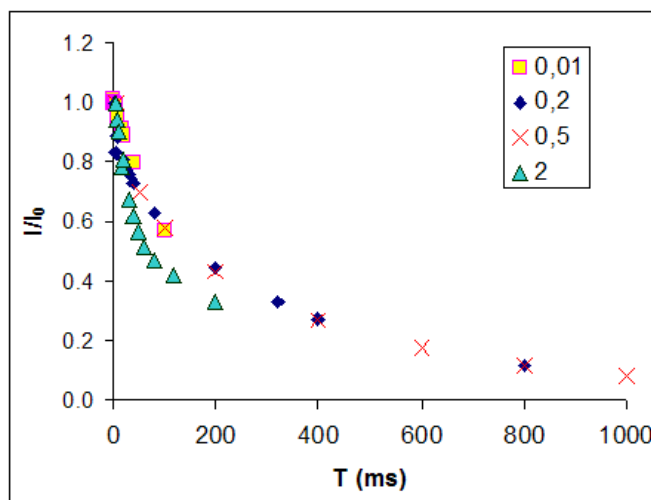


FIG. 5.17: Décroissance du pic à 5,4 ppm du liant PBHT gonflé non vieilli dans le choloforme deutéré pour différentes valeurs de τ en ms.

Pour la valeur de $\tau = 2$ ms la décroissance est accélérée. Les résultats obtenus avec 0,2 et 0,5 ms sont très similaires. La décroissance de l'amplitude du pic est ajustée par la somme de deux exponentielles de la forme suivante :

$$y = A_1 \times \exp\left(-\frac{x}{t_1}\right) + A_2 \times \exp\left(-\frac{x}{t_2}\right) + y_0$$

avec t_2 correspondant aux protons de la partie souple et t_1 aux protons de la partie rigide constitué de chaînes de polybutadiène bloquées dans des « clusters » de chaînes polyuréthane (Genet, 2004).

Les valeurs de t_1 , t_2 et $T_{1/2}$ le temps pendant lequel l'amplitude I atteint la moitié de l'amplitude initiale I_0 et leurs incertitudes, obtenues pour chaque essai sont reportés dans le tableau 5.6.

| Essais | τ (ms) | Proton | | H_a et H_e | | | H_b | | |
|--------|-------------|-------------|------------|----------------|----------------|-------------|--------------|----------------|--|
| | | Échantillon | t_1 (ms) | t_2 (ms) | $T_{1/2}$ (ms) | t_1 (ms) | t_2 (ms) | $T_{1/2}$ (ms) | |
| 1 | 0,2 | liant 1 | 34 ± 6 | 712 ± 57 | 300 | 24 ± 16 | 383 ± 61 | 150 | |
| 2 | 0,2 | liant 1 | 33 ± 6 | 707 ± 55 | 300 | 24 ± 15 | 383 ± 60 | 150 | |
| 3 | 0,5 | liant 1 | 47 ± 5 | 792 ± 32 | 300 | 34 ± 3 | 427 ± 12 | 160 | |
| 4 | 0,5 | liant 2 | 53 ± 4 | 746 ± 21 | 310 | 28 ± 3 | 398 ± 13 | 130 | |
| 5 | 0,5 | liant 3 | 49 ± 3 | 591 ± 22 | 280 | 35 ± 4 | 391 ± 15 | 130 | |

TAB. 5.6: Valeur de t_1 , t_2 et $T_{1/2}$ en ms pour les protons H_a , H_e et H_b du liant PBHT, lors des différents essais.

L'incertitude est plus importante lorsque τ est égal à 0,2 ms (cf.tab 5.6 Essais 1 à 3). La valeur de 0,5 ms sera donc retenue pour τ .

◇ Influence du type d'échantillon

Le liant 1 a été coupé en petit morceaux avant la mise en gonflement et le liant 2 a été placé en un seul morceau (cf.tab 5.6 Essais 3 et 4). Les résultats obtenus sont similaires. Le mode de prélèvement des échantillons ne semble donc pas influencer les résultats. De plus les résultats obtenus pour les essais 1 et 2 sont aussi très proches traduisant une bonne répétabilité de la méthode de mesure.

◇ Influence des chaînes libres

Les valeurs obtenues pour t_1 et t_2 sont relativement élevées comparées aux valeurs rapportées dans la littérature par (Genet, 2004) qui sont inférieures à la milliseconde. Les liants analysés contiennent un nombre non négligeable de chaînes libres influençant peut-être les résultats. Un essai est donc réalisé (cf.tab 5.6 Essais 5) sur un liant dont la partie soluble a été extraite. Les résultats obtenus sont similaires aux précédents sauf pour t_2 des protons H_a et H_e où la valeur trouvée est plus faible.

◇ Résultats

La méthodologie étant maintenant validée, les résultats obtenus sur le PBHT pur, la fraction soluble d'un liant PBHT et un liant PBHT de 2 mm d'épaisseur non vieilli et vieilli sont reportés dans le tableau 5.7.

| Proton | H_a et H_e | | | H_b | | |
|------------------|----------------|----------------|----------------|------------|--------------|----------------|
| | t_1 (ms) | t_2 (ms) | $T_{1/2}$ (ms) | t_1 (ms) | t_2 (ms) | $T_{1/2}$ (ms) |
| Échantillon | | | | | | |
| PBHT pur | | 1226 ± 82 | 900 | | 560 ± 40 | 360 |
| Fraction soluble | | 1200 ± 108 | 850 | | 576 ± 33 | 380 |
| Liant à t_0 | 48 ± 5 | 667 ± 26 | 260 | 32 ± 3 | 387 ± 16 | 100 |
| Liant vieilli | 53 ± 4 | 544 ± 39 | 150 | 34 ± 3 | 362 ± 22 | 70 |

TAB. 5.7: Valeur de t_1 , t_2 et $T_{1/2}$ pour H_a , H_e et H_b du PBHT pur, la fraction soluble du liant PBHT et du liant PBHT à t_0 et à 97000 minutes à 60°C dans l'air.

Les valeurs obtenues sur le PBHT pur et sur la fraction soluble du liant à t_0 sont proches et semblent indiquer que la fraction soluble correspond à des chaînes de PBHT non réticulées. Ces valeurs sont aussi largement supérieures à celle obtenues pour le liant ce qui est cohérent. On remarque aussi que les valeurs de t_2 et $T_{1/2}$ des protons portés par les carbones éthyléniques (H_a et H_e) sont supérieures à celles des protons portés par les carbones secondaires.

Le liant vieilli 97000 minutes à 60°C présente des valeurs de $T_{1/2}$ plus faibles de moitié que celles du liant non vieilli. Par contre, les valeurs de t_1 et t_2 évoluent peu excepté le t_2 des protons allyliques, comme entre le liant et le liant extrait. Une partie de la fraction soluble disparaîtrait donc au cours du vieillissement en se fixant au réseau. Les

deux valeurs de $T_{1/2}$ ainsi que la valeur de t_2 des protons allyliques semblent être des paramètres importants à suivre lors du vieillissement.

Remarque : Aucun nouveau pic n'est visible sur le spectre du liant gonflé vieilli.

5.1.4 Conclusion

Les essais réalisés sur le diuréthane modèle ont mis en évidence la stabilité des « blocs uréthane » du liant PBHT face à l'oxydation. Dans le liant, seule la partie polybutadiène est donc susceptible d'évoluer au cours du vieillissement. Les résultats de gravimétrie sur liants confirment cette hypothèse. En effet, la forme des courbes de prise de masse et les temps d'induction sont similaires à ceux du PBHT pur. Le modèle établi sur le PBHT pur peut donc s'appliquer au PBHT réticulé, sans modification.

Au cours du vieillissement, une forte augmentation du module a été observée ce qui confirme le caractère prédominant de la réticulation. La cartographie IR réalisée sur un liant vieilli à 100°C dans l'air a permis d'estimer l'épaisseur de la couche oxydée entre 150-200 μm . Pour finir, la mesure de T_2 en RMN s'avère être une technique intéressante pour suivre l'évolution du réseau au cours de l'oxydation. Des essais complémentaires restent cependant nécessaires pour corrélérer ces résultats avec les évolutions des propriétés mécaniques. Une étude sur les temps de relaxation liée au carbone est actuellement en cours.

5.2 Modélisation et Discussion

Les évolutions à l'échelle moléculaire (prise de masse), macromoléculaire (module élastique) et macroscopique (couche oxydée) d'un liant PBHT sont simulées en utilisant le modèle préalablement établi sur le PBHT.

5.2.1 Effet de la géométrie des échantillons

Les échantillons étant épais (cube de $1 \times 1 \times 1$ cm), l'oxydation est hétérogène. La variation de masse pour chaque tranche d'épaisseur h est calculée et la moyenne des différentes tranches donne l'évolution globale de la prise de masse. Plus l'épaisseur h est faible et plus le calcul est précis, cependant il est aussi plus long. Nous avons donc, dans un premier temps, recherché la valeur maximale de h ne modifiant pas les résultats. Pour cela, la prise de masse à 100°C d'un liant PBHT de dimension $1 \times 1 \times 0,2$ cm, dont seules deux faces sont exposés à l'air, a été modélisé avec différentes valeurs de h (cf.fig. 5.18).

Pour une valeur de h supérieure à 10 μm , la courbe de prise de masse diverge. Par contre, pour h égale à 5 ou 10 μm , la prise de masse modélisée se superpose aux points expérimentaux. Les autres calculs seront donc réalisés avec h égal 10 μm . Mais la valeur de h optimale doit varier avec la température, plus elle est élevée plus la valeur optimale de h est faible. On peut ici noter que le modèle établi sur le PBHT pur simule de façon satisfaisante les évolutions sur liant PBHT.

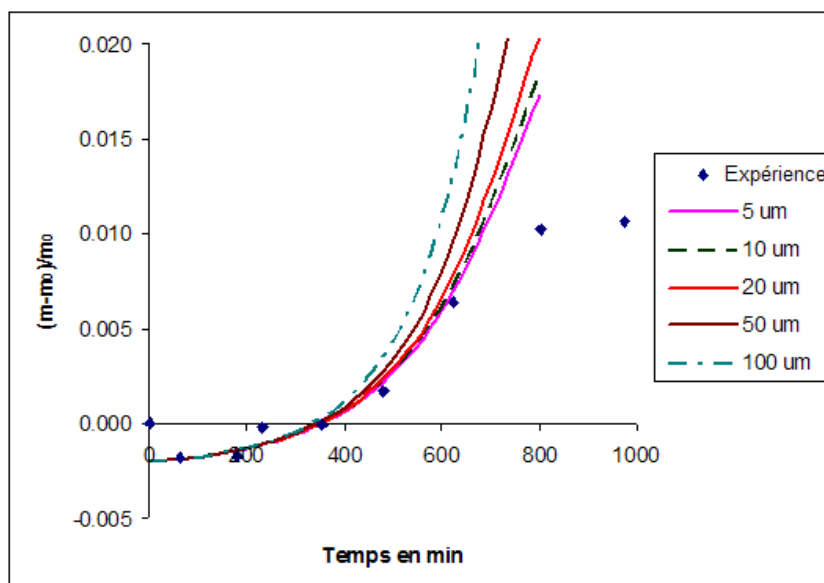


FIG. 5.18: Variations de masse à 100°C dans l'air d'un liant PBHT sous forme d'une plaque de 2 mm d'épaisseur. Résultats expérimentaux (points) et modèle (ligne).

Sur la figure 5.19, la variation de masse simulée d'un cube de $1 \times 1 \times 1$ cm d'un liant PBHT à 80, 100 et 120°C dans l'air est comparée à celle mesurée expérimentalement. Ici, les 6 faces sont exposées à l'air. Le modèle suppose que seules deux faces sont exposées à l'air. La variation moyenne de masse a donc été multipliée par 3 et les effets de « bords » négligés.

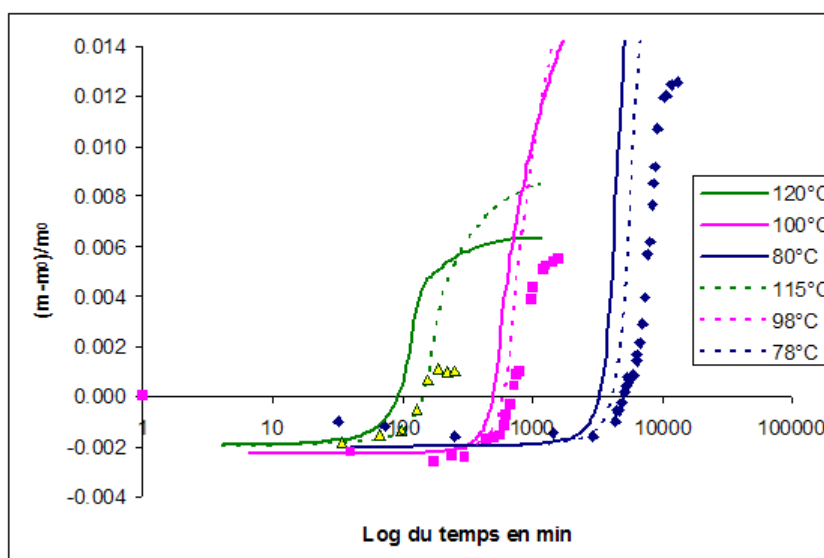



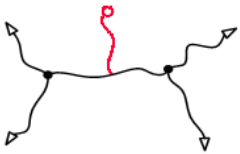

FIG. 5.19: Variations de masse d'un cube de $1 \times 1 \times 1$ cm d'un liant PBHT à 120°C , 100 et 80°C dans l'air. Résultats expérimentaux (points) et modèle (ligne).

Remarque : Les résultats à 150°C étant plus dispersés, ils n'ont pas été simulés.

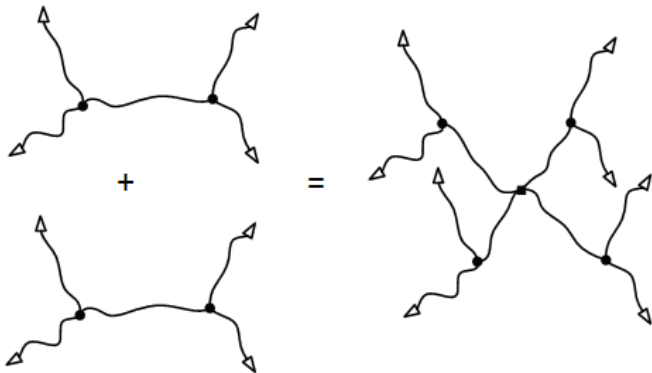
On observe un décalage au niveau des temps d'induction (entre ceux du modèle et ceux expérimentaux) similaire à celui relevé entre les films de PBHT de 265 μm et le liant. En effet, la prise de masse a été simulée avec les paramètres cinétiques du PBHT. Ce décalage correspond à quelques degrés (cf.fig. 5.19) et semble dû à la géométrie de l'échantillon. La prise de masse maximale est largement surestimée par le modèle. En effet, comme nous l'avons vu précédemment celui-ci ne s'applique plus au delà d'un certain taux d'avancement. Ici, il sera fixé à 1000 minutes.

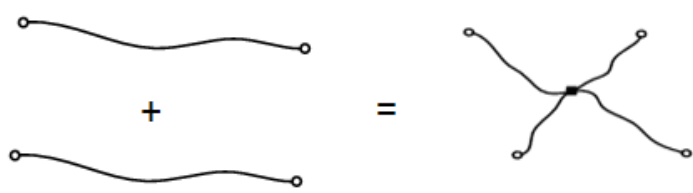
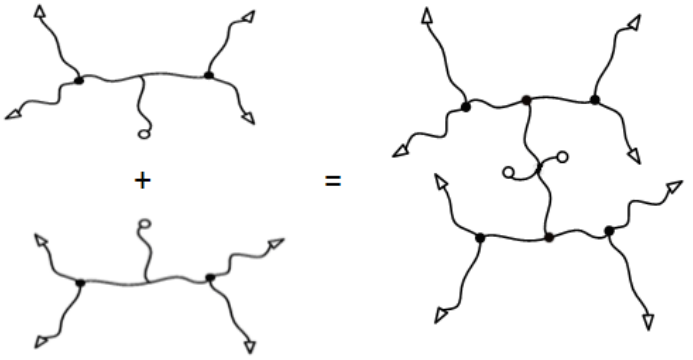
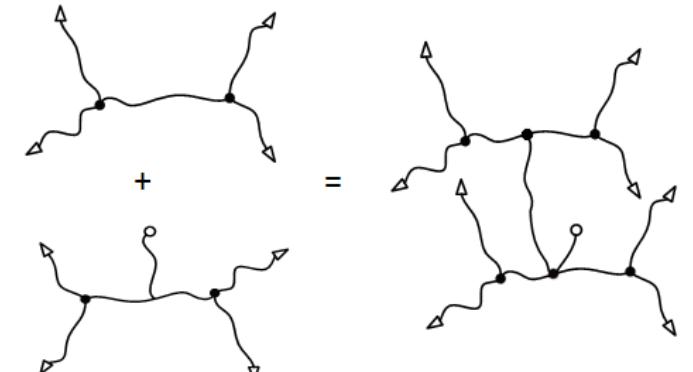
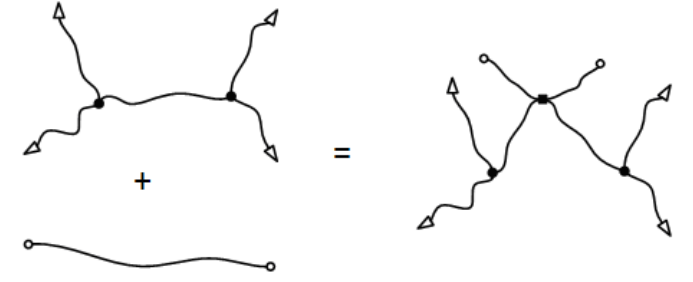
5.2.2 Échelle macromoléculaire

Le réseau du liant PBHT est non-idéal et contient trois types de chaînes différentes :

| | |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • Les chaînes élastiquement actives A de concentration ν |  |
| <ul style="list-style-type: none"> • Les chaînes pendantes B de concentration b |  |
| <ul style="list-style-type: none"> • Les chaînes libres L de concentration l |  |

En négligeant la variation de longueur des chaînes après coupures et réticulations, l'évolution de la concentration des différents types de chaînes a été déterminée et reportée dans le tableau 5.8 lors des actes de réticulation x et dans le tableau 5.9 lors des actes de coupure s .

| | | |
|---------------------------|--|--------------------------------|
| <p>$A + A$</p> |  | $d\nu = 2dx$ $db = 0$ $dl = 0$ |
|---------------------------|--|--------------------------------|

| | | |
|---------------------|--|----------------------------------|
| <p>L + L</p> |  | $d\nu = 0$ $db = 0$ $dl = -dx$ |
| <p>B + B</p> |  | $d\nu = 3dx$ $db = 0$ $dl = 0$ |
| <p>A + B</p> |  | $d\nu = 3dx$ $db = 0$ $dl = 0$ |
| <p>A + L</p> |  | $d\nu = 0$ $db = 2dx$ $dl = -dx$ |

| | | |
|---------------------|--|----------------------------------|
| <p>L + B</p> | | $d\nu = 0$ $db = 2dx$ $dl = -dx$ |
|---------------------|--|----------------------------------|

TAB. 5.8: Variations de la concentration des différents types de chaînes lors des actes de réticulation x .

| | | |
|-----------------|--|-----------------------------------|
| <p>A</p> | | $d\nu = -3ds$ $db = 2ds$ $dl = 0$ |
| <p>B</p> | | $d\nu = 0$ $db = 0$ $dl = ds$ |
| <p>L</p> | | $d\nu = 0$ $db = 0$ $dl = ds$ |

TAB. 5.9: Variations de la concentration des différents types de chaînes lors des actes de coupure s .

Le tableau 5.10 récapitule l'ensemble des résultats dans les différents cas.

| | L + L | B + B | A + A | L + B | L + A | B + A |
|---------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---|--|--|--------------------------------------|
| Réticulations | $d\nu = 0$ $db = 0$ $dl = -dx$ | $d\nu = 3dx$ $db = 0$ $dl = 0$ | $d\nu = 2dx$ $db = 0$ $dl = 0$ | $d\nu = 0$ $db = 2dx$ $dl = -dx$ | $d\nu = 0$ $db = 2dx$ $dl = -dx$ | $d\nu = 3dx$ $db = 0$ $dl = 0$ |
| Coupures | $d\nu = 0$ $db = 0$ $dl = ds$ | $d\nu = 0$ $db = 0$ $dl = ds$ | $d\nu = -3ds$ $db = 2ds$ $dl = 0$ | | | |

TAB. 5.10: Tableau récapitulatif de variation de la concentration des différentes types de chaînes lors des actes de réticulation et de coupure.

On supposera que la théorie de l'élasticité caoutchoutique s'applique et que le module élastique de cisaillement est directement relié à la concentration en chaînes élastiquement actives ν par la relation suivante :

$$G'_r = \rho RT\nu \quad (5.2)$$

où G'_r = module élastique de cisaillement du réseau

ρ = masse volumique

T = température en kelvin

R = constante des gaz parfait

Les chaînes libres contenues dans le réseau influencent le module élastique d'après la relation suivante :

$$G'_{tot} = G'_r \times v^{1/3}$$

où G'_{tot} = module de cisaillement total du matériau

G'_r = module de cisaillement du réseau (sans les chaînes libres)

$v \sim (1 - \varphi)$ = fraction volumique du réseau dans le système

φ = pourcentage de chaînes libres = 11,88% en masse

Ici, la présence des chaînes induit une diminution de 4% du module. En première approximation, leur influence sera donc négligée. L'effet plastifiant des chaînes libres n'est pas non plus pris en compte.

Les coupures s et les réticulations x , déterminées à partir du modèle établi sur le PBHT pur, et la relation 5.2, permettent de calculer le module élastique G'_i de chaque couche élémentaire d'épaisseur h . Pour remonter des rigidités locales à la rigidité globale, nous utilisons le formulaire de Beer-Johnson-Dewolf (Beer *et al.*, 2002) qui lie le module global G' aux dimensions a_1 , b_1 et L d'un barreau de section ($a_1 \times b_1$) et de longueur L subissant un couple T et un angle de Torsion ϕ .

$$\frac{TL}{\phi} = c_{2,1} a_1 b_1^3 G'$$

Le coefficient $c_{2,1}$ est un paramètre correctif utilisé pour tenir compte du fait que les sections rectangulaires ne restent pas planes quand elles sont sollicitées en torsion et donc que les distributions de contrainte et de déformation résultantes ne varient pas linéairement. Ici $c_{2,1} = 0,1406$.

Le rapport TL/ϕ est supposé égal à la somme des contributions de toutes les couches $i = 1$ à N (Gay, 1997), soit :

$$\frac{TL}{\phi} = c_{2,1}a_1b_1^3G' = \sum_{i=1}^N [c_{2,i}a_i b_i^3 - c_{2,i+1}a_{i+1}b_{i+1}^3]G'_i$$

On a donc :

$$G' = \frac{1}{c_{2,1}a_1b_1^3} \times \sum_{i=1}^N [c_{2,i}a_i b_i^3 - c_{2,i+1}a_{i+1}b_{i+1}^3]G'_i$$

Avec $a_{i+1} = a_i - 2h$ et $b_{i+1} = b_i - 2h$

La variation globale du module élastique a été modélisée à 100°C pour un barreau de liant PBHT de $3,5 \times 1 \times 1$ cm suivant plusieurs hypothèses :

- **Hypothèse 1** : La concentration en chaînes libres et pendantes est nulle. Les coupures s et les réticulations x interviennent uniquement sur les chaînes élastiquement actives A . D'après le tableau 5.10, leur concentration varie ainsi :

$$d\nu = 2dx - 3ds$$

- **Hypothèse 2** : La concentration en chaînes libres est nulle. Les coupures s et les réticulations x interviennent uniquement et de façon équiprobables sur les chaînes pendantes B et sur les chaînes élastiquement actives A . Posons tout d'abord :

$$z = \frac{\nu}{\nu + b}, \text{ la proportion en chaînes élastiquement actives } A \text{ et}$$

$$y = \frac{b}{\nu + b}, \text{ la proportion en chaînes pendantes } B.$$

Les probabilités P des différents actes de réticulation s'écrivent :

$$P_{(A+A)} = z^2 \quad P_{(B+B)} = y^2 \quad \text{et} \quad P_{(A+B)} = 2yz$$

et des actes de coupure :

$$P_{(A)} = z \quad \text{et} \quad P_{(B)} = y$$

L'évolution des différentes concentrations devient donc (cf.tab. 5.10) :

$$d\nu = P_{(A+A)} \times 2dx + P_{(A+B)} \times 3dx + P_{(B+B)} \times 3dx - P_{(A)} \times 3ds$$

$$d\nu = z^2 \times 2dx + 2yz \times 3dx + y^2 \times 3dx - z \times 3ds$$

$$db = P_{(A)} \times 2ds = z \times 2ds$$

A chaque pas de temps et d'espace la proportion en chaînes pendantes y et en chaînes élastiquement actives z est recalculée.

– **Hypothèse 3** : La concentration en chaînes libres n'est pas nulles. On pose :

$$z = \frac{\nu}{\nu + b + l}, \text{ la proportion en chaînes élastiquement actives } A$$

$$y = \frac{b}{\nu + b + l}, \text{ la proportion en chaînes pendantes } B \text{ et}$$

$$w = \frac{l}{\nu + b + l}, \text{ la proportion en chaînes libres } L.$$

On a donc : $P_{(L+L)} = w^2$, $P_{(L+A)} = 2zw$, $P_{(L+B)} = 2yw$ et $P_{(L)} = w$

Dans ce cas, l'évolution des concentrations des différentes chaînes suivent les relations suivantes (cf.tab. 5.10) :

$$d\nu = z^2 \times 2dx + 2yz \times 3dx + y^2 \times 3dx - z \times 3ds$$

$$db = 2zw \times 2dx + 2yw \times 2dx + z \times 2ds$$

$$dl = -2zw \times dx - 2yw \times dx - w^2 \times dx + y \times ds + w \times ds$$

Sur la figure 5.20, les courbes obtenues pour les différentes hypothèses ont été représentées et comparées aux résultats expérimentaux.

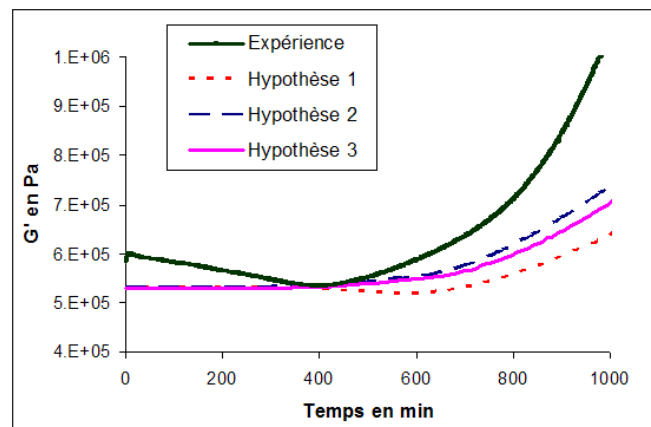


FIG. 5.20: Variation du module élastique d'un barreau de $L \times 1 \times 1$ cm d'un liant PBHT à 100°C dans l'air d'après les hypothèses 1 à 3.

Pour les trois hypothèses, l'augmentation de module est largement sous-estimée et le modèle ne rend pas compte de la diminution initiale. Les chaînes pendantes influencent la cinétique d'évolution du module (cf.fig 5.20 Hypothèses 1 et 2). Par contre, l'effet des chaînes libres est négligeable (cf.fig 5.20 Hypothèses 2 et 3).

Nous avons vu précédemment que certains paramètres cinétiques influencent peu la cinétique d'oxydation du PBHT (cf.tab. 4.8 page 113 et 4.11 page 120), comme :

- les rendements γ_4 et γ_5 des réactions de couplage des terminaisons IV et V,
- les constantes de vitesse k_{61} et k_{62} correspondant aux réactions de terminaison VI, respectivement le couplage et la dismutation,
- les constantes de vitesse k_{a1} et k_{a11} correspondant aux additions inter- et intramoléculaires des radicaux alkyle sur les doubles liaisons.

Des simulations ont été réalisées, à 100°C, en modifiant ces paramètres pour obtenir un meilleur ajustement des résultats expérimentaux et sont répertoriés dans le tableau 5.11. Sur la figure 5.21, les courbes obtenues pour les différents calculs sont représentées.

| | k_{a1} ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) | k_{a1} (s^{-1}) | $\frac{k_{a1}[F]_0}{k_{a1}[F]_0 + k_{a11}}$ | γ_4 | γ_5 | k_{61} ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) | k_{62} ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) |
|----------|---|---------------------------------|---|------------|------------|---|---|
| Initial | 6.10^2 | $1,55.10^5$ | 0,07 | 0,5 | 0,5 | 0 | 1.10^3 |
| Calcul 1 | 6.10^2 | $1,55.10^5$ | 0,07 | 1 | 1 | 1.10^3 | 0 |
| Calcul 2 | 3.10^3 | $1,53.10^5$ | 0,25 | 0,5 | 0,5 | 0 | 1.10^3 |
| Calcul 3 | $1,1.10^3$ | $1,53.10^5$ | 0,10 | 0,5 | 0,5 | 0 | 1.10^3 |

TAB. 5.11: Paramètres cinétiques du modèle initial du PBHT (intégrant les chaînes libres) et des calculs 1 à 3.

Le module a été modélisé jusqu'à 1000 minutes uniquement. En effet, au delà la prise de masse est stabilisée et le modèle a atteint ses limites. Les résultats obtenus suscitent les commentaires suivant :

- **Pour le calcul 1 :** Les courbes sont très proches de celle du modèle initial. L'influence de γ_4 , γ_5 , k_{61} et k_{62} est négligeable.
- **Pour le calcul 2 :** Le temps d'induction du module est sous-estimé mais la forme de la courbe s'approche des résultats expérimentaux. La constante de vitesse k_{a1} semble être un paramètre déterminant.
- **Pour le calcul 3 :** L'évolution du module est bien simulée. La valeur de k_{a1} est ajustée. La part des additions intermoléculaires des radicaux alkyle sur les additions globales est peu modifiée, elle passe de 0,07 à 0,10. Les résultats obtenus sur le PBHT et sur le liant PBHT à l'échelle moléculaire et macromoléculaire restent inchangés.

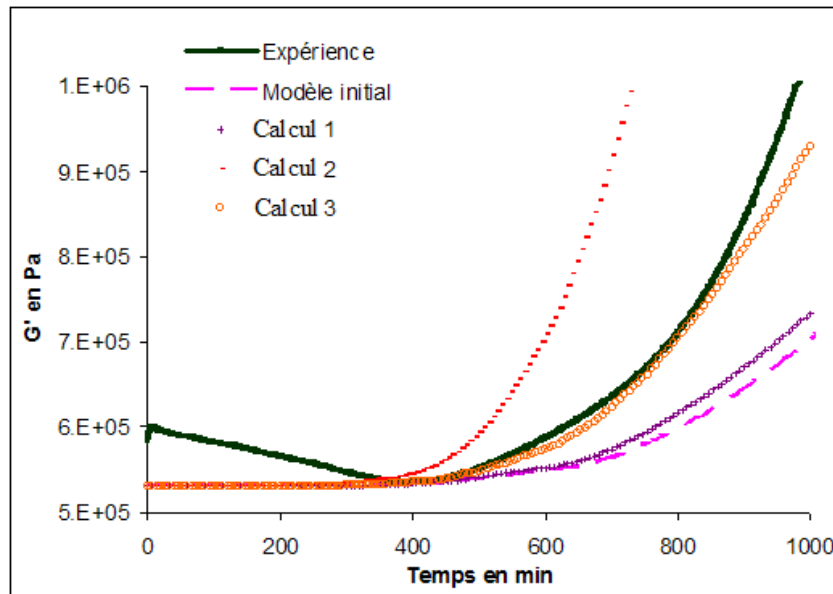


FIG. 5.21: Variations du module élastique d'un barreau de $3,5 \times 1 \times 1$ cm d'un liant PBHT à 100°C dans l'air pour les paramètres du modèle initial et des calculs 1 à 3.

5.2.3 Échelle macroscopique

Notre modèle intègre directement la diffusion de l'oxygène dans le système d'équation différentielles et permet donc de simuler les gradients de concentration en produits d'oxydation. Expérimentalement, l'épaisseur de la couche oxydée a été mesurée égale à 150-200 μm par cartographie IRTF pour un liant de PBHT de 2 mm d'épaisseur après 1515 min dans l'air à 100°C . En se plaçant dans ces conditions, le profil de concentration en fonctions hydroxyle a été simulé pour différentes valeurs du coefficient de diffusion de l'oxygène D_{O_2} (cf.fig. 5.22).

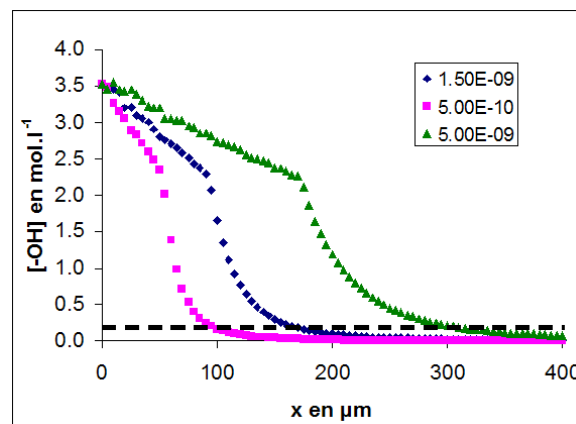


FIG. 5.22: Concentration en fonction hydroxyle versus l'épaisseur x simulée par le modèle, dans un liant de PBHT de 2 mm d'épaisseur après 1515 min dans l'air à 100°C , avec différentes valeurs du coefficient de diffusion de l'oxygène D_{O_2} en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

A partir de ces courbes, une épaisseur de couche oxydée ECO peut être estimée pour les trois valeurs du coefficient de diffusion. Lors de la mesure de la couche oxydée par cartographie IR, seules les zones présentant une augmentation d'absorbance supérieure à 0,05, ont été considérées comme appartenant à la couche oxydée. L'absorbance D_o est directement reliée à la concentration C par la loi de Beer-Lambert :

$$D_o = \varepsilon l C$$

où l l'épaisseur de l'échantillon (cm) et ε le coefficient d'extinction molaire ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

Cette absorbance correspond ici, avec ε égal à $70 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et l à 30.10^{-4} cm , à $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$ de fonctions hydroxyle. En appliquant cette valeur limite aux courbes simulées, l'épaisseur de la couche oxydée ECO est déterminée (cf.tab. 5.12).

| | | | |
|--------------------------------------|-------------|----------------|--------------|
| $D_{O_2} (\text{m}^2.\text{s}^{-1})$ | 5.10^{-9} | $1, 5.10^{-9}$ | 5.10^{-10} |
| ECO (μm) | 300 | 160 | 100 |

TAB. 5.12: *Épaisseur de couche oxydée ECO déterminée par le modèle, sur un liant de PBHT de 2 mm d'épaisseur après 1515 min dans l'air à 100°C, avec différentes valeurs du coefficient de diffusion de l'oxygène D_{O_2} .*

L'estimation la plus correcte d'ECO est obtenue avec D_{O_2} égal à $1,5.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Cette valeur correspond à celle utilisée pour simuler l'oxydation du PBHT pur et à celle proposée dans la littérature par (Van Krevelen et Hoftyzer, 1976).

5.3 Conclusion

Les essais de vieillissement menés sur un diuréthane modèle et sur le liant PBHT ont montré que le PBHT réticulé se comportait exactement comme le PBHT. Le modèle établi sur ce dernier a donc été appliqué pour suivre les évolutions du liant PBHT aux différentes échelles : moléculaire, macromoléculaire et macroscopique. Il simule de façon satisfaisante la prise de masse même si un décalage de quelques degrés a été relevé. Le module est une propriété plus sensible aux paramètres du modèle que la masse molaire de plus, le nombre de points expérimentaux est ici plus important (la mesure étant en continue). Cette mesure permet donc d'ajuster de manière plus précise les paramètres cinétiques notamment les additions inter- et intramoléculaires des radicaux alkyle sur les doubles liaisons. Enfin, la mesure de l'épaisseur de la couche oxydée a validé la valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène D_{O_2} à 100°C.

Au terme de cette étude, nous obtenons un modèle permettant de simuler l'évolution du module élastique global d'un échantillon de PBHT réticulé à 100°C à partir des évolutions prédites à l'échelle moléculaire. Le lien entre les modifications chimiques et les évolutions mécaniques est réalisé et constitue un pas important vers la prédiction de la durée de vie. Les évolutions à l'échelle macromoléculaire et macroscopique à 80 et 120°C doivent être modélisées pour confirmer ces résultats.

Chapitre 6

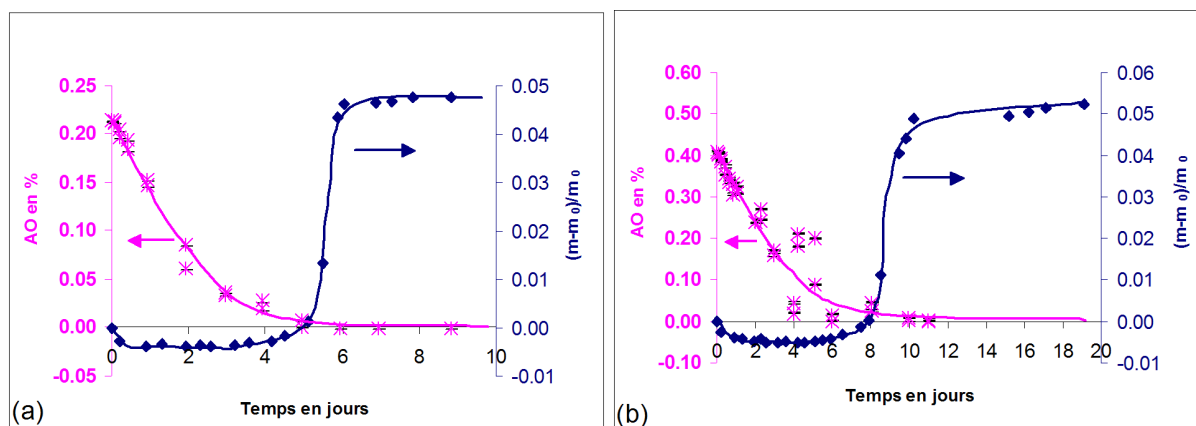
Oxydation du PBHT stabilisé

Sommaire

| | | |
|-----|--------------------------------------|-----|
| 6.1 | Résultats expérimentaux | 153 |
| 6.2 | Modélisation et Discussion | 157 |
| 6.3 | Conclusion | 164 |

6.1 Résultats expérimentaux

Le PBHT a été stabilisé par 0,2, 0,4 ou 1% en masse de 2,2'-méthylène-bis(4-méthyl-6-t-butyl phénol) (AO) et exposé sous air à 100 °C en films de 265 μm d'épaisseur. La masse des films et leur concentration en AO (déterminée par HPLC) ont été suivies au cours du temps. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 6.1.



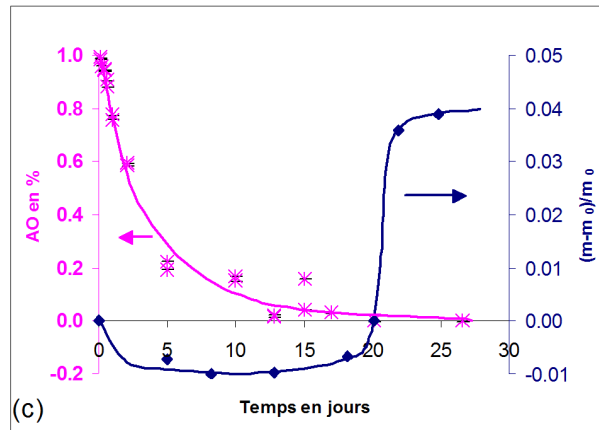


FIG. 6.1: Variations de masse et de concentration en AO versus le temps dans l'air à 100°C pour des films de PBHT de $265\ \mu\text{m}$ stabilisés par 0,2 (a), 0,4 (b) et 1% (c) d'AO .

On observe que, pour chaque mélange, la prise de masse débute lorsque la concentration en stabilisant approche zéro (concentration résiduelle $< 0,001\%$) et la vitesse de consommation du phénol v_d est maximale au début de l'exposition. De plus, la vitesse v_d et l'augmentation du temps d'induction $t_i - t_{i0}$ sont proportionnels à la concentration initiale en stabilisant $[\text{AO}]_0$ (cf.tab. 6.1 et fig. 6.2).

| $[\text{AO}]_0$ (%) | $[\text{AO}]_0$ (mol.l^{-1}) | t_i (min) | $t_i - t_{i0}$ (min) | v_d ($\text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$) |
|---------------------|---|-------------|----------------------|---|
| 0 | 0 | 450 | 0 | 0 |
| 0.2 | 0,005 | 7355 | 6905 | $-2,13.10^{-08}$ |
| 0.4 | 0,011 | 11355 | 10905 | $-3,08.10^{-08}$ |
| 1 | 0,026 | 28900 | 28450 | $-7,42.10^{-08}$ |

TAB. 6.1: Temps d'induction t_i et vitesse de consommation de l'AO v_d en fonction de sa concentration initiale $[\text{AO}]_0$ à 100°C sous air.

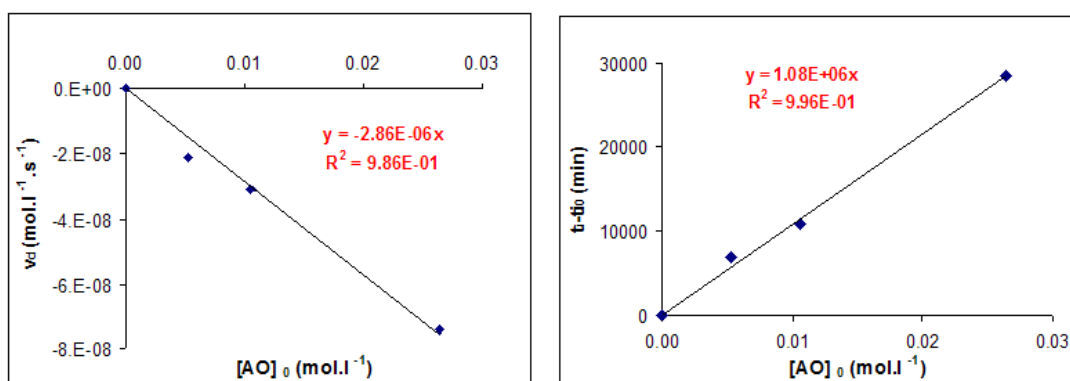


FIG. 6.2: Vitesse de consommation de l'AO v_d (à gauche) et temps d'induction t_i (à droite) en fonction de la concentration initiale en AO dans l'air à 100°C .

Dans l'air à 100°C, on a donc :

$$t_i = t_{i_0} + 1,08.10^6[AO]_0$$

$$v_d = -2,86.10^{-6}[AO]_0$$

où t_{i_0} est le temps d'induction du PBHT non stabilisé et $[AO]_0$ la concentration initiale en stabilisant.

Les résultats de (Celina *et al.*, 2006), sur le suivi de la concentration en phénol dans le PBHT réticulé stabilisé par le même anti-oxydant à 95 et 110°C, révèlent eux aussi une consommation importante dès le début de l'exposition (cf.fig. 6.3).

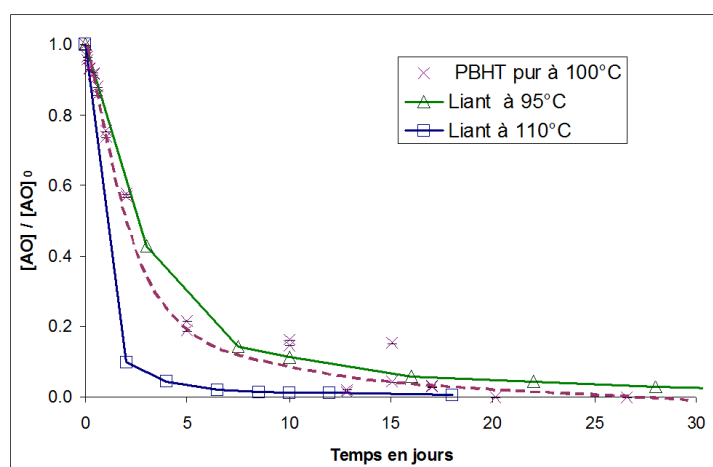


FIG. 6.3: Concentration normalisée en AO en fonction du temps pour le PBHT (\times) et le PBHT réticulé (\square , \triangle) stabilisés à 1% exposés à 95, 100 et 110 °C dans l'air (Celina *et al.*, 2006).

Remarque : Une partie du phénol est consommée lors de la réaction de réticulation du PBHT par les isocyanates. Pour permettre une meilleure comparaison des cinétiques de disparition de l'AO, les concentrations ont été normalisées par rapport à la concentration initiale sur la figure 6.3. On peut noter que les cinétiques de consommation dans le liant sont très proches de celles obtenues dans le PBHT, validant ainsi nos résultats expérimentaux.

Les récents travaux réalisés sur la thermooxydation du polypropylène (PP) stabilisé par l'Irganox 1010 (Richaud, 2006) montrent, eux, l'existence d'un plateau aux premiers temps d'exposition sous air (cf.fig. 6.4). Une forte consommation initiale est observée uniquement sous forte pression d'oxygène (i.e. 5MPa). Cette caractéristique semble être spécifique au PBHT ou à l'anti-oxydant étudié.

Remarque : L'Irganox 1010 possède quatre groupements phénol par molécule. On a donc $[AH] = 4 \times [AO]$ avec $[AO]$ la concentration en Irganox 1010.

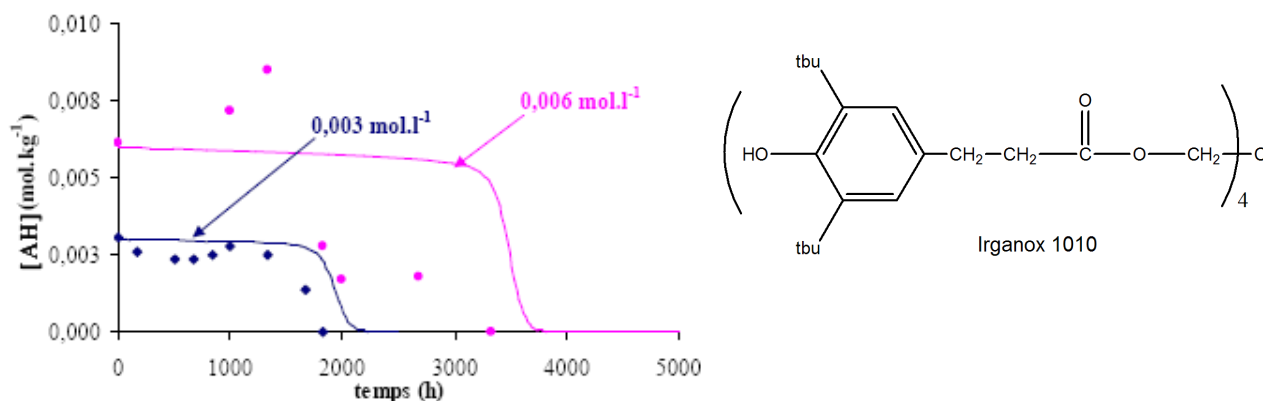


FIG. 6.4: Concentrations en groupement phénol $[AH]$ versus le temps pour des films de PP exposés à 80 °C dans l'air (Richaud, 2006).

La première explication de cette forte consommation initiale pourrait être une évaporation de l'anti-oxydant à haute température. L'évolution de la concentration en AO a donc été suivie au cours d'une exposition à 100 °C sous air et sous azote en sac étanche (contenant environ 1l de gaz). Ces résultats sont comparés à ceux obtenus précédemment en étuve ventilée sur la figure 6.5.

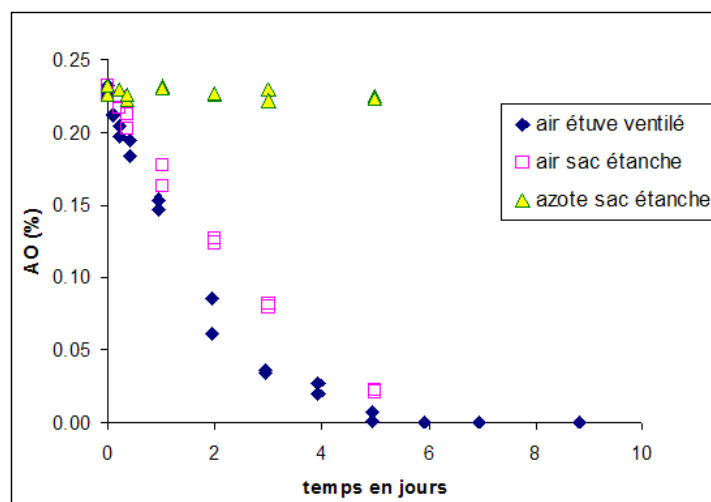
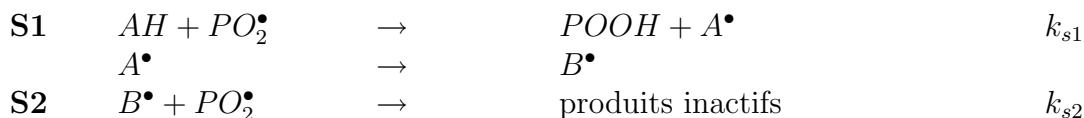


FIG. 6.5: Consommation d'AO en fonction du temps pour des films de PBHT de 265 μm d'épaisseur contenant 0,2% d'AO exposés à 100 °C sous différents environnements.

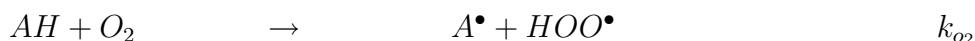
Sous atmosphère inerte, la concentration en AO reste stable. Les cinétiques de consommation sous air en sac étanche ou en étuve ventilée sont très proches. Le phénol ne s'évapore pas de façon significative dans l'échelle du temps des essais à 100 °C. La diminution de sa concentration est uniquement due à une réaction chimique, probablement une réaction directe avec l'oxygène.

6.2 Modélisation et Discussion

Le mécanisme de stabilisation par les phénols est généralement décrit par les réactions suivantes :



Une consommation importante sous air, mais inexistante sous azote, a été observée et semble due à une consommation partielle du stabilisant par une réaction directe avec l'oxygène. Une telle réaction a été reportée par de nombreux auteurs ((Kennerly et Patterson, 1956), (Pederson, 1956), (Ingold, 1959) et (Shelton, 1959)) et a récemment été observée dans le polypropylène stabilisé à l'Irganox 1010 (Richaud, 2006) exposé sous forte pression d'oxygène.



Le devenir des radicaux HOO^\bullet formés étant très controversé, nous choisissons, dans un premier temps, d'introduire cette réaction dans le schéma mécanistique sous la forme simplifiée suivante :



Remarque : La réaction similaire sur le polymère (i.e. $PH + O_2 \rightarrow P^\bullet + HOO^\bullet$) n'a pas été prise en compte dans le schéma mécanistique du PBHT pur. En effet les hydrogènes des sites oxydables PH sont nettement moins labiles que ceux des phénols AH. Une telle réaction intervient uniquement à très haute température (typiquement au-dessus de 250°C) et se traduit par une consommation importante du substrat dès les premiers temps d'exposition (i.e. vitesse d'amorçage constante) et donc une absence de période d'induction.

a) Détermination des constantes de vitesse

Les différents paramètres cinétiques du PBHT pur restent valables ici, seules les constantes de vitesse relatives au stabilisant (k_{s1} , k_{s2} et k_{o_2}) sont à déterminer par méthode inverse. Quatre hypothèses ont été testées par le modèle pour simuler la prise de masse et la consommation d'AO à 100 °C d'un échantillon de PBHT stabilisé de 265 μm d'épaisseur. Elles sont résumées dans le tableau 6.2 :

- **Hypothèse n°1 :** Seules les fonctions phénol AH stabilisent le PBHT et sont stables vis-à-vis de l'oxygène (cf.tab. 6.2). La courbe simulée sur la figure 6.6 indique que la concentration en stabilisant devrait rester quasi-constante pendant toute la période d'induction, alors qu'expérimentalement on observe une consommation rapide dès les premiers temps d'exposition. Par contre, la prise de masse suivrait les résultats expérimentaux.

| | k_{s1} ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) | k_{s2} ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) | k_{o2} ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) |
|-------------|---|---|---|
| Hypothèse 1 | 5,5 | 0 | 0 |
| Hypothèse 2 | 3 | 2.10^5 | 0 |
| Hypothèse 3 | 10 | 7 | $2,6.10^{-3}$ |
| Hypothèse 4 | 110 | $1,5.10^4$ | $2,6.10^{-3}$ |

TAB. 6.2: Constantes de vitesse à 100°C des trois réactions du stabilisant dans les hypothèses 1 à 4.

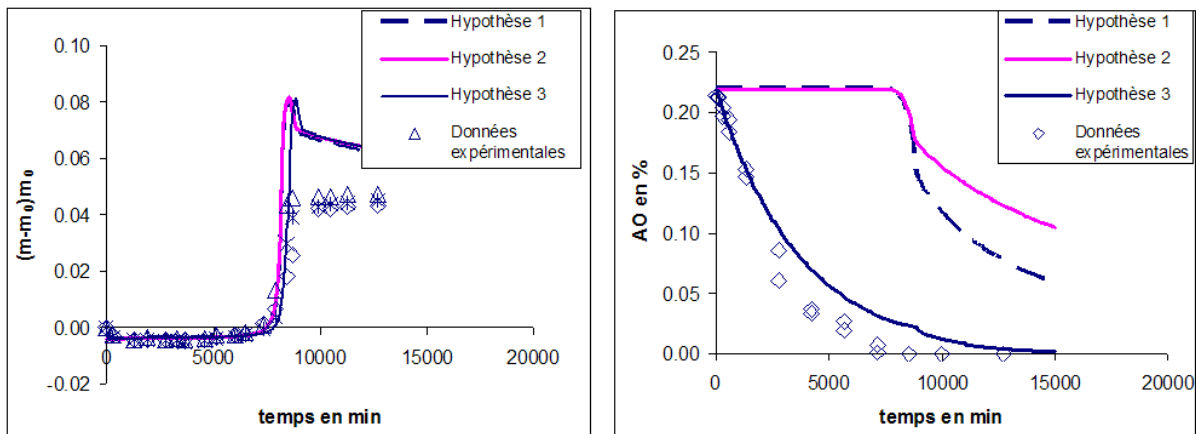


FIG. 6.6: Courbes simulées et résultats expérimentaux de la prise de masse et de la consommation d'AO pour des films PBHT avec 0,2% AO de $265\ \mu\text{m}$ d'épaisseur à 100°C dans l'air avec les paramètres des hypothèses 1 à 3.

- **Hypothèse n°2** : Les fonctions phénol AH sont stables vis-à-vis de l'oxygène. Elles réagissent, comme dans l'hypothèse 1, avec les radicaux PO_2^\bullet , mais leur produit de réaction réagit également (cf.tab. 6.2). Ainsi, chaque fonction phénol neutralise deux radicaux PO_2^\bullet . Les courbes simulées sur la figure 6.6 sont proches de celles de l'hypothèse précédente, ce qui montre que la constante k_{s2} influence peu la cinétique de consommation du stabilisant.
- **Hypothèse n°3** : Pour simuler de façon satisfaisante la consommation du phénol, il est nécessaire de prendre en compte une réaction directe avec l'oxygène (cf.tab. 6.2). Dans ce cas, la prise de masse et la consommation d'AO sont simulées de façon satisfaisante pour le PBHT stabilisé à 0,2% (cf.fig.6.6) ainsi qu'aux autres concentrations (0,4% et 1%) (cf.fig.6.7).

Avec plusieurs jeux de constantes de vitesse (k_{s1} et k_{s2}), les courbes simulées sont très proches des courbes expérimentales. Nous avons sélectionné celui pour lequel l'écart entre les temps d'induction expérimentaux et calculés est minimum (cf.tab. 6.3 et fig. 6.8).

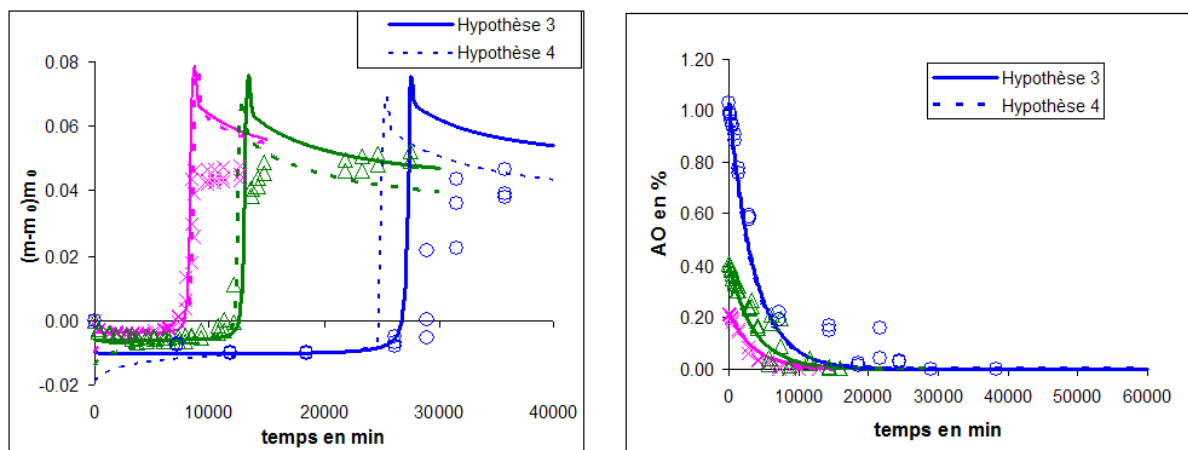


FIG. 6.7: Courbes simulées et résultats expérimentaux de la prise de masse et de la consommation d'AO pour des films de PBHT avec 0,2% (\times), 0,4% (Δ) et 1% AO (\circ) de 265 μm d'épaisseur à 100 °C dans l'air avec les paramètres des hypothèses 3 et 4.

| k_{s1} ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) | k_{s2} ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) | t_i en min | | | | Erreur relative |
|---|---|--------------|-------------|--------------|--------------|-----------------|
| | | 0% AO | 0,2% AO | 0,4% AO | 1% AO | |
| 5 | 10 | 388 | 6520 | 12900 | 32300 | 0.050 |
| 10 | 8 | 388 | 8020 | 13600 | 29000 | 0.042 |
| 10 | 7 | 388 | 7670 | 12700 | 26500 | 0.021 |
| Expérimental | | 450 | 7630 | 11355 | 28900 | 0 |

TAB. 6.3: Temps d'induction t_i expérimentaux et calculés selon l'hypothèse 3 avec différents jeux de constantes de vitesse et erreur relative entre les deux.

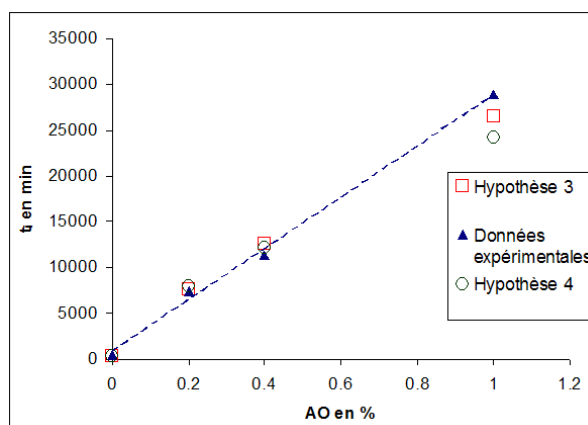


FIG. 6.8: Temps d'induction t_i expérimentaux et modélisés en fonction de la concentration massique initiale en AO avec les meilleurs paramètres des hypothèses 3 et 4.

Remarque : Plus la valeur de k_{s1} augmente par rapport à celle de k_{s2} , plus la relation reliant les temps d'induction avec la concentration en AO s'éloigne de la linéarité (cf.fig. 6.9).

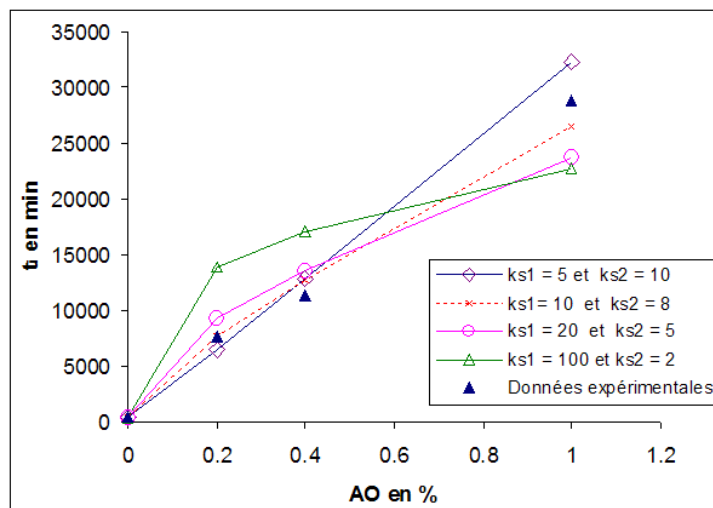
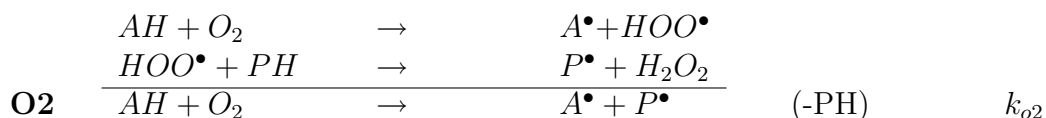


FIG. 6.9: Temps d'induction t_i expérimentaux et calculés selon l'hypothèse 3 en fonction de la concentration massique initiale en AO pour différentes valeurs de constantes de vitesse k_{s1} et k_{s2} en $l.mol^{-1}.s^{-1}$.

- **Hypothèse n°4 :** La forme simplifiée de la réaction **O2** permet de prédire l'ensemble des résultats. Cependant cette réaction a aussi été introduite dans le modèle sous forme détaillée (cf. ci-dessous) pour être testée :



Nous faisons l'hypothèse, ici, que l'eau oxygénée H_2O_2 formée lors de cette réaction s'évapore quasi-instantanément à $100^\circ C$. Dans le cas contraire, ce produit très instable pourrait générer des radicaux et initier de nouvelles chaînes d'oxydation.

Les courbes simulées de la prise de masse et la consommation d'AO (cf.fig. 6.7 et 6.8) se superposent à l'ensemble des résultats expérimentaux. Ici aussi, plusieurs couples de paramètres donnent des résultats proches (cf.tab. 6.4). Les valeurs retenues sont celles pour lesquelles l'erreur relative est la plus faible. A ce stade de l'étude, nous ne pouvons pas conclure sur le mécanisme de la réaction **O2**, les résultats obtenus pour les hypothèses 3 et 4 étant très proches.

| k_{s1} ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) | k_{s2} ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) | t_i en min | | | | Erreur relative |
|---|---|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------------|
| | | 0% AO | 0,2% AO | 0,4% AO | 1% AO | |
| 100 | 2.10^4 | 388 | 8399 | 12828 | 25877 | 0.038 |
| 90 | 3.10^4 | 388 | 8430 | 12880 | 26200 | 0.038 |
| 110 | $1,5.10^4$ | 388 | 8060 | 12200 | 24200 | 0.035 |
| Expérimental | | 450 | 7630 | 11355 | 28900 | 0 |

TAB. 6.4: Temps d'induction t_i expérimentaux et calculés selon l'hypothèse 4 avec différents jeux de constantes de vitesse k_{s1} et k_{s2} et erreur relative entre les deux.

Remarque : Un essai de modélisation a été réalisé en intégrant la diffusion du phénol :

$$\frac{d[AH]}{dt} = -k_{s1} [AH] [PO_2^\bullet] - k_{O_2} [AH] [O_2] + D_{AH} \frac{\partial^2 [AH]}{\partial x^2}$$

avec D_{AH} , le coefficient de diffusion du phénol égal à $1.10^{-13} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

La valeur de D_{AH} a été estimée à partir du coefficient de diffusion du 2,6-di-tert-butyl-4-méthyl phénol dans le caoutchouc naturel à 25°C ($9.10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$) (Billingham et Garcia-Trabajo, 1994). Les courbes obtenues sont identiques à celles des hypothèses 3 et 4. Ici, la diffusion du phénol est négligeable.

b) Résultats et Discussion

Les constantes de vitesse permettant la meilleure adéquation entre les courbes du modèle et les résultats expérimentaux pour des mélanges PBHT/AO exposés à 100°C sous air en films de $265 \mu\text{m}$ d'épaisseur sont comparées à celles de l'Irganox 1010 dans le PP (Richaud, 2006) dans le tableau 6.5.

Remarque : Le comportement sous azote des mélanges PBHT/AO a été modélisé et montre une stabilité de l'AO conformément aux résultats expérimentaux.

| Constante de vitesse | PBHT + AO | | PP + Irganox 1010 |
|---|---------------|-------------|-------------------|
| | Hypothèse 3 | Hypothèse 4 | |
| k_{s1} ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) | 10 | 100 | 175 |
| k_{s2} ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) | 7 | 2.10^4 | $1,2.10^5$ |
| k_{O_2} ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) | $2,6.10^{-3}$ | | 1.10^{-4} |

TAB. 6.5: Constantes de vitesse pour l'Irganox 1010 dans le PP et l'AO dans le PBHT (selon les hypothèses 3 et 4) à 100°C .

L'ordre de grandeur de k_{O_2} suscite les commentaires suivants :

- Sa valeur contrôle la cinétique de consommation de l'AO (cf.fig. 6.10). Pour l'Irganox 1010, cette valeur n'étant pas disponible à 100°C dans le PP, elle a été approximée par sa

valeur dans le 1,2 dichlorobenzène. k_{o_2} de l'Irganox 1010 est inférieure à celle de l'AO ce qui indique une plus grande stabilité de l'Irganox vis-à-vis de l'oxygène.

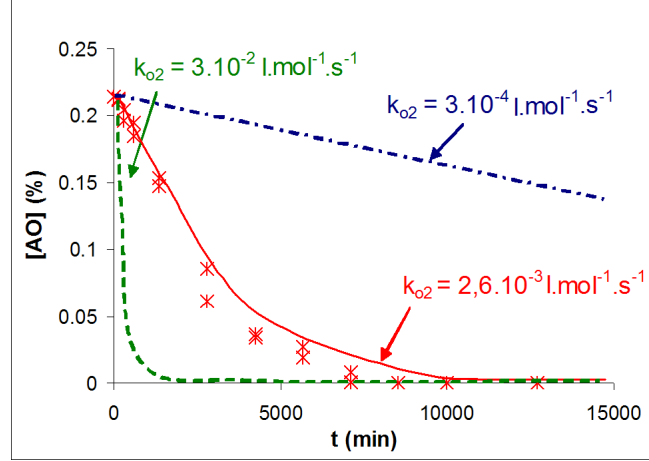


FIG. 6.10: Influence de la variation de k_{o_2} sur la simulation de la consommation d'AO pour des films de PBHT avec 0,2% d'AO de $265 \mu\text{m}$ d'épaisseur à 100°C dans l'air avec $k_{s1} = 100$ et $k_{s2} = 2.10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$; résultats expérimentaux (croix) et simulés par le modèle (trait continu).

• Pendant la période d'induction, la vitesse d'oxydation du polymère et donc la concentration en PO_2^\bullet est très faible ($< 1.10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$ d'après le modèle). On peut donc négliger les réactions S1 ($AH + PO_2^\bullet \rightarrow \dots$) et S2 ($A^\bullet + PO_2^\bullet \rightarrow \dots$) et faire l'hypothèse que la consommation d'antioxydant est uniquement due à son oxydation directe ($AH + O_2^\bullet \rightarrow \dots$). Lorsque le temps tend vers zéro, la vitesse de disparition de l'AO v_d peut alors s'écrire :

$$v_{d \rightarrow 0} = \frac{d[AH]}{dt} = -2k_{o_2}[AO]_0 \times [O_2] \quad (6.1)$$

où $[AO]$ est la concentration en phénol, $[O_2]$ la concentration en oxygène et k_{o_2} la constante de vitesse de la réaction concernée. Le facteur 2 correspond au nombre de groupements phénol sur l'AO.

$[O_2]$ étant constante, on s'attend à ce que v_d soit proportionnelle à $[AO]_0$. Ce qui a effectivement été observé (cf. fig. 6.2 page 154). D'après la valeur de la pente, on peut estimer la valeur de la constante de vitesse $k_{o_2}(\text{exp})$:

$$k_{o_2}(\text{exp}) = \frac{\text{pente}}{2 \times [O_2]} = 1,64.10^{-3} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

avec : $\text{pente} = 2,88.10^{-6} \text{ s}^{-1}$ et $[O_2] = C_s = S \times p$.

où S est la solubilité de l'oxygène égale à $4,35.10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ et p la pression partielle en oxygène égale à $0,2.10^5 \text{ Pa}$.

Cette estimation est proche de la valeur obtenue par le modèle ($k_{o_2} = 2,6.10^{-3} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) et la confirme.

• Dans leurs travaux, (Celina *et al.*, 2006) ont dosé par chromatographie la consommation en stabilisant dans des liants de PBHT contenant 1% d'AO exposés sous air à 110, 95, 80, 65 et 50°C (cf.fig 6.11). A partir de ces résultats et de la relation 6.1, la vitesse de disparition initiale du stabilisant et la constante de vitesse k_{o_2} ont été calculées. Une estimation de l'énergie d'activation E_a et du coefficient pré-exponentiel d'Arrhenius a , ensuite, été réalisée (cf.tab 6.6 et fig. 6.11).

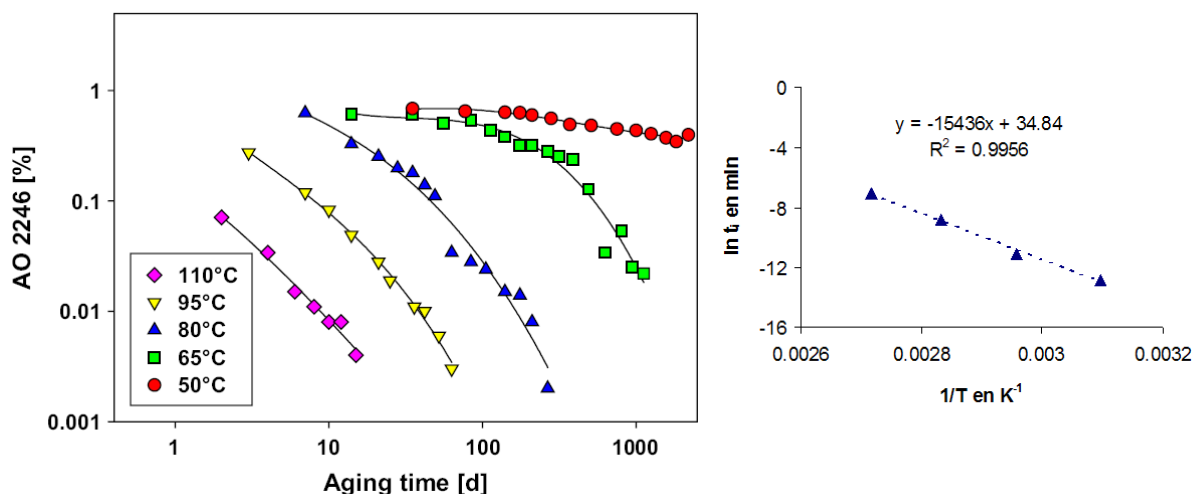


FIG. 6.11: Consommation en stabilisant dans des liants de PBHT avec 1% d'AO dans l'air à 110, 95, 80, 65 et 50 °C (Celina *et al.*, 2006)(à gauche) et graphe d'Arrhenius correspondant de la constante de vitesse k_{o_2} (à gauche).

Remarque : Les résultats obtenus à 110°C ne sont pas exploitables, la décroissance étant trop brutale.

| T en °C | v_d (mol.l ⁻¹ .s ⁻¹) | k_{o_2} (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹) |
|---|---|---|
| 95 | 1, 54.10 ⁻⁰⁶ | 8, 85.10 ⁻⁰⁴ |
| 80 | 2, 44.10 ⁻⁰⁷ | 1, 40.10 ⁻⁰⁴ |
| 65 | 2, 72.10 ⁻⁰⁸ | 1, 56.10 ⁻⁰⁵ |
| 50 | 4, 79.10 ⁻⁰⁹ | 2, 75.10 ⁻⁰⁶ |
| E_a (kJ.mol⁻¹) | 128 | |
| k_0 (l.mol⁻¹.s⁻¹) | 1, 35.10¹⁵ | |

TAB. 6.6: Vitesse de consommation initiale en stabilisant v_d pour des liants au PBHT avec 1% d'AO, constante de vitesse k_{o_2} à 95, 80, 65 et 50°C, énergie d'activation E_a et facteur prés-exponentiel k_0 .

La valeur de E_a est comprise dans l'intervalle cité dans la littérature (i.e. entre 125 et 188 kJ.mol⁻¹) (Uri, 1961) pour la réaction : $RH + O_2 \rightarrow R\bullet + HOO\bullet$.

Dans notre cas, cette réaction est favorisée par le caractère labile de l'hydrogène du phénol, expliquant que l'énergie d'activation estimée est proche de la borne inférieure de cet intervalle.

- Nos résultats nous permettent d'expliquer la différence de comportement dans l'air entre le PP et le PBHT stabilisés par des phénols encombrés (cf.fig. 6.12).

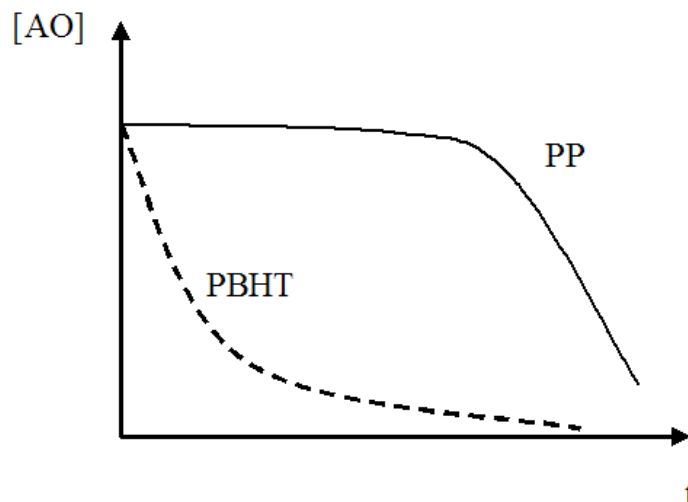


FIG. 6.12: Allure des courbes cinétiques de consommation des stabilisants phénoliques dans le PP et dans le PBHT exposés dans l'air.

On voit que la réactivité du phénol (k_{o_2}) vis-à-vis de l'oxygène est 26 fois plus grande pour le stabilisant du PBHT que pour l'Irganox 1010 étudié dans le PP (Richaud, 2006) (cf.tab. 6.5). Par ailleurs, la solubilité de l'oxygène dans le PBHT est 3 fois plus grande que dans le PP ($4,3 \cdot 10^{-8}$ contre $1,4 \cdot 10^{-8}$ mol.l⁻¹.Pa⁻¹). Puisque la vitesse initiale de la consommation de phénol est proportionnelle à k_{o_2} et à $[O_2]$, elle doit être $23 \times 3 = 69$ fois plus élevée dans le PBHT que dans le PP à concentration initiale en stabilisant égale. Comme, par ailleurs, la concentration en stabilisant utilisée en pratique dans le PBHT est plus forte que dans le PP, la différence est encore plus marquée. Comme on peut s'y attendre cette différence est abolie lorsque, dans le cas du PP, on multiplie la pression d'oxygène par 250, passant de 0,02 à 5 MPa. Alors, on observe une consommation initiale relativement rapide du stabilisant (Richaud, 2006).

6.3 Conclusion

Le modèle cinétique complété par les réactions de stabilisation prédit de façon satisfaisante la prise de masse du PBHT stabilisé par le 2,2'-méthylène-bis(4-méthyl-6-t-butyl phénol) à 100°C sous air ainsi que la consommation de cet anti-oxydant. De plus, l'ordre de grandeur des différentes constantes de vitesse, déterminées par méthode inverse, semble réaliste.

Le modèle a été utilisé comme grille de lecture des mécanismes. Il a permis d'améliorer la compréhension des phénomènes notamment la forte consommation initiale du stabilisant. Cette consommation s'est révélée due à une réaction directe du phénol avec l'oxygène. Cette réaction avait déjà été évoquée lors de vieillissement sous forte pression

d'oxygène (5 MPa) de PP stabilisé à l'Irganox 1010. La forte solubilité de l'oxygène et du stabilisant (permettant des concentrations initiales plus importantes) dans le PBHT et la sensibilité à l'oxydation du phénol étudié accentuent cette consommation dans notre cas. L'analyse cinétique permet donc de bien comprendre les différences observées d'un polymère à l'autre ou d'une condition d'exposition à l'autre, et de les englober dans un modèle unique. Il serait intéressant de réaliser des vieillissements dans des conditions similaires avec du PBHT stabilisé par d'autres phénols (Irganox 1010, 1135, 1076 ...) pour confirmer ou non ces résultats.

Il serait nécessaire de mener cette étude à d'autres températures pour calculer les paramètres d'Arrhenius des constantes de vitesse k_{s1} et k_{s2} et valider la valeur obtenue pour k_{o2} . On s'attend à trouver les ordres de grandeur suivants : $E_{s1} \ll E_3$ et $E_{s2} \approx 0$. La réaction S1 ($AH + PO_2^\bullet$) étant favorisée devant la réaction de propagation par arrachement d'hydrogène III. La mesure par chromatographie liquide de la concentration en phénol est une méthode relativement lourde nécessitant du matériel adapté. Pour des travaux plus systématiques, il serait préférable d'utiliser une méthode plus directe comme les temps d'induction d'oxydation TIO par DSC (Lokander *et al.*, 1998) en la validant préalablement par les résultats obtenus en HPLC.

Quatrième partie
Conclusions & Perspectives

Chapitre 7

Conclusions & Perspectives

7.1 Conclusion générale

L'objectif initial de la thèse était l'élaboration d'un modèle cinétique permettant la prédiction de la durée de vie de propergols à matrice polybutadiène. Il fallait que ce modèle soit basé sur un schéma mécanistique intégrant les connaissances déjà acquises et effectuant des choix clairs lorsque les incertitudes subsistaient sur la prédominance de tel ou tel processus. Les principales caractéristiques de ce schéma sont les suivantes :

- L'acte d'amorçage principal est la décomposition des hydroperoxydes. Autrement dit la réaction crée son propre amorceur, ce qui explique l'autoaccélération initiale.
- La propagation s'effectue par arrachement d'hydrogène sur les méthylènes allyliques et par addition aux doubles liaisons, ce dernier processus étant plus rapide.
- Les radicaux alkyle résultant des additions de peroxydes aux doubles liaisons, sont très instables. Leur décomposition donne des groupements époxyde. Ces derniers sont d'une certaine manière des témoins du degré d'oxydation de l'échantillon. En effet, leur formation est inhibée par l'oxygène.
- La réticulation prédomine sur la coupure de chaîne, ce qui n'est pas très étonnant compte tenu de l'importance des additions de radicaux sur les doubles liaisons. Cependant, nous avons aussi montré que la majorité des additions étaient intramoléculaires. La faible fraction d'additions intermoléculaires suffit à faire prédominer la réticulation.
- Le réseau initial comporte un taux non négligeable de chaînes pendantes et même de chaînes libres. Il faut prendre en compte les réactions impliquant ces espèces dans les calculs de concentration en chaînes élastiquement actives qui permettront de prédire les propriétés mécaniques.
- L'antioxydant phénolique utilisé, est censé stabiliser le polymère par capture des radicaux. Cependant, nous avons observé qu'il est en partie consommé par réaction avec l'oxygène. Ce processus, qui diminue considérablement l'efficacité stabilisante de l'adjuvant, doit bien sûr être pris en compte.

Le schéma mécanistique définitif est donc très complexe et le schéma cinétique qui en dérive ne le sera pas moins (huit équations différentielles non linéaires pour le noyau du modèle). Nous y avons incorporé les innovations récemment faites au laboratoire, en particulier :

- Le couplage direct réaction-diffusion dans le système d'équations différentielles. Ce qui impose la résolution en temps et en profondeur (x) dans l'épaisseur.
- La prise en compte de la consommation de substrat, qui est à l'origine des très forts autoralentissements.

La mise en œuvre d'un schéma aussi complexe n'a de sens que si l'éventail des tests de validation est assez large. Ici, nous avons tenté de valider le modèle avec les courbes cinétiques expérimentales suivantes :

- la prise de masse,
- la concentration en fonctions carbonyle (déterminée par IR),
- la concentration en fonctions hydroxyle (déterminée par IR),
- la consommation des doubles liaisons (déterminée par IR),
- la concentration en fonctions époxyde (déterminée par dosage chimique),
- la concentration en hydroperoxydes (déterminée par dosage chimique),
- les coupures et réticulations sur le prépolymère linéaire (déterminées par rhéométrie),
- les coupures et réticulations sur l'élastomère réticulé (déterminées par torsiométrie),
- les propriétés mécaniques globales sur des barreaux de $l \times 1 \times 1$ cm,
- les profils de dégradation dans l'épaisseur (déterminés par IR),
- la consommation en stabilisants (déterminée par HPLC).

Les tests concernent les différentes échelles de structure impliquées et sont assez nombreux et diversifiés pour que l'on puisse affirmer qu'ils permettent de valider le modèle. Le résultat des tests de validation peut être considéré comme positif, même s'il ne fait pas de doute que la prédiction est perfectible. Certaines valeurs de constantes de vitesses, déterminées par tâtonnements, en méthode inverse, ne constituent peut être pas encore le meilleur choix, même si elles sont d'un ordre de grandeur physiquement réaliste. Les effets d'autoralentissement, en particulier, paraissent sous-estimés.

L'avantage de la démarche choisie est la possibilité de capitaliser les résultats. Si certains points du modèle sont contestés, par la suite, ils pourront être supprimés ou remplacés sans que la totalité du schéma soit remise en cause.

Il nous semble donc que le modèle proposé, dont le potentiel de prédiction est largement supérieur à tout autre modèle antérieur, aura son utilité dans l'avenir, ne serait-ce que comme base de départ pour toute recherche ultérieure.

7.2 Perspectives

Nous pensons qu'à court terme, il est inutile d'augmenter la complexité du schéma mécanistique tant que l'ensemble de ses potentialités n'auront pas été explorées de manière exhaustive, ce qui est loin d'être réalisé à l'heure actuelle. Pour l'instant, la détermination des paramètres cinétiques par méthode inverse est réalisée par tâtonnements empiriques. Il est clair que si cette méthode pouvait être rationalisée et automatisée, cela faciliterait grandement la mise en œuvre de cette démarche. Dans cette étude, quelques tentatives ont été réalisées mais aucune n'a donné de résultats satisfaisants. Ceci pourrait donc constituer un axe de recherche pour des numériciens.

En ce qui concerne le passage à l'échelle macromoléculaire (chap. 5.2.2), on a vu qu'il est rendu difficile par la présence de quantités non négligeables de chaînes libres et de chaînes pendantes. La démarche que nous proposons est basée sur quelques hypothèses simplificatrices dont il est difficile de vérifier la pertinence. Il faudrait pour cela entreprendre des comparaisons de réseaux différant par la concentration de ces espèces, c'est-à-dire par l'écart à l'idéalité. Une investigation détaillée sur les relations module-structure nous paraît également nécessaire. Elle pourrait, à elle seule, constituer un sujet de thèse, tant les facteurs responsables de l'écart à l'idéalité sont nombreux.

En ce qui concerne les antioxydants, il nous semble intéressant d'étudier différentes molécules afin d'établir les traits universels (s'ils existent) des différentes familles d'antioxydants. La réaction oxygène-phénol, même si elle était déjà connue, n'est pas suffisamment prise en compte dans les publications et ouvrages sur les antioxydants. C'est certainement parce que le problème n'est presque jamais considéré sous l'angle cinétique. Cet aspect mériterait sans aucun doute d'être approfondi.

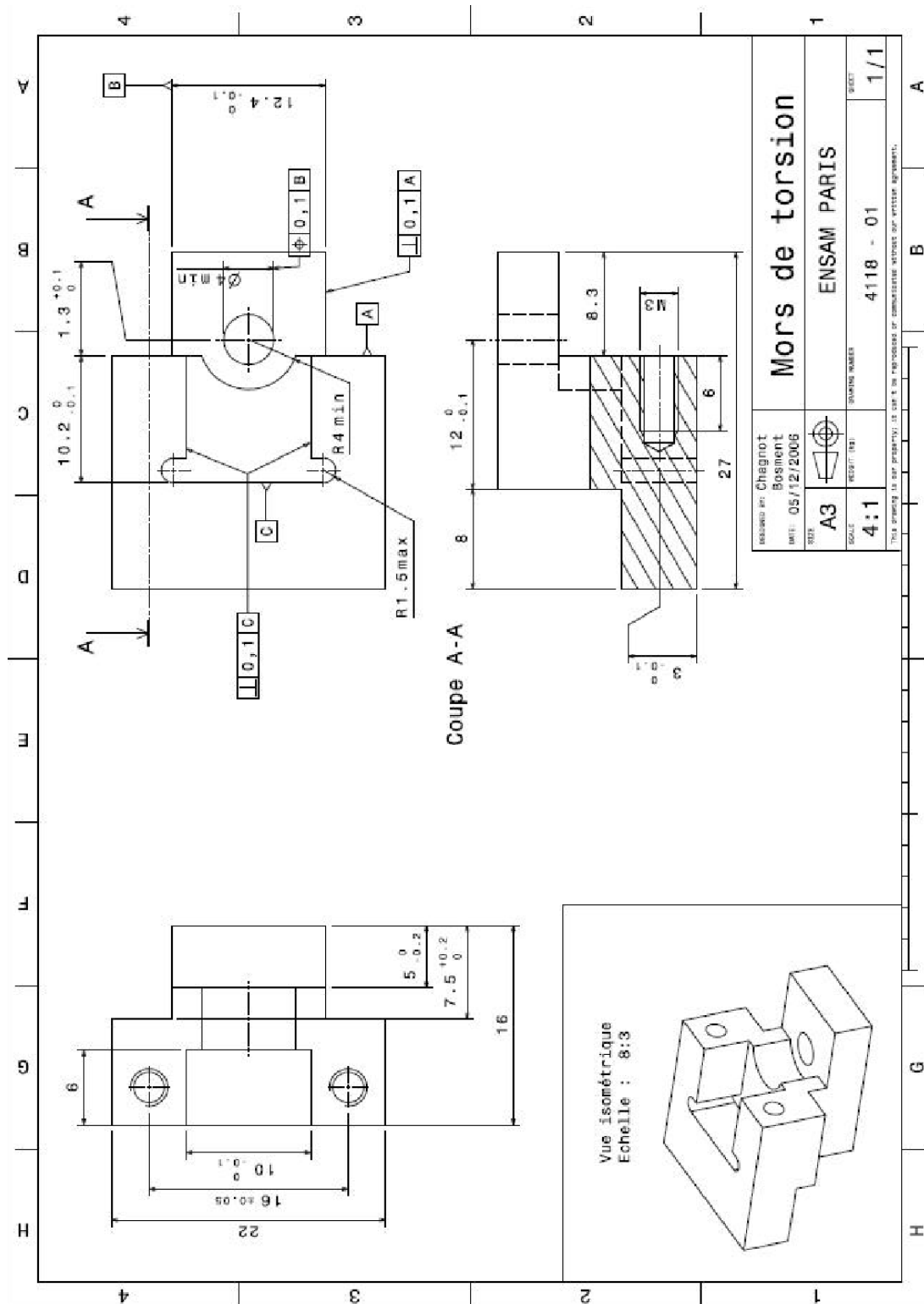
La démarche de prédiction de durée de vie est basée sur l'hypothèse que les constantes de vitesse élémentaires obéissent à la loi d'Arrhenius. Cependant, à basse température, la diffusion des macroradicaux devenant trop lente, elles pourraient devenir contrôlées par la diffusion et s'écarter sensiblement de la loi d'Arrhenius. L'étude de ce problème passe par la modélisation de la diffusion en trois dimensions de toutes les espèces réactives (radicaux, hydroperoxydes, substrat . . .), ce qui implique le franchissement d'obstacles considérables sur le plan numérique. Ceci constituera un enjeu majeur pour l'équipe, dans les années qui viennent.

Plus loin encore, se trouve la description de ces mêmes mécanismes dans les propergols où l'introduction d'autres ingrédients laisse supposer l'existence de réactions supplémentaires. Les catalyseurs balistiques sont réputés pour catalyser aussi l'oxydation même si tel n'est pas leur objectif. Les charges oxydantes et réductrices peuvent également apporter une contribution qu'il faudra identifier et inclure dans le schéma. Pour finir, il se pourrait bien que la présence des agents d'adhésion liant-charge qui interagissent avec le réseau constituent un obstacle important. Toutefois c'est une certitude que la rigueur de la démarche proposée est la meilleure garantie de succès pour une prédiction fiable de la durée de vie des propergols.

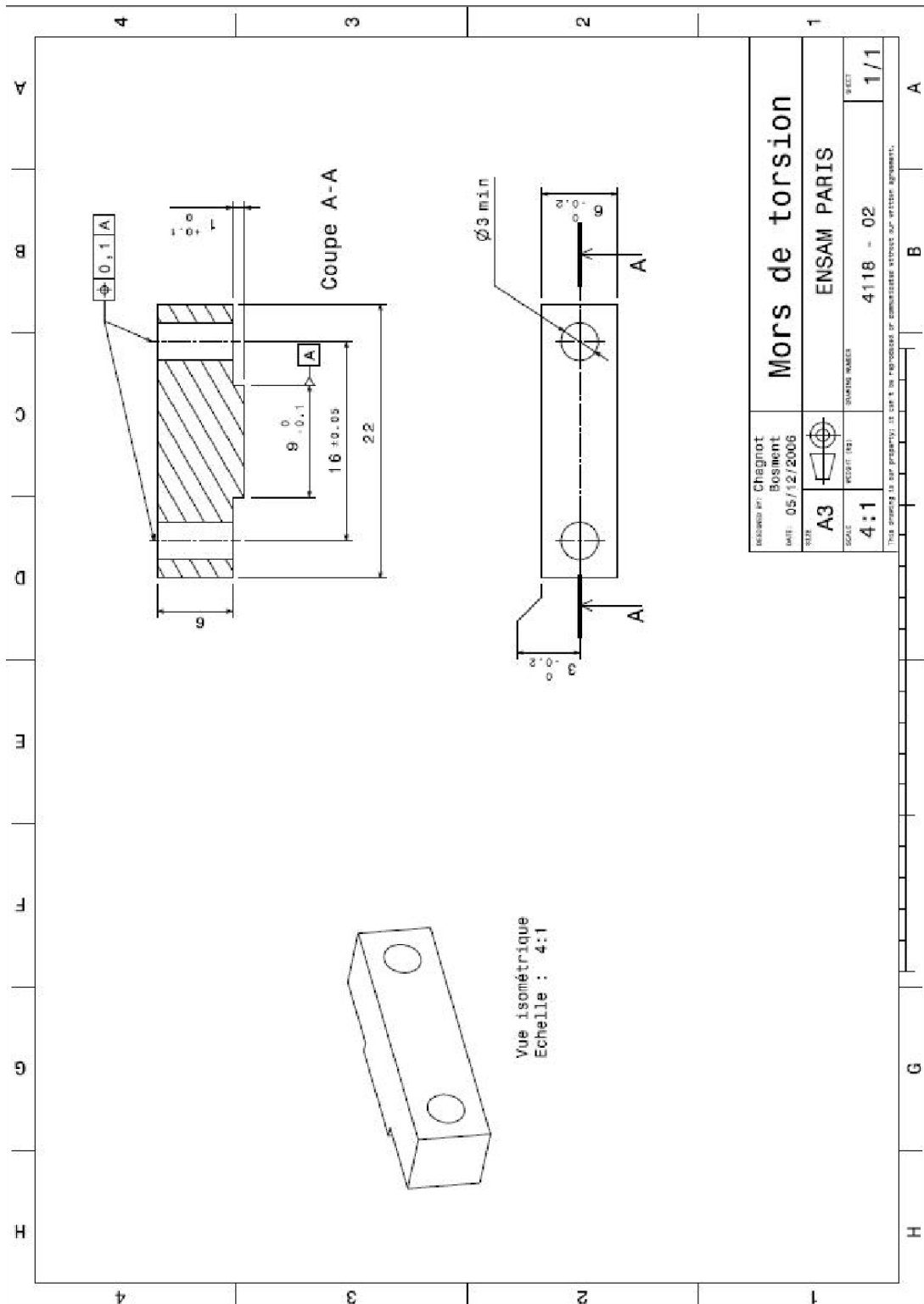
Annexes

| Réaction | k_i | 60°C | 80°C | 100°C | 120°C |
|--|-----------|----------------|----------------|---------------|-------------|
| $2POOH \rightarrow \dots$ | k_{1b} | 1.10^{-8} | $1,5.10^{-7}$ | $1,6.10^{-6}$ | 2.10^{-5} |
| $P^\bullet + O_2 \rightarrow \dots$ | k_2 | 1.10^9 | 1.10^9 | 1.10^9 | 1.10^9 |
| $PO_2^\bullet + PH \rightarrow \dots$ | k_3 | 0,1 | 0,4 | 1,5 | 4 |
| $P^\bullet \rightarrow \dots$ | k_{a11} | 1.510^5 | 1.510^5 | 1.510^5 | 1.510^5 |
| $P^\bullet + F \rightarrow \dots$ | k_{a1} | 620 | 620 | 620 | 620 |
| $PO_2^\bullet \rightarrow \dots$ | k_{a22} | 20 | 100 | 370 | 1600 |
| $PO_2^\bullet + F \rightarrow \dots$ | k_{a2} | 0,035 | 0,2 | 1,3 | 5,5 |
| $POOP^\bullet \rightarrow \dots$ | k_e | 4.10^4 | 8.10^4 | $1,3.10^5$ | 2.10^5 |
| $P^\bullet + P^\bullet \rightarrow \dots$ | k_4 | 3.10^8 | 3.10^8 | 3.10^8 | 3.10^8 |
| $PO_2^\bullet + P^\bullet \rightarrow \dots$ | k_5 | $1,2.10^8$ | $1,2.10^8$ | $1,2.10^8$ | $1,2.10^8$ |
| $PO_2^\bullet + PO_2^\bullet \rightarrow Q$ | k_{60} | 1.10^5 | 1.10^6 | 5.10^6 | 2.10^7 |
| $Q \rightarrow$ produits inactifs | k_{6t} | 6.10^2 | 8.10^2 | 1.10^3 | $1,2.10^3$ |
| $Q \rightarrow 2P^\bullet \dots$ | k_{63} | $2,5.10^5$ | 5.10^5 | 1.10^6 | 2.10^6 |
| | D | $5,5.10^{-10}$ | $9,8.10^{-10}$ | $1,5.10^{-9}$ | 3.10^{-9} |

ANNEXE N°1 : Valeurs des paramètres cinétiques à 60, 80, 100 et 120°C pour le PBHT; les constantes de vitesse du premier ordre sont en s^{-1} et celles du second ordre en $l.mol^{-1}.s^{-1}$.



ANNEXE N°2 : Plan du nouveaux système de mors.



ANNEXE N°2 : Plan du nouveaux système de mors.

Bibliographie

ABDELJAOUED, K. (1999). *Etude de l'oxydation thermique de la matrice dans les composites fibres de carbone /PMR-15*. Thèse de doctorat, ENSAM, Paris, France.

ACHIMSKY, L. (1996). *Etude cinétique de la thermooxydation du polypropylène*. Thèse de doctorat, ENSAM, Paris, France.

ACHIMSKY, L., AUDOUIN, L., VERDU, J., RYCHLY, J. et MATISOVA-RYCHLA, L. (1997). On a transition at 80°C in polypropylene oxidation kinetics. *Polymer Degradation and Stability*, 58(3):283–289.

ADAM, C., LACOSTE, J. et DAUPHIN, G. (1991a). ^{13}C nuclear magnetic resonance of photo-oxidized polybutadiene. *Polymer Communication*, 32:317–320.

ADAM, C., LACOSTE, J. et LEMAIRE, J. (1989). Photo-oxidation of elastomeric materials. Part 1-Photo-oxidation of polybutadienes. *Polymer Degradation and Stability*, 24:185–200.

ADAM, C., LACOSTE, J. et LEMAIRE, J. (1991b). Mécanismes de photo-oxydation d'élastomères diéniques non transformés. *L'actualité chimique*, Mars-Avril:85–94.

AHLBLAD, G., REITBERGER, T., TERSELIUS, B. et STENBERG, B. (1999). Thermal oxidation of hydroxyl-terminated polybutadiene rubber I. Chemiluminescence studies. *Polymer Degradation and Stability*, 65(2):179–184.

ALLEN, N., BARCELONA, A., EDGE, M., WILKINSON, A., MERCHAN, C. et RUIZ SANTA QUITERIA, V. (2004). Thermal and photooxidation of high styrene : butadiene copolymer(SBC). *Polymer Degradation and Stability*, 86(1):11–23.

ARAKAWA, K., SEGUCHI, T., WATANABE, Y., HAYAKAWA, N., KURIYAMA, I. et MACHI, S. (1981). Dose rate effect on radiation-induced oxidation of polyethylene and ethylene-propylene copolymer. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, 19(8): 2123–2125.

ASSINK, R., CELINA, M. et MINIER, L. (2002). Condition monitoring of a thermally aged elastomer by $^1\text{H-NMR}$ T2 relaxation measurements of solvent-swelled samples. *Journal of Applied Polymer Science*, 86(14):3636–3641.

AUDOUIN, L., ACHIMSKY, L. et VERDU, J. (2000). Kinetic Modeling of Low-Temperature Oxidation of Hydrocarbon Polymers. In HAMID, S. H., éditeur : *Handbook of Polymer Degradation*, chapitre 20, pages 727–763. Marcel Dekker, New York, 2nd édition.

AUDOUIN, L., LANGLOIS, V., VERDU, J. et BRUIJN, J. (1994). Role of oxygen diffusion in polymer ageing : kinetic and mechanical aspects. *Journal of Materials Science*, 29(3):569–583.

- BARNARD, D., CAIN, M., CUNNEEN, J. et HOUSEMAN, T. (1972). Oxidation of Vulcanized Natural Rubber. *Rubber Chem. Technol*, 45:381–401.
- BAUMAN, R. et MARON, S. (1956). Oxidation of polybutadiene. I. Rate of oxidation. *Journal of Polymer Science*, 22(100):1–12.
- BEAVAN, S. et PHILLIPS, D. (1974). Mechanistic studies on the photo-oxidation of commercial polybutadiene. *European Polymer Journal*, 10:593–603.
- BEER, F., JOHNSON, E. et DEWOLF, J. (2002). *Mechanics of Materials*. McGraw-Hill, 3rd édition.
- BELL, J. (1970). Structure of a typical amine-cured epoxy resin. *Journal of Polymer Science Part A-2 Polymer Physics*, 8(3):417–436.
- BESSAHA, N. (1995). *Adhésion de matériaux polyuréthanes : application aux propulseurs à base de propergols solides*. Thèse de doctorat, Université de haute-alsace, Mulhouse, France.
- BEVILACQUA, E. et ENGLISH, E. (1961). The scission step in hevea oxidation. *Journal of Polymer Science*, XLIX:495–505.
- BILLINGHAM, N. et CALVERT, P. (1980). The physical chemistry of oxidation and stabilization of polyolefins. In G. SCOTT, éditeur : *Developments in polymer stabilization-3*, chapitre 5, pages 139–190. Applied Science, Londres.
- BILLINGHAM, N. et GARCIA-TRABAJO, P. (1994). Oxidative degradation of Polymer : A tutorial on what we don't know. *6th Annual international conference on advances in the stabilisation and degradation of polymer, Luzern, Suisse, 20-22 juin*.
- BOLLAND, J. et GEE, G. (1946). Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins. *Transaction of the Faraday Society*, 42:236–243.
- BOLLAND, J. et TEN HAVE, P. (1947). Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. V. The inhibitory effect of phenolic compounds on the thermal oxidation of ethyl linoleate. *Discussions Faraday Society*, 2:252–260.
- BRANDOLINI, A. et HILLS, D. (2000). *NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives*. Marcel Dekker.
- BROUWER, G. et KEIZERS, H. (2004). Aging in composite propellant grains. *40th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*.
- BUNYAN, P., CUNLIFFE, A., DAVIS, A. et KIRBY, F. (1993). The degradation and stabilisation of solid rocket propellants. *Polymer Degradation and Stability*, 40(2):239–250.
- CARLSSON, D., BROUSSEAU, R. et WILES, D. (1986). Reactions of sulfur dioxide with oxidized polyolefins. *Polymer Degradation Stability*, 15(1):67–79.
- CARLSSON, D. et LACOSTE, J. (1991). A critical comparison of methods for hydroperoxide measurement in oxidized polyolefins. *Polymer Degradation and Stability*, 32(3):377–386.
- CARLSSON, D. et WILES, D. (1969). The photodegradation of polypropylene films. II : Photolysis of ketonic oxidation products. *Macromolecules*, 2(6):587–597.

- CELINA, M. et GILLEN, K. (2005). Oxygen permeability measurements on elastomers at temperature up to 225°C. *Macromolecules*, 38(7):2754–2763.
- CELINA, M., GILLEN, K. et ASSINK, R. (2005). Accelerated aging and lifetime prediction : Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes. *Polymer Degradation and Stability*, 90(3):395–404.
- CELINA, M., GRAHAM, A., GILLEN, K., ASSINK, R. et MINIER, L. (2000). Thermal degradation studies of a polyurethane propellant binder. *Rubber chemistry and technology*, 73(4):678–693.
- CELINA, M., MINIER, L. et ASSINK, R. (2002). Development and application of tools to characterize the oxidative degradation of AP/HTPB/Al propellants in a propellant reliability study. *Thermochimica Acta*, 384(1):343–349.
- CELINA, M., SKUTNIK ELLIOTT, J., WINTERS, S., ASSINK, R. et MINIER, L. (2006). Correlation of antioxidant depletion and mechanical performance during thermal degradation of an HTPB elastomer. *Polymer degradation and stability*, 91(8):1870–1879.
- CHANG, S., HAN, S. et MALONE, B. (2000). Numerical analysis of moisture propagation and chemical reaction in a solid propellant. *AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, 36 th, Huntsville, AL*.
- CHARLESBY, A. et PINNER, S. (1959). Analysis of the Solubility Behaviour of Irradiated Polyethylene and Other Polymers. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 249(1258):367–386.
- CHEVALIER, S., LIEBENS, E. et NEVIÈRE, R. (2002). Effects of the Diffusion Processes in the modelling of Composite Propellant Ageing. *RTO AVT Specialists Meeting on « Advances in Rocket Performanace Life and Disposal »*. Aalborg, Denmark RTO-MP-091 AC/323(AVT-089)TP/63.
- COLIN, X., AUDOUIN, L. et VERDU, J. (2004). Determination of thermal oxidation rate constants by an inverse method. Application to polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 86(2):309–321.
- COLIN, X., AUDOUIN, L. et VERDU, J. (2007). Kinetic modelling of the thermal oxidation of polyisoprene elastomers. Part 1 : Unvulcanized unstabilized polyisoprene. *Polymer Degradation and Stability*, 92(5):886–897.
- COLIN, X., FAYOLLE, B., AUDOUIN, L. et VERDU, J. (2002). Phénomènes de transport des stabilisants dans les polyoléfines. Partie I : Diffusion. *Matériaux et techniques*, 90(11-12):3–9.
- COLIN, X., FAYOLLE, B., AUDOUIN, L. et VERDU, J. (2003a). About a quasi-universal character of unstabilised polyethylene thermal oxidation kinetics. *Polymer Degradation and Stability*, 80(1):67–74.
- COLIN, X., FAYOLLE, B., AUDOUIN, L., VERDU, J. et DUTEURTRE, X. (2003b). Vieillissement thermo-oxydant des polymères. un pas vers la modélisation. *In Vieillissement et durabilité des matériaux, OFTA-Paris*, pages 65–98. Arago.
- COMMEREUC, S. et LACOSTE, J. (1997). Photo and thermal-oxidation of polyoctenamer. Photostability of hydroperoxides. *Polymer Degradation and Stability*, 57:31–41.

- CONRADI, J. et McLAREN, G. (1960). Oxidation of hindered phenols to semiquinones. *Journal of the American Chemical Society*, 82(17):4745–4745.
- CULLIS, C. et LAVER, H. (1978). The thermal degradation and oxidation of polybutadiene. *European Polymer Journal*, 14:571–573.
- CUNLIFFE, A. et DAVIS, A. (1982). Photo-oxidation of thick polymer samples. Part II : The influence of oxygen diffusion on the natural and artificial weathering of polyolefins. *Polymer Degradation Stability*, 4:17–37.
- DAVENAS, A. (1989). *Technologies des propergols solides*. Masson.
- DAVIS, D. (2001). Use of dilatation in understanding composite propellant aging. *AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, 37 th, Salt Lake City, UT*.
- DE PAOLI, M. (1983). The chemical effects of photo-oxidation on butadiene rubber. *European Polymer Journal*, 19:761–768.
- DECKER, C. et MAYO, F. (1973). Aging and degradation of polyolefins. Polyethylene and ethylene-propylene copolymers. *Journal Polymer Science*, 11:2847.
- DEGTEVA, T. et KUZMINSKII, A. (1956). . *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 29(1):90–97.
- DEROME, A. (1987). *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*. Pergamon Press.
- DOLE, M. (1972). *The radiation chemistry of macromolecules*. Academic Press.
- DUPEYRE, R. (2005). *chap9. Mesures T1 et T2*. www-u594.ujf-grenoble.fr.
- FLORY, P. et REHNER, J. (1943). Statistical mechanics of cross-linked polymer networks. Part 2. Swelling. *Journal Chemical Physics*, 11:521–526.
- FURNEAUX, G., LEDBURY, K. et DAVIS, A. (1981). Photo-oxidation of thick polymer samples. The variation of photo-oxidation with depth in naturally and artificially weathered low density polyethylene. *Polymer Degradation Stability*, 3:431–442.
- GARDETTE, J. et LEMAIRE, J. (1986). Advantages and limits of hydroperoxide titration methods in solid polymers. *Polymer Photochemistry*, 7(5):409–416.
- GAY, D. (1997). *Matériaux composites*. Hermès, Paris, 4ème édition.
- GEMMER, R. et GOLUB, M. (1978). *Applications of polymer spectroscopy*, page 79. Academic Press, New York.
- GENET, S. (2004). *Étude des mécanismes de vieillissement physique des polyuréthanes : application aux propergols solides*. Thèse de doctorat, Université de haute-alsace, Mulhouse, France.
- GERSMANN, H. et BICKEL, A. (1957). -. *Proceedings of Chemical Society*, -:231.
- GILLEN, K. et CLOUGH, R. (1992). Rigorous experimental confirmation of a theoretical model for diffusion-limited oxidation. *Polymer*, 33(20):4358–4365.
- GILLEN, K., WISE, J. et CLOUGH, R. (1995). General solution for the basic autoxidation scheme. *Polymer Degradation and Stability*, 47(1):149–161.
- GIROIS, S. (2004). Stabilisation des plastiques : Principes généraux. *Techniques de l'ingénieur. Plastiques et Composites*, 2:3232.

- GOLUB, M. (1982). Thermal rearrangements of unsaturated hydrocarbon polymers. In N.GRASSIE, éditeur : *Developpement in polymer degradation*, volume 4, chapitre 2, pages 27–70. Applied Science Publishers LTD, London.
- HAMSHERE, B. et RAWSON, P. (1993). *Ageing Studies on a Composite Propellant Containing a New Organo-copper Burn Rate Catalyst*. DSTO Materials Research Laboratory.
- HARRIS, D. et ASSINK, R. (2000). *Oxidative Degradation Analysis of HTPB/IPDI Polyurethane Using ^{17}O and ^{13}C NMR*. SAND2000-3032C, Sandia National Labs., Albuquerque, NM (US) and Livermore, CA (US).
- HAWKINS, W. (1972). *Polymer stabilization*, chapitre 4, pages 77–94. Wiley-Interscience.
- HEACOK, J. (1963). Determination of carboxyl groups in the presence of carbonyl groups in oxidized polyolefins by using sulfur tetrafluoride. *Journal of Applied Polymer Science*, 7(6):2319–2322.
- HOPFENBERG, H. et FRISCH, H. (1969). Transport of organic micromolecules in amorphous polymers. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Letters*, 7(6):405–409.
- HORSWILL, E. et INGOLD, K. (1966). The oxidation of phenols : I. the oxidation of 2,6-di-t-butyl-4-methylphenol, 2,6-di-t-butylphenol, and 2,6-dimethylphenol with peroxy radicals. *Canadian Journal of Chemistry*, 44(3):263–268.
- INGOLD, K. (1959). -. *Journal of the Institute of Petroleum.*, 45:244.
- INGOLD, K. (1973). *Free Radicals*, page 37. John Wiley and Sons, New York.
- IVAN, G., MEGHEA, A. and Giurginca, M. et IFTIMIE, N. (2003). Thermo-oxidative degradation of some elastomers with a high content 3,4 isoprene units . *Polymer Degradation and Stability*, 80:397–402.
- JAIN, S., SEKKAR, V. et KRISHNAMURTHY, V. (1993). Mechanical and swelling properties of HTPB-based copolyurethane networks. *Journal of Applied Polymer Science*, 48:1515–1523.
- JAY, R. (1964). Direct Titration of Epoxy Compounds and Aziridines. *Analytical Chemistry*, 36(3):667–668.
- JOHNSON, B., KECK-ANTOINE, K. et DEJOLIER, B. (2005). Impact of improved phosphite hydrolytic stability on the processing stabilization of polypropylene. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 11(4):136–142.
- JUDGE, M. (2003). An investigation of composite propellant accelerated ageing mechanisms and kinetics. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 28(3):114–119.
- KAMIYA, Y. et NIKI, E. (1978). Oxidative degradation. In HHG, J., éditeur : *Aspect of degradation and stabilization of polymers*, chapitre 3, pages 79–147. New York, Elsevier.
- KEIZERS, H. (1995). Accelerated aging of AP/HTPB propellants and the influence of various environmental aging conditions. *International Symposium of Energetic Materials, Phoenix, Arizona*.
- KENNERLY, G. et PATTERSON, W. (1956). Kinetic studies of petroleum antioxidants. *Industrial and Engineering Chemistry*, 48(10):1917–1924.

- KHELIDJ, N., COLIN, X., AUDOUIN, L., VERDU, J., MONCHY-LEROY, C. et PRUNIER, V. (2006a). Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part I. The case of « pure » radiochemical initiation. *Polymer Degradation and Stability*, 91(7):1593–1597.
- KHELIDJ, N., COLIN, X., AUDOUIN, L., VERDU, J., MONCHY-LEROY, C. et PRUNIER, V. (2006b). Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part II. Low temperature thermal oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, 91(7):1598–1605.
- KORCEK, S., CHENIER, J., HOWARD, J. et INGOLD, K. (1972). Absolute rate constants for hydrocarbon autoxidation. XXI. Activation energies for propagation and the correlation of propagation rate constants with carbon-hydrogen bond strengths. *Canadian Journal of Chemistry*, 50(14):2285–2297.
- KOSHEL, N., SAPUNOV, V., TUROV, B., POPOVA, V. et USTAVSHCHIKOV, B. (1980). Kinetics and mechanism of epoxidation of low-molecular weight cis-Butadiene rubber by ter-Butyl Hydroperoxide. *Polymer USSR*, 22(11):2642–2647.
- KUZMINSKII, A., DEGTEVA, T. et LAPTEVA, K. (1949). -. *Vysokomol. Soedin*, -:117–128.
- LACOSTE, J., VAILLANT, D. et CARLSSON, D. (1993). Gamma-, photo-, and thermally-initiated oxidation of isotactic polypropylene. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 31(3):715–722.
- LALA, D. et RABEK, J. (1981). The role of hydroperoxides in photo-oxidative degradation of cis-1,4-polybutadiene. *European Polymer Journal*, 17:7–14.
- LANGEREUX, P. (1983). Premier essai au banc du missile statoréacteur rustique. *Air et Cosmos*, 27:935.
- LAYTON, L. (1975). Chemical Structural Aging Studies on an HTPB Propellant. Rapport technique, Final Technical Report, AFRPL-TR-75-13, April 1975.
- LAYTON, L., CHRISTIANSEN, A. et CARPENTER, R. (1981). HTPB Propellant Aging. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 18:211.
- LE HUY, M. et EVRARD, G. (1998). Methodologies for lifetime predictions of rubber using Arrhenius and WLF models. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 261(1):135–142.
- LOKANDER, M., STENBERG, B. et SANDEN, R. (1998). A novel method for determination of the Concentration of active antioxidant in stored HTPB-based composite propellants. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 23(5):272–278.
- LOWRY JR, C., EGLOFF, G., MORRELL, J. et DRYER, C. (1933). Inhibitors in Cracked Gasoline. *Industrial and Engineering Chemistry*, 25(7):804–808.
- MAIR, R. et GRAUPNER, A. (1964). Determination of organic peroxides by iodine liberation procedures. *Analytical Chemistry*, 36(1):194–204.
- MAJESTÉ, J., CARROT, C. et STANESCU, P. (2003). From linear viscoelasticity to the architecture of highly branched polyethylene. *Rheologica Acta*, 42(5):432–442.

- MALLÉGOL, J. (1999). *Séchage et comportement à long terme des huiles siccatives employées dans les peintures*. Thèse de doctorat, Université de Clermont-Ferrand 2, Clermont-Ferrand, France.
- MARK, J. (1996). *Physical Properties of Polymers Handbook*. AIP Press.
- MAYO, F. (1958). The oxidation of unsaturated compounds. V. The effect of oxygen pressure on the oxidation of styrene 1,2. *Journal of the American Chemical Society*, 80(10):2465–2480.
- MAYO, F. (1960). Some new ideas on oxidation. *Industrial and Engineering Chemistry*, 52(7):614–618.
- MCMURRY, H. et THORNTON, V. (1952). Correlation of infrared spectra. *Analytical Chemistry*, 24(2):318–334.
- MCNEILL, I. et STEVENSON, W. (1985). The structure and stability of oxidised polybutadiene. *Polymer Degradation and Stability*, 11(2):123–143.
- MEYER, W. et SPITELLER, G. (1993). Expoxidierung von kohlenstoff-kohlenstoff-doppelbindungen in terpenen durch linolsäurehydroperoxide. *Liebigs Annalen der Chemie*, 12:1253–1256.
- MOAD, G. et SOLOMON, D. (1995). *The chemistry of free radical polymerization*. Pergamon.
- MOISAN, J. (1985). *In polymer permeability*. Elsevier London.
- MORITA, Y. Yagi, T. et KAWAKAMI, W. (1991). *In radiation effects on polymer aging and stabilization of polymers*, page 485. American Chemical Society.
- NAGLE, D., CELINA, M., RINTOUL, L. et FREDERICKS, P. (2007). Infrared microspectroscopic study of the thermo-oxidative degradation of hydroxy-terminated polybutadiene/isophorone diisocyanate polyurethane rubber. *Polymer Degradation and Stability*, 92(8):1446–1454.
- NAVE, D., DE PARADA, T., GONZALEZ, E., BOSCAN, N. et DE LA CRUZ, C. (1996). An infrared spectroscopic comparaison of cis and trans $-CH = CH$ and vinyl $CH = CH_2$ group frequencies of some hexenes, heptenes, and stereospecific and non-stereospecific polybutadienes. *Spectrochimica Acta, Part A*, 52(10):1201–1210.
- NEIMAN, M. (1965). *Aging and Stabilization of Polymers*. Consultants Bureau.
- NEVIÈRE, R. et GUYADER, M. (2006). DMA : a powerful technique to assess ageing of MED. *37th International Annual Conference of ICT of Energetic Materials*.
- NORDLING, P., LEE, T. et TOBOLSKY, A. (1965). Structure and reactivity in oxidation of elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*, 38:1198–1213.
- PECSOK, R., PAINTER, P., SHELTON, J. et KOENIG, J. (1976). Fourier Transform infrared studies of the mechanism of oxidation of cis-1,4-polybutadiene. *Rubber Chemistry and Technology*, 49:1010–1018.
- PEDERSON, C. J. (1956). Mechanism of antioxidant action in gasoline. *Industrial and Engineering Chemistry*, 48:1881–1884.

- POSPISIL, J., NESPUREK, S. et ZWEIFEL, H. (1996). The role of quinone methides in thermostabilization of hydrocarbon polymers—II. Properties and activity mechanisms. *Polymer Degradation and Stability*, 54(1):15–21.
- RAMOS, V., DEROUET, D. et L.L.Y., V. (2003). Epoxidation of 4-methyloct-4-ene : identification of reaction products and kinetic study. *Polymer Testing*, 49:889–897.
- RAULT, J. (1993). Remarque sur l'élasticité des polymères : l'équation de Mooney et Rivlin. *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'univers, Sciences de la Terre*, 316(5):583–586.
- REICH, L. et STIVALA, S. (1969). *Autoxidation of hydrocarbons and polyolefins*. Dekker, New York.
- RICHAUD, E. (2006). *Durabilité des géotextiles à base de Polypropylène*. Thèse de doctorat, ENSAM, Paris, France.
- RICHAUD, E., FARCAS, F., BARTOLOMEO, P., FAYOLLE, B., AUDOUIN, L. et VERDU, J. (2006). Effect of oxygen pressure on the oxidation kinetics of unstabilised polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 91(2):398–405.
- RINCON-RUBIO, L., COLIN, X., AUDOUIN, L. et VERDU, J. (2003). A theoretical model for the diffusion-limited thermal oxidation of elastomers at medium temperatures. *Rubber chemistry and technology*, 76(2):460–482.
- RINCON-RUBIO, L., FAYOLLE, B., AUDOUIN, L. et VERDU, J. (2001). A general solution of the closed-loop kinetic scheme for the thermal oxidation of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 74(1):177–188.
- RUSSELL, G. (1956). The rates of oxidation of aralkyl hydrocarbons. Polar effects in free radical reactions 1,2. *Journal of the American Chemical Society*, 78(5):1047–1054.
- SAITO, O., KANG, H. et DOLE, M. (1967). Theory of gel dose curves for polymers undergoing simultaneous crosslinking and scission. *Journal of Chemical Physics*, 46(9):3607–3616.
- SALIMOV, M. (1961). Changes in polybutadiene rubber under various conditions of aging. *Rubber Chemistry and Technology*, pages 747–753.
- SCOTT, G. (1965). *Atmospheric oxidation and antioxidants*, chapitre 4, pages 115–169. Elsevier.
- SEGUCHI, T., HASHIMOTO, S., ARAKAWA, K. *et al.* (1981). Radiation induced oxidative degradation of polymers ?. Oxidation region in polymer films irradiated in oxygen under pressure. *Radiation Physics and Chemistry*, 17(2):195–201.
- SERIER, A., PASCAULT, J. et LAM, T. (1991). Reactions in aminosilane-epoxy prepolymer systems. II. Reactions of alkoxy silane groups with or without the presence of water. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 29(8):1125–1131.
- SHELTON, J.R., H. E. (1976). Role of certain organic sulfur compounds as preventive antioxidants - 2. Activity as peroxide decomposers and effect of bases. *Rubber Chemistry and Technology*, 49(1):147–157.

- SHELTON, J. (1959). Mechanism of antioxidant action in the stabilization of hydrocarbon systems. *journal of applied polymer science*, 2:345–350.
- SHELTON, J. (1983). Oxidation and stabilization of rubber. *123rd meeting of the Rubber Division, Toronto, Ontario, Canada, may 9-12*.
- SIMÕES, M. (2005). *Modélisation eulérienne de la phase dispersée dans les moteurs à propergol solide, avec prise en compte de la pression particulaire*. Thèse de doctorat, Institut nationale polytechnique, Toulouse, France.
- SINTUREL, S. et BILLINGHAM, N. (2000). A theoretical model for diffusion-limited oxidation applied to oxidation profiles monitored by chemiluminescence in hydroxyterminated polybutadiene. *Polymer International*, 49:937–942.
- SNPE (2004a). *A propos des matériaux énergétiques*.
- SNPE (2004b). *La propulsion solide*.
- TABANKIA, M., PHILIPPART, J. et GARDETTE, J. (1985). Photo-oxidation of block copoly (ether-ester) thermoplastic elastomers. *Polymer Degradation and Stability*, 12(4):349–362.
- TOBOLSKY, A., METZ, D. et MESROBIAN, R. (1950). Low temperature autoxidation of hydrocarbons : the phenomenon of maximum rates 1,2. *Journal of the American Chemical Society*, 72(5):1942–1952.
- TORRY, S. et CUNLIFFE, A. (2003). The inhomogeneous ageing of composite propellants. *34 th International Annual Conference of ICT of Energetic Materials*.
- TORRY, S., CUNLIFFE, A., TOD, D., MAXE, I. et MULLENGER, D. (2005). Ageing effects on insensitive munitions based on HTPB Composites. *MSIAC Insensitive Munitions Workshop - May 22-27*.
- TUTORSKII, I., SOKOLOVA, L., ZYUMNIKOV, A., NOVIKOV, S., TROYANOV, Y., PESTOV, S. et SEMENOVA, T. (1976). Interaction of polybutadiene with iodine. *Polymer Science U.S.S.R.*, 18(3):762–768.
- URI, N. (1961). Physico-chemical aspect of autoxidation. In LUNDBERG, W. E., éditeur : *Autoxidation and antioxidants*, volume 1, chapitre 2, pages 55–90. Interscience.
- VALLAT, M., BESSAHA, N., SCHULTZ, J., MAUCOURT, J. et COMBETTE, C. (2000). Adhesive behavior of polyurethane-based materials. *Journal of Applied Polymer Science*, 76(5):665–671.
- VAN AMERONGEN, G. (1947). The permability of different rubbers to gases and its relation to diffusivity and solubility. *Rubber Chemistry and Technology*, 20:494.
- VAN KREVELEN, D. et HOFTYZER, P. (1976). *Properties of polymers : their estimation and correlation with chemical structure*. Elsevier Scientific.
- VERDU, J. (1984). *Vieillessement des plastiques*. Association française de normalisation : Diffusé par Eyrolles.
- VERDU, J. (1997). On the autoaccelerated character of the branched oxidation of polyolefins. *Macromolecular Symposia*, 115:165–180.

- VERDU, J., RYCHLY, J. et AUDOUIN, L. (2003). Synergism between polymer antioxidants-kinetic modelling. *Polymer Degradation and Stability*, 79(3):503–509.
- WILLIAMS, M., LANDEL, R. et FERRY, J. (1955). Time–temperature superposition. *Journal of the American Chemical Society*, 77:3701–3705.
- YANG, J., LAI, W. et LIN, H. (2001). Properties of HTPB based polyurethane membrane prepared by epoxidation method. *Journal of Membrane Science*, 183(1):37–47.
- YOHE, G., DUNBAR, J., LANSFORD, M., PEDROTTI, R., SCHEIDT, F., LEE, F. et SMITH, E. (1959). Oxidation of 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol. The structure of $C_{14}H_{22}O_{31}$. *The Journal of Organic Chemistry*, 24(9):1251–1256.
- ZWEIFEL, H. (1996). Effect of stabilization of polypropylene during processing and its influence on long term behaviour under thermal stress. *Polymer Durability - Degradation, Stabilization and Lifetime prediction, Chicago USA ; 22-27 Aug. 1993*, pages 375–396.
- ZWEIFEL, H. (1998). *Stabilization of polymeric materials*, chapitre 1. Springer, Berlin.