



HAL
open science

Etude de la durabilité de pièces thermoplastiques. Application au polyoxyméthylène.

Myriam Bastard

► **To cite this version:**

Myriam Bastard. Etude de la durabilité de pièces thermoplastiques. Application au polyoxyméthylène.. Mécanique [physics.med-ph]. Arts et Métiers ParisTech, 2006. Français. NNT : 2006ENAM0003 . tel-00076835

HAL Id: tel-00076835

<https://pastel.hal.science/tel-00076835>

Submitted on 28 May 2006

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.

**École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers
Centre de Paris**

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR

de

**L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE
D'ARTS ET MÉTIERS**

Spécialité : MÉCANIQUE et MATÉRIAUX

par

Myriam BASTARD

**Étude de la durabilité de pièces thermoplastiques
Application au polyoxyméthylène**

Soutenue le 23 janvier 2006 à l'E.N.S.A.M. devant le jury composé de :

M. G. Vigier	Professeur à l'INSA, Lyon	Président
Mme S. Commereuc	Professeur à l'ENSCCF, Clermont-Ferrand	Rapporteur
M. A. Dahoun	Maître de Conférences à l'INPL Mines, Nancy	Rapporteur
M. D. Piccoz	Ingénieur de Recherche à AREVA T&D, Mâcon	Examineur
M. J. Verdu	Professeur à l'ENSAM, Paris	Directeur
M. B. Fayolle	Maître de Conférences à l'ENSAM, Paris	Co-directeur

À Steph
À mes parents

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des membres du jury qui ont eu la tâche d'examiner mon travail : Madame Sophie Commereuc et Monsieur Abdesselam Dahoun pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail et dont les remarques m'ont permis d'élargir ma vision du monde des polymères, Monsieur Gérard Vigier pour avoir présidé mon jury de thèse, et un immense merci à Daniel Piccoz, qui a été pendant trois ans le coordinateur du projet.

Je souhaite remercier mon partenaire industriel : la société AREVA Transmission et Distribution, en particulier Messieurs Thierry Tricot et Daniel Piccoz qui ont été les initiateurs du projet et m'ont fait confiance pour le mener, sous convention Cifre. J'ai eu plaisir à travailler avec Daniel, ainsi qu'avec Alain Quemain, qui ont été des interlocuteurs attentifs. Je souhaite les remercier pour notre collaboration.

Je souhaite remercier la société Dupont, fabricant du POM, principalement messieurs Daniel Ayglon et Alain Picou pour leur écoute et leur aide.

Je remercie bien sûr Monsieur Jacques Verdu pour avoir accepté d'être le directeur de ce travail de thèse et m'avoir accueilli au sein de son équipe.

Merci à Bruno Fayolle et Ludmila Audouin pour leur aide et avoir suivi ce projet.

Je tiens également à remercier les divers membres du laboratoire, permanents, doctorants, contractuels et élèves en Projet de Fin d'Étude. J'aimerais adresser une mention très spéciale à Emmanuelle Gaudichet-Maurin pour, non seulement nos fameuses « pauses thé », mais surtout pour sa précieuse amitié.

J'aimerais remercier particulièrement d'autres personnes qui font ou ont fait parti du laboratoire : les étudiants de PFE, Adrian Afriani et Dorothée Labérenne, ainsi que Cédric Ghebaudo, Alain Gaudy, Paulo Ferreira, Odile Angèle, Albert Lucas, Walid Trabelsi, Francette Thominette et Abbas Tcharkhtchi.

Enfin, je remercie infiniment mon compagnon de vie, Stéphane Lefèvre, qui est bien plus qu'un soutien incomparable. Bien sûr, j'ai une pensée pour mes soutiens de tous les instants : mes parents, ma famille et mes amis.

Table des matières

Introduction générale	xiii
1 L'état de l'art	3
1.1 Le polymère: le POM	5
1.1.1 Description	5
1.1.2 Les méthodes de synthèse	5
1.1.3 Stabilisation	6
1.1.4 Symétrie du motif monomère	7
1.1.5 Formulation	8
1.2 Mécanismes de déformation. Relations structure/propriétés	9
1.3 Vieillessement thermique du POM	12
1.3.1 Un bref historique	12
1.3.2 La dépolymérisation	12
1.3.2.a Généralités	12
1.3.2.b Mécanismes de dépolymérisation	13
1.3.2.c Cinétique de dépolymérisation	18
1.3.3 L'oxydation	22
1.3.3.a Généralités, rappels	22
1.3.3.b Oxydation du POM	24
1.3.3.c Aspects physiques de l'oxydation	31
1.3.3.d Propriétés de transport de l'oxygène	31
2 Méthodes expérimentales	35
2.1 La mise en oeuvre des échantillons	37
2.1.1 L'injection	37
2.1.2 Extraction des stabilisants dans les films minces	37
2.2 Conditions de vieillissement thermique	37
2.2.1 Étuves, autoclaves	37
2.3 Caractérisations	39
2.3.1 Échelle moléculaire	39
2.3.1.a Spectrophotométrie infrarouge	39
2.3.1.b Cartographie infrarouge	40
2.3.1.c Spectrophotométrie ultraviolette	40
2.3.2 Échelle macromoléculaire	41
2.3.2.a Rhéologie à l'état fondu	41
2.3.2.b Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)	42
2.3.3 Échelle macroscopique	43
2.3.3.a Gravimétrie	44
2.3.3.b Traction uniaxiale	44
2.3.3.c Analyseur thermo-Mécanique Dynamique (DMA)	44

2.3.3.d	Choc Charpy	45
2.3.3.e	Tribologie	46
3	Caractérisations initiales des matériaux	51
3.1	Présentation des matériaux	53
3.2	La mise en oeuvre des échantillons de POM	53
3.2.1	Préparation des échantillons de POM	53
3.2.1.a	Mise en œuvre (éprouvettes, plaques)	53
3.2.1.b	Fabrication des films minces	53
3.2.1.c	Extraction des stabilisants	54
3.2.1.d	Restabilisation des matériaux extraits	55
3.3	Caractérisation des matériaux vierges	56
3.3.1	Delrin 100ST NC010	56
3.3.1.a	Le POM stabilisé Delrin 100 ST l'échelle moléculaire	56
3.3.1.b	Le POM stabilisé Delrin 100 ST à l'échelle macromoléculaire	58
3.3.1.c	Le POM stabilisé Delrin 100 ST à l'échelle macroscopique	60
3.3.2	Delrin 100 NC010	61
3.3.2.a	Le POM stabilisé Delrin 100 à l'échelle moléculaire	61
3.3.2.b	Le POM stabilisé Delrin 100 à l'échelle macromoléculaire	63
3.3.2.c	Le POM stabilisé Delrin 100 à l'échelle macroscopique	66
4	Résultats expérimentaux	73
4.1	La démarche de l'étude	75
4.2	Évolution du POM stabilisé au cours de l'oxydation	77
4.2.1	Le POM stabilisé Delrin 100 ST	77
4.2.1.a	Le POM stabilisé Delrin 100 ST à l'échelle moléculaire	77
4.2.1.b	Le POM stabilisé Delrin 100 ST à l'échelle macromoléculaire	79
4.2.1.c	Le POM stabilisé Delrin 100 ST à l'échelle macroscopique	81
4.2.2	Le POM stabilisé Delrin 100	85
4.2.2.a	Le POM stabilisé Delrin 100 à l'échelle moléculaire	85
4.2.2.b	Le POM stabilisé Delrin 100 à l'échelle macromoléculaire	89
4.2.2.c	Le POM stabilisé Delrin 100 à l'échelle macroscopique	91
4.3	Évolution du POM (Delrin 100) extrait au cours de l'oxydation	94
4.3.1	Le POM extrait Delrin 100 à l'échelle moléculaire	95
4.3.2	Le POM extrait Delrin 100 à l'échelle macromoléculaire	102
4.3.2.a	Mesures rhéologiques	102
4.4	Conclusions sur la partie expérimentale	103
5	Construction du schéma mécanistique, Modélisation	107
5.1	Modélisation cinétique, théorie	109
5.1.1	Schéma mécanistique standard	109
5.1.1.a	L'étape d'amorçage	110
5.1.1.b	L'étape de propagation	111
5.1.1.c	L'étape de terminaison	112
5.1.2	La stabilisation	114
5.1.3	Phénomènes diffusionnels	114
5.2	Modélisation cinétique appliquée au polyoxyméthylène	114
5.2.1	Modélisation cinétique du POM extrait	115
5.3	Aspects numériques	116
5.3.1	Résolution du noyau	116

5.3.2	Détermination des grandeurs observables	117
5.3.3	Paramètres connus du modèle	117
5.3.4	Éléments pour la modélisation cinétique du POM stabilisé	118
6	Discussion des résultats	121
6.1	Influence de la pression d'oxygène	123
6.1.1	Rappels sur l'influence de la pression de O ₂	123
6.1.2	Proposition de schéma mécanistique pour l'oxydation	124
6.1.2.a	Propagation	124
6.1.2.b	Terminaison	125
6.1.2.c	Amorçage	126
6.2	Dépolymérisation et coupures statistiques de chaînes	130
6.2.1	Analyse cinétique sommaire, en excès d'oxygène	136
6.2.2	Problème d'autorallentissement	138
6.2.2.a	Considérons d'abord les pertes de masse	138
6.2.2.b	Les formiates	139
6.3	Confrontation du modèle et de l'expérience sur le Delrin 100 extrait	140
6.3.1	La détermination des constantes de vitesse	140
6.3.1.a	Détermination de k_1 , $[POOH]_0$ et k_6 , avec les masses, en excès d'oxygène	141
6.3.1.b	Détermination de k_5 , avec les masses, en manque d'oxygène	142
6.3.2	La validation du modèle, avec les produits d'oxydation	142
6.3.3	Les énergies d'activation	143
6.4	Conséquences du vieillissement sur les propriétés d'utilisation	144
6.4.1	Propriétés dimensionnelles	144
6.4.2	Propriétés mécaniques	145
6.4.2.a	Propriétés en traction	145
6.5	Prédiction de la durée de vie	152
6.5.1	Introduction	152
6.5.2	Durée de vie selon Arrhenius du POM Delrin 100 stabilisé	152
6.5.3	Sur un éventuel caractère non arrhenien de la cinétique	154
6.5.4	Modélisation cinétique avec stabilisants virtuels	154
	Conclusion et perspectives	163
	Bibliographie	167
	Annexes	175
A	Les fiches techniques	175
A.1	Les fiches techniques des matériaux sélectionnés	176
A.1.1	Le Delrin [®] 100 ST NC010	176
A.1.2	Le Delrin [®] 100 NC010	178
B	Les conditions d'injection	181
B.1	Les paramètres d'injection du POM Delrin 100 ST NC010	182
B.1.1	Les paramètres d'injection des éprouvettes de traction de 4 mm d'épaisseur du Delrin 100 ST	182
B.1.2	Les paramètres d'injection des plaques de 1 mm d'épaisseur du Delrin 100 ST	184
B.2	Les paramètres d'injection du POM Delrin 100 NC010	186

B.2.1	Les paramètres d'injection des éprouvettes de traction de 4 mm d'épaisseur du Delrin 100	187
B.2.2	Les paramètres d'injection des plaques de 1 mm d'épaisseur du Delrin 100	189
C	Notes à propos du calcul de la distribution des masses molaires	193
C.1	Le principe	194
C.2	Le calcul, MWD, Synthesize Molecular Weight Data	199
D	Les résultats expérimentaux des deux POM au cours de leur vieillissement accéléré	201
D.1	Les résultats expérimentaux du Delrin 100 ST vieilli	202
D.1.1	Le POM stabilisé Delrin 100 ST à l'échelle moléculaire	202
D.1.1.a	L'évolution de la structure chimique du Delrin 100 ST	202
D.1.1.b	La gravimétrie du Delrin 100 ST	202
D.1.2	Le POM stabilisé Delrin 100 ST à l'échelle macromoléculaire	205
D.1.3	Le POM stabilisé Delrin 100 ST à l'échelle macroscopique	205
D.2	Les résultats expérimentaux du Delrin 100 stabilisé vieilli	205
D.2.1	Le POM stabilisé Delrin 100 à l'échelle moléculaire	205
D.2.1.a	La gravimétrie du Delrin 100	205
D.2.2	Le POM stabilisé Delrin 100 à l'échelle macromoléculaire	206
D.2.3	Le POM stabilisé Delrin 100 à l'échelle macroscopique	207
E	Les paramètres du modèle pour le POM extrait	211
E.1	La détermination des constantes du modèle du modèle du POM extrait	212
E.1.1	Remarques sur l'énergie d'activation	212
E.2	Les paramètres du modèle du POM extrait à 130°C	213
E.3	Les paramètres du modèle du POM extrait à 110°C	213
E.4	Les paramètres du modèle du POM extrait à 90°C	213
E.5	Évaluation des paramètres du modèle du POM extrait à 40°C	213
	Nomenclature, Sigles, Acronymes et Formules chimiques	215
	Nomenclature	216
	Sigles et acronymes	217
	Formules chimiques	217
	Liste des figures	219
	Liste des tableaux	225

Introduction générale

Introduction générale

Dans une politique d'amélioration continue, toute entreprise se doit de baisser ses coûts de fabrication afin d'assurer sa compétitivité sur les marchés internationaux. Pour ce faire, bien souvent se pose la problématique de reconception des pièces et de changement de matériaux utilisés. Or actuellement, il existe un grand nombre de matériaux disponibles sur le marché, estimé entre 40 000 et 80 000, regroupant les métaux et alliages, les matériaux composites, les matériaux naturels (bois, soie, coton, cuir, . . .), les polymères, ainsi que les verres et céramiques. Pour être pertinent dans une sélection de matériaux envisageables pour une application donnée, plusieurs éléments sont à prendre en compte : le matériau lui-même, ainsi que le procédé de fabrication et la forme de l'objet.

Notre étude porte sur un mécanisme d'interrupteur, actuellement réalisé en acier mécano-soudé, dont la caractéristique la plus importante est de subir des chocs répétés (un millier de chocs en moyenne sur toute la durée de vie). La substitution de l'acier par un thermoplastique pourrait se traduire par des économies substantielles mais il faudrait un polymère relativement résistant au choc et dont la résilience se conserve sur des durées importantes (environ 30 ans) dans les conditions usuelles d'utilisation.

Une étude préliminaire nous avait conduit à un premier choix de matériaux parmi lesquels se trouvaient certains grades de polypropylène, un copolymère acrylonitrile styrène acrylate (ASA) et le polyoxyméthylène. Il est cependant apparu que les performances mécaniques de ce dernier étaient les mieux adaptées à l'application visée. Nous avons donc choisi de nous focaliser sur la durabilité du POM.

Ce dernier est un polymère industriel bien connu depuis une cinquantaine d'années. On le trouve généralement dans des applications relativement exigeantes sur le plan mécanique, comme par exemple des engrenages, des organes de pompes, des raccords pour système pneumatiques, des boîtiers de fixation de ski, etc. Cependant, comme nous le verrons, son comportement à long terme a suscité très peu d'études, les chercheurs s'étant surtout focalisés sur les problèmes de stabilité thermique dans les conditions de mise en forme.

Notre manuscrit s'organise comme suit :

- La première partie dresse l'état de l'art du domaine du vieillissement thermique du polyoxyméthylène.
- Dans la seconde partie, nous détaillerons les méthodes expérimentales que nous avons utilisées. Dans un premier temps, les spectrophotométries infrarouge et ultraviolette servant aux observations à l'échelle moléculaire, puis pour une plus grande échelle, les méthodes nous donnant les transitions des matériaux, à savoir la DSC (calorimétrie différentielle à balayage), la DMA (analyseur thermo-mécanique dynamique) et la rhéologie. Enfin les essais mécaniques pour l'échelle du visible, notamment la traction uniaxiale, les essais de choc Charpy et de tribologie.
- Dans la troisième partie, nous aborderons la caractérisation des deux polyoxyméthylènes sélectionnés (le Delrin[®] 100ST NC010 et le Delrin[®] 100 NC010, du fabricant de matière Dupont) dans leur état initial, c'est-à-dire non vieilli (encore appelé non oxydé ou vierge).
- La quatrième partie sera consacrée aux résultats expérimentaux, réalisés en premier lieu sur le Delrin 100 ST stabilisé, puis sur le Delrin 100 stabilisé et enfin sur le Delrin 100 non stabilisé (extrait de ses stabilisants), au cours de leur vieillissement accéléré.
- Après ces résultats, nous aborderons dans le chapitre 5, la modélisation de l'oxydation des polymères dans leur globalité. Notre but est alors d'arriver à passer au cas particulier du polyoxyméthylène.
- La partie discussion nous permettra d'approfondir la dégradation thermique du polyoxyméthylène, d'aborder la modélisation du POM extrait, puis stabilisé et de proposer une durée de vie dans les conditions usuelles d'utilisation industrielle.

1ere partie

Chapitre 1

L'état de l'art

Ce premier chapitre est dédié à l'état de l'art sur le vieillissement thermique du polymère polyoxyméthylène (POM), dont nous pouvons dater la découverte à 1859, quand le chimiste russe Butlerov découvrit un matériau blanc et fragile, dérivé du formaldéhyde. Ce ne fut que bien plus tard, à partir des années 1920, que les polymères du formaldéhyde furent étudiés. Hermann Staudinger – qui apporta une contribution cruciale dans la compréhension des polymères en général, en démontrant l'existence réelle des macromolécules et en reliant leurs propriétés physico-chimiques à leur constitution – constata que la stabilité thermique du polyformaldéhyde pourrait être améliorée par la modification chimique des extrémités des chaînes. Cette découverte fut extrêmement importante pour le développement postérieur de ce polymère.

En 1947, DuPont lance un programme de recherche sous la direction de Robert McDonald pour étudier le formaldéhyde et ses polymères, ce qui aboutit à la production commerciale du polyformaldéhyde sous son nom commercial de Delrin[®] en 1959.

Nous allons nous attacher ici à sa fabrication : sa synthèse, ses systèmes de stabilisation. Ensuite nous aborderons quelques études menées dans les années 1960 par des équipes soviétiques notamment, sur sa dégradation.

Sommaire

1.1	Le polymère: le POM	5
1.1.1	Description	5
1.1.2	Les méthodes de synthèse	5
1.1.3	Stabilisation	6
1.1.4	Symétrie du motif monomère	7
1.1.5	Formulation	8
1.2	Mécanismes de déformation. Relations structure/propriétés	9
1.3	Vieillessement thermique du POM	12
1.3.1	Un bref historique	12
1.3.2	La dépolymérisation	12
1.3.2.a	Généralités	12
1.3.2.b	Mécanismes de dépolymérisation	13
1.3.2.c	Cinétique de dépolymérisation	18
1.3.3	L'oxydation	22
1.3.3.a	Généralités, rappels	22
1.3.3.b	Oxydation du POM	24
	– Influence de la pression d'oxygène (Fig. 1.16)	25
	– Influence des amorceurs radicalaires	26
	– Influence de l'oxygène	27
	– Mise en évidence de l'instabilité des OH terminaux	28
	– Acide formique, son rôle	30
1.3.3.c	Aspects physiques de l'oxydation	31
1.3.3.d	Propriétés de transport de l'oxygène	31

1.1 Le polymère : le POM

1.1.1 Description

Le *polyoxyméthylène*, POM, appelé parfois polyformaldéhyde (PFA), ou polyacétal, est un polyéther de formule :

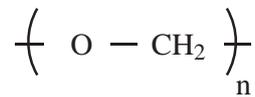


FIG. 1.1 – Formule chimique du POM

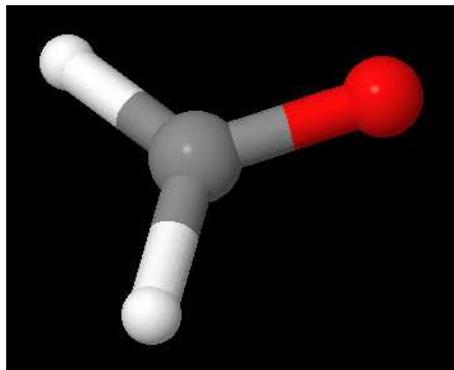


FIG. 1.2 – Le formaldéhyde, monomère du POM

Quelques propriétés physiques de ce polymère, sous sa forme homopolymère et copolymère, sont données dans le Tableau 1.1.

Polyoxyméthylène (POM)	Homopolymère	Copolymère
Masse volumique (kg.m ⁻³)	1 410	1 410
Point de fusion (°C)	177	166 ± 2
Température de transition vitreuse (°C)	-50	-65
Module d'Young (GPa)	3,2 ± 0,2	2,8 ± 0,1
Contrainte au seuil (MPa)	60 ± 10	65

TAB. 1.1 – Quelques caractéristiques physiques du POM homopolymère, comparé au copolymère [TVDP96]

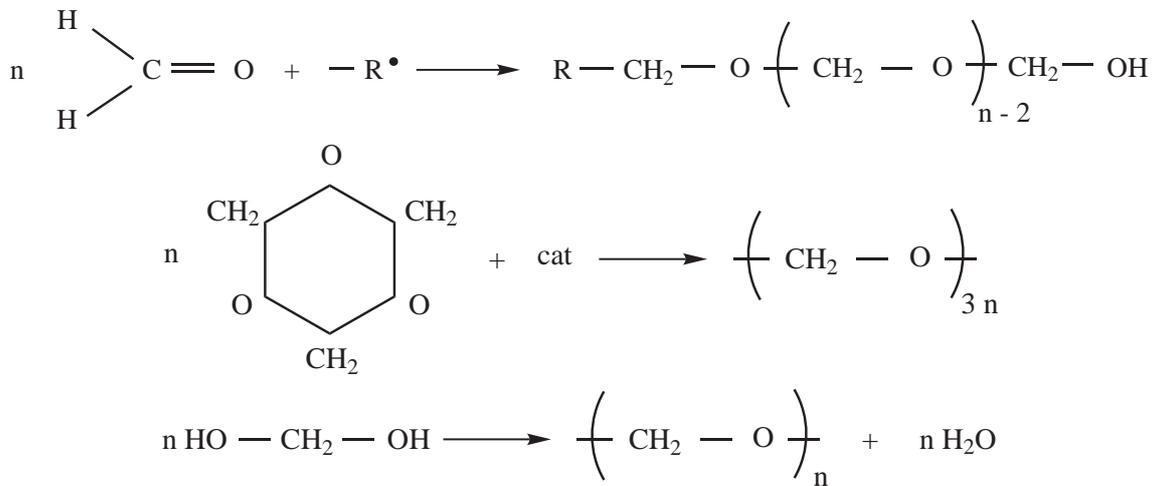
Il s'agit d'un plastique, relativement rigide, fluant assez peu, résistant en fatigue et surtout caractérisé par de très bonnes propriétés tribologiques, d'où ses utilisations pour des pièces mécaniques (ressorts, engrenages, robinets, vis, etc . . .) [TVDP96].

Connu par les chimistes depuis le XIX^e siècle, il n'a pu être commercialisé qu'à partir de la fin des années 1950, lorsque, quasi-simultanément, Dupont de Nemours aux États-Unis (Delrin[®]) et Hoescht en Allemagne (Hostaform[®]) ont été capables de résoudre les problèmes d'instabilité thermique qui, jusque-là, le rendaient impossible à transformer à l'état fondu.

1.1.2 Les méthodes de synthèse

Les méthodes de synthèse du POM sont diversifiées : c'est l'exemple même du polymère qui peut être synthétisé par polymérisation, par ouverture de cycle, ou par condensation de

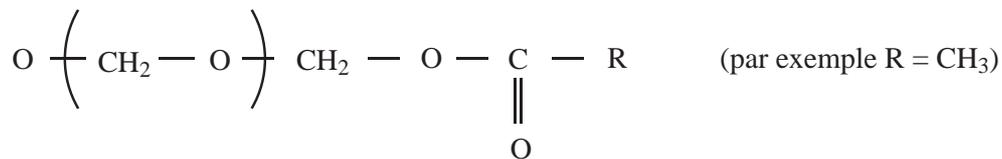
monomères basés sur le formaldéhyde, son trimère cyclique ou son hydrate.



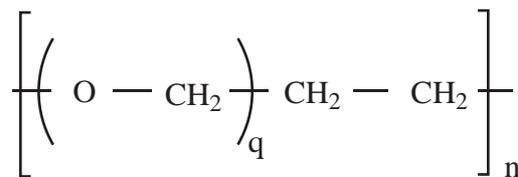
Cependant il faut stabiliser ce polymère.

1.1.3 Stabilisation

La stabilisation interne des macromolécules de POM est nécessaire et est prise en charge par le producteur. Celle-ci prend deux formes :



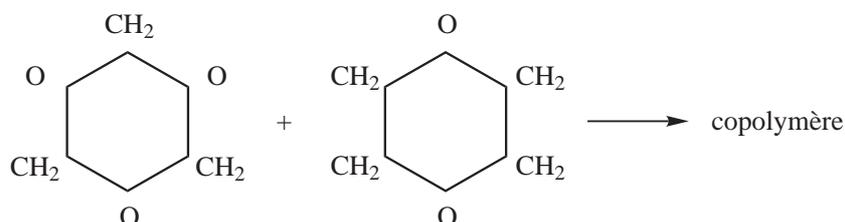
Les alcools terminaux, très instables, sont transformés en esters beaucoup plus stables, ou :



On « intercale » dans la chaîne un maillon éthylène qui va servir de « butoir » aux processus de dépolymérisation.

En absence de maillons élémentaires autres que $\text{---O---CH}_2\text{---}$, on parle d'homopolymère. Lorsque d'autres maillons, en particulier $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$ sont incorporés dans la chaîne, on parle de copolymère.

Un copolymère est typiquement obtenu par copolymérisation de deux dérivés cycliques :



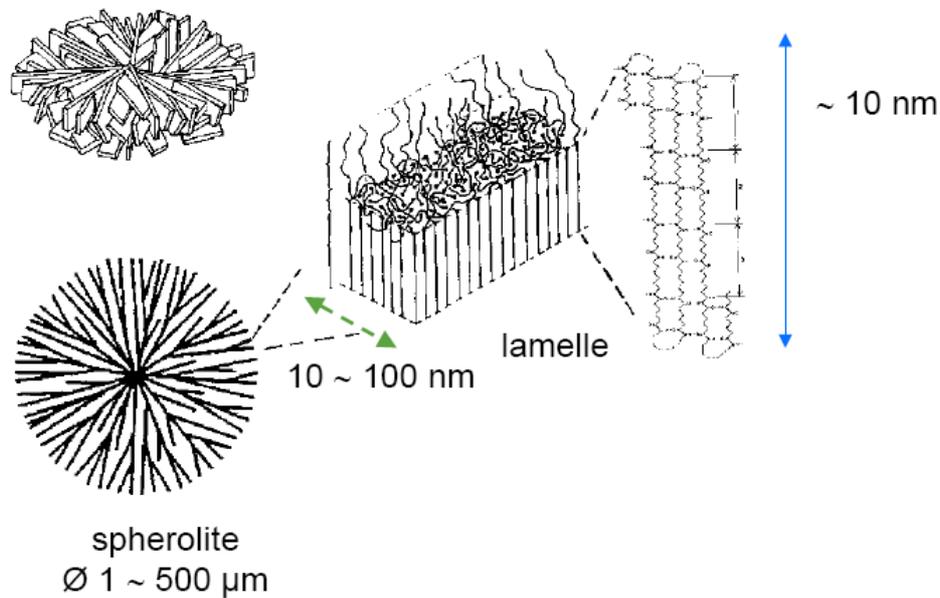


FIG. 1.3 – Schématisation de sphérolite (schéma de Jean-Yves Cavaille (INSA Lyon). Source : <http://www.idfmeca.cnrs-belleuve.fr/Resume/Cavaille.pdf>)

Les propriétés du copolymère et de l'homopolymère sont quelque peu différentes car le comonomère éthylène :

- flexibilise la chaîne, d'où la T_g plus basse du copolymère (tableau 1.1),
- introduit du désordre à l'échelle moléculaire, d'où un taux de cristallinité plus faible et un point de fusion plus faible du copolymère. Le taux de cristallinité plus faible entraîne un module d'élasticité plus faible (tableau 1.1).

Dans la suite de ce rapport, il ne sera question que d'homopolymère.

1.1.4 Symétrie du motif monomère

La symétrie élevée du motif monomère $-\text{CH}_2-\text{O}-$ et la flexibilité de la chaîne entraînent une vitesse élevée de cristallisation et un taux de cristallinité élevé, pouvant atteindre de l'ordre de 80%, ce qui explique la rigidité relativement élevée du polymère, malgré sa T_g inférieure à la température ambiante (-50°C). En l'absence de cisaillement intense du matériau pendant sa cristallisation et d'effet de transcristallinité, la cristallisation tend à donner des sphérolites (Fig. 1.3) de grand diamètre (jusqu'à $\sim 1 \text{ mm}$) (Fig. 1.4).

On peut décrire le POM comme un édifice constitué de « briques » : les lamelles cristallines, unies les unes aux autres par des « joints » amorphes de relativement faible dimension [HT03c] (longueur de la période 14 nm et longueur de l'hélice par monomère 0,193 nm). La phase amorphe contient toutes les irrégularités structurales, en particulier les extrémités de chaînes. À l'interface cristallin – amorphe, on va trouver les replis de chaînes (Fig. 1.5), qui peuvent constituer des points faibles pour certains modes de dégradation.

La phase amorphe du POM (densité : $d_a = 1,215$) est nettement moins compacte que la phase cristalline (densité : $d_c = 1,494$). De ce fait, seule la phase amorphe est accessible à l'oxygène.

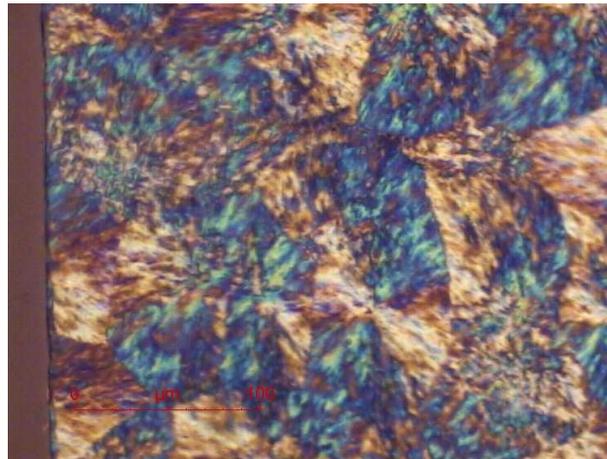


FIG. 1.4 – Sphérolite du POM Delrin[®] 100 NC010 (image de Fahmi Bedoui (LIM-ENSAM Paris))

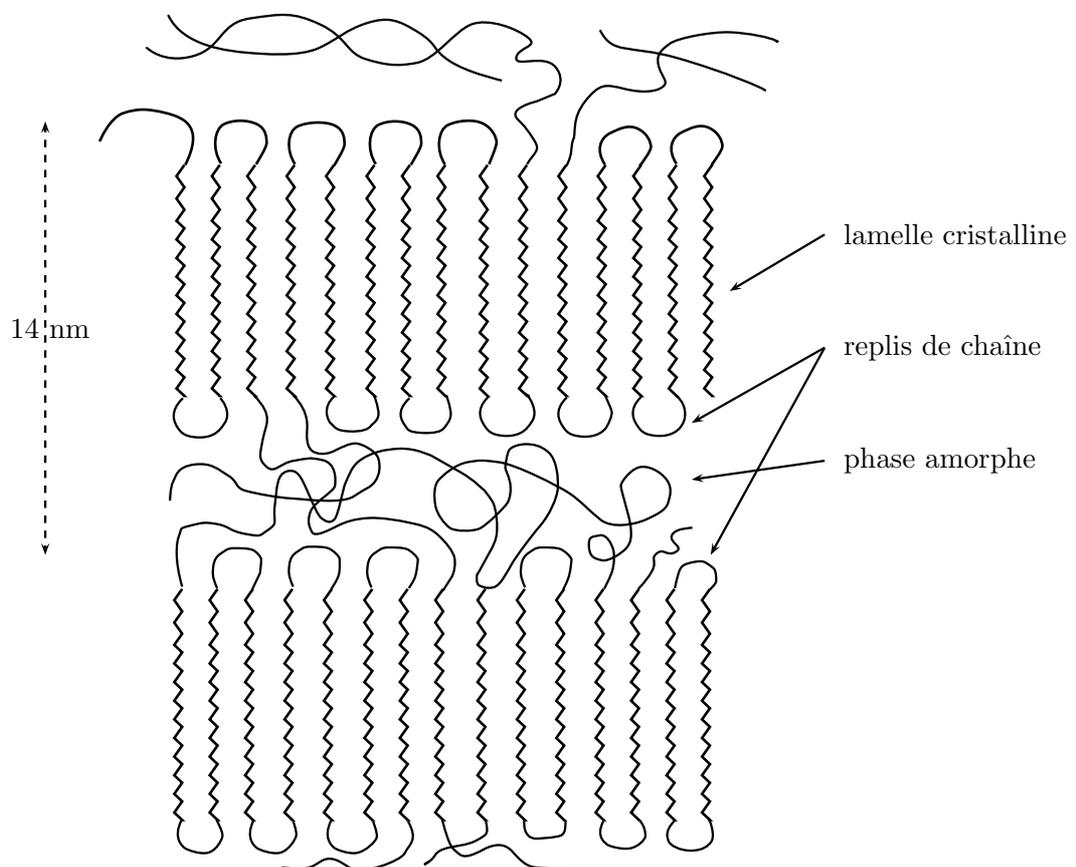


FIG. 1.5 – Schématisation de la structure amorphe/cristalline du POM

On peut considérer que la phase cristalline est totalement imperméable à O₂, l'oxydation à l'état solide ne se produisant que dans la phase amorphe.

1.1.5 Formulation

Outre sa stabilisation interne, le POM comporte généralement une stabilisation externe (par adjuvants) dans laquelle on trouvera en particulier des antioxydants classiques (phénols, sulfures,

phosphites, ...).

Les POM sont rigides mais peu ductiles. Les grades non renforcés ont des allongements à la rupture en traction qui ne dépassent généralement pas 25% dans les conditions usuelles d'essai de traction. On peut améliorer leur ténacité/ductilité en y ajoutant des polymères non miscibles mais finement dispersés dans la matrice POM. Les renforçants les plus courants sont des polyuréthanes thermoplastiques (TPU) [CY90], comme également mentionné dans les brevets américains suivants [Mac57], ainsi que [Brevets US : 479 942 (1983), 625 954 (1984) [PBR00]].

Un exemple d'étude détaillée d'un système POM-TPU a été récemment donné par K. Palanivelu et al. [PBR00]. Dans ce cas, le TPU est un polyuréthane-polyester. Les performances mécaniques sont appréciées de différentes façons. Les résultats sont clairs :

- Le TPU plastifie le POM. La contrainte au seuil passe de 55 MPa (0% TPU) à ~ 27 MPa (40% TPU).
- Le TPU améliore la ductilité du POM, l'allongement à la rupture passe de $\sim 0,3$ (0% TPU) à $\sim 1,6$ (40% TPU). Il augmente peu entre 0 et 20% TPU puis augmente rapidement de 20 à 40% TPU. Les mêmes tendances peuvent être observées en choc entaillé : la résistance passe de ~ 96 J/m (0% TPU) à ~ 256 J/m (40% TPU).

Le prix à payer est une diminution de la température de ramollissement (HDT) qui passe de 92°C (0% TPU) à 75°C (40% TPU). Il semblerait que la fraction massique de 30% de TPU pourrait constituer un optimum intéressant.

Cependant rien n'a été publié, à notre connaissance, sur le vieillissement thermique de tels systèmes.

1.2 Mécanismes de déformation. Relations structure/propriétés

Les mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins sont complexes car très divers. On s'intéressera ici exclusivement aux polymères semi-cristallins dont la phase amorphe est à l'état caoutchoutique à température ambiante ($T_g \approx -40^\circ\text{C}$) et dont la phase cristalline (en volume autour de 80% dans notre cas) se présente sous forme de lamelles de quelques nanomètres, ce qui est le cas du POM. Une des conditions nécessaires pour développer de la plasticité dans les semi-cristallins est que le degré de connection interlamellaire soit suffisant pour transférer les efforts entre les cristaux. Cette connection interlamellaire est assurée par les chaînes participant à la phase amorphe et à la phase cristalline (Fig. 1.6). Les chaînes traversant la phase amorphe sont appelées « molécules liens ».

Pour une déformation inférieure à la déformation au seuil (ε_y) c'est un processus de séparation interlamellaire qui prédomine, dû au fait que le module de la phase amorphe est largement inférieur à celui des lamelles cristallines. Un processus de cavitation dans la phase amorphe s'amorce dès les plus faibles déformations (voir § 1.6). Si la masse molaire du polymère semi-cristallin est supérieure à M'_C ($M'_C = qM_e$ pour $q = 50$ [FAV04]) alors la quantité de molécules liens est suffisante pour transférer les efforts entre les cristallites. Si la contrainte transmise est supérieure à la contrainte de cisaillement critique, il y a glissement des plans cristallins entre eux conduisant aux grandes déformations.

À l'échelle des sphérolites (quelques μm), la déformation plastique se propage si les connections entre les sphérolites sont suffisamment fortes. La taille des sphérolites doit être minimisée pour éviter une rupture intersphérolitique. Les différents mécanismes de sollicitation des lamelles et de la phase amorphe selon l'orientation dans le sphérolite sont illustrés à la figure (Fig. 1.7).

Nous présentons à la figure (Fig. 1.8) une courbe contrainte – déformation nominales du POM caractérisant le comportement sous traction uniaxiale à une température de 80°C. Décrivons l'ensemble des modifications morphologiques se produisant au cours de la déformation.

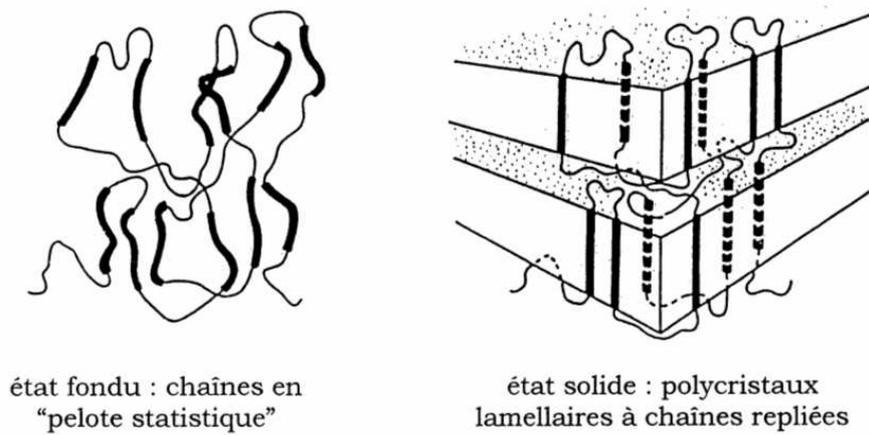


FIG. 1.6 – Topologie des chaînes à l'état fondu et dans un semi-cristallin [Fis78, Seg05]

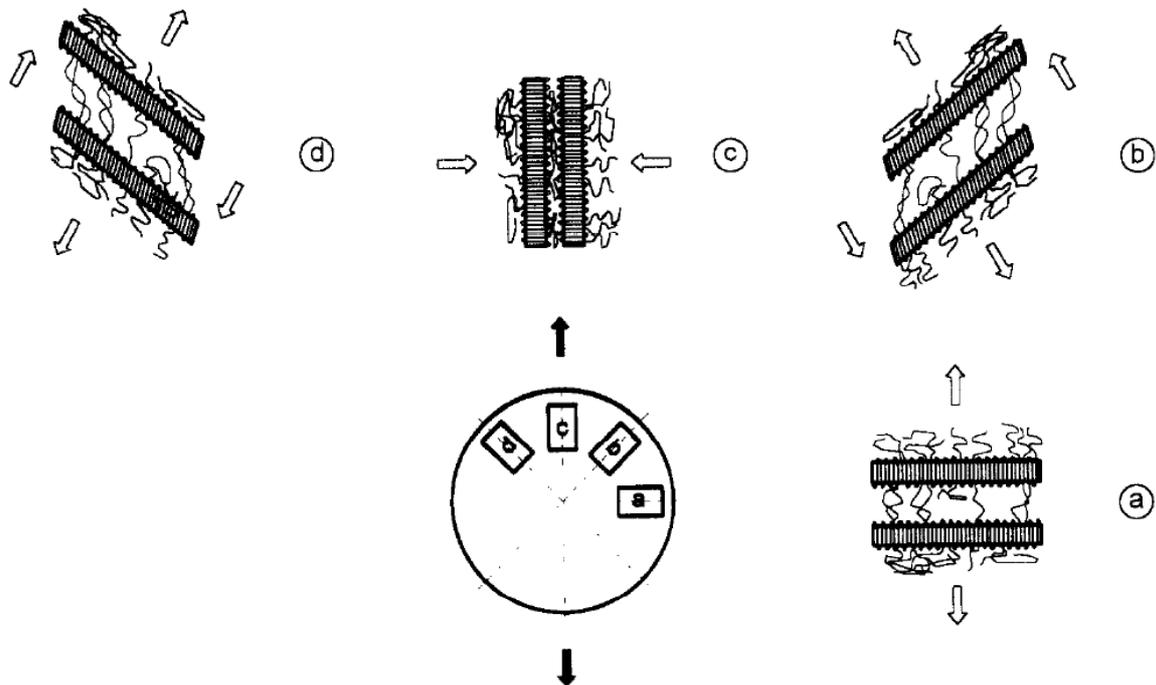


FIG. 1.7 – Influence de l'orientation sur les mécanismes de déformation plastique d'une sphérolite [AGUD95]

- Domaine I : Pour une déformation comprise entre 0% et 8% correspondant à la partie quasi linéaire de la courbe, la phase amorphe est mise sous tension, ce qui explique le caractère réversible du comportement à ce stade de déformation.
- Domaine II : Pour une déformation comprise entre 8 et 13% , les mécanismes de plasticité d'origine cristalline sont activés. Macroscopiquement, des bandes de cisaillement orientées à 45° par rapport à l'axe de sollicitation principale apparaissent. Elles prennent naissance à partir de défauts de bord le long de la partie utile de l'éprouvette de traction. Ces bandes de cisaillement localisent les glissements cristallins.

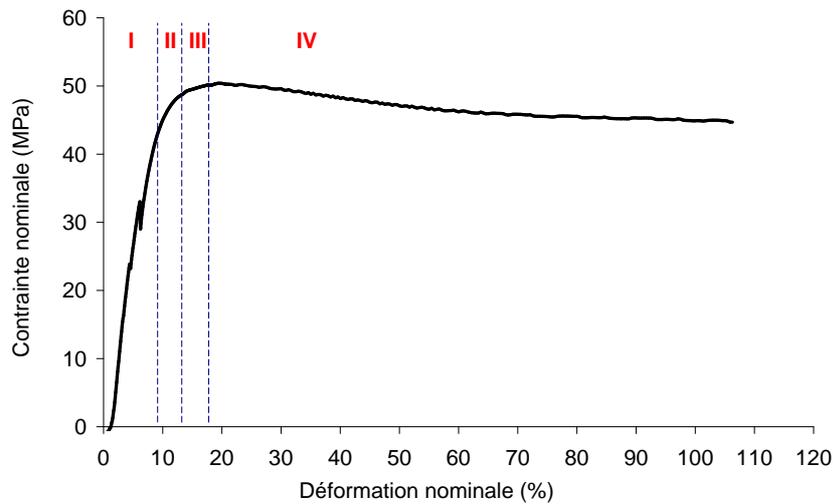


FIG. 1.8 – Courbe contrainte-déformation nominales du POM à 80°C

- Domaine III : Pour une déformation comprise entre 13 et 16%, la plasticité envahit toute la section de l'éprouvette conduisant à l'apparition de la striction qui est relativement homogène dans notre cas. Cette striction ou diminution de section provoque alors la décroissance de la charge induite par le déplacement imposé. L'apparition de la striction est donc directement reliée au maximum de la charge enregistrée par la cellule d'effort : c'est ce maximum qui nous permet de définir arbitrairement la contrainte au seuil d'écoulement σ_y . Cette plasticité volumique implique nécessairement des glissements de type coopératif. Sachant que la plasticité s'est développée localement, une augmentation de la déformation conduit à une réorganisation de la structure par rotation des lamelles et cisaillement inter ou intralamellaire.
- Domaine IV : Pour une déformation supérieure à 20%, la polymère présente une structure fibrillée orientée dans la direction de la sollicitation. On notera cependant que cette zone correspond, expérimentalement parlant, à la propagation de la striction le long de la zone calibrée. La transition entre la structure lamellaire initiale et la structure fibrillée est souvent interprétée par le modèle de Peterlin. Il introduit le concept de microfibrilles qui sont constituées de lamelles fragmentées formant des blocs cristallins alignés suivant la contrainte principale et reliés par des molécules liens (« tie molecules ») [BCP70]. La déformation avant rupture s'effectuerait par glissements longitudinaux des microfibrilles. Ce modèle a été largement adopté pour expliquer la striction macroscopique (auparavant attribuée à une fusion locale du polymère). Malgré sa popularité, de nombreuses critiques lui ont été faites : la plus importante est que l'épaisseur des blocs constituant les microfibrilles diffère sensiblement de l'épaisseur des cristallites initiales (il n'y a pas d'effet de mémoire des cristallites initiales), l'épaisseur de ces blocs étant dépendante essentiellement de la température de déformation. Ce qui a conduit certains auteurs à faire appel à un processus d'amorphisation par dépliements des chaînes constituant les cristallites puis à un processus de recristallisation induite par l'orientation.

1.3 Vieillissement thermique du POM

1.3.1 Un bref historique

Le polyoxyméthylène (POM) ou polyformaldéhyde ou polyacétal est connu depuis le XIX^e siècle, bien que sa structure macromoléculaire n'ait été élucidée qu'après la fondation de la physico-chimie macromoléculaire par Staudinger (*Hermann Staudinger, 1881 – 1965, prix Nobel de chimie en 1953*) [Sta35] dans les années 1925 – 30. On ne connaissait pas, à l'époque, d'application industrielle du POM car sa très faible stabilité thermique en interdisait la mise en forme à l'état fondu. Staudinger lui-même s'est intéressé (avec Kern) à la stabilité thermique d'oligomères du formaldéhyde, à la fin des années 20.

Ce n'est qu'à la fin des années 50 que l'on a compris, pour l'essentiel, les causes d'instabilité du POM et que l'on a su y remédier, pour en faire un thermoplastique injectable et extrudable, caractérisé en particulier par un taux de cristallinité élevé en raison de la flexibilité de la chaîne et de la symétrie de la structure, caractéristique qui lui confère des propriétés mécaniques intéressantes. Les recherches décisives semblent aussi démarrer quasi simultanément aux États-Unis [SMP59, KL59, HKW59, LG59, APL59] et en Allemagne [KC60, KCJ61, CHvK62]. C'est à l'équipe de Kern et Cherdron que l'on reconnaît généralement le rôle fondateur, en particulier en ce qui concerne la publication de 1960 [KC60]. Les travaux de ces équipes conduisent à la production industrielle du POM sous le nom Delrin (Dupont de Nemours) aux USA et d'Hostaform (Hoechst) en Allemagne. Les deux équipes cessent pratiquement de communiquer sur ce sujet au début des années 60 et sont relayées par divers groupes spécialisés dans l'étude des mécanismes de vieillissement, en particulier les équipes soviétiques de Yenikolopyan [DY63, DY64, DKY64, DZKY64, SNB⁺69, DKRY70] et de Neiman [ANK62, ANKG63, KNG⁺64, GKN⁺65a, GKN⁺65b, GKNN66, BNK66], l'équipe Britannique de Grassie [GR68] et divers autres groupes [BDW65, KJ65, YR65].

La production scientifique sur ce sujet semble s'arrêter quasi totalement dès la fin des années 60, à quelques initiatives ponctuelles près [Muc84b, Muc84a, CY90, Füz91, PSR⁺00, PBR00, HTY⁺00, HT03c, HT03b, HT03a, ALS04, LASss]. On peut supposer que des travaux ont été poursuivis dans les laboratoires industriels, mais leurs résultats n'ont pas été publiés.

1.3.2 La dépolymérisation

1.3.2.a Généralités

Comme le PMMA, le POM appartient à la catégorie de polymères de faible stabilité thermique, subissant essentiellement une dépolymérisation. Celle-ci se traduit par une forte perte de masse et une relativement lente décroissance de la masse moléculaire. Les produits volatils sont essentiellement constitués de monomère (le formaldéhyde) ou d'oligomères cycliques de ce dernier, en particulier le trioxane (C₃H₆O₃).

La stabilité thermique dépend fortement de la nature des extrémités de chaînes : le polymère terminé par des groupements hydroxyles –OH (POM–H) est particulièrement instable. La substitution de ces derniers par des groupes ester (–COOR), en particulier l'acétate (CH₃–COOH)(POM–Ac) ou le méthyl éther (méthyle : CH₃, éther : r–O–r') (POM–Me), augmente nettement la stabilité. Le POM–H se décompose en atmosphère neutre, dans l'échelle de temps de quelques heures, à des températures inférieures au point de fusion ($T_F = 177^\circ\text{C}$), alors que, dans la même échelle de temps, le POM–Ac ou le POM–Me ne se décomposent qu'à des températures supérieures à 200°C, ce qui permet d'envisager leur mise en œuvre à l'état fondu.

L'influence néfaste des hydroxyles terminaux se retrouve également lors du vieillissement

thermique dans l'air. Par exemple, le temps pour parvenir à une perte de masse de 20% serait de l'ordre de [KC60] :

- ~ 250 s à 150°C pour le POM-H de masse molaire $1,2 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$,
- $\sim 18\,000$ s à 160°C pour le POM-H de masse molaire $10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$,
- $\sim 1\,200$ s à 180°C pour le POM-Ac de masse molaire $10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tous ces résultats n'ont de sens que si la dépolymérisation est principalement amorcée par les groupements OH terminaux. Cependant, la dégradation est fortement accélérée en présence d'oxygène (Fig. 1.9) et il est fort probable que l'oxydation se propage par attaque sur des sites distribués de façon aléatoire dans les chaînes et non de façon sélective à leurs extrémités. Il apparaît donc que l'oxydation crée des sites instables capables d'amorcer la dépolymérisation, ou qu'elle crée des espèces réactives spécifiques, entraînant un mécanisme de dépolymérisation différent de celui observé en atmosphère neutre, ou bien la dépolymérisation est une combinaison de ces deux causes.

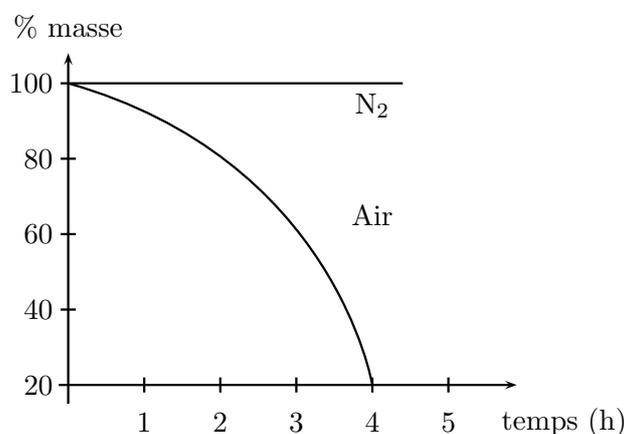
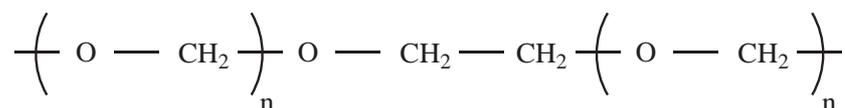


FIG. 1.9 – Effet de l'atmosphère sur la décomposition d'un POM-S (diméthylether : $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) de masse molaire $M = 10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 200°C , d'après Kern et Cherdron [KC60].

NB : La perte de masse sous vide atteint seulement 20% après 1 heure à $\sim 300^\circ\text{C}$.

Ces résultats nous permettent d'envisager au moins deux modes de vieillissement thermique : À haute température, la dépolymérisation, amorcée par les extrémités de chaînes, est ralentie par :

1. La substitution des hydroxyles terminaux,
2. L'introduction d'unités éthylène (C_2H_4) dans la chaîne par copolymérisation (POM-C) :



Une séquence d'actes de dépolymérisation s'interrompt lorsque le site réactif parvient au contact de l'unité éthylène. NB : Le copolymère se distingue de l'homopolymère par un point de fusion plus bas : $\sim 165^\circ\text{C}$ contre $\sim 175^\circ\text{C}$.

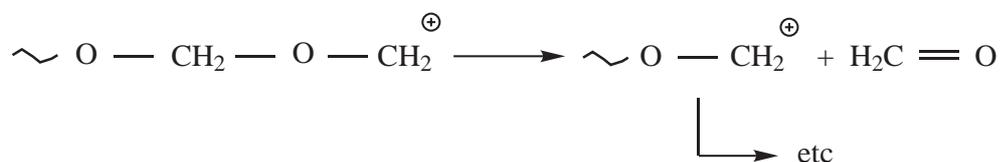
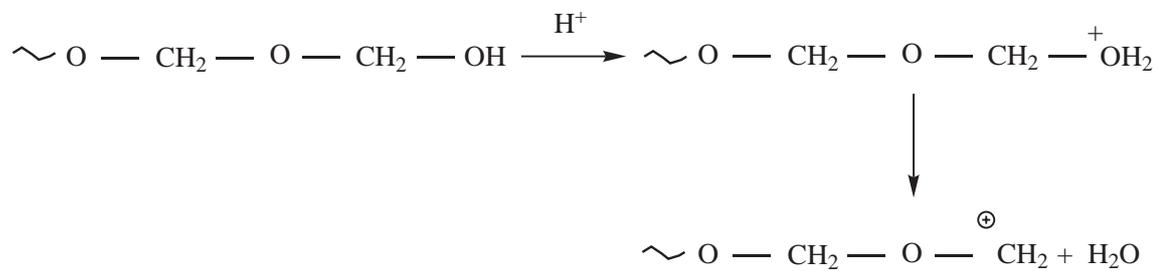
1.3.2.b Mécanismes de dépolymérisation

Le POM est l'exemple même du polymère que l'on peut synthétiser par toutes les voies : polymérisation ionique ou radicalaire, par ouverture de cycle, ou polycondensation de l'hydrate (§ 1.1.2).

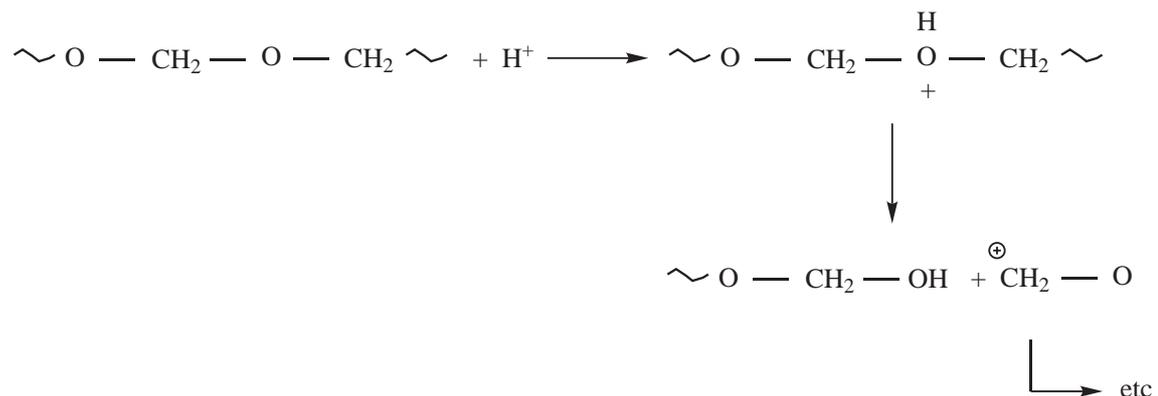
De même qu'il existe une variété de mécanismes de polymérisation, il existe une grande variété de mécanismes possibles de dépolymérisation :

a) Cationique

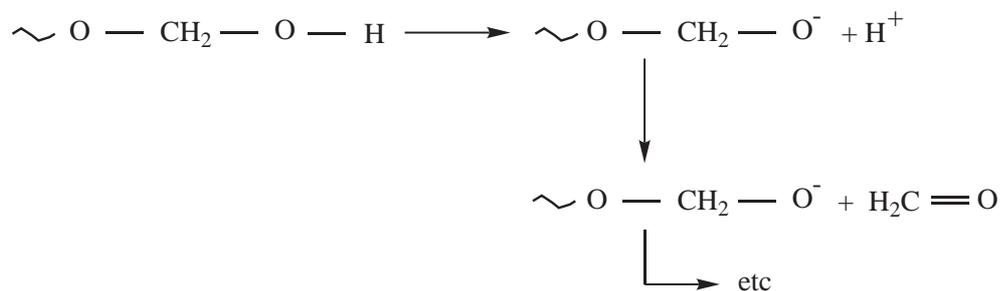
a₁)



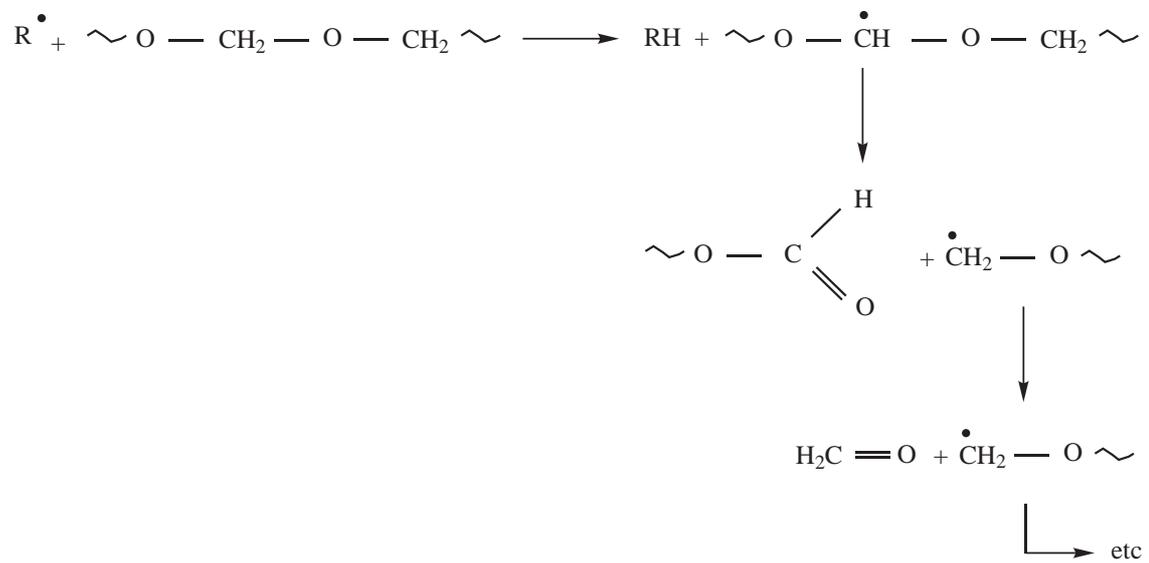
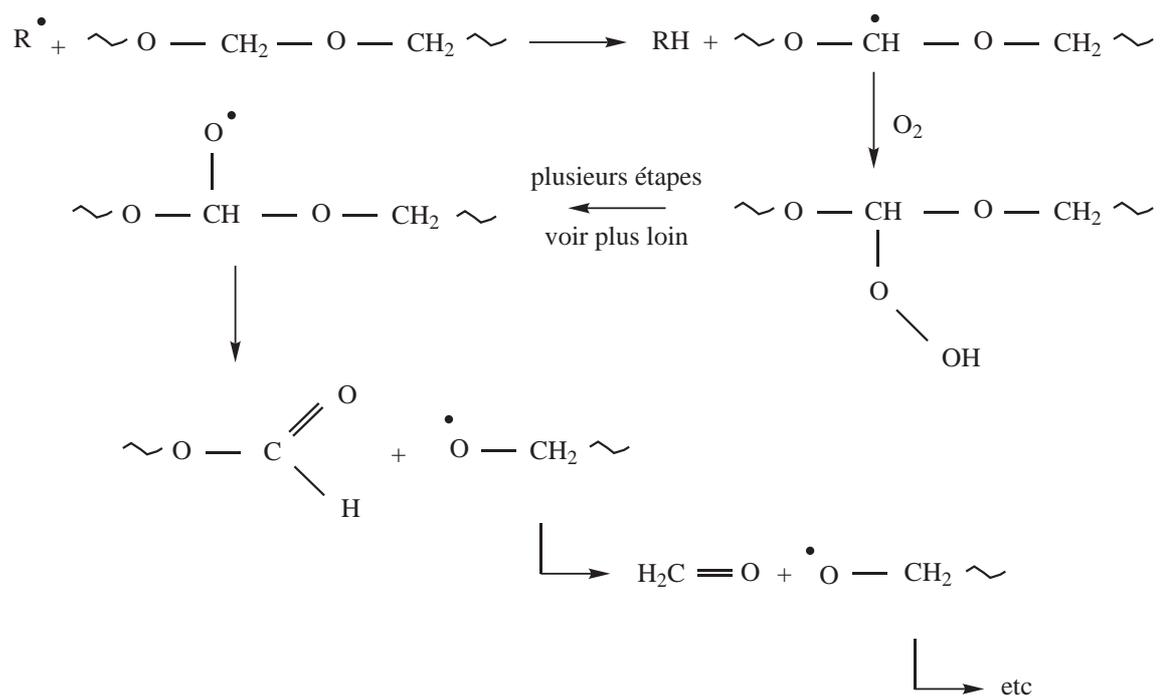
a₂)



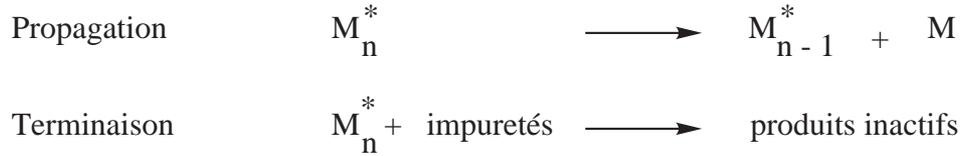
b) Anionique



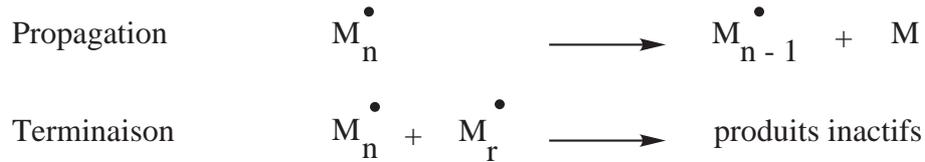
c) Radicalaire

c₁)c₂)

terminaison pseudo-unimoléculaire :



Dans le cas de la polymérisation radicalaire, par contre, il est plus facile d'imaginer une terminaison bimoléculaire :



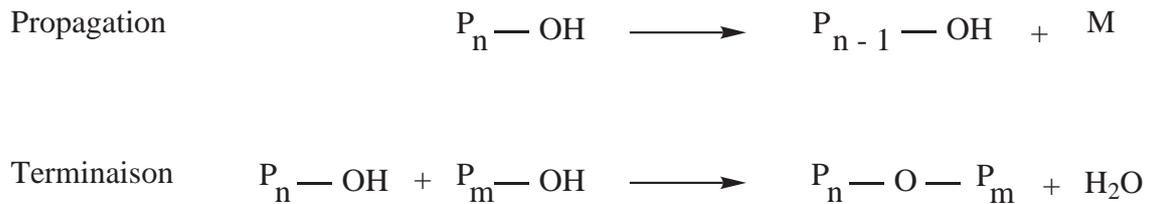
Dans le cas du radical $\sim\text{O}-\overset{\bullet}{\text{C}}\text{H}_2$ il paraît difficile d'imaginer autre chose qu'un couplage :



Dans le cas du radical $\overset{\bullet}{\text{O}}-\text{CH}_2\sim$, la dismutation (réaction dans laquelle le même composé chimique est à la fois oxydant et réducteur) paraît plus probable :



Dans le cas des mécanismes moléculaires, on ne sait pas s'il existe des processus de terminaison à proprement parler, comme par exemple la condensation de deux hydroxyles terminaux :



On peut imaginer que la dépolymérisation s'arrête ou se ralentit lorsque le site actif parvient au voisinage d'un cristal (Fig. 1.10), dont une morphologie possible est présentée en figure (Fig. 1.11).

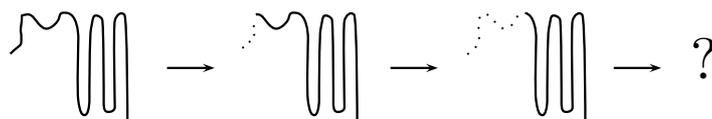


FIG. 1.10 – Schématisation de la dépolymérisation d'une chaîne au voisinage de son entrée dans une lamelle cristalline

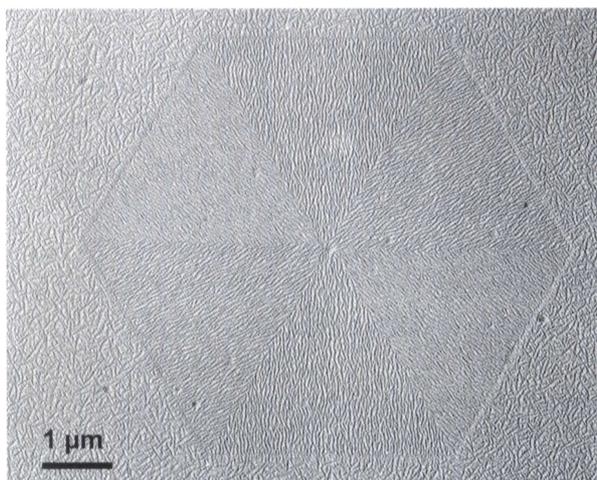


FIG. 1.11 – Cristal de POM de forme hexagonale (microscopie électronique en transmission, échantillon décoré par vaporisation de petites molécules de polyéthylène)[Bou03]. Remarque : les cristaux présentent des formes extrêmement variées, qui résultent des modulations de la vitesse de croissance à partir du germe. Ici, le germe central comporte six faces, d'où la forme hexagonale du cristal à six secteurs

Si le mécanisme de dépolymérisation implique un processus de retroscission (« backbiting »), alors on peut également imaginer qu'il s'arrête ou se ralentit au voisinage d'une conformation défavorable.

Il est à noter que certains auteurs suggèrent l'implication des lamelles cristallines dans la formation de macrocycles (de masse molaire égale au double de la masse molaire du segment de chaîne correspondant à l'épaisseur de la lamelle [RAG72, HT03c, HT03b, HT03a]) (Fig. 1.12).

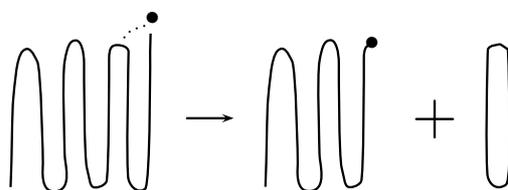


FIG. 1.12 – Formation d'un macrocycle par transfert de site actif sur le repli de chaîne voisin [HT03c]

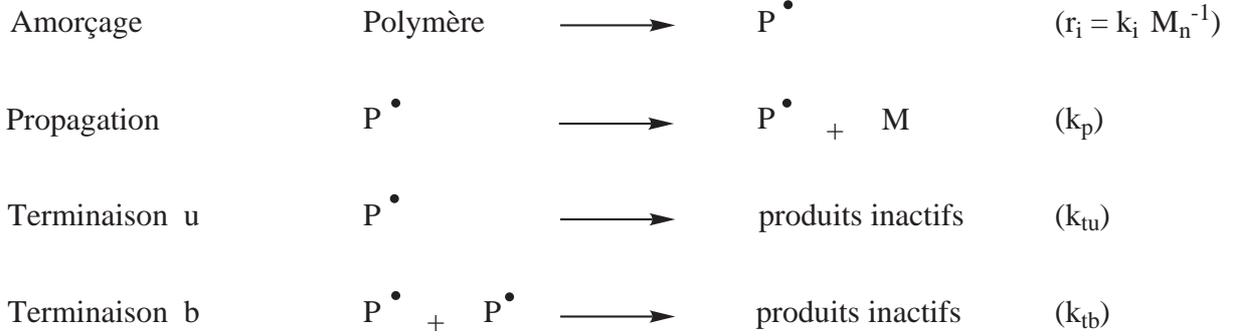
Ici, nous sommes aussi, formellement, en présence d'un processus de dégradation analogue à une dépolymérisation, cependant, le produit de réaction (le macrocycle) est non volatil et pratiquement indiscernable du polymère, sauf à l'aide de méthodes d'analyses relativement sophistiquées. On notera d'autre part qu'il devrait être assez stable car dépourvu d'irrégularités structurales telles que les extrémités de chaînes.

1.3.2.c Cinétique de dépolymérisation

L'étude la plus complète dont on dispose est celle de Grassie et Roche [GR68] qui ont comparé des POM différant par la nature des extrémités de chaînes et par leur concentration, c'est-à-dire par la masse moléculaire. Les résultats d'analyse thermogravimétrique montrent que les POM-H sont dix fois plus instables que les POM-Ac. Dans le cas des POM-H, la vitesse initiale de perte de masse est une fonction décroissante de la masse molaire, donc croissante de la concentration en OH terminaux :

$$v_0 = AM^{-0,82} \quad (1.1)$$

Les auteurs expliquent cette dépendance par le schéma cinétique suivant :



La vitesse d'amorçage est proportionnelle à la concentration en extrémités de chaînes, donc elle est proportionnelle à M_n⁻¹. On considère l'état stationnaire: $\frac{d[P^{\bullet}]}{dt} = 0$

On peut définir deux régimes limites :

1. Terminaison unimoléculaire exclusivement :

$$r_i = k_{tu}[P^{\bullet}] \rightarrow [P^{\bullet}] = \frac{k_i}{k_{tu}} M_n^{-1} \quad (1.2)$$

$$v_0 = \left(\frac{dM}{dt} \right)_0 = k_p [P^{\bullet}] = \frac{k_p k_i}{k_{tu}} M_n^{-1} \quad (1.3)$$

2. Terminaison bimoléculaire uniquement :

$$r_i = 2k_{tb}[P^{\bullet}]^2 \rightarrow [P^{\bullet}] = \left[\frac{k_i M_n^{-1}}{2k_{tb}} \right]^{1/2} \propto M_n^{-1/2} \quad (1.4)$$

donc

$$v_0 \propto M_n^{-1/2} \quad (1.5)$$

L'idée (implicite) des auteurs est que, dans le cas général :

$$v_0 = M_n^{-\alpha} \quad (1.6)$$

avec

$$\frac{1}{2} \leq \alpha \leq 1$$

Le fait que $\alpha = 0,82$ montre que l'on a coexistence de deux mécanismes de terminaison avec, vraisemblablement, prédominance du régime unimoléculaire.

Cependant, on a en fait, lorsque les deux mécanismes coexistent :

$$r_i = k_{tu}[P^{\bullet}] + 2k_{tb}[P^{\bullet}]^2 \quad (1.7)$$

d'où

$$[P^{\bullet}] = \frac{k_{tu}}{4k_{tb}} \left\{ -1 + \left[1 + \frac{8k_i k_{tb}}{k_{tu}^2} \cdot M_n^{-1} \right]^{1/2} \right\} \quad (1.8)$$

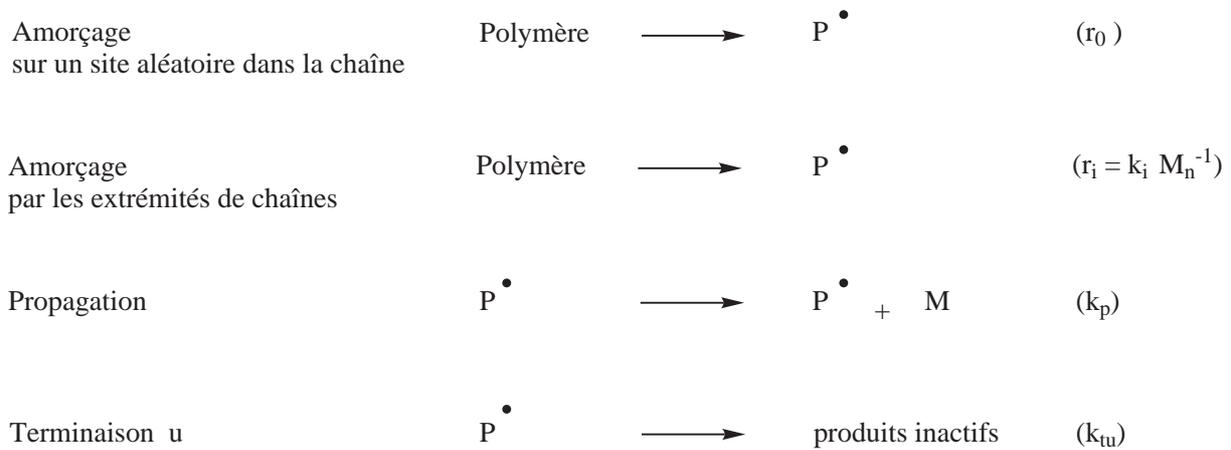
soit

$$v_0 = \frac{k_p k_{tu}}{4k_{tb}} \left\{ -1 + \left[1 + \frac{8k_i k_{tb}}{k_{tu}^2} \cdot M_n^{-1} \right]^{1/2} \right\} \quad (1.9)$$

La vraie fonction $v_0 = f(M_n)$ n'est donc pas une loi puissance mais peut être approchée par une loi puissance d'exposant α compris entre $-1/2$ et -1 dans un intervalle assez étroit de M_n , par exemple entre $M_n = 10 \text{ kg.mol}^{-1}$ et $M_n = 30 \text{ kg.mol}^{-1}$, intervalle étudié par Grassie et Roche [GR68].

La théorie de ces derniers semble donc défendable en tant qu'approximation, cependant, si l'on admet que le mécanisme de dépolymérisation à partir des extrémités de chaînes est essentiellement moléculaire, quels sont les mécanismes de terminaison que l'on peut imaginer ?

Notons que le résultat ci-dessus pourrait être (qualitativement) retrouvé dans l'hypothèse d'un mécanisme de terminaison unique (par exemple unimoléculaire), à condition d'envisager un mécanisme dual d'amorçage, par exemple :



Alors :

$$r_0 + k_i M_n^{-1} = k_{tu} [\text{P}^\bullet] \rightarrow [\text{P}^\bullet] = \frac{r_0}{k_{tu}} + \frac{k_i}{k_{tu}} M_n^{-1} \quad (1.10)$$

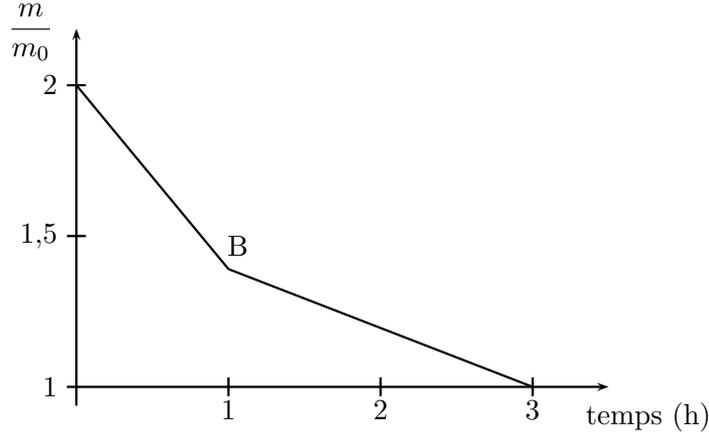
et

$$v_0 = k_p [\text{P}^\bullet] = \frac{k_p r_0}{k_{tu}} + \frac{k_i k_p}{k_{tu}} M_n^{-1} \quad (1.11)$$

Cette fonction pourra également être approchée par une loi puissance d'exposant compris entre 0 et 1, dans un intervalle suffisamment étroit de M_n .

En définitive, l'analyse cinétique réalisée par Grassie et Roche [GR68] apparaît trop superficielle pour que leurs conclusions puissent être considérées comme définitivement acquises. Un autre fait expérimental, également observé par l'équipe de Yenikolopyan [DY63] a été rapporté par Grassie et Roche : la dépolymérisation est autorécente et peut être décrite comme une séquence de deux phases cinétiques du premier ordre (Fig. 1.13).

Les auteurs supposent qu'il existe deux sortes de macromolécules de stabilités différentes, les plus instables se dégradant en premier. L'ordonnée du point B d'intersection permet de déterminer le rapport des fractions massiques w_f/w_s contribuant respectivement à la phase rapide (w_f) et à la phase lente (w_s). Le rapport augmente avec la température passant de $\sim 0,05$ à 160°C à $\sim 0,5$ à 200°C . Il n'y aurait donc pas indépendance des deux processus, mais plutôt compétition. Cependant, dans ce cas, le graphe de la figure (Fig. 1.13) devrait être une courbe monotone avec une concavité vers le haut et non deux droites avec un changement de pente brutal au point B.

FIG. 1.13 – Graphe du 1^{er} ordre pour la décomposition à 170 °C

On notera que, dans la mesure où la masse molaire diminue lors de l'exposition, les deux modèles ci-dessus, représentés par les relations (Eq. 1.9) ou (Eq. 1.11), pourraient rendre compte d'une évolution des paramètres cinétiques apparents au cours du vieillissement puisque l'importance relative du terme en M_n^{-1} augmente lorsque M_n diminue. Par exemple dans le cas de la terminaison duale (Eq. 1.9), on aurait initialement (M_n grand) :

$$\frac{8k_i k_{tb}}{k_{tu}^2} \cdot M_n^{-1} \ll 1$$

Alors :

$$v_0 \sim \frac{k_p k_i}{k_{tu}} M_n^{-1} \quad (1.12)$$

Aux fortes conversions, par contre, M_n ayant diminué, on aurait à la limite :

$$\frac{8k_i k_{tb}}{k_{tu}^2} \cdot M_n^{-1} \gg 1$$

Donc :

$$v \sim \frac{k_p}{\sqrt{2}} \left(\frac{k_i}{k_{tb}} \right)^{1/2} M_n^{-1/2} \quad (1.13)$$

Les relations (Eq. 1.12) et (Eq. 1.13) correspondent à des cas extrêmes, probablement hors d'atteinte expérimentalement mais qui permettent d'apprécier des tendances. Grassie et Roche montrent que l'énergie d'activation du processus augmente fortement lors de l'exposition, passant de $\sim 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à moins de 4% de conversion, à plus de 200 kJ.mol^{-1} à plus de 50% de conversion. D'après les équations (Eq. 1.12) et (Eq. 1.13), les énergies d'activation apparentes seraient :

$$\begin{aligned} E &= E_p + E_i - E_{tu} && \text{aux faibles conversions} \\ \text{et } E' &= E_p + \frac{1}{2}E_i - \frac{1}{2}E_{tb} && \text{aux fortes conversions} \end{aligned}$$

Pour que $E' > E$, il faut que :

$$E_{tu} - \frac{1}{2}E_{tb} > \frac{1}{2}E_i$$

et compte tenu des valeurs de E' et E :

$$E_{tu} = (120 + \frac{1}{2}E_{tb}) + \frac{1}{2}E_i \quad \text{kJ.mol}^{-1}$$

Ceci paraît irréaliste, l'énergie d'activation la plus forte étant vraisemblablement E_i , énergie d'activation de l'amorçage. Le modèle de l'amorçage dual (1.11) n'est pas plus réaliste si l'on considère que l'amorçage aléatoire crée des extrémités de chaîne instables comme dans les mécanismes a_2 ou c_2 ci-avant. En effet, dans ce cas, la dépolymérisation devrait être autoaccélérée et non autoralentie.

En conclusion de ces brefs commentaires, la cinétique de dépolymérisation du POM pose une série de problèmes qui ne semblent pas avoir encore été résolus et constitue donc encore un sujet de recherche intéressant.

1.3.3 L'oxydation

1.3.3.a Généralités, rappels

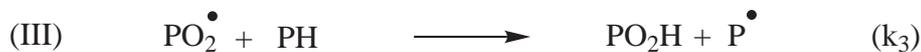
L'oxydation, à température modérée, des substrats organiques comportant des liaisons $\begin{array}{c} | \\ \text{--- C ---} \\ | \end{array} \text{H}$, est une réaction radicalaire en chaîne ramifiée. On sait depuis les années 1940 [BG46a, BG46b] que la propagation s'effectue en deux étapes :

1. L'addition d'oxygène aux radicaux alkyles :



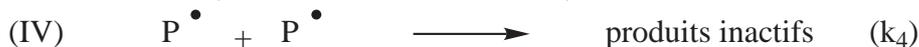
Cette réaction est très rapide et son énergie d'activation est très faible, pratiquement nulle.

2. L'arrachement d'hydrogène au substrat par les radicaux PO_2^\bullet :



Cette réaction est beaucoup plus lente que la précédente, sa constante de vitesse et son énergie d'activation sont des fonctions décroissantes de l'énergie de dissociation de la liaison C-H rompue [CFA⁺03].

La terminaison (en l'absence de stabilisants) est bimoléculaire :

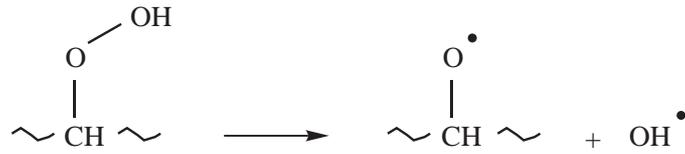


De façon générale, k_4 est très élevée ($\gtrsim 10^8 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$), et l'on a toujours : $k_4 > k_5 > k_6$.

L'amorçage peut prendre plusieurs formes : il peut résulter de la décomposition thermolytique du polymère :



ou de la décomposition des hydroperoxydes (POOH) résultant de la propagation :



La liaison $-\text{O}-\text{CH}_2-$ est relativement faible, mais son énergie de dissociation est tout de même près du double de celle de la liaison $\text{O}-\text{O}$ de l'hydroperoxyde ($\sim 140 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). C'est donc, à basse température, la décomposition des POOH qui va être la source prédominante de radicaux. Nous sommes donc en présence d'un processus en « boucle fermée » (Fig. 1.14) qui génère son propre amorceur.

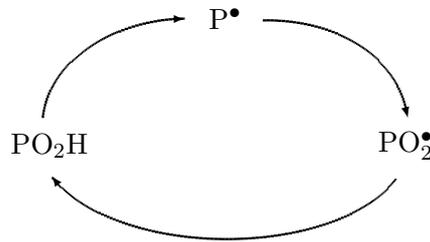
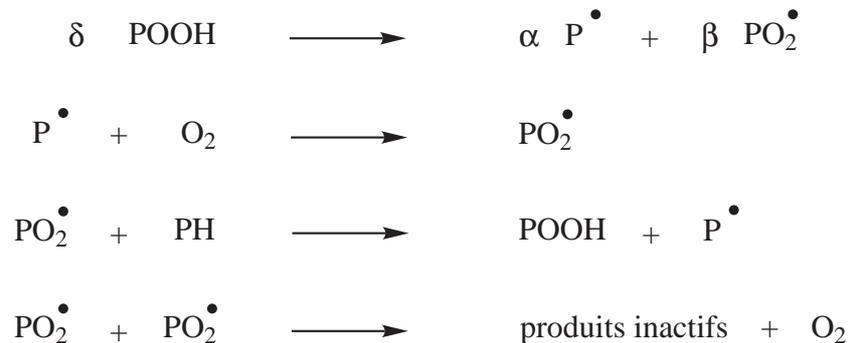


FIG. 1.14 – Schématisation du caractère autoentretenu de l'oxydation radicalaire

Ce comportement est responsable du caractère autoaccélééré de l'oxydation. Les hydroperoxydes s'accumulent, donc la vitesse d'amorçage augmente et donc l'oxydation s'accélère. Cependant, lorsque la concentration en hydroperoxydes atteint un certain niveau, leur destruction (par amorçage) devient équilibrée par leur formation dans la phase de propagation, alors la réaction adopte un régime stationnaire.

Comme la réaction d'addition d'oxygène aux radicaux (II) est très rapide, si l'oxygène est en excès, elle va transformer quasi instantanément tous les radicaux P^\bullet en radicaux PO_2^\bullet , de sorte que les radicaux P^\bullet n'auront plus la possibilité de participer à d'autres réactions, en particulier aux terminaisons (IV) et (V). On se retrouve alors avec un schéma plus simple :



Ce type de schéma a d'abord été élaboré par Tobolsky et coll. dans les années 50 [TMM50] mais, quasiment ignoré par les praticiens, il est pratiquement tombé dans l'oubli jusqu'à ce que notre équipe le remette à jour [AGTV95], en réalise une généralisation [AAV00], puis l'étende au cas où l'oxygène n'est pas en excès [RRFAV01].

Dans ce dernier cas, la vitesse d'oxydation v_{ox} est fonction de la concentration C d'oxygène dans le polymère, cette dernière étant liée à la pression d'oxygène p dans l'atmosphère par la loi de Henry : $C = Sp$. La variation de v_{ox} avec C (ou p) a toujours l'allure de la figure (Fig. 1.15).

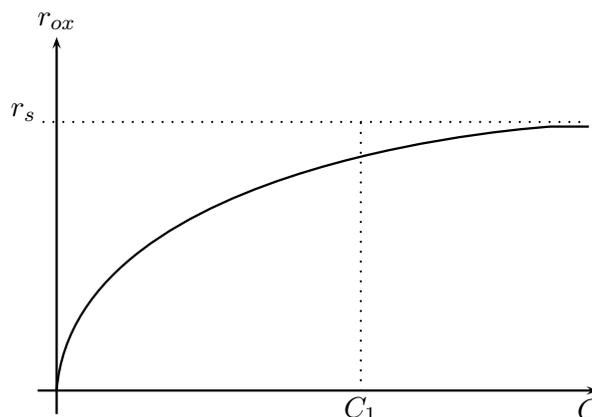


FIG. 1.15 – Allure de la variation de vitesse d'oxydation en fonction de la concentration d'oxygène

En première approximation, la variation de vitesse d'oxydation avec C peut être décrite par une hyperbole d'équation :

$$r_{ox} = r_s \cdot \frac{\beta C}{1 + \beta C} \quad (1.14)$$

où r_s est la vitesse d'oxydation en régime d'excès d'oxygène et β est un paramètre dépendant des différentes constantes de vitesse.

On peut définir conventionnellement une concentration critique C_1 (par exemple $C_1 = 10 \beta^{-1}$), telle que pour $C > C_1$, on soit en excès d'oxygène, alors que pour $C < C_1$, on soit en défaut d'oxygène. À C_1 correspond une pression d'oxygène : $p_1 = C_1/S$. On peut dès lors distinguer deux cas pratiques importants, selon que p_1 est plus élevée ou non que la pression d'oxygène p_0 dans l'atmosphère ($p_0 \sim 2.10^4$ Pa).

Si $p_1 < p_0$, alors l'oxydation dans une couche superficielle du matériau se déroule dans l'air à pression ambiante, en excès d'oxygène. Les radicaux P^\bullet n'ont pas d'autre voie que de réagir avec O_2 .

Par contre si $p_1 > p_0$ (ce qui est un cas fréquent), alors l'oxydation se déroule en défaut d'oxygène, les radicaux P^\bullet peuvent donner lieu à des réactions autres que l'addition de O_2 .

L'analyse des effets de la pression de O_2 sur la cinétique d'oxydation est une voie particulièrement intéressante d'approche des mécanismes d'oxydation.

1.3.3.b Oxydation du POM

Au cours de leur travail de pionniers, Kern et Cherdron [KC60, KCJ61, CHvK62] avaient montré que la dégradation du POM est considérablement accélérée (de l'ordre de dix à cent fois) en présence d'oxygène, mais ce travail va essentiellement être approfondi par les chercheurs Soviétiques de l'école Semenov (*Nikolay Nikolaevich Semenov, 1896 – 1986, directeur à partir de 1931 du Institute of Chemical Physics of the U.S.S.R. of Sciences Academy of Science et prix Nobel de chimie en 1956 pour ses recherches sur les mécanismes des réactions chimiques*) [ANK62, ANKG63, DY63, DY64, DKY64, GKN⁺65a, GKNN66, BNK66, SNB⁺69]. Ces derniers ont particulièrement développé l'analyse mécanistique et cinétique des processus radicalaires en chaîne, dont on peut prouver l'existence, par exemple, par l'effet inhibiteur des phénols (C_6H_6O) encombrés et des radicaux nitroxyles, dont on connaît les propriétés de capteurs de radicaux [GKNN66] ou des dérivés soufrés [SNB⁺69] dont on connaît les propriétés de décomposeurs non radicalaires des hydroperoxydes. On a également montré que certains amorceurs radicalaires tels que le peroxyde de benzoyle ($C_{14}H_{10}O_4$) entraînent une dégradation à des températures aussi basses que $80^\circ C$, avec des diminutions mesurables de masse moléculaire [BW66]. Enfin, une irradiation gamma préalable déstabilise notablement le matériau [HTY⁺00]

et la nature des espèces radicalaires créées par l'irradiation a été établie par résonance paramagnétique électronique (RPE, technique, détaillée dans l'article [Cat01], qui permet la détection directe des radicaux libres. Les radicaux libres sont des molécules ou fractions de molécules comportant une couche électronique externe incomplète) [YR65]. Les divergences entre les deux équipes soviétiques travaillant sur ce thème au début des années 1960, ont été résumées dans l'article de synthèse de Sukhov [SNB⁺69]. Elles portent essentiellement sur l'origine du caractère autoaccélééré de l'oxydation. Pour l'équipe de Yenikolopyan [DY63, DKY64], le phénomène dominant est une dépolymérisation et l'autoaccélération serait liée au rôle de l'acide formique (aussi appelé acide méthanoïque, CH₂O₂ ou HCOOH) résultant de l'oxydation du monomère. Pour l'équipe de Neiman [ANK62, ANKG63, GKN⁺65a, GKNN66, BNK66], l'autoaccélération serait essentiellement liée à l'accumulation d'hydroperoxydes selon le schéma vu au paragraphe précédent. Cependant, dans la synthèse en question [SNB⁺69], l'équipe de Yenikolopyan semble se ranger à l'avis de Neiman avec des nuances. Il nous semble important de revenir sur l'article de Sukhov [SNB⁺69] car il synthétise bien la plupart des résultats précédemment acquis.

Les points les plus importants nous paraissent être les suivants :

– **Influence de la pression d'oxygène (Fig. 1.16)**

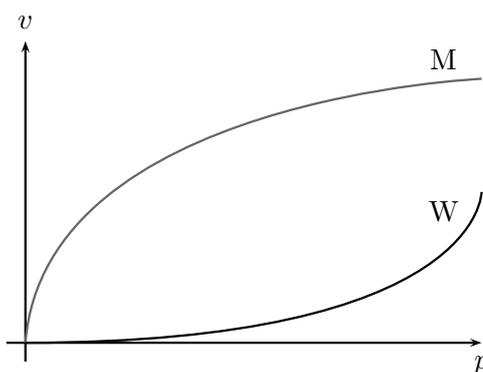
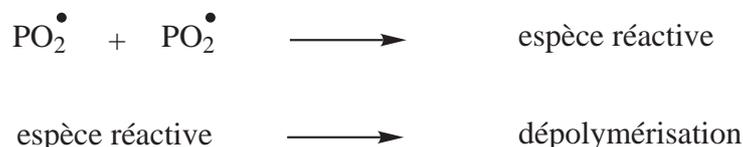


FIG. 1.16 – Allure de l'influence de la pression de O₂ sur la vitesse de coupure de chaîne (M) et sur la vitesse de perte de masse (W)

Il n'y a pas de corrélation entre la vitesse de coupure de chaîne et la perte de masse (vraisemblablement liée à la dépolymérisation). La coupure de chaîne se produit même à faible pression de O₂ (par exemple 700 Pa). La variation de vitesse de coupure de chaîne a même allure que la variation de vitesse globale d'oxydation avec la pression d'oxygène. Il n'en est pas du tout de même avec la dépolymérisation dont la vitesse est pratiquement négligeable au-dessous de 14 000 Pa. Revenons sur le modèle cinétique présenté au paragraphe 1.3.3.a (page 22) et considérons les trois terminaisons : IV, V et VI.

Leurs vitesses relatives varient avec la pression de O₂ selon des courbes ayant l'allure de la figure (Fig. 1.17).

Le rapprochement entre les figures (Fig. 1.16) et (Fig. 1.17) suggère que la dépolymérisation n'est pas favorisée dans les conditions où les radicaux P[•] prédominent. Par contre, elle est favorisée dans le domaine de prédominance des radicaux PO₂[•] et l'on est même tenté de la relier à la combinaison bimoléculaire des PO₂[•].



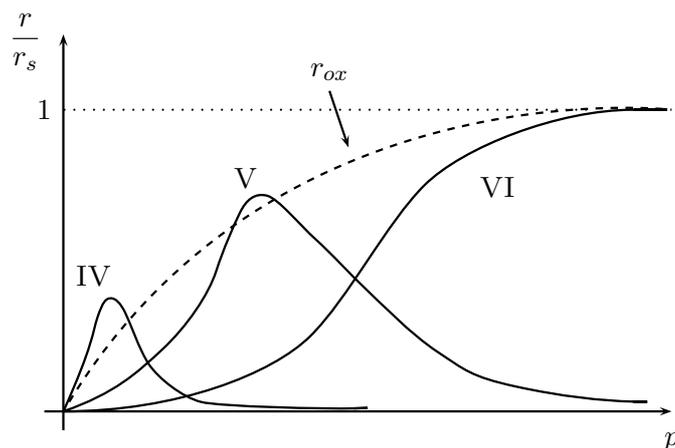
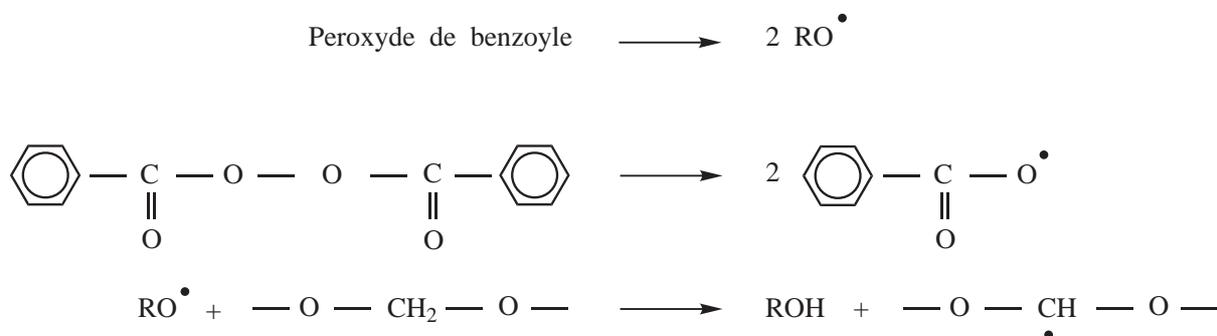


FIG. 1.17 – Allure des variations des vitesses de terminaison avec la pression d'oxygène. Les vitesses sont rapportées à la vitesse de terminaison VI en régime d'excès d'oxygène

Reste à déterminer la nature de l'espèce réactive en question.

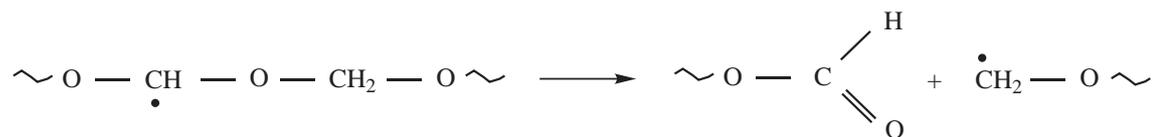
– Influence des amorceurs radicalaires

En l'absence de O_2 , certains amorceurs tels que l'azobisisobutyronitrile (AIBN, $C_8H_{12}N_4$) ne semblent pas avoir d'effet sur le POM, même à $200^\circ C$. Par contre, d'autres amorceurs tels que le peroxyde de benzoyle, entraînent des coupures de chaînes, même à $80^\circ C$. Pour une raison qui reste à établir, les radicaux résultant de la décomposition de l'AIBN ne semblent pas réactifs vis-à-vis du POM. Les radicaux (essentiellement alkoxy), provenant du peroxyde de benzoyle remplissent, eux, leur fonction d'amorceur et arrachent des hydrogènes aux chaînes de POM.

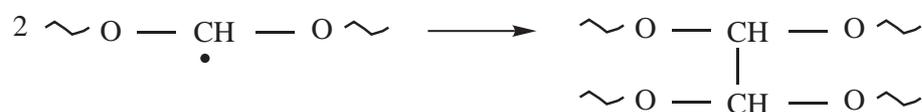


Les radicaux résultants n'ont que deux voies possibles de réaction :

1. Le réarrangement par coupure β :



2. La terminaison par couplage :



Puisque l'on observe une coupure de chaîne largement prédominante, c'est que les radicaux secondaires réagissent principalement par coupure β et donnent ainsi des radicaux primaires (en extrémité de chaîne).

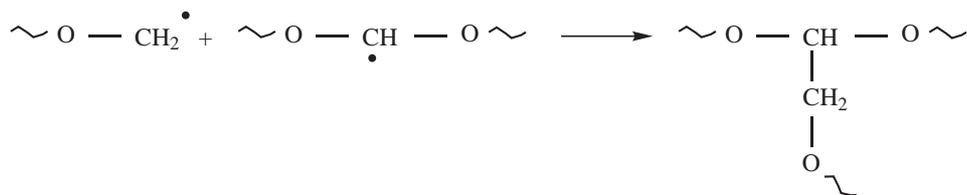
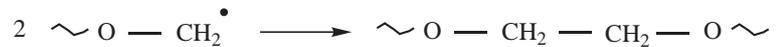
Ces derniers peuvent :

(a) Donner un acte de transfert au polymère :



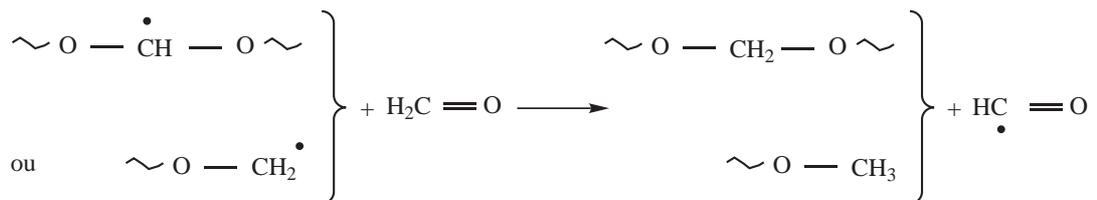
Dans ce cas, on serait en présence d'une réaction en chaîne avec, éventuellement, de nombreuses coupures de chaînes par mole d'amorceur décomposé.

(b) Participer à une terminaison :



Les terminaisons primaire + secondaire conduisent à des ramifications (et à terme à une réticulation) qui ne semblent pas avoir été observées. Si une terminaison se produit, c'est donc entre deux radicaux primaires.

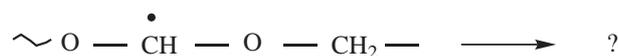
(c) En présence de formaldéhyde, réagir sur ce dernier :



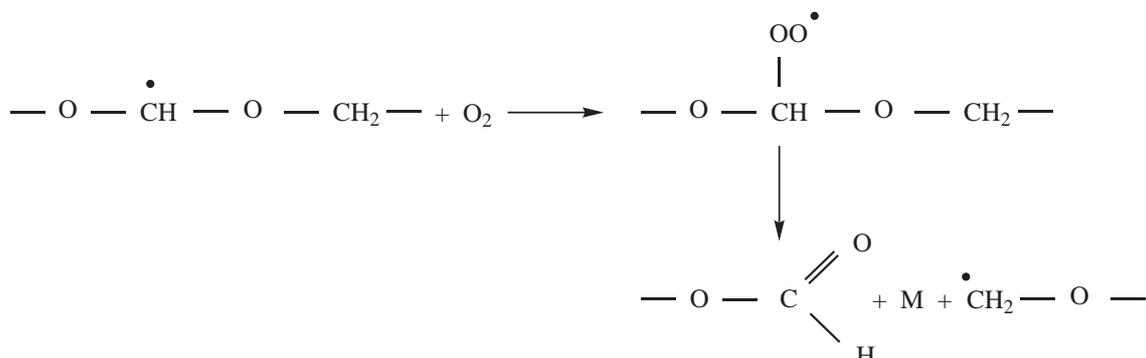
D'après Sukhov et al. [SNB⁺69], le radical $HC \overset{\bullet}{=} O$ formé se décomposerait en oxyde de carbone et hydrogène atomique. Cette hypothèse nous paraît discutable mais quoi qu'il en soit, pour que le formaldéhyde joue un rôle cinétique, il faut que le radical résultant H^\bullet ou $HC \overset{\bullet}{=} O$ ne réagisse pas avec le polymère, sinon, il s'agirait d'un simple acte de transfert.

– Influence de l'oxygène

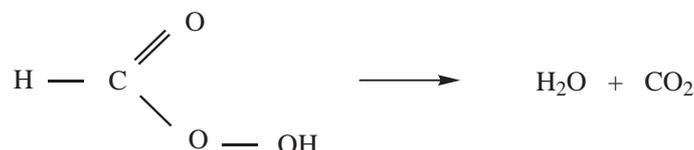
D'après Sukhov et al., les radicaux résultant d'arrachement d'hydrogène à la chaîne seraient incapables de se réarranger par coupure de chaîne jusqu'à 200°C. Dans ce cas, que deviennent-ils ?



Par contre, le fait que l'oxydation amorcée par l'AIBN entraînerait des coupures de chaînes même à basse température, serait expliqué par le schéma suivant :



où M est un produit de structure non précisé, qui pourrait être l'acide performique (HCO_2OH), lequel peut se décomposer en CO_2 et H_2O :



Le radical peroxyde pourrait également propager la réaction par arrachement d'hydrogène :



L'hydroperoxyde résultant pourrait également être un précurseur de la coupure de chaîne, ce qui expliquerait l'effet stabilisant des dérivés soufrés décomposeurs d'hydroperoxydes.

Le radical terminal --- O --- CH_2 pourrait se stabiliser par arrachement d'hydrogène :



On notera que cette théorie implique une relative stabilité des radicaux secondaires $\text{--- O --- } \dot{\text{C}}\text{H} \text{ --- O ---}$, ce qui nous paraît extrêmement improbable.

– Mise en évidence de l'instabilité des OH terminaux

Sukhov et al. comparent les vitesses de dépolymérisation d'un échantillon non stabilisé et d'un échantillon stabilisé par le dilauryldithiopropionate (DLTP, $\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{O}_4\text{S}$) dont on connaît l'effet décomposeur d'hydroperoxydes (Fig. 1.18).

Ces résultats montrent que le stabilisant DLTP, s'il ralentit globalement l'oxydation, tend à

Ce résultat pourrait être important : il semble indiquer que, dans les conditions étudiées, la dépolymérisation est essentiellement un processus moléculaire, amorcé par les groupes alcool. L'évolution de la perte de masse serait donc essentiellement liée à l'accumulation d'alcools en extrémité de chaîne et, peut-être, dans la chaîne.

– Acide formique, son rôle

D'après Sukhov et al. [SNB⁺69], l'acide formique serait formé à la fin de la période d'induction, c'est-à-dire lorsque l'oxydation a atteint son régime stationnaire (Fig. 1.19).

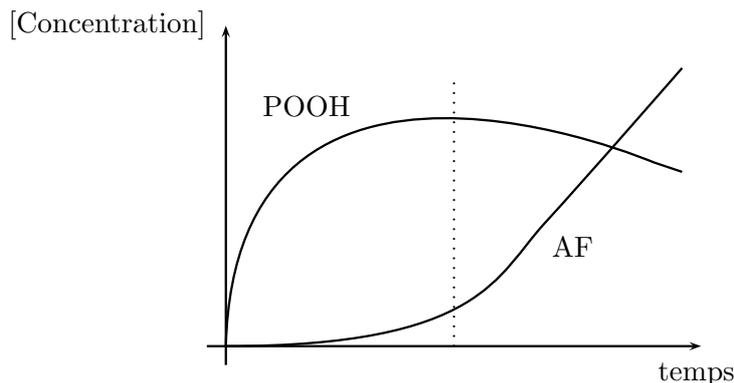
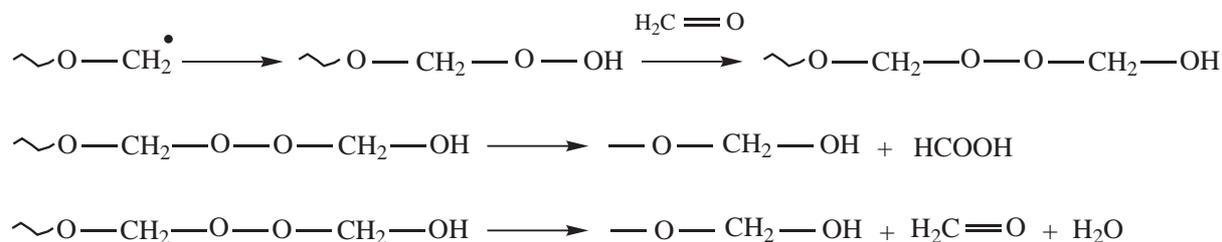


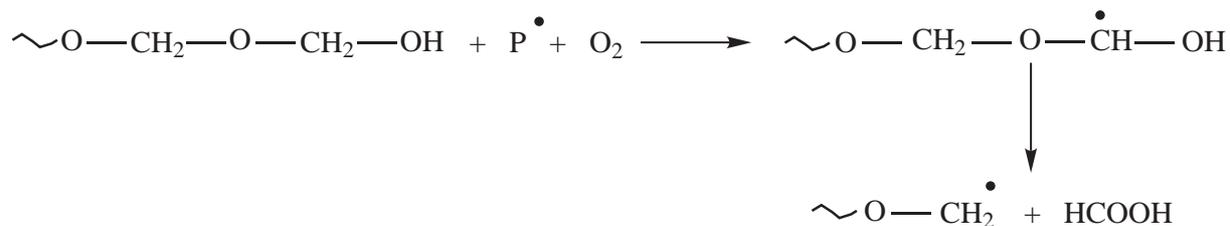
FIG. 1.19 – Allure des courbes d'évolution des concentrations en hydroperoxydes (POOH) et en acide formique (AF)

L'acide formique accélère nettement la dégradation (coupure de chaîne) et la dépolymérisation. Sa formation pourrait résulter de la séquence de réactions suivantes :



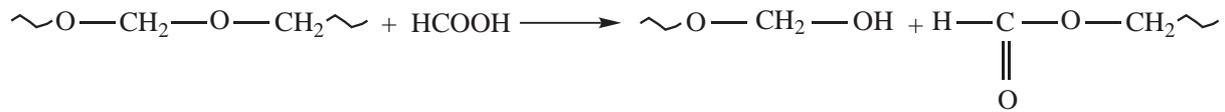
Ces réactions ne sont pas radicalaires et n'entraînent pas de coupures de chaînes, ce qui peut expliquer certains aspects de comportement cinétique du POM.

La réduction de POOH par le DLTP diminue notablement le rendement en acide formique, montrant que ces derniers proviennent probablement des hydroperoxydes. L'acide formique se forme en plus grande quantité à partir du POM-H qu'à partir du POM-Ac. Les auteurs suggèrent qu'il pourrait s'agir d'une attaque préférentielle du dernier carbone.



Cette réaction génère des radicaux $\sim\text{O}-\overset{\bullet}{\text{C}}\text{H}_2$ qui vont pouvoir aussi générer de l'acide formique par les réactions vues ci-dessus.

La présence d'acide formique peut également entraîner une accélération de la dépolymérisation par acidolyse (réaction acido-basique). Les auteurs suggèrent le mécanisme suivant :



Ici, également, on crée un alcool terminal instable.

Les schémas cinétiques proposés par les auteurs, fantaisistes à divers égards, ne seront pas rapportés ici.

1.3.3.c Aspects physiques de l'oxydation

Les conséquences de l'oxydation sur les propriétés d'utilisation et, de façon plus générale, les aspects physiques de l'oxydation, ont été peu étudiés dans la période 1960 - 70 où l'analyse des mécanismes a connu son développement maximum.

On savait que l'oxydation était confinée dans la phase amorphe, mais cet aspect n'a été confirmé que dans les années 80 par M. Mucha [Muc84a, Muc84b].

Cet auteur a comparé les comportements de divers échantillons différant par le traitement thermique et la morphologie. Les essais, réalisés dans l'intervalle 140 - 160°C, révèlent que la perte de masse dépend de la morphologie initiale, surtout lorsque la température de cristallisation est comprise entre 100 et 150°C. Cependant, nous ne savons rien des réarrangements morphologiques qui se produisent pendant l'essai de vieillissement (recuit), ce qui ne facilite pas l'interprétation. L'analyse cinétique, naïve, ne contribue pas à éclairer le problème. Cependant, quelques éléments expérimentaux sur l'augmentation de densité liée à la dégradation, l'augmentation d'enthalpie de fusion et quelques observations microscopiques, peuvent être retenus.

1.3.3.d Propriétés de transport de l'oxygène

Les études des propriétés de transport de l'oxygène dans le POM sont rares probablement parce que les applications en tant qu'emballage ou, plus généralement en tant que contenant, sont rares sinon inexistantes. Nous disposons cependant d'informations ponctuelles grâce à Van Krevelen [KH76].

Selon cet auteur, la solubilité S de O_2 dans le POM serait : $S = 0,054 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ STP} / \text{cm}^3 \text{ Pa}^{-1}$ à 298 K.

La chaleur de dissolution H_s n'est pas rapportée, mais elle devrait être de l'ordre de $-10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. En unités SI : $S = 2,41 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$ à 298 K.

Dans l'air à pression atmosphérique, la concentration à l'équilibre de O_2 devrait donc être : $C = Sp = 4,82 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$

On sait que l'oxygène ne se dissout que dans la phase amorphe, mais, ne connaissant pas le taux de cristallinité du polymère, nous ne pouvons pas déterminer la concentration locale. Elle devrait probablement être de l'ordre de quatre fois supérieure, soit $C_{am} \sim 2 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

Sachant que la densité de la phase amorphe est $\rho_{am} = 1,215$ on peut calculer qu'à l'équilibre, dans la phase amorphe, il y a : $5 \cdot 10^{-5}$ mole de O_2 par mole de motif monomère. Il s'agit d'un ordre de grandeur tout-à-fait courant. Lorsque $S = S_0 \exp\left(-\frac{H_s}{RT}\right)$ et sachant que $H_s \sim -10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, on peut écrire :

$$\frac{S(T)}{S(298)} = \exp\left[-\frac{H_s}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right] = \exp\left[1200\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right] \quad (1.15)$$

Soit, à $T = 373$ K, $S(373\text{K}) \sim 2,1 \cdot 10^{-1}$ mol.m⁻³
 et à $T = 423$ K, $S(423\text{K}) \sim 1,5 \cdot 10^{-1}$ mol.m⁻³

L'effet de la température sur la concentration d'oxygène dans le polymère est relativement faible. Il ne devra être pris en compte que lorsque nous en serons au stade des raffinements de calcul de la durée de vie.

Le coefficient de diffusion D de l'oxygène dans le POM, est, à 298 K :

$$D = 3,7 \cdot 10^{-12} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Et son énergie d'activation est $H_0 = 38\,760$ J.mol⁻¹.

Ici, également, on peut écrire :

$$\frac{D(T)}{D(298)} = \exp \left[-\frac{H_s}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \right] = \exp \left[4650 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (1.16)$$

Soit, à $T = 373$ K, $D(373\text{K}) = 8,5 \cdot 10^{-11}$ m².s⁻¹,
 et à $T = 423$ K, $D(423\text{K}) = 3,7 \cdot 10^{-10}$ m².s⁻¹.

Ici, bien sûr, il faudra prendre en compte l'effet accélérateur d'une élévation de température sur la diffusion.

2eme partie

Chapitre 2

Méthodes expérimentales

Dans ce chapitre, nous allons détailler les méthodes expérimentales utilisées de manière très générale, tant pour caractériser le matériau dans sa phase initiale (chapitre 3) que lors de son vieillissement accéléré (chapitre 4). Nous reviendrons au chapitre suivant au cas spécifique du POM, par exemple pour le type d'éprouvettes choisies ou le détail de la fabrication des films minces.

Sommaire

2.1	La mise en oeuvre des échantillons	37
2.1.1	L'injection	37
2.1.2	Extraction des stabilisants dans les films minces	37
2.2	Conditions de vieillissement thermique	37
2.2.1	Étuves, autoclaves	37
2.3	Caractérisations	39
2.3.1	Échelle moléculaire	39
2.3.1.a	Spectrophotométrie infrarouge	39
2.3.1.b	Cartographie infrarouge	40
2.3.1.c	Spectrophotométrie ultraviolette	40
2.3.2	Échelle macromoléculaire	41
2.3.2.a	Rhéologie à l'état fondu	41
	– Détermination de la distribution des masses molaires	41
2.3.2.b	Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)	42
2.3.3	Échelle macroscopique	43
2.3.3.a	Gravimétrie	44
2.3.3.b	Traction uniaxiale	44
2.3.3.c	Analyseur thermo-Mécanique Dynamique (DMA)	44
2.3.3.d	Choc Charpy	45
2.3.3.e	Tribologie	46

2.1 La mise en oeuvre des échantillons

2.1.1 L'injection

Pour réaliser des éprouvettes d'essai mécanique, nous utilisons l'injection, dont le principe est présenté sur la figure (Fig. 2.1), qui est la technique de mise en oeuvre utilisée pour les pièces réelles.

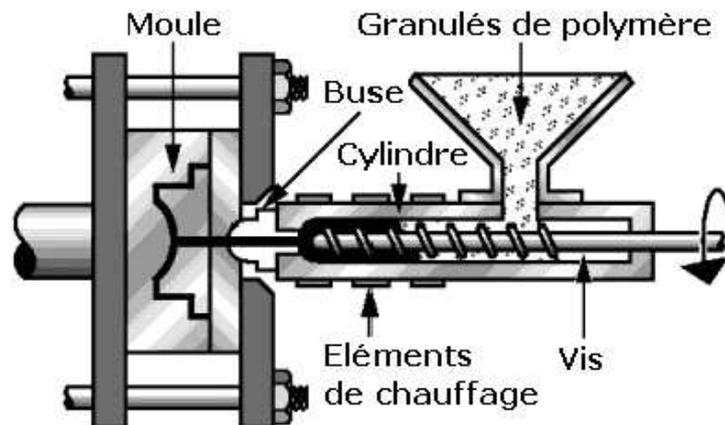


FIG. 2.1 – Principe de l'injection des polymères : les granules de polymères sont injectés à l'état fondu dans un moule grâce à l'action d'une vis et d'un élément de chauffage. Refroidi dans le moule, le polymère se solidifie pour donner la pièce voulue.

Deux types d'échantillons seront mis en oeuvre, que nous verrons au chapitre suivant (des éprouvettes de traction de 4 mm d'épaisseur, ainsi que des plaques de 1 mm d'épaisseur). Ensuite, des films minces (environ 70 μm) seront réalisés à l'aide d'une presse mécanique.

2.1.2 Extraction des stabilisants dans les films minces

Pour extraire les stabilisants des films, nous utilisons une technique reposant sur l'utilisation de soxhlets, dont le schéma est représenté à la figure (Fig. 2.2). Cette technique sera détaillée, pour le cas du POM, au prochain chapitre (page 54).

2.2 Conditions de vieillissement thermique

Nous avons principalement choisi de procéder à des essais de vieillissement isothermes dans l'air (en étuves), puis sous diverses pressions d'oxygène (en autoclaves).

2.2.1 Étuves, autoclaves

Nous disposons de plusieurs étuves ventilées (précision $\pm 1^\circ\text{C}$) et plaçons tous types d'échantillons (stabilisés sous forme d'éprouvettes de 4 mm d'épaisseur ou de plaques de 1 mm d'épaisseur, et films extraits de 70 μm d'épaisseur) à plusieurs températures. Le choix a été fait d'utiliser les températures d'exposition suivantes : 150, 130, 110 et 90 $^\circ\text{C}$, pour le Delrin 100, ainsi que 150, 130, 110 $^\circ\text{C}$ pour le Delrin 100 ST auquel nous rajoutons une étuve à 70 $^\circ\text{C}$, pour des essais à très long terme.

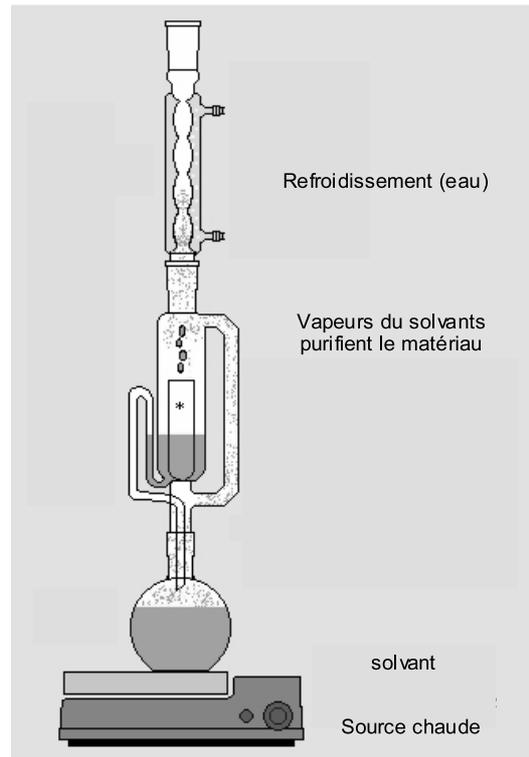


FIG. 2.2 – Principe de l'extraction des stabilisants à l'aide de soxhlet. (Source : http://www.amphora-society.com/Activities/Soxhlet/Extractor/Cont_Extract.gif)

Des essais sous pression élevée d'oxygène ont été réalisés en autoclaves (Fig. 2.3).

Nous choisissons des pressions de 10 et 20 bars d'oxygène, et des températures de 130, 110 et 90°C. Les autoclaves sont utilisés pour accélérer la dégradation des films minces extraits.



FIG. 2.3 – Autoclaves, LIM-ENSAM Paris

Notons que tous les essais sont réalisés au-delà du point de transition vitreuse du POM ($T_g \approx -50^\circ\text{C}$) et en-deçà de son point de fusion ($T_f \approx 180^\circ\text{C}$).

Nous nous attendons donc à avoir affaire à une oxydation hétérogène (pour les échantillons épais), car confinée dans la phase amorphe très mobile (caoutchoutique).

2.3 Caractérisations

Pour la caractérisation des effets du vieillissement nous avons utilisé les méthodes physico-chimiques et microscopiques classiques, la plus originale étant la rhéométrie à l'état fondu pour déterminer la distribution des masses molaires.

2.3.1 Échelle moléculaire

2.3.1.a Spectrophotométrie infrarouge

Les spectres infrarouge sont réalisés, en mode absorbance, avec un spectrophotomètre à transformée de Fourier Bruker IFS 28. Le domaine du spectre va de 4000 à 400 cm^{-1} avec comme résolution spectrale 4 cm^{-1} . Trente deux balayages par mesure sont effectués. Le logiciel permettant de traiter ces spectres est OPUS version 3.0.19.

L'analyse spectrophotométrique infrarouge permet de distinguer les bandes d'absorption caractéristiques des principales fonctions chimiques présentes dans le matériau.

On se concentrera plus particulièrement sur les bandes suivantes :

- une bande assez large, entre 3700 et 3000 cm^{-1} , caractéristique des vibrations de valence de la liaison hydroxyle -OH (hydroperoxydes POOH vers 3400 cm^{-1} , eau, alcools, acides carboxyliques, ...),
- une seconde bande, entre 1850 et 1650 cm^{-1} , liée aux vibrations des fonctions carbonyles C=O (formiates, aldéhydes, cétones, acides, esters, lactones, ...),

Deux modes d'obtention des spectres sont possibles selon l'épaisseur des échantillons : soit en transmission pour des films de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur, où les mesures correspondent à des valeurs moyennes sur l'épaisseur traversée par le faisceau, soit en réflexion totale atténuée (ATR, Attenuated Total Reflectance) pour des échantillons épais ou trop absorbants, qui permet, dans ce cas, une analyse de surface.

Nous verrons plus tard (chapitre 6) qu'il est possible de calculer les concentrations en produits d'oxydation. Ceci nous aidera à valider le modèle que nous proposerons.

Notons que la concentration des produits d'oxydation, pour des échantillons sous forme de films, est calculée, à partir des spectres infrarouge en transmission, grâce à la loi de Beer-Lambert (Eq. 2.1).

$$DO = A = \log \frac{I}{I_0} = \varepsilon l C \quad (2.1)$$

où DO représente la densité optique, A est l'absorbance, I est l'intensité lumineuse transmise et I_0 l'intensité lumineuse incidente, ε est le coefficient d'extinction molaire caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée, aussi appelé coefficient d'absorbance, caractéristique de la molécule (exprimé en $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), l est l'épaisseur traversée (en cm) et C est la concentration (en mol.l^{-1}).

Il est également possible d'effectuer des cartographies infrarouge, en mode microscopie.

2.3.1.b Cartographie infrarouge

La microspectrophotométrie permet d'analyser des surfaces aussi petites que le permet la limite imposée par la diffraction du rayonnement infrarouge (aires de quelques dizaines de μm^2).

Selon le type d'objectifs équipant le microscope, des mesures sont possibles par transmission, réflexion, réflexion à incidence rasante, et même ATR [Gar96].

Cette technique permet surtout d'analyser l'hétérogénéité dans l'épaisseur des échantillons de très faible épaisseur (découpe au microtome de films dans l'épaisseur à partir d'éprouvettes de 1 ou 4 mm d'épaisseur vieilles), car elle permet de refléter la distribution spatiale des produits d'oxydation (Fig. 2.4).

Le faisceau incident est focalisé par l'intermédiaire d'un microscope, une table motorisée permettant de translater l'échantillon, et permet d'effectuer des mesures selon une direction spatiale avec un pas donné, ce qui permet de déterminer le profil de distribution des produits d'oxydation dans l'épaisseur des pièces.

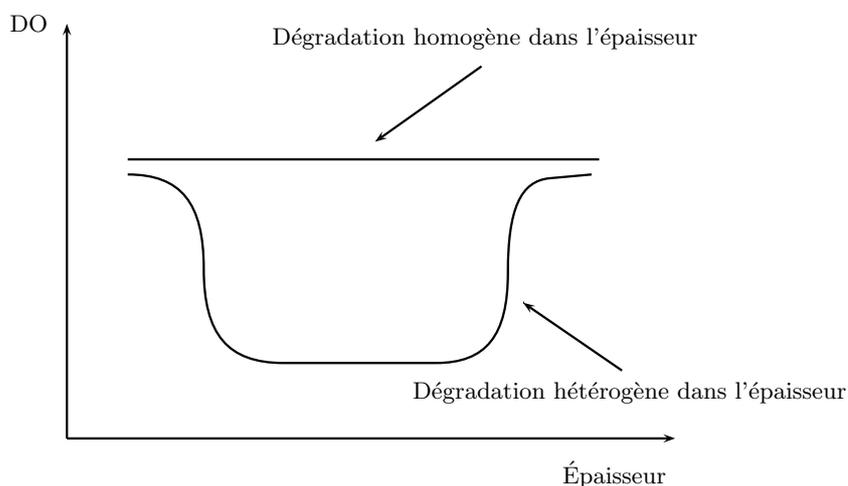


FIG. 2.4 – Schématisation de la dégradation dans l'épaisseur des échantillons

2.3.1.c Spectrophotométrie ultraviolette

La spectroscopie ultraviolette a pour but de nous informer sur la présence de stabilisants (ou plus généralement des adjuvants, colorants, ou pigments) et d'étudier leur évolution ou plus précisément l'évolution de leur consommation au cours du vieillissement.

Les spectres ultraviolet sont réalisés, à partir d'échantillons sous forme de films, sur un spectrophotomètre UV Perkin Elmer, modèle Lambda 5. Ils sont enregistrés en mode absorbance, avec pour domaine des longueurs d'onde allant de 200 à 400 nm. Cette technique nous permet surtout de vérifier la bonne extraction des stabilisants en comparant les spectres UV avant et après la manipulation d'extraction comme vue précédemment au paragraphe 2.1.2.

2.3.2 Échelle macromoléculaire

2.3.2.a Rhéologie à l'état fondu

La rhéométrie sert à caractériser le comportement des matériaux à l'état fondu. On peut en particulier déterminer la viscosité newtonienne qui est étroitement liée à la longueur des chaînes, lesquelles sont liées aux masses molaires par l'intermédiaire de l'équation (2.2).

$$\eta = K.M_w^\alpha \quad (2.2)$$

avec M_w : la masse molaire en poids (g/mol),

η : la viscosité au plateau newtonien (Pa.s),

K : constante, dépend de la structure moléculaire et de la température,

$\alpha = 3,4$ pour $M_w > M_C$,

M_C étant une valeur critique de l'ordre de 10 kg.mol^{-1} .

Un polymère étant constitué d'une distribution de chaînes de longueurs différentes, les masses moléculaires (en nombre, M_n (Eq. 2.3), ou en poids, M_w (Eq. 2.4)) sont des moyennes. L'indice de polymolécularité I (Eq. 2.5), représentant le rapport des deux masses moléculaires, correspond à l'hétérogénéité de la distribution des longueurs des chaînes. Si toutes les chaînes d'un polymère possèdent la même longueur, toutes les masses molaires moyennes sont identiques, on a alors un polymère isomoléculaire et $I = 1$. Dans le cas général, I est de l'ordre de 2, sauf quelques cas particuliers (polyoléfines) où $2 < I < 10$.

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_x M_x}{\sum n_x} \quad (2.3)$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum n_x M_x^2}{\sum n_x M_x} \quad (2.4)$$

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (2.5)$$

avec x : le degré de polymérisation,

n_x : le nombre de macromolécules de degré de polymérisation x ,

M_x : la masse molaire de telles macromolécules, et

M_0 est alors la masse molaire d'un monomère.

Les essais rhéologiques sont réalisés sur rhéomètre ARES RHEOMETRICS.

Les mesures de couple s'effectuent par l'intermédiaire d'un capteur 2STDK. Des plateaux de 25 mm de diamètre sont utilisés avec une distance entre plateaux de 0,5 mm. Après balayage en déformation, la déformation maximale a été fixée à 5% pour maximiser les valeurs de couple lors des essais dynamiques. Les mesures de viscosité sont réalisées à 190°C sous azote pour des vitesses de sollicitation variant de 0,1 rad/s à 100 rad/s, la limite inférieure étant déterminée par la limite de détection du capteur de couple [Fay01].

– Détermination de la distribution des masses molaires

Beaucoup de propriétés des polymères sont liées à leur distribution de masses molaires (MWD, Molecular Weight Distribution). Les méthodes analytiques classiques (type chromatographie à exclusion stérique à chaud, CES, dont il faut effectuer une calibration avec des

polymères standards) pour déterminer le MWD nécessitent la dissolution des échantillons. Or certains polymères se dissolvent difficilement ou sont insolubles dans les solvants « communs ».

Une alternative est alors d'utiliser la rhéologie, qui contourne ces difficultés.

Un logiciel spécial, RSI Orchestrator[®] 600, qui permet de traiter les essais de rhéométrie, calcule les distributions des masses molaires à partir des spectres de temps de relaxation à l'aide des mesures du module de conservation G' , en se basant sur l'article de Mead [Mea94], suivant le principe de la figure (Fig. 2.5).

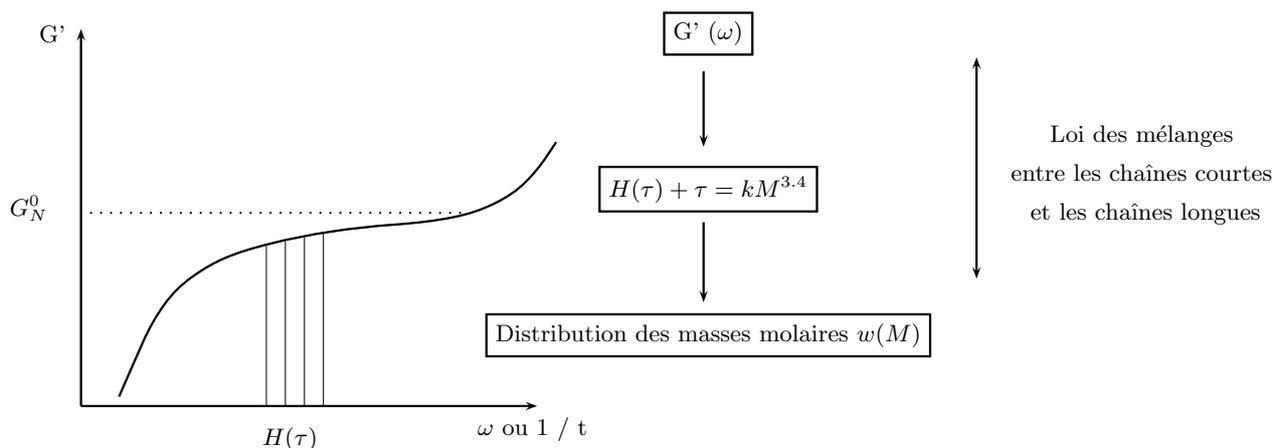


FIG. 2.5 – Principe du calcul des distributions des masses molaires par le logiciel RSI Orchestrator[®]

Nous avons détaillé le principe en Annexe C (page 193).

2.3.2.b Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

L'analyse thermique englobe toute une série de techniques de caractérisation des matériaux basées sur l'étude de la variation d'une propriété physique en fonction de la température. Concernant les polymères, l'analyse de la réponse thermique permet de mettre en évidence, et de fournir une interprétation microscopique de phénomènes comme la transition vitreuse, la fusion, la cristallisation, ... [TL96]

La calorimétrie différentielle à balayage, ou DSC (Differential Scanning Calorimetry), permet d'effectuer des mesures d'enthalpie de fusion notamment, par des variations d'énergie thermique fournie à l'échantillon à analyser par rapport à un témoin.

Cette technique est particulièrement utile pour déterminer les températures de transition (transition vitreuse, T_g , cristallisation, T_{cr} , ou fusion, T_f), tel que le montre la figure (Fig.2.6), ou pour le calcul du taux de cristallinité x , à l'aide de l'enthalpie de fusion ΔH_f , qui est déterminée à partir de la surface du pic endothermique, et avec la connaissance de l'enthalpie de fusion pour un cristal du polymère ΔH_{f_0} (Eq. 2.6). Ce taux de cristallinité peut être suivi au cours du vieillissement du matériau, qui donne des indications sur la « consommation » de la phase amorphe par exemple..

$$x = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f_0}} \quad (2.6)$$

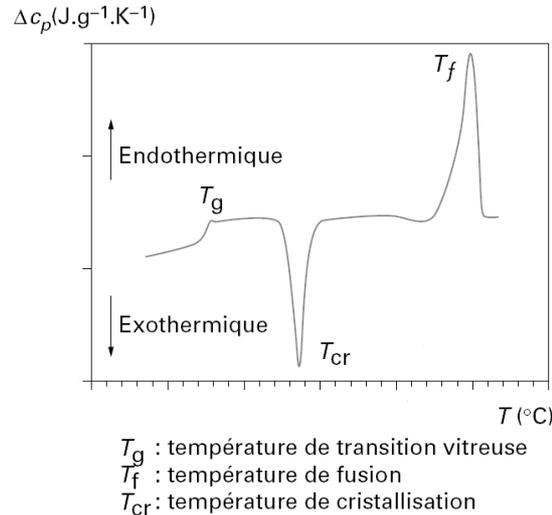


FIG. 2.6 – Courbe typique d'une mesure de DSC, avec les divers éléments mesurables [TL96]

L'enthalpie de fusion d'un cristal de POM, ΔH_{f_0} , est de $236,67 \text{ J.g}^{-1}$ [KH76].

Les essais de DSC sont réalisés sur l'analyseur enthalpique différentiel Q10, version 9 de marque TA Instrument, avec le logiciel d'analyse Universal Analysis 2000. Les plages d'expérimentation en températures vont de 20 à 220°C , avec des temps de maintien effectués à 20 et 220°C , les vitesses de montée et de descente en température sont de 10°C par minute.

La procédure complète est :

- départ de l'essai à la température de 20°C ,
- montée en température à 10°C par minute, jusqu'à 220°C
- 10 minutes de temps de maintien à 220°C
- descente en température à 10°C par minute, jusqu'à 20°C
- 10 minutes de temps de maintien à 20°C
- montée en température à 10°C par minute, jusqu'à 220°C
- 10 minutes de temps de maintien à 220°C
- descente en température à 10°C par minute, jusqu'à 20°C

Les essais sont réalisés sous azote sur des échantillons prélevés sur des plaques de Delrin 100 (1 mm d'épaisseur) vieilles à 130°C , dans des coupelles d'aluminium. La masse des échantillons analysés est inférieure à 10 mg.

2.3.3 Échelle macroscopique

Les expérimentations associées à cette échelle d'espace sont les essais mécaniques, tels que la traction, le choc, la tribologie, qui seront présentés ici. Nous avons également mentionné la gravimétrie, cependant cette dernière, qui sera souvent effectuée en parallèle des essais de

spectrophotométrie, sera dans la suite du rapport associée à l'échelle macromoléculaire, bien qu'il s'agisse d'une mesure macroscopique.

2.3.3.a Gravimétrie

Les mesures de masses sont effectuées sur une balance AT 261 DeltaRange[®] de marque Mettler Toledo, dont la précision est 0,01 mg.

La perte de masse est calculée selon la relation (Eq. 2.7). Cette dernière est généralement exprimée en pourcentage.

$$w = \frac{\Delta m}{m} = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad (2.7)$$

avec m_t : la masse au temps t , et
 m_0 : la masse initiale.

Dans les chapitres suivants, nous inclurons les résultats de gravimétrie dans la partie ayant trait à « l'échelle moléculaire », car l'interprétation de ces résultats se fera à cette échelle.

2.3.3.b Traction uniaxiale

Des essais de traction sont menés au cours du temps d'exposition en étuves, qui permettront notamment de déterminer l'évolution du module d'Young en fonction du temps de vieillissement du polymère, ainsi que de déterminer le mode de rupture (striction ou rupture brutale). La grandeur que nous retiendrons particulièrement sera la déformation à la rupture, ε_R (exprimée en %), qui est celle qui s'avèrera, comme nous le verrons, pertinente pour détecter la fragilisation des échantillons.

Les essais de traction sont réalisés sur plusieurs machines :

- une machine INSTRON de table avec enceinte thermique (-100 à $+300^\circ\text{C}$), modèle 4301 équipé d'une cellule d'effort 1 kN (5% d'erreur sur la valeur lue) et de mors pneumatiques de 50 mm de large, pour les essais mécaniques « classiques » à température ambiante sur éprouvettes de 4 mm d'épaisseur.
- une machine de traction INSTRON modèle 4502, équipée d'une enceinte thermique (-70 à $+350^\circ\text{C}$), de mors mécaniques de 25 mm de large et d'une cellule d'effort 1 kN (5% d'erreur sur la valeur lue), pour les essais mécaniques en température réalisés à 80°C sur éprouvettes de 1 mm d'épaisseur.

Plusieurs paramètres peuvent être suivis pendant l'essai de traction uniaxiale, particulièrement le module d'Young et la déformation à la rupture (Fig. 2.7).

2.3.3.c Analyseur thermo-Mécanique Dynamique (DMA)

L'analyse mécanique dynamique mesure les propriétés viscoélastiques d'un polymère dans différentes conditions de sollicitations mécaniques (par exemple traction, flexion trois points ...) [Des96].

Lorsque le comportement d'un matériau est viscoélastique, on peut définir des grandeurs complexes :

- $G^* = G' + i G''$, le module de cisaillement,
- $E^* = E' + i E''$, le module d'Young,

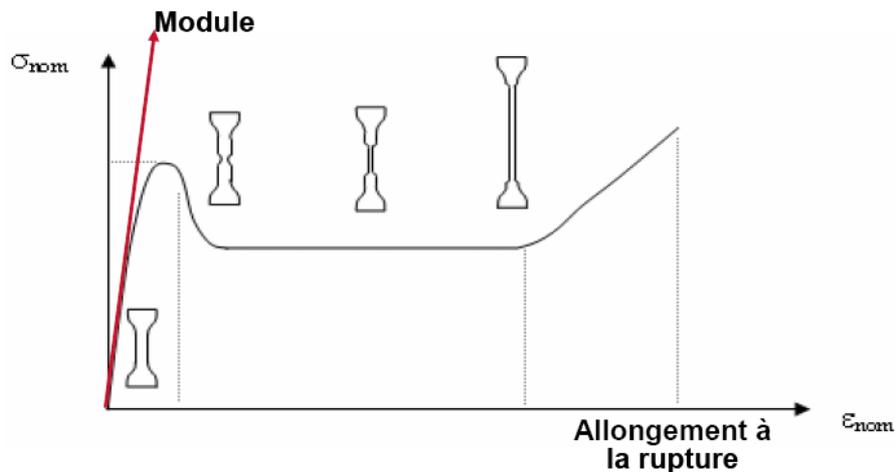


FIG. 2.7 – Cas général d'une courbe contrainte/déformation d'un essai de traction uniaxiale pour les polymères fortement ductiles

– $\eta^* = \eta' + i\eta''$, la viscosité.

Pour les modules, la partie réelle correspond au stockage d'énergie potentielle dans le matériau, c'est-à-dire au module tel qu'il est défini de façon classique. La partie imaginaire (G'' , E'') correspond à la dissipation d'énergie sous forme de chaleur. Pour la viscosité, c'est l'inverse : «'» correspond à la dissipation et «''» à la composante élastique. On utilise souvent le facteur d'amortissement $\tan \delta = \frac{E''}{E'}$ ou $\frac{G''}{G'}$. Ce dernier est nul pour un solide parfaitement élastique, et passe par un maximum au voisinage des transitions.

Les mesures en flexion trois points, de E' , E'' et $\tan \delta$, sont effectuées, sous azote, sur un viscoélasticimètre Netzsch Thermische Analyse, DMA 242. Les températures d'essais sont comprises entre -120°C et 110°C , avec des vitesses de $5^\circ\text{C} / \text{min}$, sur des échantillons de dimensions $32 \times 5 \times 1$ (mm).

2.3.3.d Choc Charpy

Le choc résulte de l'application d'une sollicitation mécanique à grande vitesse et à énergie élevée [Kra99]. Deux principaux types d'essais sont utilisés : soit des méthodes pendulaires, pour des sollicitations uniaxiales, soit des méthodes par chute de masse pour des sollicitations multiaxiales.

Le choc Charpy qui sera utilisé, fait partie des méthodes pendulaires.

La résistance au choc caractérise l'énergie absorbée au cours de la rupture d'un barreau lisse ou entaillé, sous l'action d'un percuteur, doté d'une énergie cinétique suffisante. L'impact est généré par une masse à mouvement pendulaire. L'angle de remontée du pendule après le choc permet de calculer l'énergie de rupture. Les énergies des mouton-pendules possibles pour les polymères vont de 0,5 à 50 J. Afin de limiter l'influence de la vitesse du percuteur au moment de l'impact, il est recommandé de travailler à hauteur de chute constante. La vitesse au point d'impact est de 3 à 4 m/s. La géométrie du percuteur dépend du mode de sollicitation, sachant que l'on distingue trois grandes méthodes : Charpy, Izod et choc-traction.

Le principe du choc Charpy (Fig. 2.8) est celui de la flexion d'une éprouvette reposant sur deux appuis simples avec charge centrale. Plusieurs normes ont traité cet essai : NF ISO 179, ISO 179-1 et -2 (celles utilisées), ASTM D 5942 et D6110 (ou ISO 9854 pour les tubes thermoplastiques).

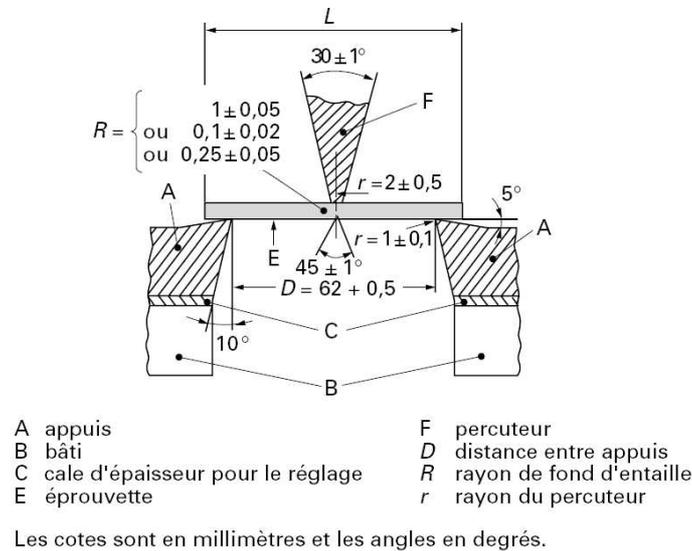


FIG. 2.8 – Dispositif d'essai de choc Charpy, d'après la norme ISO 179 [Kra99]

2.3.3.e Tribologie

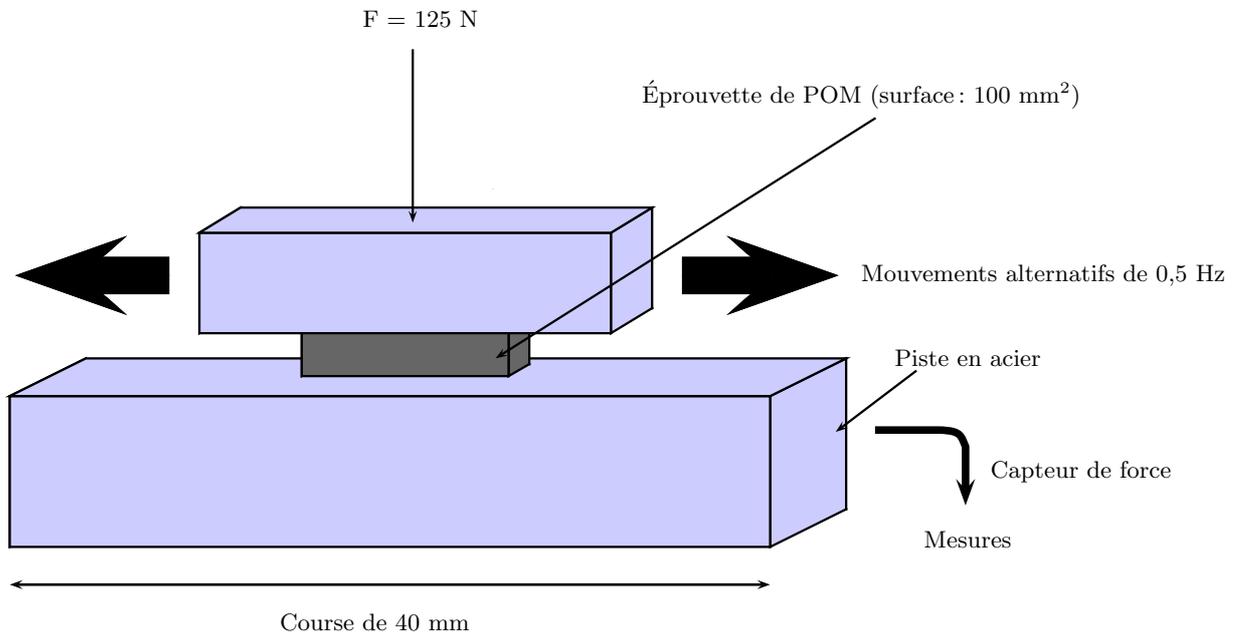
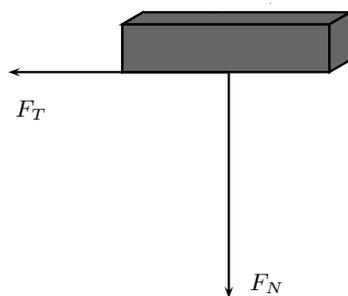
L'usure et le frottement sont deux phénomènes étroitement liés et étudiés par la tribologie [Fel05]. Leurs mesures consistent à faire glisser deux corps solides l'un sur l'autre (Fig. 2.9), en exerçant une force dans la direction du mouvement relatif, appelée « force de frottement ». L'observation des corps, après un mouvement relatif important au niveau de la surface, montre la plupart du temps une diminution de leur volume dans la zone de contact, ce qui prouve un phénomène d'usure.

Le capteur de force mesure F_T (Fig. 2.10), la force tangentielle (Eq. 2.8).

$$F = \frac{F_T}{F_N} \quad (2.8)$$

La détermination de l'usure passe par des mesures très précises des variations de masses (ΔM) des échantillons. Ensuite, via la connaissance de la surface frottante ($S_{frottante}$), il est possible de déterminer la variation dimensionnelle en épaisseur (Δ épaisseur) (Eq. 2.9), pour 2000 cycles, dans notre cas.

$$\Delta \text{épaisseur} = \frac{\Delta M}{M_{volumique} S_{frottante}} \quad (2.9)$$

FIG. 2.9 – *Principe de l'essai de tribologie*FIG. 2.10 – *Forces normale et tangentielle sur l'éprouvette de POM*

3eme partie

Chapitre 3

Caractérisations initiales des matériaux

Dans ce chapitre, nous allons décrire les matériaux utilisés ainsi que leurs caractéristiques à l'état initial.

Sommaire

3.1	Présentation des matériaux	53
3.2	La mise en oeuvre des échantillons de POM	53
3.2.1	Préparation des échantillons de POM	53
3.2.1.a	Mise en oeuvre (éprouvettes, plaques)	53
3.2.1.b	Fabrication des films minces	53
3.2.1.c	Extraction des stabilisants	54
3.2.1.d	Restabilisation des matériaux extraits	55
3.3	Caractérisation des matériaux vierges	56
3.3.1	Delrin 100ST NC010	56
3.3.1.a	Le POM stabilisé Delrin 100 ST à l'échelle moléculaire	56
-	Spectrophotométrie infrarouge	56
-	Le système de stabilisation du POM	57
-	Spectrophotométrie ultraviolette	57
3.3.1.b	Le POM stabilisé Delrin 100 ST à l'échelle macromoléculaire	58
-	Température de fusion des POM, DSC	58
-	Transitions, DMA	59
-	Rhéologie à l'état fondu	59
3.3.1.c	Le POM stabilisé Delrin 100 ST à l'échelle macroscopique	60
-	Traction uniaxiale	60
3.3.2	Delrin 100 NC010	61
3.3.2.a	Le POM stabilisé Delrin 100 à l'échelle moléculaire	61
-	Spectrophotométrie infrarouge	61
-	Spectrophotométrie ultraviolette	63
3.3.2.b	Le POM stabilisé Delrin 100 à l'échelle macromoléculaire	63
-	DSC	63
-	DMA	63
-	Rhéologie à l'état fondu	65
3.3.2.c	Le POM stabilisé Delrin 100 à l'échelle macroscopique	66
-	Traction	66
-	Essais de traction effectués en étuve	69

3.1 Présentation des matériaux

Le polyoxyméthylène que nous avons choisi d'étudier est le Delrin[®] du fabricant de matière Dupont de Nemours. Nous avons sélectionné deux grades : le Delrin[®] 100ST NC010, ST pour « Super Tenace », spécialement sélectionné pour sa résistance aux chocs, grâce à ses additifs antichoc en polyuréthane, ainsi que le Delrin[®] 100 NC010 qui est la base du précédent. Leurs caractéristiques sont données en annexe.

Le Delrin[®] fut le premier polyoxyméthylène commercial à être mis sur le marché par la firme américaine, dès 1959.

Les masses moléculaires des POM sélectionnés sont 66 kg/mol pour la masse moléculaire en nombre, 138 kg/mol pour la masse moléculaire en poids. La transition vitreuse se situe vers -50°C et le point de fusion vers 180°C .

3.2 La mise en oeuvre des échantillons de POM

Les échantillons sont réalisés à partir des grades industriels de POM décrits précédemment et mis en forme par des méthodes industrielles (injection) ou de laboratoire (obtention de films).

Le polymère est reçu sous forme de granulés. Nous le mettons en oeuvre par injection suivant les indications du fabricant de matière [dN] (les conditions d'injection des éprouvettes et des plaques des deux Delrin se trouvent en Annexe B, page 181), à la fois sous forme d'éprouvettes et de plaques, sur une presse d'injection DK 175 tonnes du laboratoire.

3.2.1 Préparation des échantillons de POM

3.2.1.a Mise en oeuvre (éprouvettes, plaques)

Deux types de géométries ont été mises en oeuvre : des éprouvettes de traction de 4 mm d'épaisseur (conformément à la norme ISO 527-2), qui seront utilisées à la fois pour les mesures de variations de masse et de volume (Fig. 3.1), ainsi que pour des essais de traction, et des plaques de 1 mm d'épaisseur, utilisées principalement pour observer les variations dimensionnelles, pour les mesures de masses et les essais mécaniques (traction uniaxiale, choc, tribologie) (Fig. 3.2).

3.2.1.b Fabrication des films minces

Pour éviter un contrôle de la cinétique par la diffusion de l'oxygène, nous travaillons sur des films minces pressés à chaud. Ils sont fabriqués à l'aide d'une presse mécanique Darragon. Des morceaux de plaques de 1 mm d'épaisseur (de surface environ égale à $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$) sont placés entre deux feuilles de téflon puis entre deux plaques chauffantes, à $190 \pm 10^{\circ}\text{C}$, sous 15 MPa, pendant environ 30 secondes. Ils sont ensuite refroidis à température ambiante. Nous obtenons ainsi des films minces de l'ordre de 70 μm d'épaisseur. Ces films nous sont utiles pour pouvoir étudier le matériau sans stabilisants. Pour cela la première étape est d'extraire les stabilisants des films minces.

Nous pouvons noter deux choses :

- L'épaisseur des films ainsi réalisés varie d'un point à l'autre du film (contrôle effectué à l'aide d'un comparateur sur marbre, épaisseur de l'ordre de $70 \pm 20 \mu\text{m}$) car les plateaux de la presse ne sont pas rigoureusement plans,

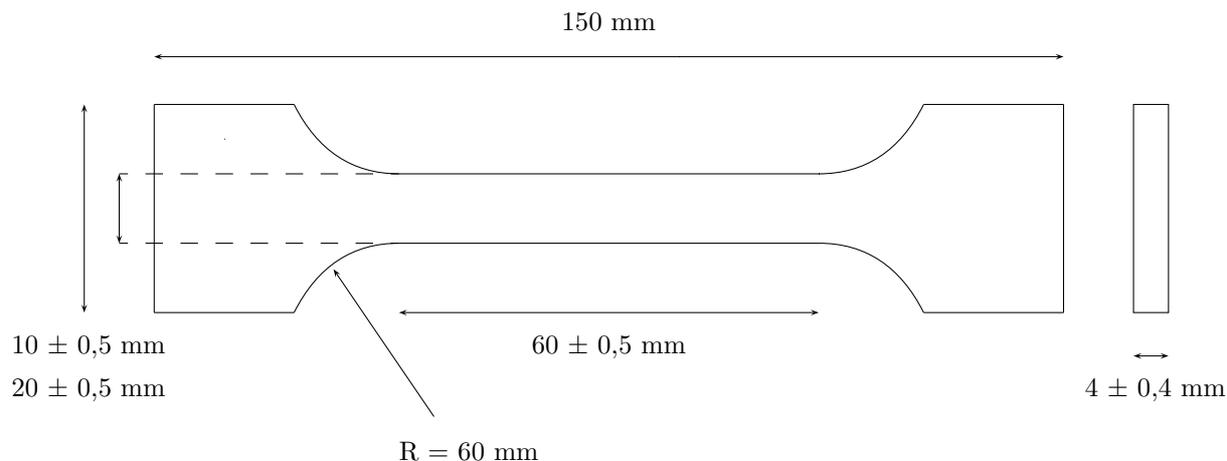


FIG. 3.1 – Éprouvette de traction (Norme ISO 527-2)

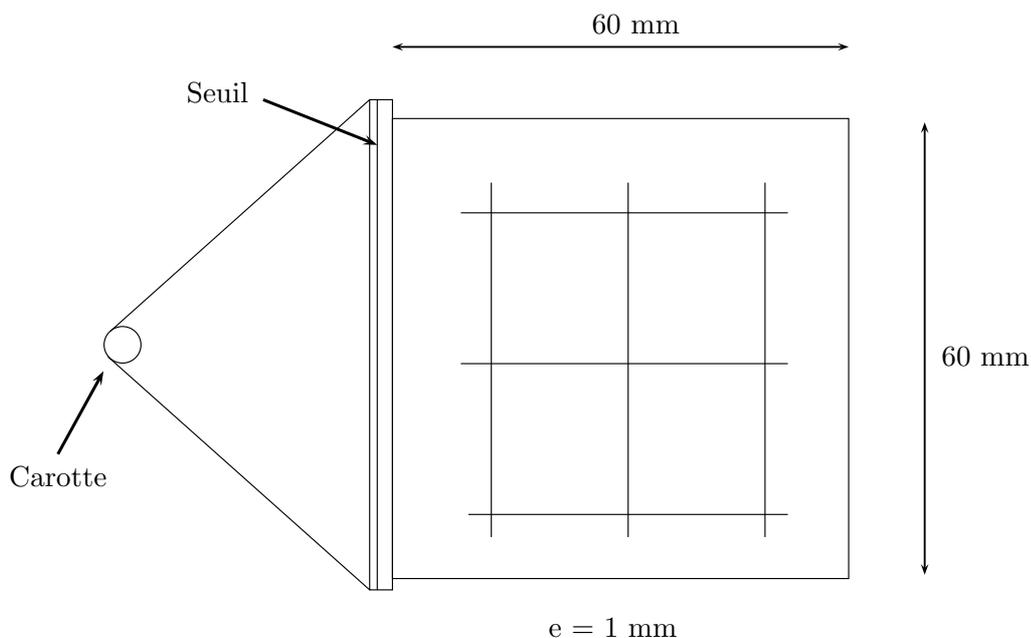


FIG. 3.2 – Plaque de 1 mm d'épaisseur

- Ce procédé de fabrication de films entraîne très certainement une préoxydation du matériau (la température (190°C) étant élevée). Cependant cette dernière est très limitée.

3.2.1.c Extraction des stabilisants

Le POM stabilisé est purifié par extraction des stabilisants (dans des soxhlets) dans un mélange ternaire [ZSD91] d'éthanol, de chloroforme et hexane, avec les proportions suivantes : 1/1/4, pendant environ 50 heures, à une température de 60°C. Nous nous assurons de la réussite de l'extraction des stabilisants à l'aide de la spectrophotométrie ultraviolette, en vérifiant la disparition des bandes propres à la structure aromatique des stabilisants à 280 nm.

3.2.1.d Restabilisation des matériaux extraits

Nous verrons au chapitre 4 qu'il sera délicat d'effectuer des mesures rhéologiques sur du POM extrait vieilli. Il nous a donc paru nécessaire, afin d'avoir accès aux informations sur les masses molaires du matériau extrait vieilli, de devoir restabiliser les échantillons (films) avant d'effectuer des mesures de rhéologie à l'état fondu.

Nous avons tenté d'effectuer la stabilisation suivante, cependant sans réel succès face aux mesures rhéologiques (par manque de temps, nous n'avons pu optimiser cette méthode de restabilisation après vieillissement). Nous pensons que cette technique devrait cependant apporter des résultats intéressants.

Dans 100 ml de dichlorométhane ($\text{CH}_2 - \text{Cl}_2$), nous avons dissous 1% de Ionol (soit 1 g), qui est un capteur de radicaux, il s'agit du ditertiobutyl para crésol (Fig. 3.3) (ou 1% de MBP5, qui est également un capteur de radicaux, il s'agit du méthylène-bis(2-tertiobutyl para crésol) (Fig. 3.4)), et 1 g de thiodipropionate de lauryle (PS800), qui est un décomposeur de POOH (Fig. 3.5).

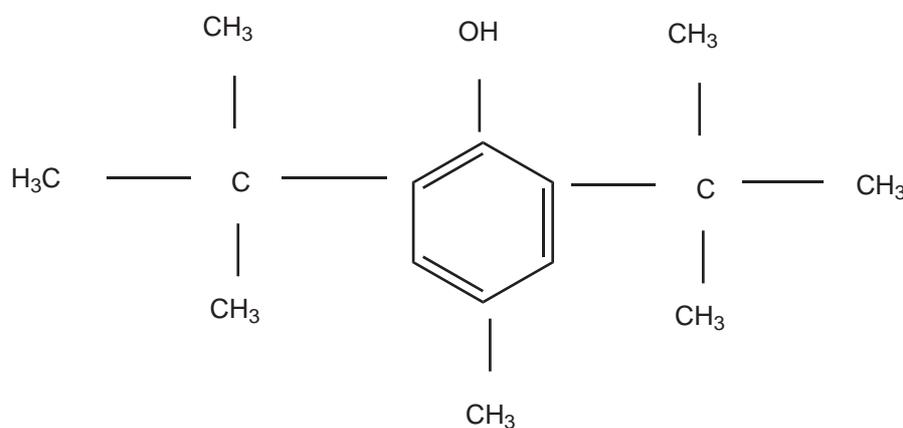


FIG. 3.3 – Ionol, ditertiobutyl para crésol, capteur de radicaux

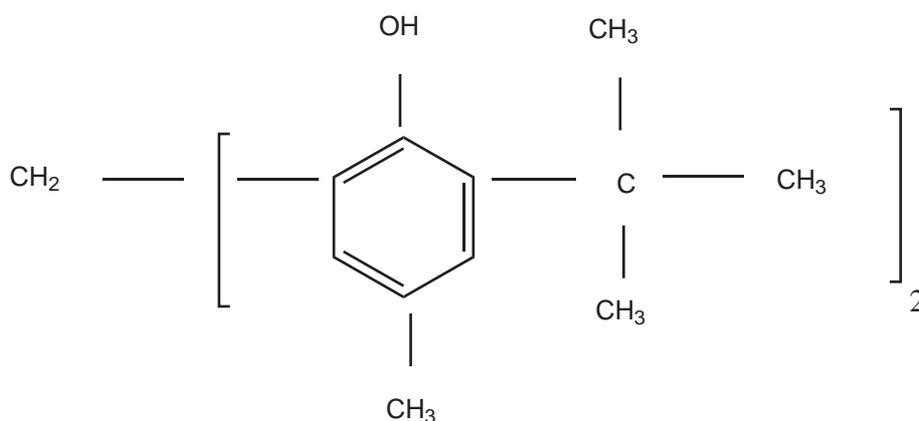


FIG. 3.4 – MBP5, méthylène-bis(2-tertiobutyl para crésol), capteur de radicaux

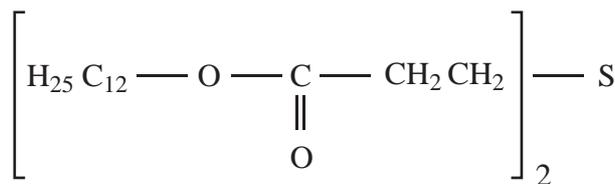


FIG. 3.5 – PS800, décomposeur de POOH

3.3 Caractérisation des matériaux vierges

Dans cette partie, nous allons présenter les deux matériaux dans leur état initial, c'est-à-dire avant vieillissement. Nous utilisons pour ce faire les instruments décrits précédemment (chapitre 2) afin de caractériser les matériaux. Nous présenterons dans un premier temps les caractéristiques initiales du Delrin 100ST, puis celles du Delrin 100.

3.3.1 Delrin 100ST NC010

3.3.1.a Le POM stabilisé Delrin 100 ST l'échelle moléculaire

– Spectrophotométrie infrarouge

Du point de vue moléculaire, le spectre infrarouge du Delrin 100ST, obtenu en mode ATR, c'est-à-dire à partir d'échantillons épais (1 ou 4 mm d'épaisseur), est représenté sur la figure (Fig. 3.6).

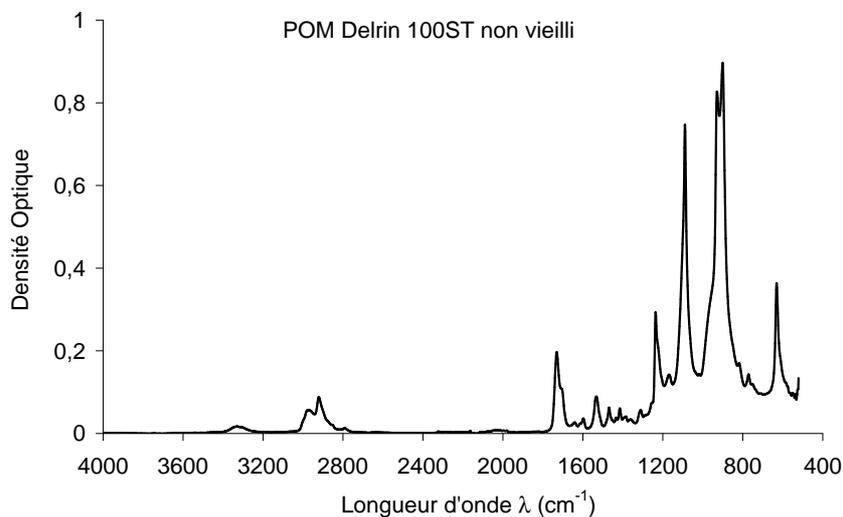


FIG. 3.6 – Spectre IR du POM Delrin 100 ST non vieilli, mesure effectuée en mode ATR sur une plaque de 1 mm d'épaisseur

Il est caractéristique du polyoxyméthylène, que nous verrons un peu plus tard (celui du Delrin 100), à la figure (Fig. 3.15), avec des pics supplémentaires, dûs au polyuréthane présent. Nous pouvons voir la différence entre les deux polymères sélectionnés sur la figure (Fig. 3.16).

Nous observons plusieurs pics sur ce graphe, que l'on peut attribuer aux groupements du Tableau (Tab. 3.1).

Longueurs d'onde (cm^{-1})	Attribution des pics
3 230 – 3 400	OH liés
2 975	– CH_3
2 920	– CH_2 –
2 790	CHO
2 030	étirement $\text{C}=\text{C}$
1 736	formiates
1 730	$\nu \text{ C}=\text{O}$
1 435 – 1 470	déformation $\text{C}-\text{H}$, $\delta_{as} \text{CH}_3$
1 350 – 1 415	vibration aldéhyde d'aryle
1 236, 1 253 (1 215 – 1 325)	cétones d'alkyles
1 169 (1 140 – 1 230)	phénols
1 090	$\nu_a \text{ C}-\text{O}-\text{O}$
930	$\nu_s \text{ C}-\text{O}-\text{O}$
900	$\nu \text{ O}-\text{O}$
620 – 770	amide IV
530 – 630	amide VI

TAB. 3.1 – Caractéristiques du spectre infrarouge du polyoxyméthylène Delrin 100ST NC010

– Le système de stabilisation du POM

Notons que la dégradation oxydante est la conséquence de réactions radicalaires. Pour retarder l'apparition ou la propagation de ces radicaux, l'approche la plus répandue consiste à ajouter des additifs au polymère, en général après l'étape de synthèse. Certains de ces additifs jouent le rôle de « donneur d'hydrogène » pour transformer les radicaux en espèces inactives.

Selon Zweifel, le meilleur stabilisant pour le POM serait l'antioxydant AO-10 [Zwe01], qui, grâce à sa structure est très compatible avec le polymère. Dans la gamme de stabilisants de Ciba (www.cibasc.com) le AO-10 correspond à l'Irganox 245 (Fig. 3.7).

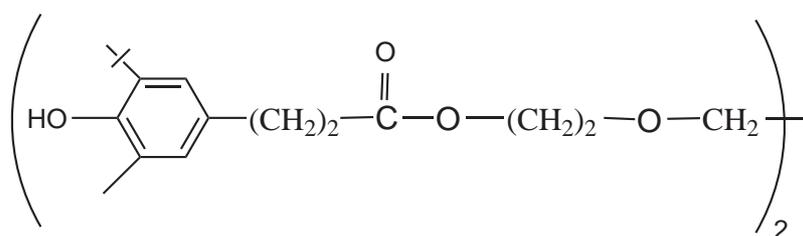


FIG. 3.7 – Antioxydant Irganox[®] 245

– Spectrophotométrie ultraviolette

Nous pouvons avoir une indication des additifs utilisés dans le polymère grâce aux mesures de spectroscopie UV. Nous pouvons observer le spectre obtenu (Fig. 3.8) sur le matériau non vieilli.

Nous pouvons constater, lorsque nous comparons ce spectre avec celui du Delrin 100 (Fig. 3.17), qu'il semblerait que les stabilisants soient différents dans les deux cas, avec un pic aux environs de 340 nm ici et vers 280 nm dans le cas du POM sans les additifs polyuréthane. Il s'agit pourtant, a priori de la même base pour les deux matériaux, nous soulignons simplement cette différence

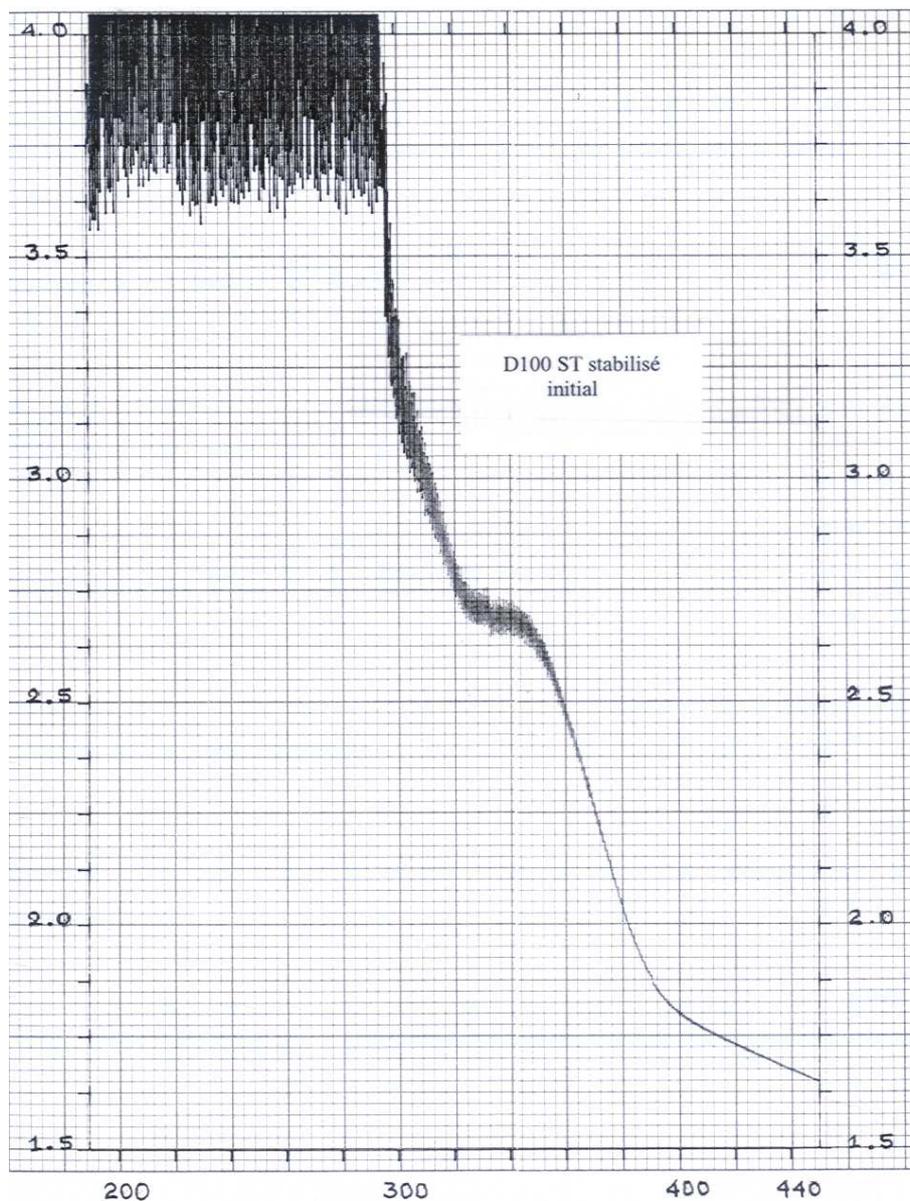


FIG. 3.8 – Spectre ultraviolet du Delrin 100ST non vieilli (les longueurs d'onde sont en nm)

mais n'allons cependant pas nous focaliser sur cette interrogation, les spectres UV nous servant uniquement à constater si les stabilisants ont bien été extraits quand nous étudions les POM non stabilisés. Il serait intéressant néanmoins, dans une future étude, de quantifier l'évolution de la consommation des stabilisants avec le temps d'exposition des matériaux et vérifier si effectivement les adjuvants sont différents pour ces deux POM.

3.3.1.b Le POM stabilisé Delrin 100 ST à l'échelle macromoléculaire

– Température de fusion des POM, DSC

Nous pouvons observer sur la figure (Fig. 3.9) une mesure de DSC nous indiquant la température de fusion pour les deux polyoxyméthylènes à l'état initial. Ces derniers ont même température de fusion, qui est aux environs de $T_f \approx 180^\circ\text{C}$.

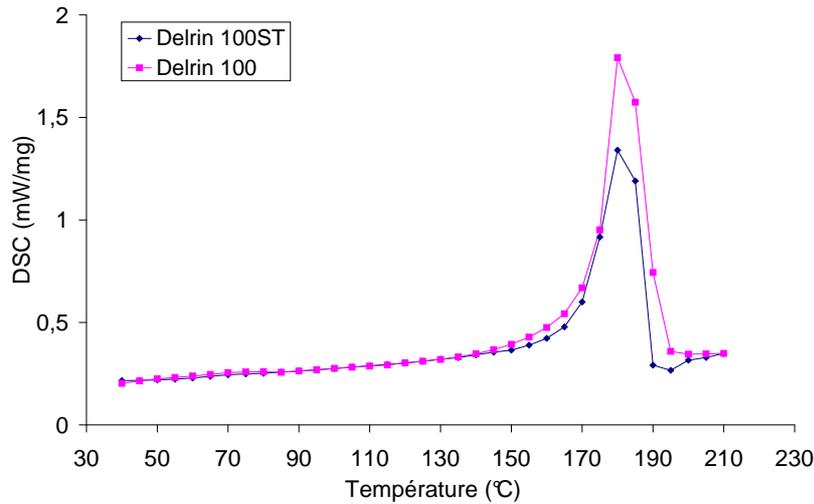


FIG. 3.9 – Détermination de la température de fusion des POM par DSC

L'aire sous les courbes nous donne le taux de cristallinité de ces polymères (Tab. 3.2).

T_f	180 °C
X_C	55 %

TAB. 3.2 – La température de fusion et le taux de cristallinité du POM Delrin 100 ST

– Transitions, DMA

L'analyse du comportement visco-élastique aux petites déformations (DMA), en flexion trois points, nous donne accès à la température de transition vitreuse T_α , ainsi qu'à la température de transition $T_{\alpha c}$. Les variations de $\tan \delta$, en fonction de la température pour une fréquence de 1 Hz, sont reportées sur la Fig. 3.10.

Nous constatons sur cette courbe (Fig. 3.10) que la transition T_α , associée à la température de transition vitreuse T_g nous donne une valeur approximative de - 50°C.

Nous pouvons également noter que, du fait de la présence de la composante en polyuréthane, le Delrin 100 ST présente des transitions supplémentaires par rapport au Delrin 100 (Fig. 3.19).

– Rhéologie à l'état fondu

Nous pouvons observer sur la figure (Fig. 3.11) une mesure de rhéologie du Delrin 100ST vierge. Nous mesurons la viscosité newtonienne en fonction de la fréquence.

Notons que ce type de mesure effectué sur matériau vierge devient très difficile lorsque le matériau est vieilli (chapitre 4). Notons également qu'il existe une importante dispersion même lorsque les matériaux n'ont pas subi de dégradation (Fig. 3.12) : $\eta_0 \approx 7850 \pm 4150 \text{ rad.s}^{-1}$.

Concernant la distribution des masses molaires, comme nous l'avons indiqué au chapitre précédent, nous l'obtenons directement grâce au logiciel inclus pour piloter les mesures rhéologiques.

Le principe a été décrit au chapitre 2, et est détaillé en Annexe C (page 193).

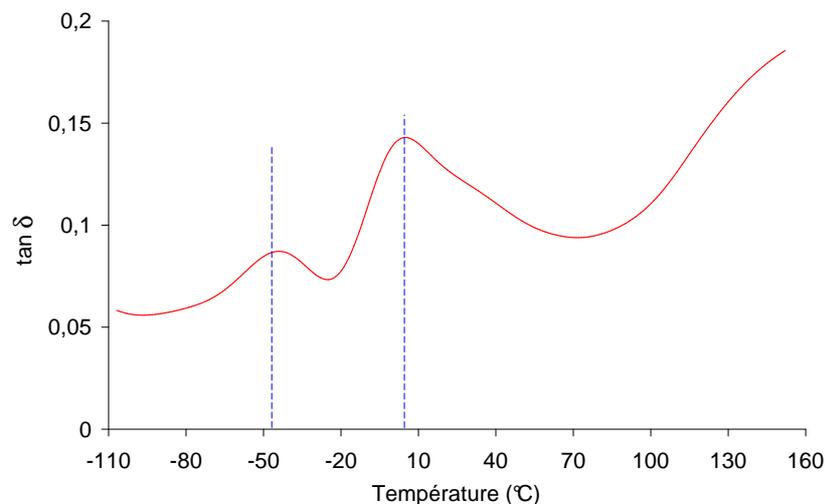


FIG. 3.10 – Spectre viscoélastique du Delrin 100 ST non vieilli (1 Hz), mesure de $\tan \delta$

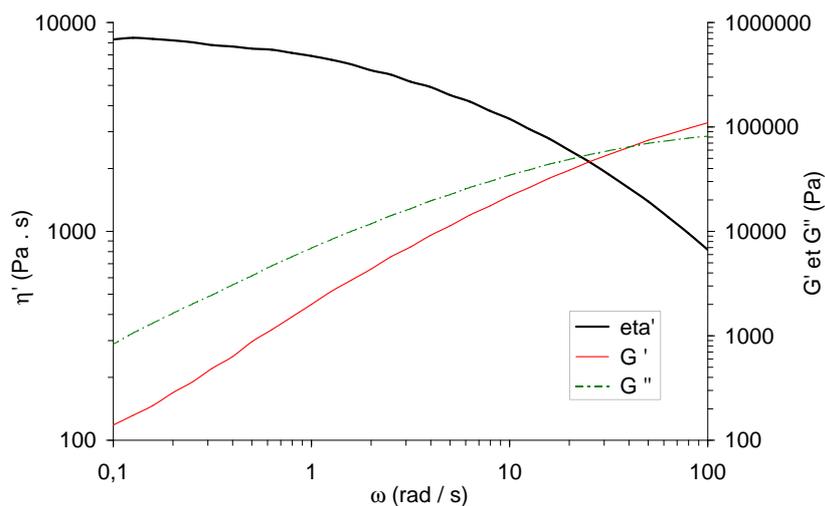


FIG. 3.11 – Mesure de rhéologie à l'état fondu du Delrin 100 ST vierge

Le résultat est donné ici (Fig. 3.13).

3.3.1.c Le POM stabilisé Delrin 100 ST à l'échelle macroscopique

– Traction uniaxiale

Nous pouvons observer sur la figure (Fig. 3.14) une courbe contrainte – déformation, réalisée à température ambiante, de traction uniaxiale du Delrin 100ST vierge. Nous pouvons noter une excellente reproductibilité des mesures, avec une contrainte au seuil σ_y de l'ordre de 40 MPa, une contrainte à la rupture σ_R de l'ordre de 36 MPa et une déformation à la rupture ε_R de l'ordre de 120%.

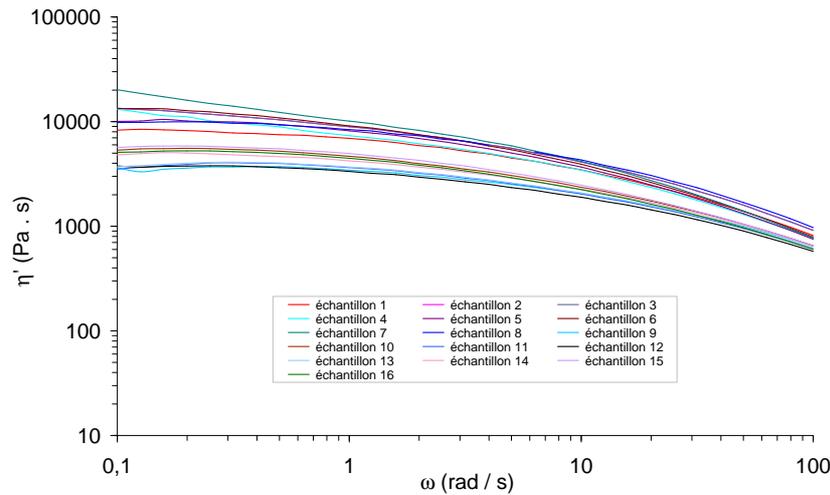


FIG. 3.12 – *Importante dispersion dans la mesure de rhéologie à l'état fondu du Delrin 100 ST vierge*

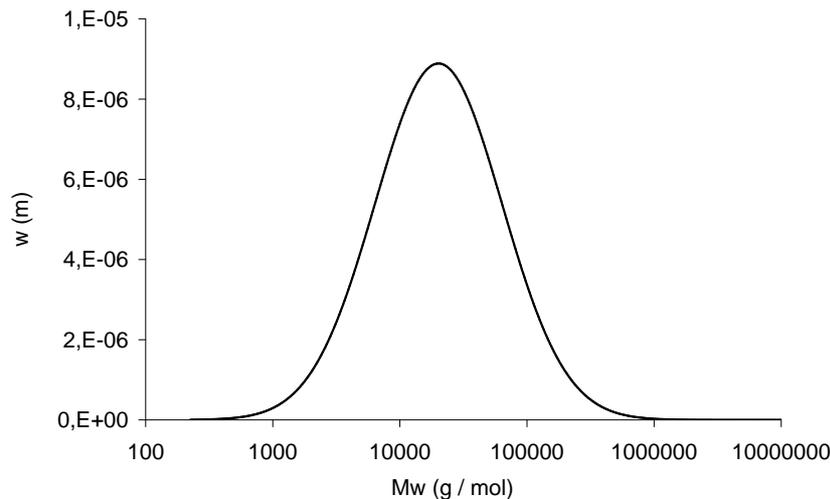


FIG. 3.13 – *Distribution des masses molaires, obtenue en rhéologie à l'état fondu, du Delrin 100 ST vierge*

3.3.2 Delrin 100 NC010

3.3.2.a Le POM stabilisé Delrin 100 à l'échelle moléculaire

– Spectrophotométrie infrarouge

Le spectre infrarouge du Delrin 100 non vieilli est présenté à la figure (Fig. 3.15). Il est bien sûr caractéristique du polyoxyméthylène et peut-être comparé au spectre du Delrin 100 ST (Fig. 3.6). En les reportant sur le même graphe nous constatons plus aisément les différences (Fig. 3.16). Nous pouvons noter qu'en soustrayant le spectre du Delrin 100ST par celui du Delrin 100, nous avons pu identifier la phase polyuréthane, seule différence entre ces deux POM

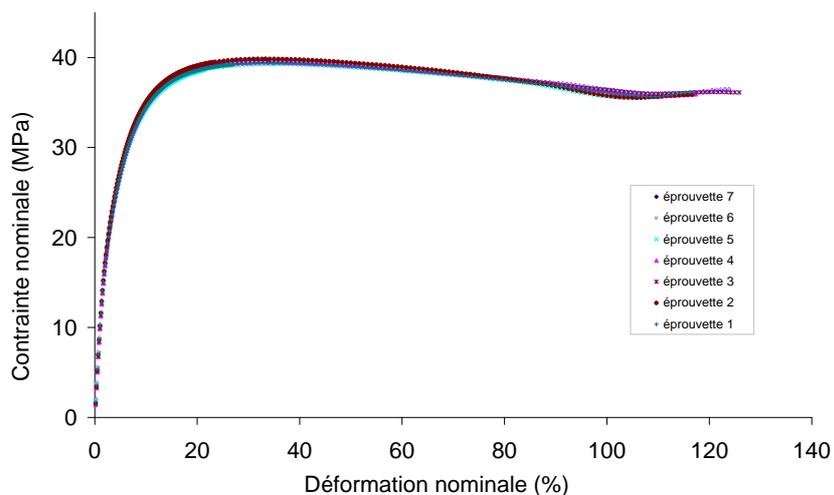


FIG. 3.14 – Courbe contrainte-déformation du Delrin 100 ST vierge

homopolymères.

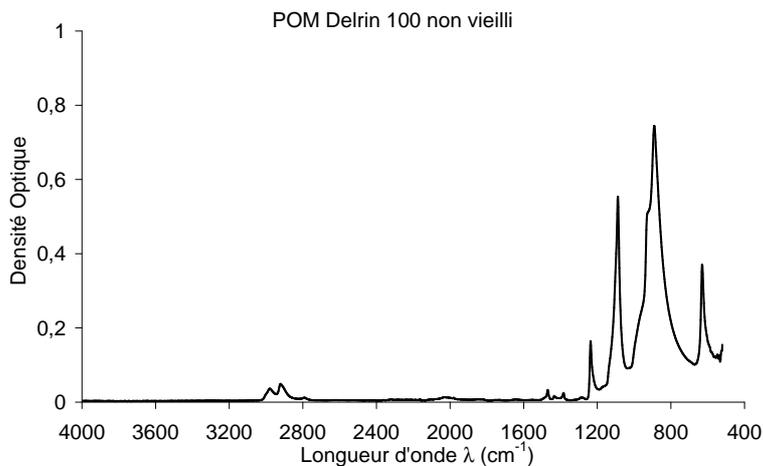


FIG. 3.15 – Spectre IR du POM Delrin 100 non vieilli, mesure effectuée en mode ATR sur une plaque de 1 mm d'épaisseur

Nous nous intéresserons principalement aux bandes suivantes :

- Une bande assez large située entre 3700 et 3000 cm^{-1} , qui est attribuée aux vibrations de valence de la liaison hydroxyle OH (alcools, acides carboxyliques, hydroperoxydes, eau, ...). Bien que cette dernière évolue peu, elle est néanmoins caractéristique d'un phénomène d'oxydation.
- La deuxième bande, qui va particulièrement nous intéresser, comme nous le verrons au chapitre suivant, est située entre 1850 et 1650 cm^{-1} . Elle est liée aux vibrations des fonction carbonyles CO (aldéhydes, cétones, acides, ester, lactones, ...). Nous allons particulièrement être attentif à l'évolution du pic situé à 1736 cm^{-1} , caractéristique des formiates.

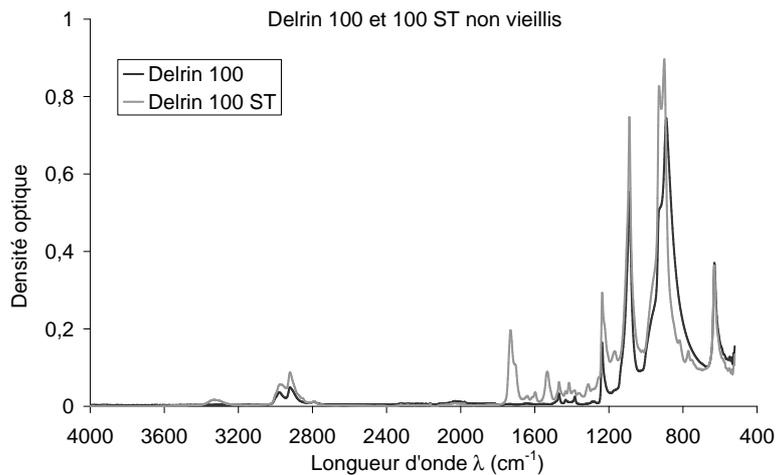


FIG. 3.16 – Spectres IR des POM Delrin 100 et Delrin 100 ST non vieillis, mesure effectuée en mode ATR sur une plaque de 1 mm d'épaisseur

Nous suivrons particulièrement les deux premières zones avec l'évolution des produits d'oxydation liés aux groupes hydroxyles, O – H (vers $3\,400\text{ cm}^{-1}$ et carbonyles, C = O (formiates, vers $1\,736\text{ cm}^{-1}$).

– Spectrophotométrie ultraviolette

Concernant les additifs utilisés, de même que pour le D100ST, nous effectuons un spectre UV (Fig. 3.17), afin de caractériser le matériau.

Nous n'allons pas suivre l'évolution de la consommation des stabilisants au cours de cette étude, cependant cette mesure UV nous permettra de constater la bonne extraction des stabilisants avec la disparition du pic vers 280 nm.

3.3.2.b Le POM stabilisé Delrin 100 à l'échelle macromoléculaire

– DSC

Nous pouvons nous reporter à la figure (Fig. 3.9, page 59) de la partie précédente, concernant le Delrin 100 ST, pour constater que les deux POM ont même température de fusion ($T_f \approx 180^\circ\text{C}$). Nous pouvons calculer le taux de cristallinité du Delrin 100 (Tab. 3.3).

T_f	180 °C
X_C	63 %

TAB. 3.3 – La température de fusion et le taux de cristallinité du POM Delrin 100

– DMA

Les variations de E' et de $\tan\delta$ du Delrin 100, en fonction de la température pour une fréquence de 1 Hz, sont reportées sur la Fig. 3.18.

Nous constatons sur cette courbe (Fig. 3.18) que, de même que pour le Delrin 100 ST, la transition T_α , associée à la température de transition vitreuse T_g nous donne une valeur

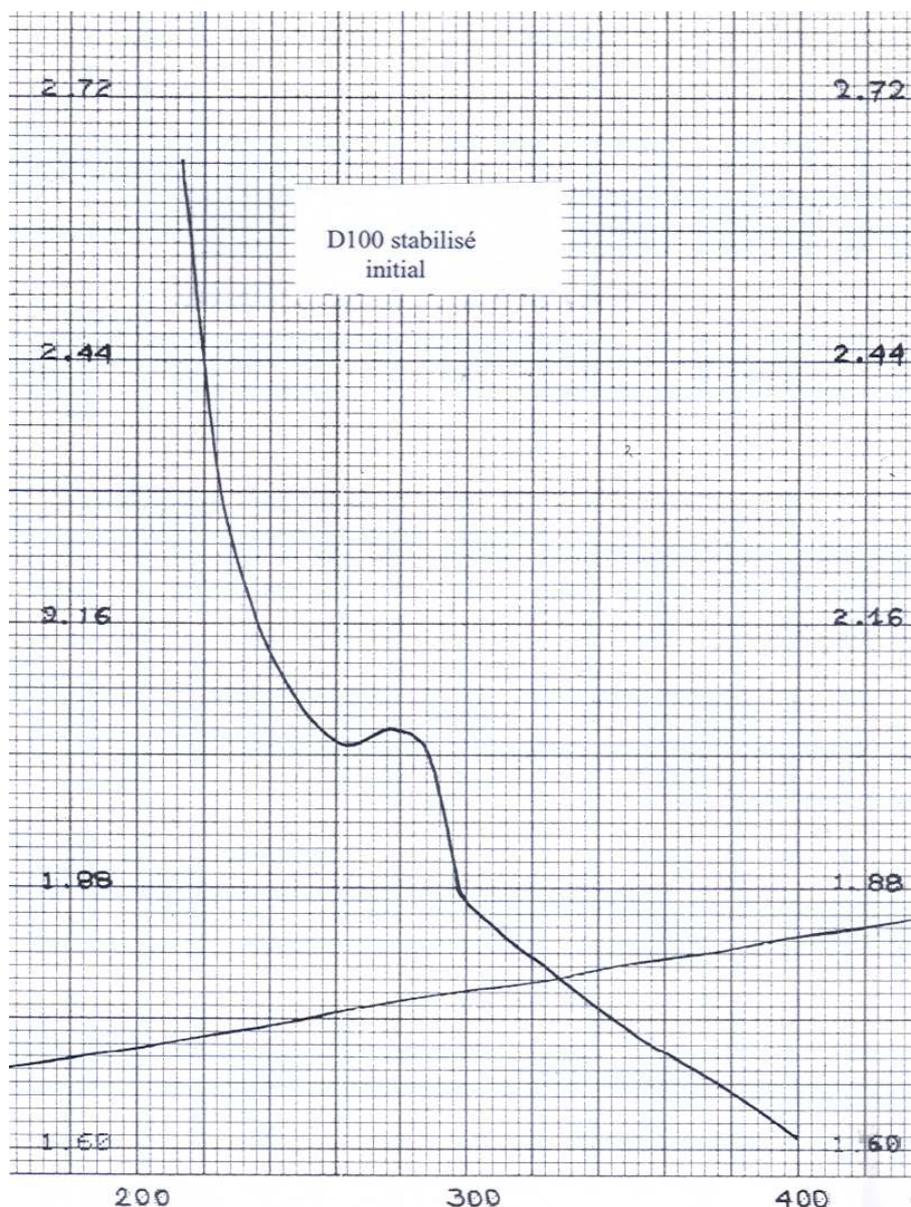


FIG. 3.17 – Spectre ultraviolet du Delrin 100 non vieilli (les longueurs d'onde sont en nm)

approximative de -50°C .

Nous pouvons comparer les transitions des deux Delrin (Fig. 3.19).

Il semblerait que nous ne sommes pas allés assez haut en température (Fig. 3.18) pour avoir accès (dans la partie ascendante de $\tan \delta$) à la transition T_{α_c} [ES77], associée à la température de transition secondaire, température qui est le plus souvent attribuée à la mobilité de la phase cristalline et liée à la taille des cristallites, en particulier à leur épaisseur l_c , indépendante de la masse molaire [Rau97]. Cependant, nous pouvons noter que le processus lié à T_{α_c} semble débiter dès 80°C . Cette transition devrait se produire aux environs de $110 - 125^{\circ}\text{C}$ (Fig. 3.20) [Joh00]. La largeur des transitions serait, d'après Rault, la conséquence de la distribution des

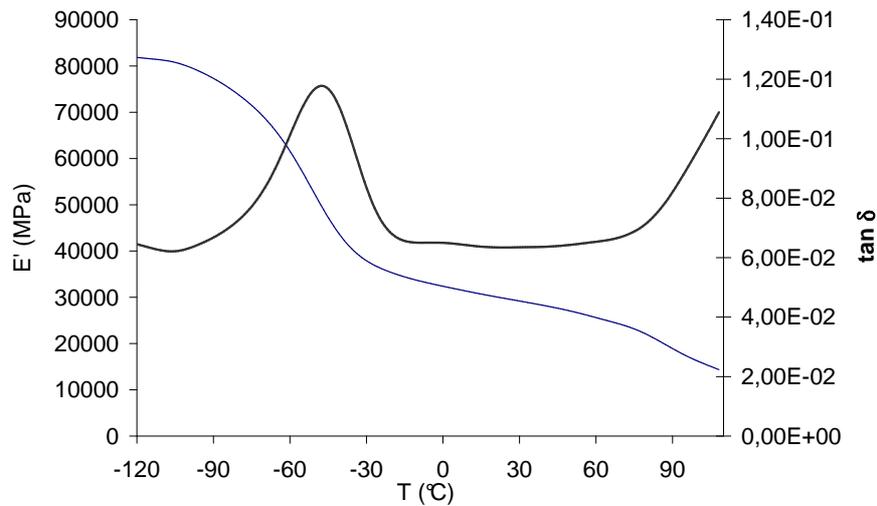


FIG. 3.18 – Spectre viscoélastique du Delrin 100 non vieilli (1 Hz), mesure de E' et de $\tan \delta$

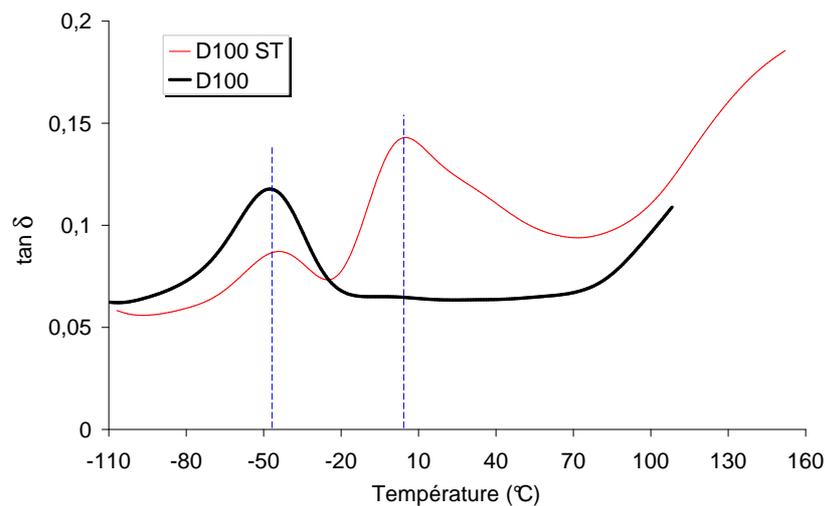


FIG. 3.19 – Comparaison des spectres viscoélastiques des Delrin 100 et Delrin 100 ST non vieilli (1 Hz), mesures de $\tan \delta$

épaisseurs des cristallites l_c .

– Rhéologie à l'état fondu

Nous présentons la mesure de rhéologie à l'état initial du Delrin 100 sur la figure (Fig. 3.21).

Nous pouvons noter que la viscosité newtonienne du Delrin 100 est inférieure à celle du Delrin 100 ST tout en étant néanmoins du même ordre de grandeur (environ 6400 Pa.s pour le Delrin 100 contre environ 8400 Pa.s pour le Delrin 100 ST). Cependant ceci n'est pas significatif car il y a une dispersion importante dans les mesures rhéologiques que nous pouvons estimer étant de l'ordre de 10% (Fig. 3.22) : $\eta_0 \approx 5700 \pm 520 \text{ rad.s}^{-1}$.

De même que précédemment, nous avons à la figure (Fig. 3.23) la distribution des masses molaires.

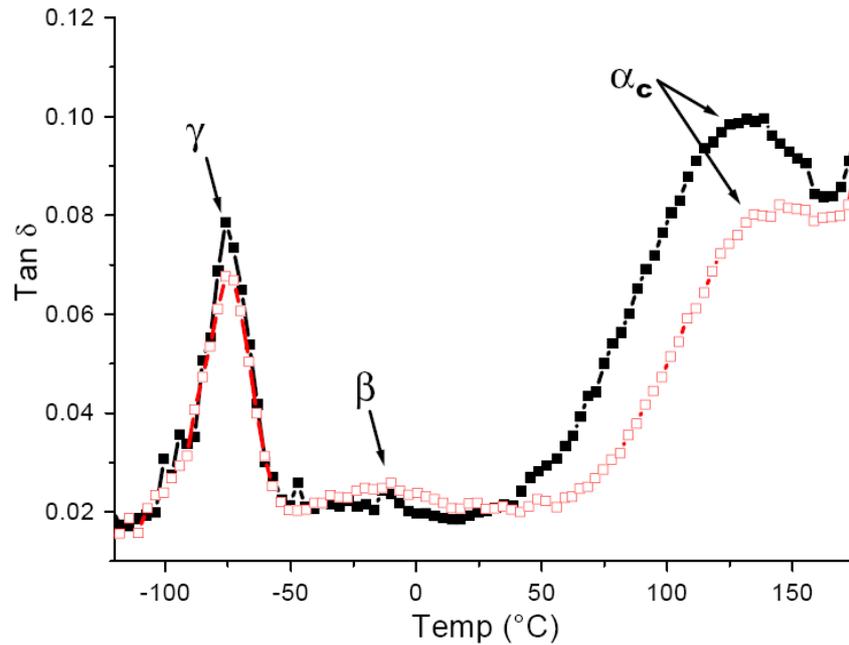


FIG. 3.20 – Spectre viscoélastique du POM (Delrin 100, en noir : échantillon refroidi lentement, en rouge : échantillons obtenus par compression), mesure de $\tan \delta$ en fonction de la température, avec pour vitesse de montée en température $2^\circ\text{C}/\text{min}$ (1 Hz) [Joh00]

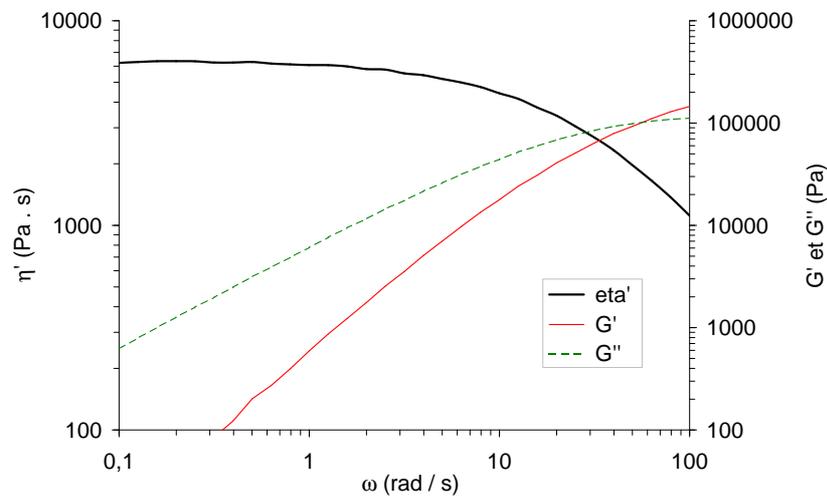


FIG. 3.21 – Mesure de rhéologie à l'état fondu du Delrin 100 vierge

3.3.2.c Le POM stabilisé Delrin 100 à l'échelle macroscopique

– Traction

Nous pouvons observer la différence entre les courbes de traction uniaxiale sur le POM Delrin 100 et le Delrin 100 ST (Fig. 3.24). Nous pouvons par ce biais noter l'apport de la composante en polyuréthane du D100ST sur l'allongement à la rupture.

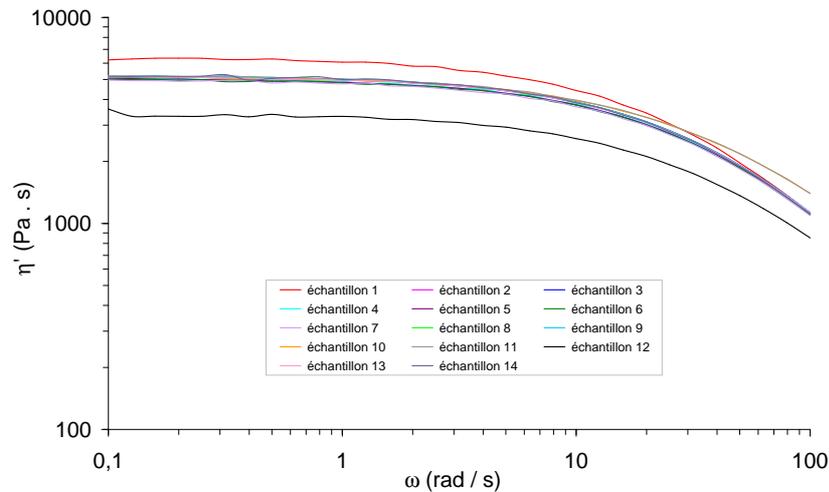


FIG. 3.22 – *Mesure de rhéologie à l'état fondu de plusieurs échantillons de Delrin 100 vierge*

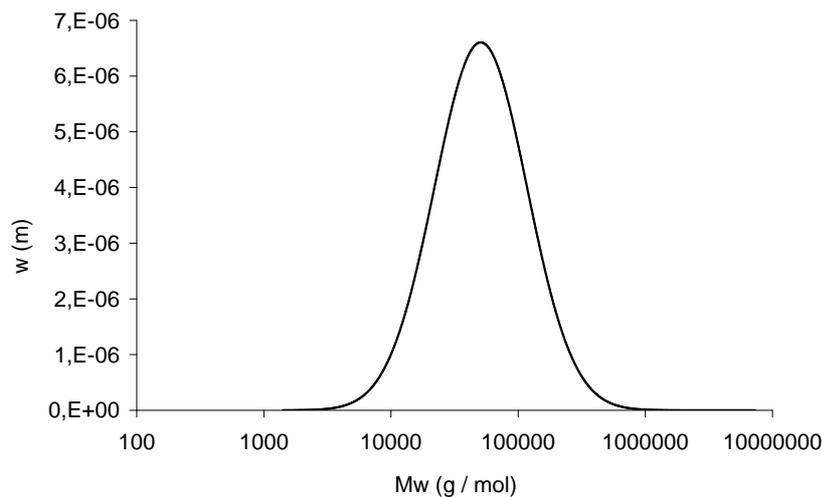


FIG. 3.23 – *Distribution des masses molaires, obtenue en rhéologie à l'état fondu, du Delrin 100 vierge*

D'après cette figure (Fig. 3.24), nous observons que le Delrin 100 ST présente, par rapport au Delrin 100, un module et une contrainte au seuil inférieure et un allongement à la rupture largement supérieur.

Notons que, comme pour le Delrin 100 ST, il y a peu de dispersion lorsque l'on compare plusieurs éprouvettes (Fig. 3.25), avec une contrainte au seuil σ_y de l'ordre de 80 MPa, une contrainte à la rupture σ_R de l'ordre de 80 MPa et une déformation à la rupture ε_R de l'ordre de 8 %.

En vue d'établir des relations structure – propriétés, le cas du Delrin 100 ST semble donc très complexe car il doit faire intervenir le rôle des ajouts de polyuréthane dans le comportement mécanique. C'est pourquoi, dans une première étape, nous nous attacherons (chapitre 6) à mettre

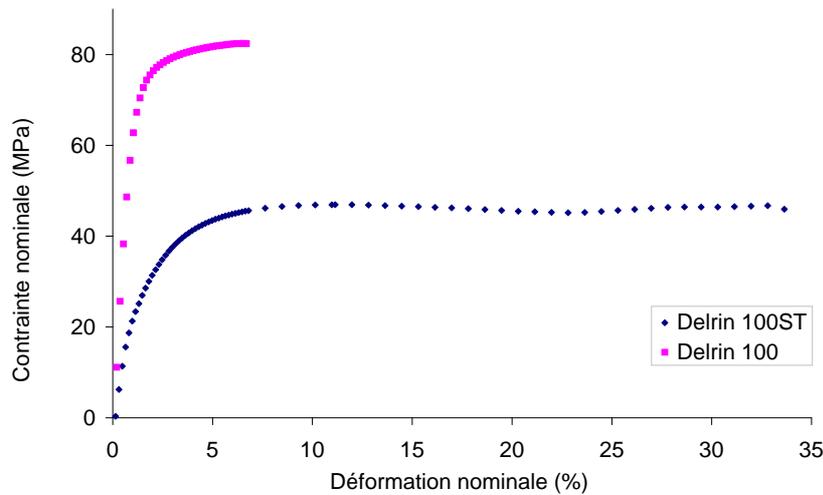


FIG. 3.24 – Comparaison des courbes contrainte-déformation du Delrin 100 et du Delrin 100 ST à l'état initial. Notons que nous avons fixé arbitrairement la déformation nominale maximale à 35%

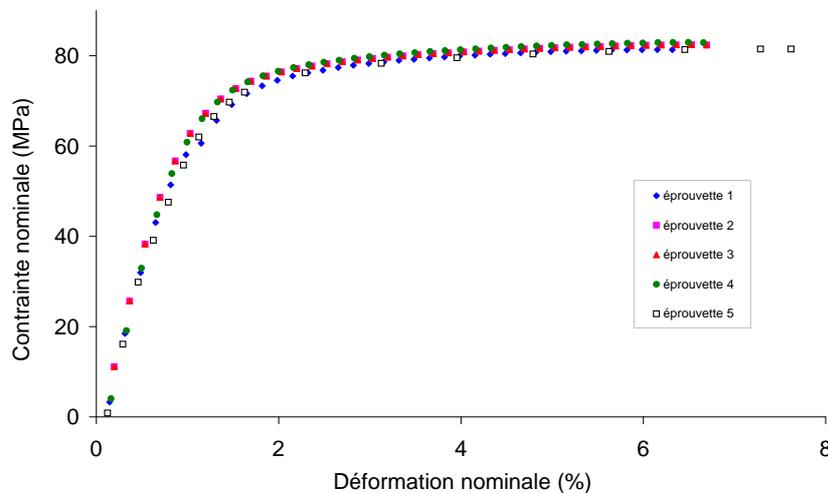


FIG. 3.25 – Courbe contrainte-déformation du Delrin 100 sur plusieurs éprouvettes à l'état initial

en évidence les relations entre les modifications induites par le vieillissement oxydant (coupure de chaînes dans la phase amorphe) et le processus de fragilisation du Delrin 100.

L'augmentation de l'allongement à la rupture peut être induit par deux phénomènes :

- La diminution du taux de cristallinité diminuant la contrainte au seuil, la phase amorphe est alors plus faiblement sollicitée dans le cas du D100ST et favorise donc la plasticité par rapport à un mécanisme de rupture fragile.
- L'ajout de polyuréthane renforce la phase amorphe (le polyuréthane étant rejeté dans la phase amorphe lors de la cristallisation) et favorise le développement de la plasticité.

Ces différences sont typiques d'un effet de renforcement d'un thermoplastique par un élastomère (le polyuréthane) finement dispersé dans la matrice.

Étudier le processus de fragilisation du Delrin 100 lorsqu'on le sollicite à température ambiante apparaît cependant problématique. En effet, comme nous pouvons le voir sur la figure (Fig. 3.25), le Delrin 100 présente une valeur de déformation à la rupture de l'ordre de 8% : le comportement à l'état initial peut donc être considéré comme fragile. En se limitant à des essais de traction, il semble alors difficile de mettre en évidence une transition claire entre un comportement ductile et un comportement fragile lors d'un vieillissement. Nous noterons que dans notre cas, des mesures de K_{IC} seraient problématiques connaissant la géométrie de nos éprouvettes (épaisseur de 1 mm) imposée par les conditions du vieillissement oxydant (problème de gradient d'oxydation avec de fortes épaisseurs ...).

Pour suivre la fragilisation du Delrin 100, nous nous proposons donc d'augmenter la température à laquelle le polymère est sollicité afin de favoriser la ductilité. En effet si nous supposons que la déformation à la rupture est pilotée par les propriétés mécaniques de la phase amorphe [KPM94], il convient alors de choisir une température de sollicitation permettant à la phase amorphe de jouer son rôle de « connecteur » entre les lamelles cristallines, la rupture se produisant lorsque la phase amorphe atteint son allongement maximal.

Pour cela, des essais de traction à différentes températures de sollicitation ont été réalisés pour déterminer la température minimale conduisant à un comportement ductile.

– Essais de traction effectués en étuve

Plusieurs essais de traction uniaxiale ont été effectués à diverses températures, (Fig. 3.26), afin de déterminer la température qui permet le plus facilement d'observer une éventuelle transition ductile – fragile.

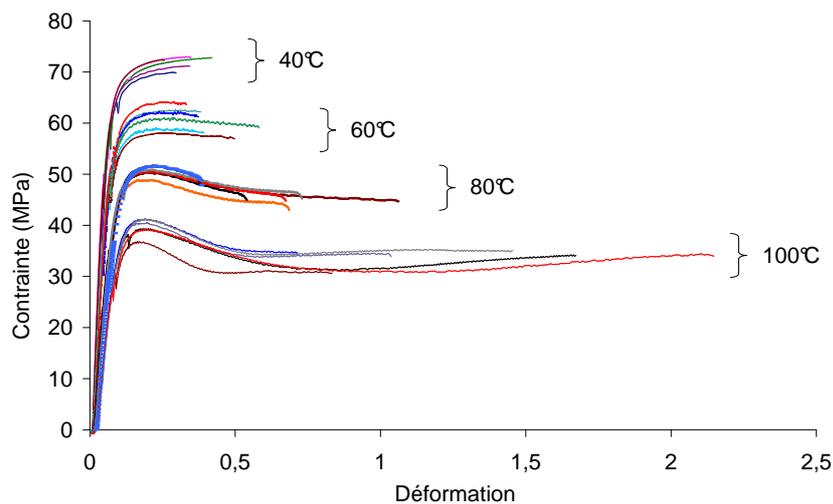


FIG. 3.26 – Courbe contrainte-déformation sur Delrin 100 vierge en enceinte thermostatée, à plusieurs températures

La figure (Fig. 3.26) montre les courbes de traction à quatre températures : 40°C, 60°C,

80°C et 100°C. Il est clair qu'à partir de 80°C, le comportement du Delrin 100 est fortement ductile, correspondant à des allongements supérieurs à 100%. Cette température seuil de 80°C correspondrait en effet à la température d'activation de mouvements moléculaires notés α_C au sein de la phase cristalline. Mesurée par les essais dynamiques à la figure (Fig. 3.20), leur température d'activation est en effet relativement proche de 80°C. Cette transition α_C est en effet souvent attribuée à des mouvements types dislocations dans la phase cristalline [Rau97] et faciliterait donc le cisaillement de celles-ci. En abaissant la contrainte de scission critique, la phase amorphe assure l'activation de la plasticité et la rupture est alors pilotée par ses capacités d'allongement.

La variation d'allongement à la rupture avec la température est montrée sur la figure (Fig. 3.27).

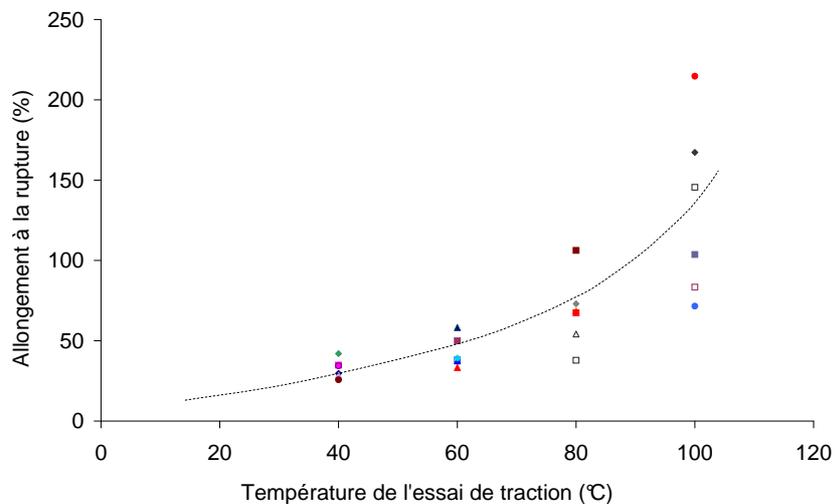


FIG. 3.27 – Évolution de l'allongement à la rupture avec la température

Cette figure (Fig. 3.27) montre la variation de la déformation à la rupture en fonction de la température de sollicitation : si l'allongement à la rupture augmente avec la température, les incertitudes sur sa détermination augmentent parallèlement. C'est pourquoi, nous choisissons pour caractériser le comportement mécanique du Delrin 100 la température de 80°C résultant d'un compromis raisonnable entre apparition d'une ductilité importante et précision de la mesure de l'allongement à la rupture. Nous noterons enfin que des études portant sur l'influence de la masse molaire sur les propriétés à la rupture du POM ont choisi des températures de sollicitations similaires [PSR⁺00].

4eme partie

Chapitre 4

Résultats expérimentaux

Ce quatrième chapitre est dédié aux résultats expérimentaux au cours du temps d'exposition pour les polyoxyméthylènes, acquis sur le Delrin[®] 100ST NC010, et surtout sur le Delrin[®] 100, plus aisé à appréhender que le premier, dont les additifs antichocs nous masquent des éléments importants pour la compréhension des phénomènes de dégradation.

Après avoir décrit la démarche que nous adoptons pour étudier la dégradation de ces matériaux au cours du temps, nous verrons, dans un premier temps, l'évolution du POM stabilisé au cours de l'oxydation, avec notamment la détermination de la longueur de chaîne cinétique de la dépolymérisation, que nous supposerons identique pour le polymère non stabilisé, puis nous verrons l'évolution du POM extrait de ses stabilisants. Cette dernière nous servira de base pour l'élaboration d'un modèle cinétique.

Sommaire

4.1	La démarche de l'étude	75
4.2	Évolution du POM stabilisé au cours de l'oxydation	77
4.2.1	Le POM stabilisé Delrin 100 ST	77
4.2.1.a	Le POM stabilisé Delrin 100 ST à l'échelle moléculaire	77
–	L'évolution de la structure chimique du Delrin 100 ST	77
–	La gravimétrie du D100 ST vieilli	78
4.2.1.b	Le POM stabilisé Delrin 100 ST à l'échelle macromoléculaire	79
–	Rhéologie à l'état fondu	79
4.2.1.c	Le POM stabilisé Delrin 100 ST à l'échelle macroscopique	81
–	Traction uniaxiale	81
4.2.2	Le POM stabilisé Delrin 100	85
4.2.2.a	Le POM stabilisé Delrin 100 à l'échelle moléculaire	85
–	La structure chimique du Delrin 100	86
4.2.2.b	Le POM stabilisé Delrin 100 à l'échelle macromoléculaire	89
4.2.2.c	Le POM stabilisé Delrin 100 à l'échelle macroscopique	91
–	Traction uniaxiale	91
–	Choc Charpy	92
–	Tribologie	93
4.3	Évolution du POM (Delrin 100) extrait au cours de l'oxydation	94
4.3.1	Le POM extrait Delrin 100 à l'échelle moléculaire	95
–	Vieillessement sous air	95
–	Vieillessement sous pression d'oxygène	97
–	Conclusions sur le Delrin 100 extrait	101
4.3.2	Le POM extrait Delrin 100 à l'échelle macromoléculaire	102
4.3.2.a	Mesures rhéologiques	102
4.4	Conclusions sur la partie expérimentale	103

Nous avons chronologiquement choisi d'étudier, dans un premier temps, le Delrin[®] 100 ST, qui est très prometteur pour l'application envisagée. Cependant, en raison de ses additifs antichocs - qui en font un candidat intéressant pour son bon comportement face à des chocs importants - le Delrin[®] 100 ST est délicat à étudier, notamment en rhéologie car les mesures sont difficiles à réaliser, comme nous pourrions le constater.

De ce fait, nous avons choisi d'étudier dans un second temps la même base de ce polymère, le Delrin[®] 100, moins résistant aux chocs et donc a priori moins intéressant pour l'application souhaitée, mais plus facile d'étude, puisqu'il s'agit du même matériau que le précédent, la composante en polyuréthane en moins.

Pour l'étude de ces matériaux, nous avons suivi la méthodologie « classique » adoptée au laboratoire consistant à éviter tout empirisme lors de l'analyse des mécanismes de dégradation des matériaux polymères dans le but de prédire leur durée de vie. Nous commençons par présenter la démarche adoptée, qui consiste à analyser le matériau dans sa globalité, à diverses échelles d'espace (moléculaire, macromoléculaire et macroscopique).

4.1 La démarche de l'étude

La méthodologie de l'étude de la durabilité des matériaux polymères et de la détermination de leur durée de vie peut être représentée par le schéma de la figure (Fig. 4.1).

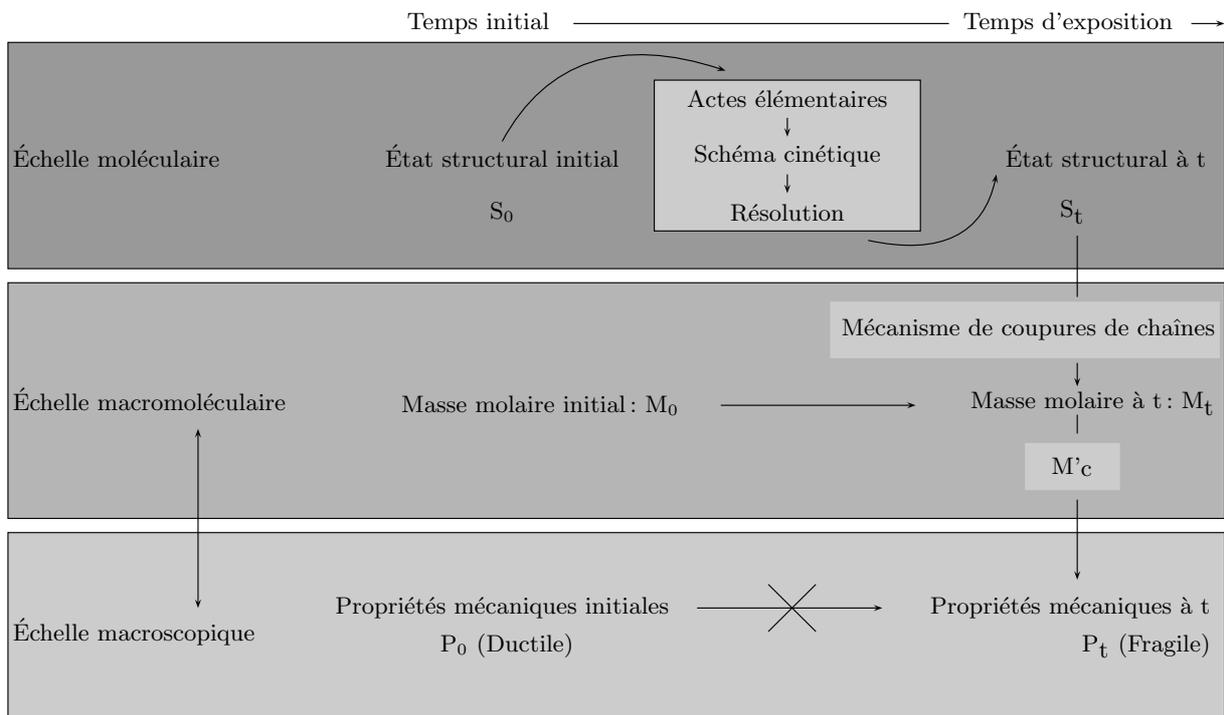


FIG. 4.1 – Méthodologie de l'étude de la durabilité des polymères

Détaillons ce schéma : il s'agit d'analyser tous les phénomènes menant à la fragilisation du matériau. Pour cela, nous partons de l'état structural initial S_0 . L'oxydation génère des modifications à l'échelle moléculaire et provoque des réactions chimiques, à partir desquelles nous construisons un schéma réactionnel, qui va nous donner une série d'équations différentielles. Leur résolution nous donnera la loi d'évolution de l'état structural S_t , à un temps t pour une température donnée.

À une échelle supérieure (macromoléculaire), les mécanismes de dégradation provoquent des coupures de chaînes, ce qui a pour effet de diminuer la masse molaire M .

Ce que nous souhaitons obtenir est une prédiction des propriétés mécaniques P après un temps donné (échelle macroscopique). Or aucune loi physique ne nous donne directement l'évolution des propriétés mécaniques au cours du temps. Donc pour arriver à la prédiction de la durée de vie des matériaux, nous utilisons les autres échelles d'espace, les mécanismes de coupures de chaînes, la physique des polymères et avons besoin d'un critère structure/propriétés (on verra plus loin qu'il s'agit de M'_C , la masse molaire critique), qui nous permettra d'avoir accès au temps à partir duquel le matériau devient fragile (que nous appellerons t_f , le temps à la fragilisation ou temps de fin de vie).

Cette méthode est analytique et nous permet d'éviter une approche empirique, qui serait certes plus rapide – et nous donnerait, par exemple, directement l'évolution des propriétés mécaniques au cours du temps –, mais serait dangereuse car le phénomène de fragilisation est complexe et nécessite de prendre quelques précautions.

De ce fait, la loi d'Arrhenius (*Svante Arrhenius, 1859 – 1927, chimiste suédois, Prix Nobel de chimie en 1903*), pourtant couramment utilisée dans l'industrie, car simple et rapide, ne nous satisfait pas. En effet, cette loi (Eq. 4.1), décrivant l'influence de la température sur les vitesses de réaction, est applicable pour des phénomènes élémentaires mais ne l'est plus systématiquement pour des phénomènes aussi complexes que ne l'est le vieillissement.

$$k = A \exp \left(- \frac{E_A}{RT} \right) \quad (4.1)$$

avec

- k , proportionnel à la vitesse du processus,
- E_A : l'énergie d'activation, exprimée en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et
- A : le facteur de fréquence, ou facteur pré-exponentiel, qui a même unité que k .

Nous allons dans ce chapitre reprendre les diverses échelles d'espace, en y associant les résultats acquis sur les deux polyoxyméthylènes de notre étude.

La démarche non empirique proposée implique la connaissance des paramètres cinétiques propres au POM. Il nous a donc paru nécessaire de réaliser en premier lieu l'étude du POM seul (stabilisé ou non) pour déterminer ces paramètres. Dans la mesure où il s'agit, pour le grade 100 ST, d'un mélange de polymères non miscibles, nous nous attendons à ce que l'oxydation du POM interfère peu avec celle du PU, aux phénomènes interfaciaux près. La principale spécificité du grade 100 ST pourrait donc résider dans l'éventuelle instabilité du PU à l'oxydation, qui pourrait se traduire par une perte précoce de l'avantage qu'il procurait sur le plan mécanique. C'est ce que nous observons dans le polystyrène choc, qui périclète essentiellement par oxydation de la phase polybutadiène. Cependant, ici, le POM n'étant pas particulièrement stable, il est possible qu'il constitue le « point faible » vis à vis du vieillissement. Ce point, qui n'a pu être vérifié pendant la thèse, devra faire l'objet d'une étude ultérieure.

Nous allons maintenant dans ce chapitre d'abord présenter les résultats des POM stabilisés, à propos du Delrin 100 ST puis du Delrin 100, et ensuite le POM (Delrin 100) extrait de ses stabilisants.

4.2 Évolution du POM stabilisé au cours de l'oxydation

Nous présentons ci-dessous les résultats du Delrin 100 ST stabilisé au cours de son vieillissement accéléré « sous air », pour lequel les températures d'exposition (étuves) choisies sont 150, 130, 110 et 70°C.

Ensuite, nous passerons aux résultats du Delrin 100 stabilisé, pour lequel nous avons utilisé les mêmes températures de vieillissement accéléré.

Notons que nous présenterons dans ce chapitre uniquement les courbes les plus parlantes, celles obtenues pour les autres températures, si elles n'apportent pas d'éléments importants supplémentaires, seront mentionnées en Annexe (à partir de la page 201, en suivant la même structure que celle de ce chapitre).

4.2.1 Le POM stabilisé Delrin 100 ST

4.2.1.a Le POM stabilisé Delrin 100 ST à l'échelle moléculaire

L'échelle moléculaire est caractéristique des modifications au niveau du motif monomère. Les expérimentations associées sont les spectroscopies, notamment infrarouge, qui nous permettent de suivre l'évolution de la structure chimique du matériau au cours de son exposition.

– L'évolution de la structure chimique du Delrin 100 ST

Sur la figure (Fig. 4.2), est représenté le spectre infrarouge du POM Delrin 100 ST au cours du temps d'exposition, avec un vieillissement à la température de 150°C. Ce dernier a été effectué en mode ATR, à partir d'une plaque de 1 mm d'épaisseur. Nous pouvons constater que celui-ci varie peu avec le temps d'exposition.

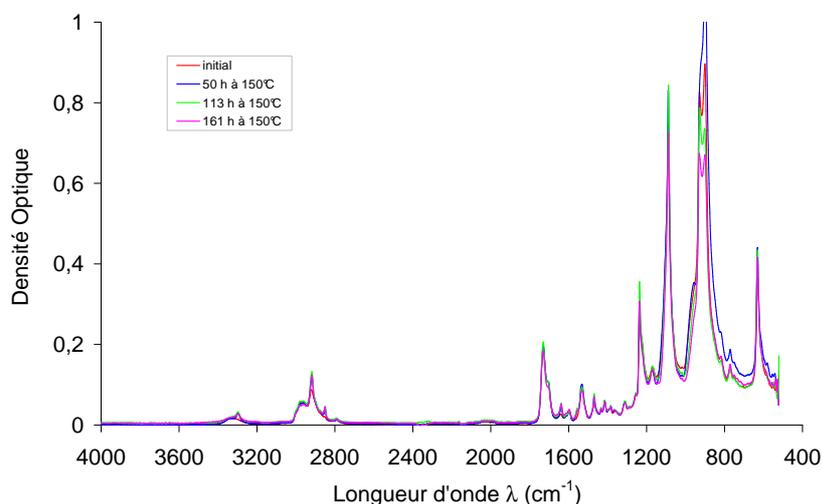


FIG. 4.2 – Spectre infrarouge du Delrin 100 ST au cours d'un vieillissement à 150°C

De même si nous faisons un zoom dans une zone d'absorption de produits d'oxydation (liaisons C=O) classiques (Fig. 4.3), nous constatons peu de changement dans l'évolution du spectre.

Il semble donc que l'infrarouge ne soit pas une méthode très fructueuse dans le cas du Delrin 100 ST. Cependant, nous verrons par la suite, que dans le cas du Delrin 100, ce sera une méthode essentielle pour la compréhension du phénomène de dégradation.

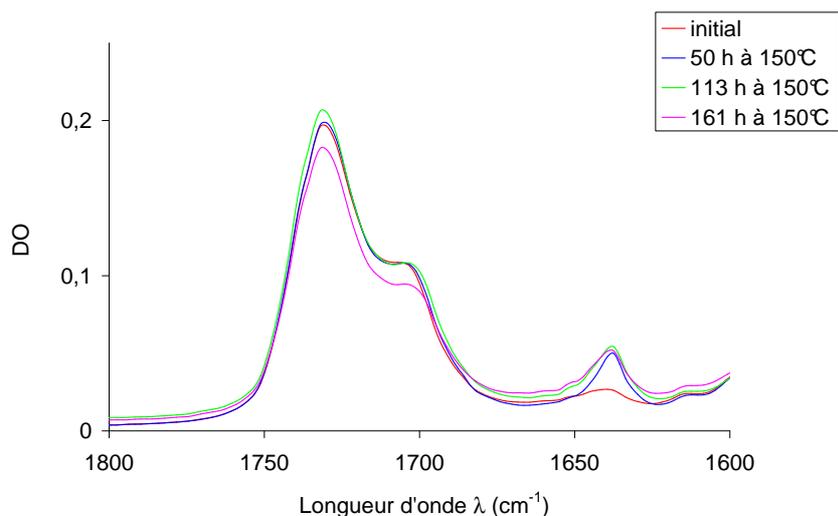


FIG. 4.3 – Zoom du spectre infrarouge du Delrin 100 ST au cours du vieillissement effectué à 150°C

– La gravimétrie du D100 ST vieilli

Parallèlement, nous effectuons des mesures gravimétriques du Delrin 100 ST vieilli (à partir, par exemple, des plaques, Fig. 4.4, ou des films, Fig. 4.5).

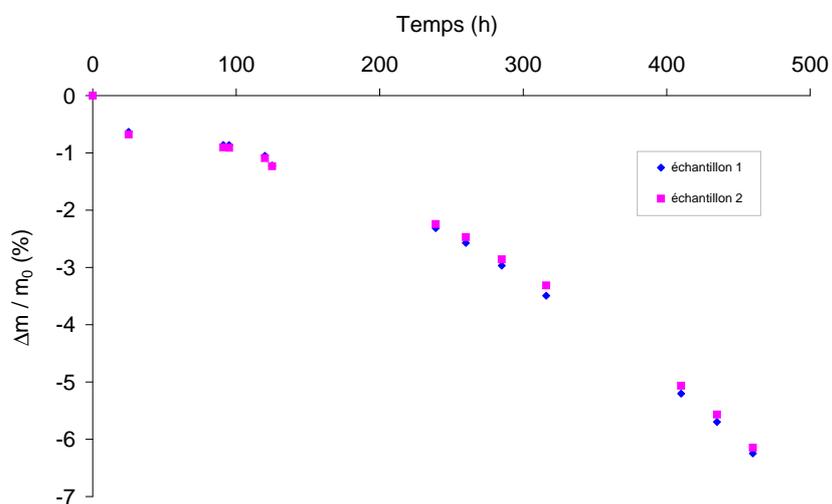


FIG. 4.4 – Perte de masse du Delrin 100 ST (plaques) au cours d'une exposition à 150°C

Si nous effectuons le même type de mesure sur des films (Fig. 4.5), nous constatons une bonne reproductibilité dans les mesures.

Il est plus visible, sur la courbe des films de D100ST que la perte de masse commence dès le début de l'exposition, s'accélère, puis à tendance à ralentir.

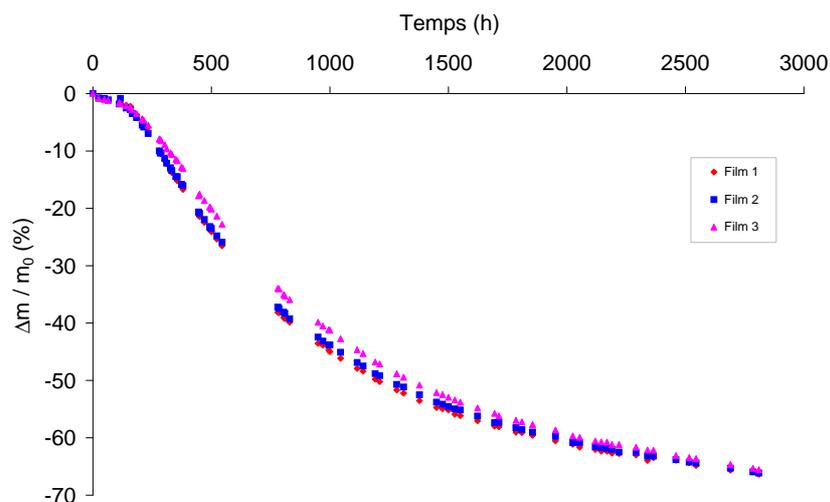


FIG. 4.5 – Perte de masse du Delrin 100 ST (films) au cours d'une exposition à 150°C

Notons que nous représentons ici les courbes pour un vieillissement à 150°C, mais que la tendance est la même aux autres températures d'exposition (voir en Annexe).

Nous pouvons noter l'influence de la température d'exposition (Fig. 4.6).

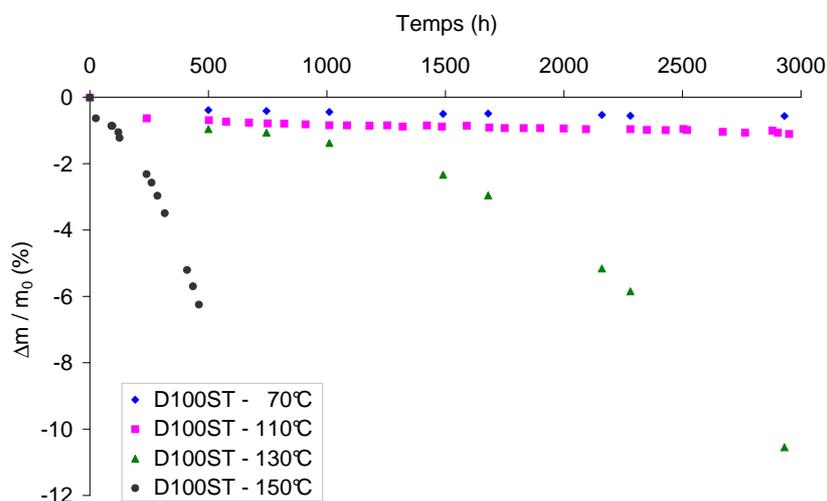


FIG. 4.6 – Perte de masse du Delrin 100 ST (plaques) au cours d'exposition à diverses températures

4.2.1.b Le POM stabilisé Delrin 100 ST à l'échelle macromoléculaire

– Rhéologie à l'état fondu

Nous avons mentionné au chapitre précédent la difficulté des mesures rhéologiques lorsque le Delrin 100 ST est vieilli.

En effet, nous pouvons observer sur un matériau ayant subi un vieillissement accéléré à 150°C (Fig. 4.7) ou 130°C (Fig. 4.8) la perte du plateau newtonien. Ceci est dû à la présence de la composante antichoc en polyuréthane qui rend difficile les mesures, le matériau étant beaucoup trop « liquide » et dégradé pour les forts vieillissements. De ce fait, nous ne pouvons avoir accès aux distributions des masses molaires.

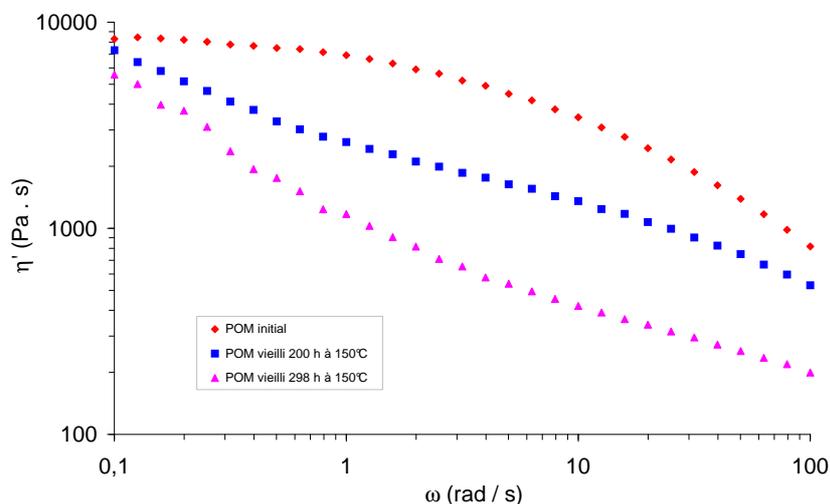


FIG. 4.7 – Viscosité dynamique du Delrin 100 ST en fonction de la fréquence pour différentes durées d'exposition à une température de 150°C

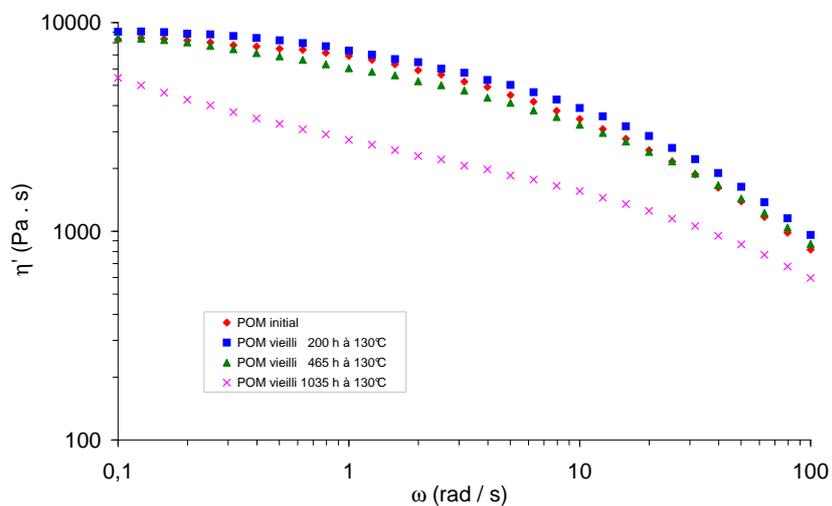


FIG. 4.8 – Viscosité dynamique du Delrin 100 ST en fonction de la fréquence pour différentes durées d'exposition à une température de 130°C

4.2.1.c Le POM stabilisé Delrin 100 ST à l'échelle macroscopique

– Traction uniaxiale

Nous pouvons tirer plusieurs éléments des mesures de traction uniaxiale (Fig. 3.14, page 60), notamment, comme nous allons le voir, la déformation à la rupture (Fig. 4.15).

Nous pouvons également suivre l'évolution des courbes avec le temps d'exposition à plusieurs températures (110°C à la figure (Fig. 4.9), 130°C à la figure (Fig. 4.10) et 150°C à la figure (Fig. 4.11)).

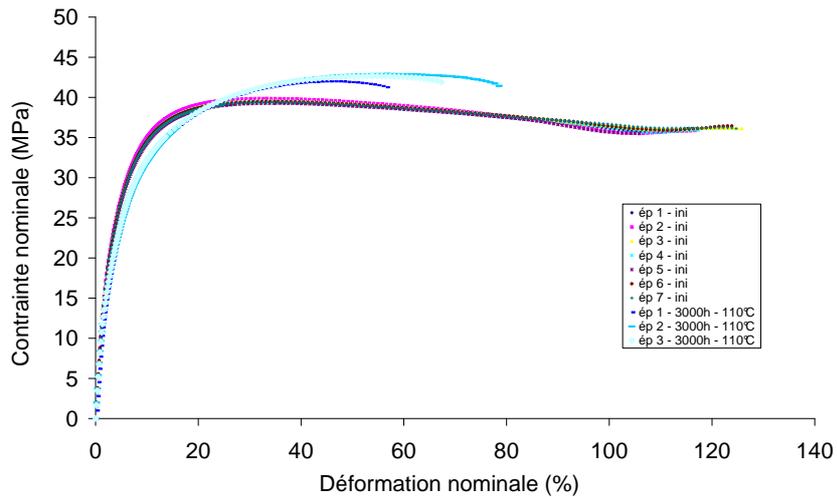


FIG. 4.9 – Courbe contrainte–déformation nominales du Delrin 100 ST avec une exposition à 110°C

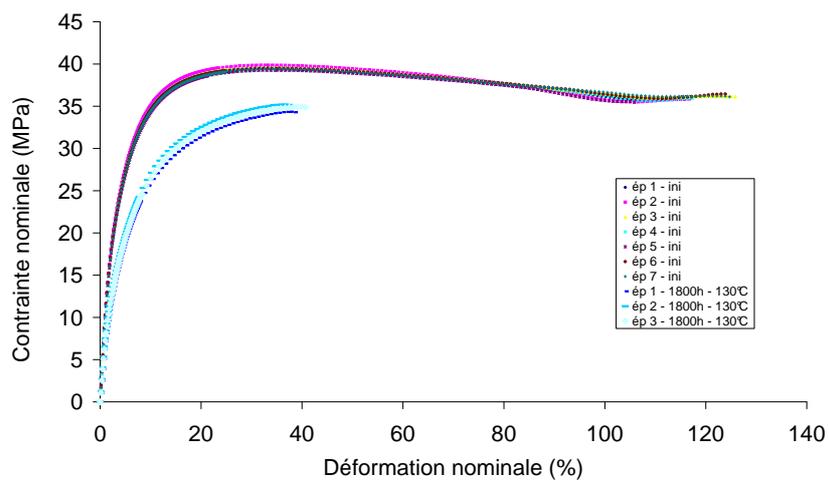


FIG. 4.10 – Courbe contrainte–déformation nominales du Delrin 100 ST avec une exposition à 130°C

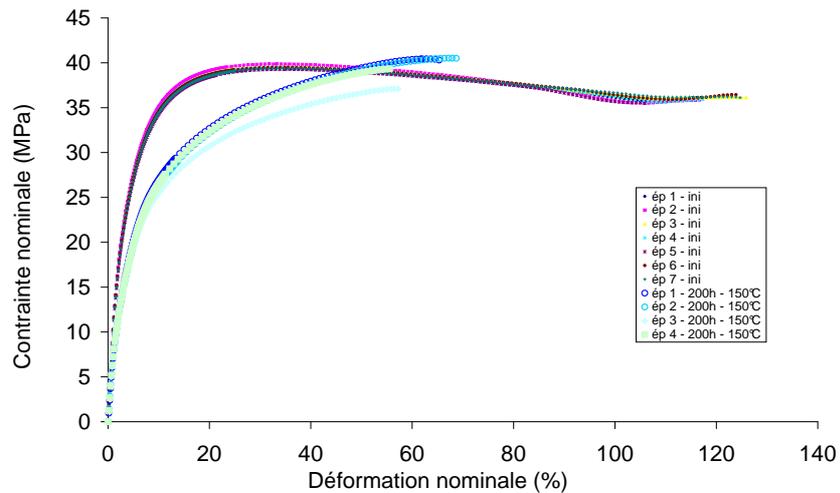


FIG. 4.11 – Courbe contrainte–déformation nominales du Delrin 100 ST avec une exposition à 150°C

Remarquons que si nous reportons les valeurs de contrainte à la rupture (σ_R) et déformation à la rupture (ε_R), sur la courbe à l'état initial, nous pouvons tracer les courbes enveloppes suivantes (à 110°C, Fig. 4.12, à 130°C, Fig. 4.13, et à 150°C, Fig. 4.14).

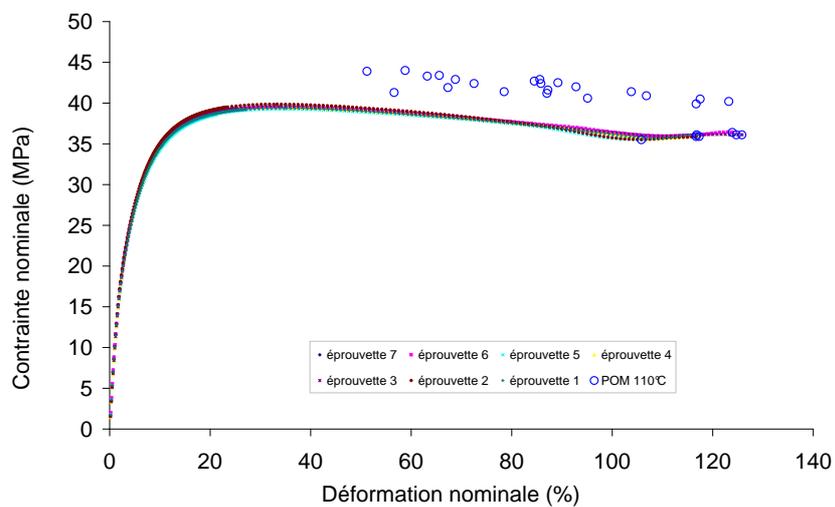


FIG. 4.12 – Courbe enveloppe contrainte - déformation du Delrin 100 ST avec une exposition à 110°C

Nous pouvons voir que ces courbes enveloppe sont proches de la courbe de contrainte–déformation initiale.

À partir des essais de traction, nous pouvons tracer la déformation à la rupture en fonction du temps d'exposition (Fig. 4.15).

Nous constaterons sur ce graphique, que nous pouvons déterminer une fin de vie, classiquement,

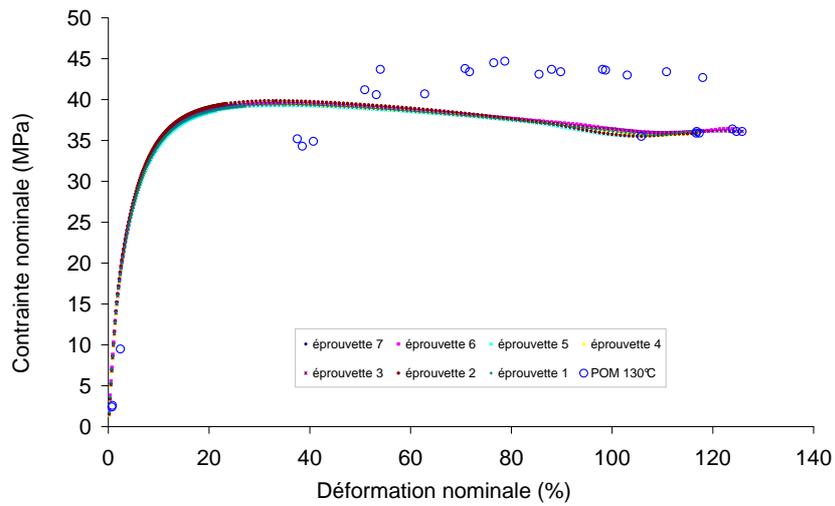


FIG. 4.13 – Courbe enveloppe contrainte - déformation du Delrin 100 ST avec une exposition à 130°C

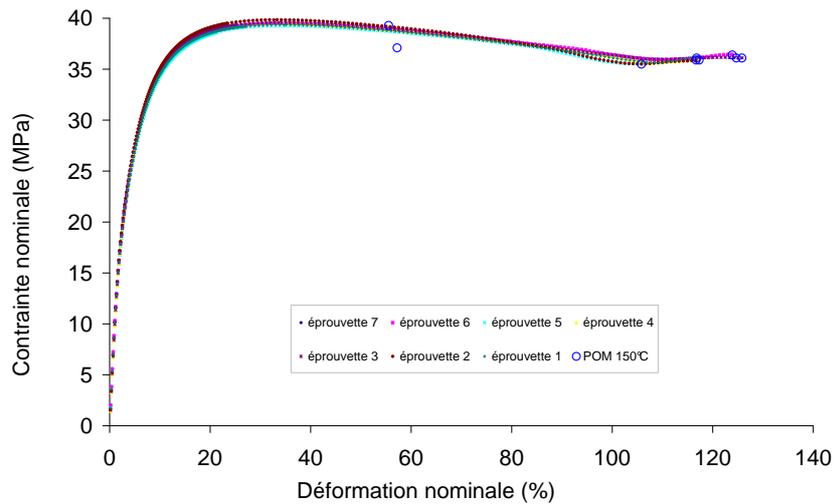


FIG. 4.14 – Courbe enveloppe contrainte - déformation du Delrin 100 ST avec une exposition à 150°C

pour la moitié de la déformation à rupture initiale (voir chapitre 6, page 145).

En prenant le cas « le plus défavorable », nous pouvons estimer grosso modo, d'après la figure (Fig. 4.15), les fins de vie, t_f (Tableau 4.1).

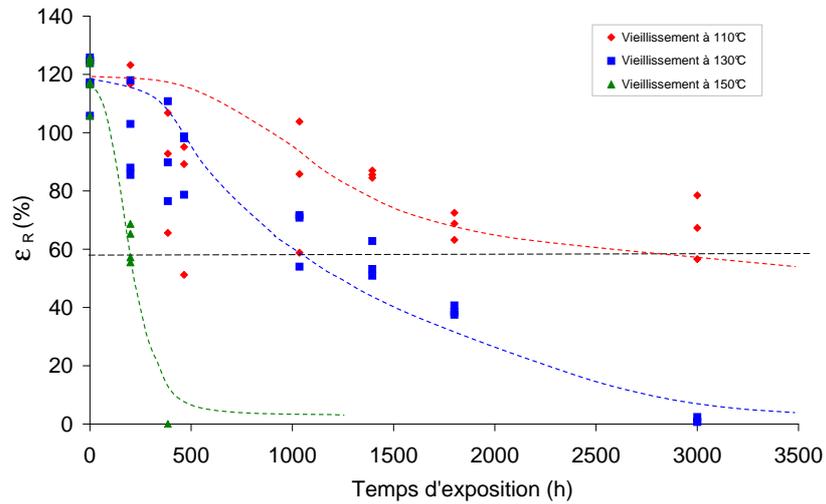


FIG. 4.15 – Déformation à la rupture en fonction du temps d'exposition pour le Delrin 100 ST aux températures 110, 130 et 150°C

Température d'exposition (°C)	t_f (h)
110	2 000
130	1 000
150	200

TAB. 4.1 – Durées de vie approximatives du Delrin 100 ST à partir des valeurs de la déformation à la rupture des essais de traction aux trois températures d'exposition

4.2.2 Le POM stabilisé Delrin 100

Comme nous venons de voir, le POM Delrin 100 ST est délicat à analyser du fait de sa composante antichocs en polyuréthane. De ce fait, nous avons fait le choix d'étudier le POM sans les-dits additifs antichoc, à savoir le Delrin 100. Ce dernier est la base de fabrication du Delrin 100 ST. Nous avons mené le même type d'expérimentations que dans le cas du Delrin 100 ST, à la fois quand il est stabilisé, puis, nous le verrons plus loin, quand il est extrait de ses additifs.

Concernant le D100 stabilisé, nous effectuons des mesures sur plaques, éprouvettes et films à diverses températures (Tab. 4.2).

Température (°C)	Type d'échantillon	Conditions d'exposition
110	Plaque	Air
130	Plaque	Air
	Éprouvette	10 bars air
	Film	20 bars air
150	Plaque	Air
	Éprouvette	

TAB. 4.2 – Conditions d'expositions du Delrin 100 stabilisé et type d'échantillons étudiés

4.2.2.a Le POM stabilisé Delrin 100 à l'échelle moléculaire

Regardons d'abord les pertes de masse des plaques de 1 mm d'épaisseur pour des vieillissements accélérés à des températures de 110, 130 et 150°C (Fig. 4.16, Fig. 4.17 et Fig. 4.18).

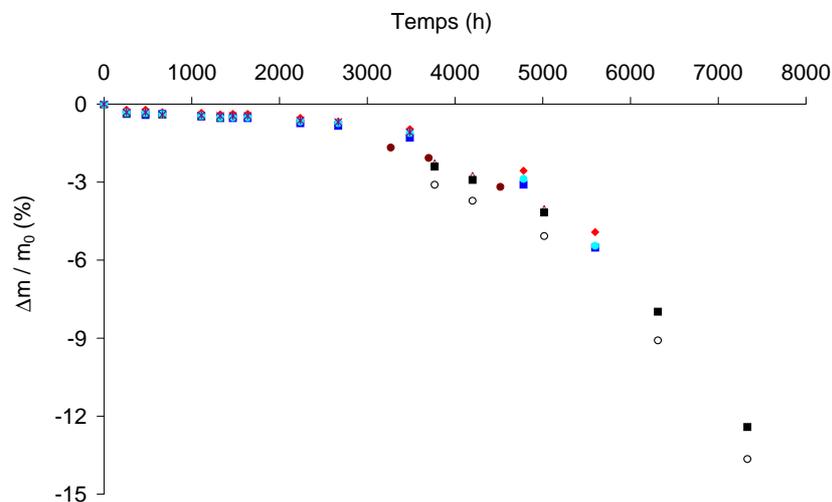


FIG. 4.16 – Perte de masse de plaques de D100 stabilisé à 110°C

Plusieurs constatations :

- d'abord les pertes de masse débutent dès le début de l'exposition,
- les pertes de masses sont très importantes et montrent un caractère autoaccélééré,
- les pertes de masses sont plus importantes quand la température d'exposition est plus élevée (Fig. 4.20).

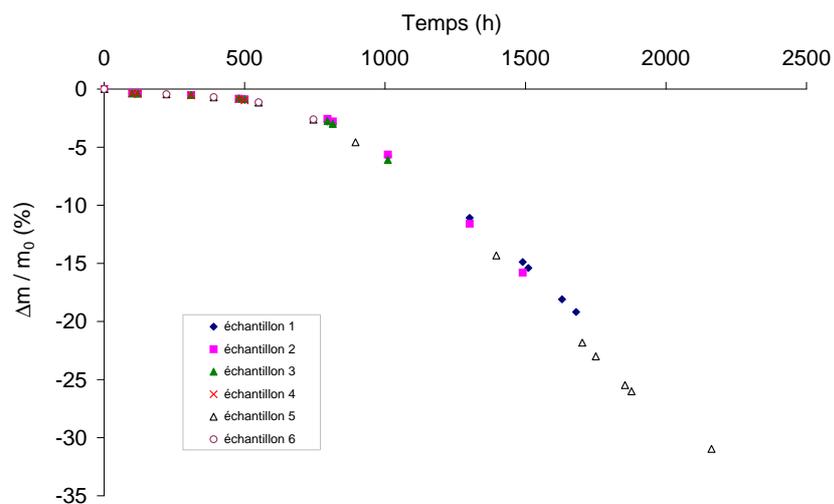


FIG. 4.17 – Perte de masse de plaques de D100 stabilisé à 130°C

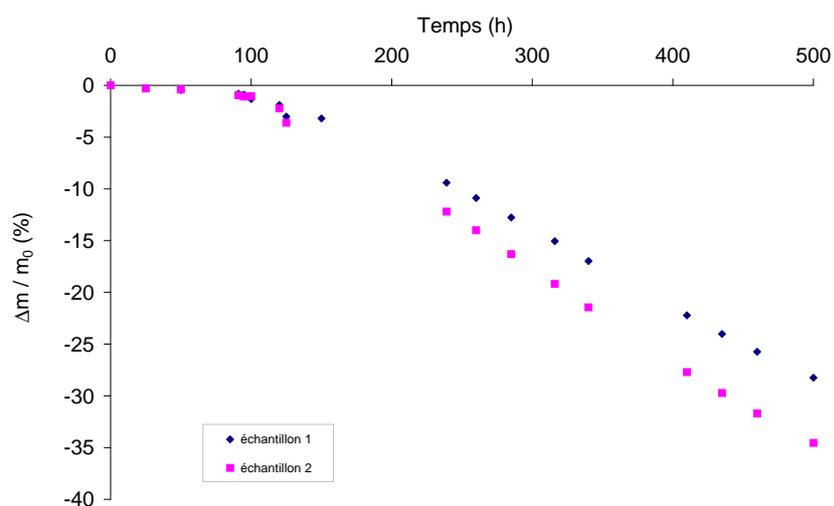


FIG. 4.18 – Perte de masse de plaques de D100 stabilisé à 150°C

Les pertes de masses peuvent être expliquées par le départ de molécules de formaldéhyde (Fig. 4.19).

– La structure chimique du Delrin 100

Lorsque nous suivons l'évolution des spectres au cours du temps d'exposition, nous constatons qu'elle est faible. Sur la figure (Fig. 4.21), nous pouvons voir un vieillissement à 150°C sur plaque de 1 mm d'épaisseur.

Même en effectuant un zoom dans la partie des produits d'oxydation (Fig. 4.22), on constate relativement peu de variation, même si on observe néanmoins une évolution.

Nous constatons la même chose quelle que soit la température d'exposition.

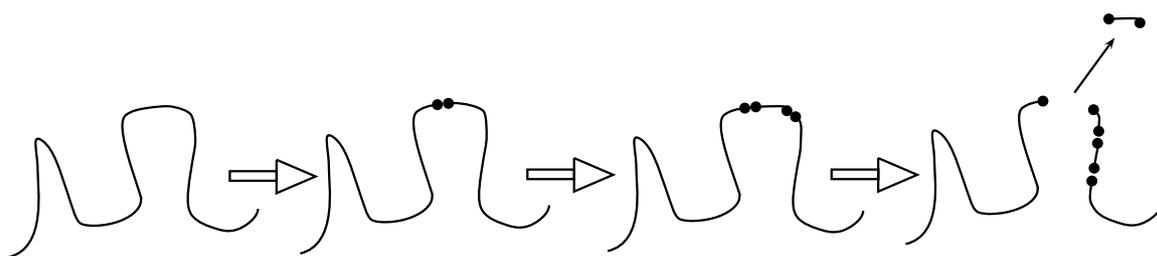


FIG. 4.19 – Schématisation de la dépolymérisation avec départ de formaldéhyde

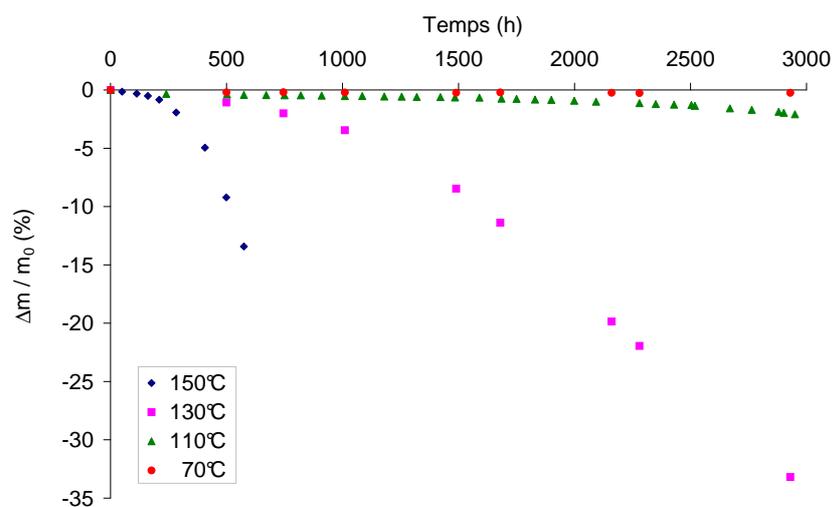


FIG. 4.20 – Perte de masse de plaques de D100 stabilisé aux quatre températures d'exposition, 70, 110, 130 et 150°C

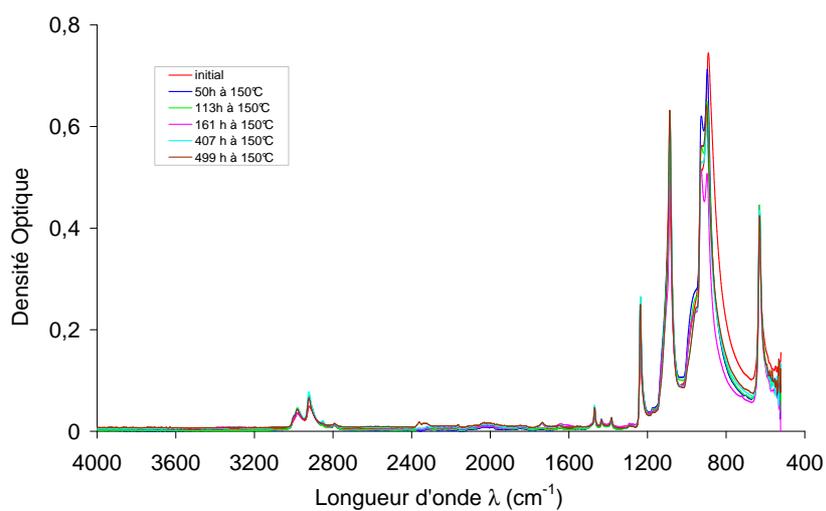


FIG. 4.21 – Spectre infrarouge du Delrin 100 vieilli à 150°C

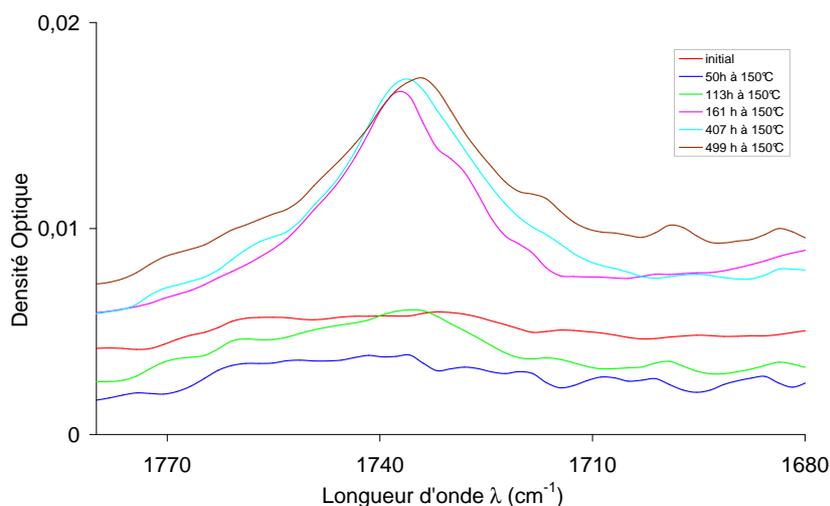


FIG. 4.22 – Spectre infrarouge du Delrin 100 vieilli à 150°C, zoom dans la région des produits d'oxydation de type carbonyles (CO)

Nous reviendrons plus précisément sur les résultats de spectrophotométrie infrarouge dans la partie suivante concernant le POM extrait, car les variations seront plus importantes et nous permettront de calculer des concentrations en produits d'oxydation.

Nous avons effectué des cartographies infrarouge sur des plaques de 1mm d'épaisseur pour s'assurer de l'homogénéité de la dégradation dans l'épaisseur de l'éprouvette (Fig. 4.23). Sur la figure (Fig. 4.24), nous pouvons constater l'augmentation des CO au cours du temps d'exposition, ici à 150°C. Nous constatons, en occultant les parties externes de la courbe, une homogénéité de la dégradation dans l'épaisseur. Si ce n'avait pas été le cas et que la dégradation était hétérogène dans l'épaisseur, nous aurions une « cuvette » (page 40).

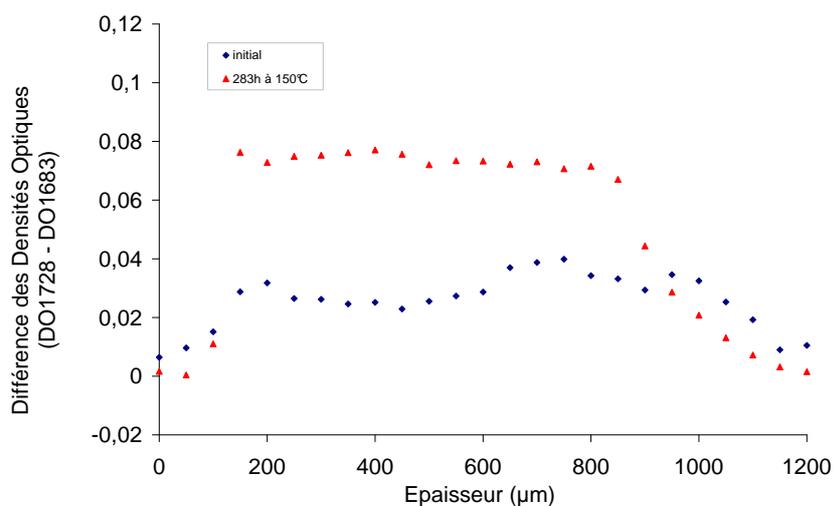


FIG. 4.23 – Cartographie infrarouge du Delrin 100 initial et vieilli 283h à 150°C

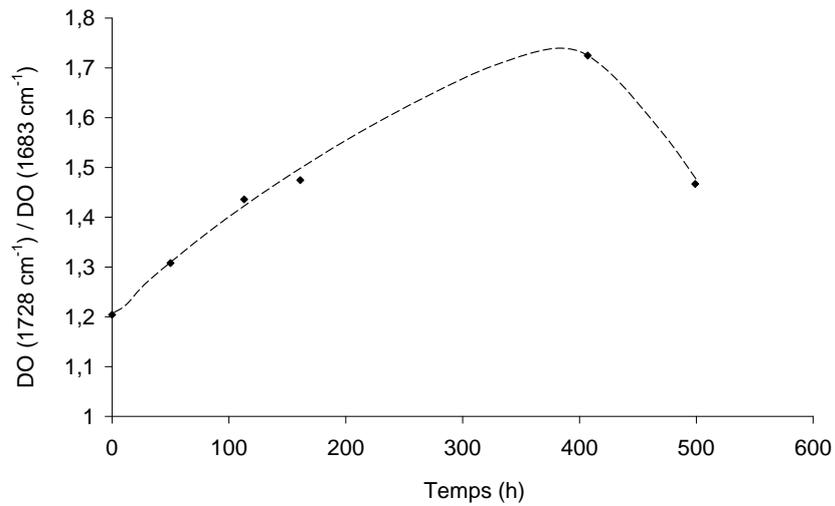


FIG. 4.24 – Augmentation des CO, en spectrophotométrie infrarouge du Delrin 100 vieilli à 150°C

4.2.2.b Le POM stabilisé Delrin 100 à l'échelle macromoléculaire

À partir d'une analyse enthalpique différentielle (DSC), nous pouvons voir l'évolution du taux de cristallinité, calculé à l'aide des enthalpies de fusion (Eq. 2.6, du chapitre précédent), en fonction du temps d'exposition (Fig. 4.25) ou, plus intéressant, en fonction des pertes de masse des échantillons (Fig. 4.26) aux températures d'exposition de 110, 130 et 150°C.

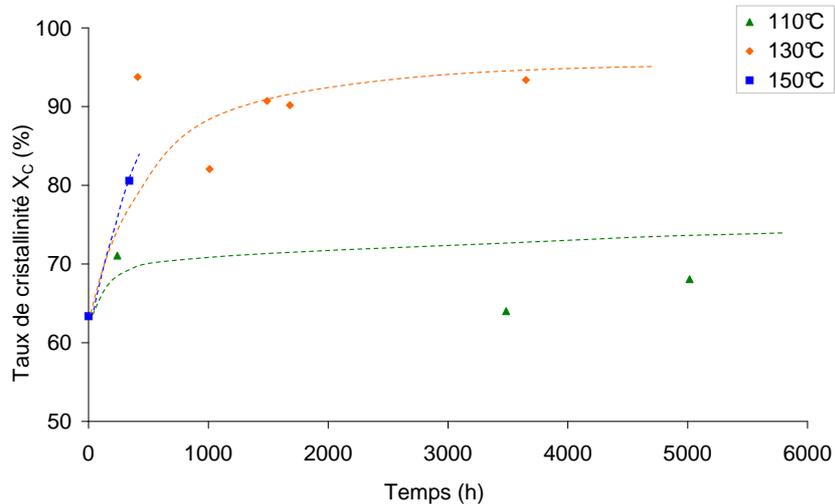


FIG. 4.25 – Taux de cristallinité en fonction du temps d'exposition à 110, 130 et 150°C du POM Delrin 100

On constate que le taux de cristallinité du POM augmente très rapidement, dès le début du vieillissement du matériau pour atteindre plus de 90% pour près de 20% de perte de masse.

Pour les mesures rhéologiques, prenons l'exemple d'un vieillissement à 150°C. Nous pouvons

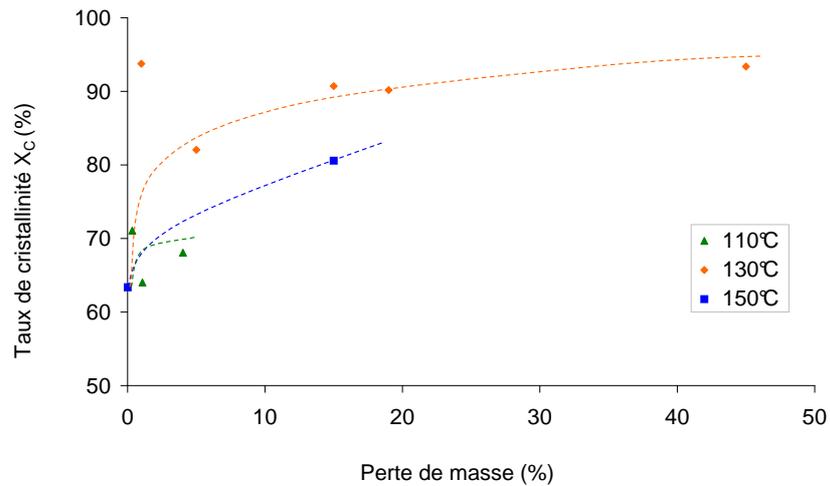


FIG. 4.26 – Taux de cristallinité en fonction des pertes de masses du POM Delrin 100 au cours d'expositions à 110, 130 et 150°C

observer l'évolution de la viscosité (Fig. 4.27) ainsi que de la distribution des masses molaires avec le temps d'exposition (Fig. 4.28).

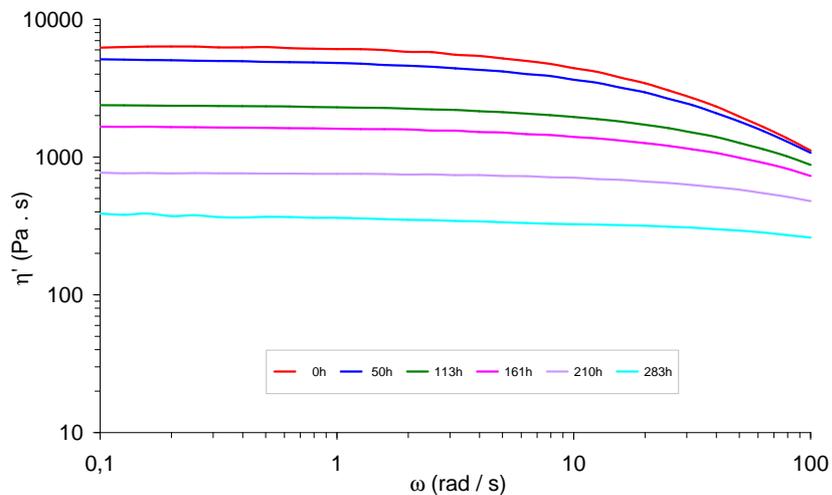


FIG. 4.27 – Évolution de la viscosité du POM Delrin 100 au cours d'une exposition à 150°C

Notons que plus le temps de vieillissement est important et plus les mesures rhéologiques sont difficiles à réaliser, du fait de la dégradation plus rapide, pendant la mesure (effectuée à 190°C), du matériau, ce qui explique la dernière valeur, légèrement plus faible.

Plusieurs remarques peuvent être tirées de l'analyse des figures (Fig. 4.27) et (Fig. 4.28):

- La première est la diminution globale de la viscosité ainsi que des masses molaires, induite par les coupures de chaînes.

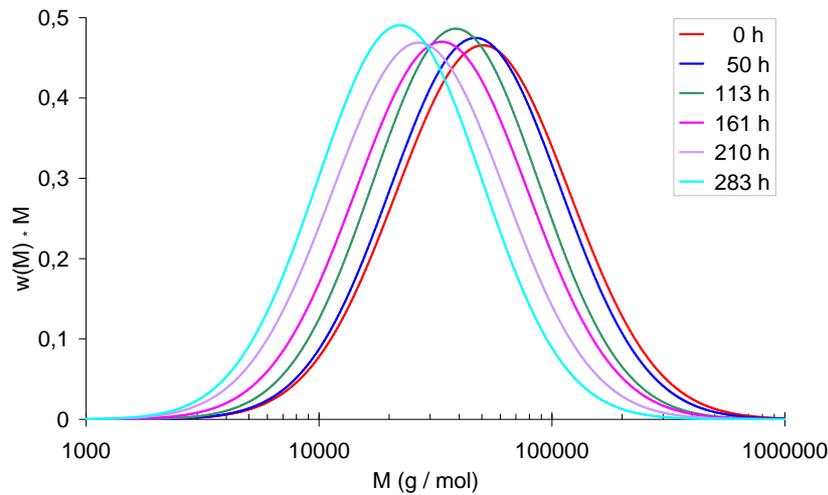


FIG. 4.28 – Évolution de la distribution des masses molaires du POM Delrin 100 au cours d'une exposition à 150°C

Temps d'exposition (h)	Mw (kg/mol)	Mn (kg/mol)	IP
0	142	70	2,02
50	132	65	2,02
113	107	55	1,97
161	96	46	2,06
210	76	37	2,07
283	61	31	1,95

TAB. 4.3 – Valeurs de masses molaires moyennes obtenues par rhéométrie à l'état fondu du Delrin 100 exposé à 150°C

- La deuxième est la largeur de la distribution qui reste stable et donc la polymolécularité qui reste constante à environ 2, ce qui est caractéristique du caractère aléatoire des coupures de chaînes (Tab. 4.3).
- La dernière remarque est qu'aucun pic secondaire n'apparaît à gauche du pic principal pouvant traduire une distribution bimodale, ce qui serait caractéristique d'une oxydation hétérogène ([Fay01]).

4.2.2.c Le POM stabilisé Delrin 100 à l'échelle macroscopique

– Traction uniaxiale

Des essais effectués en température (enceinte thermostatée pour l'essai de traction, mené à 80°C), nous pouvons déterminer l'évolution du module d'Young (Fig. 4.29), pour un vieillissement mené à 130°C. Le module est déterminé en prenant la pente à l'origine de la courbe contrainte – déformation. Comme la déformation est déterminée seulement d'après le déplacement des mors, l'erreur systématique est importante, c'est pourquoi nous ne rapportons ici que les variations relatives. Habituellement, dans l'industrie, l'endommagement des matériaux est associé à une baisse du module. Or dans le cas du POM, nous pouvons constater que le module

reste constant, ce qui signifie qu'avec ce critère, le matériau semblerait ne pas s'endommager, ce qui n'est évidemment pas le cas.

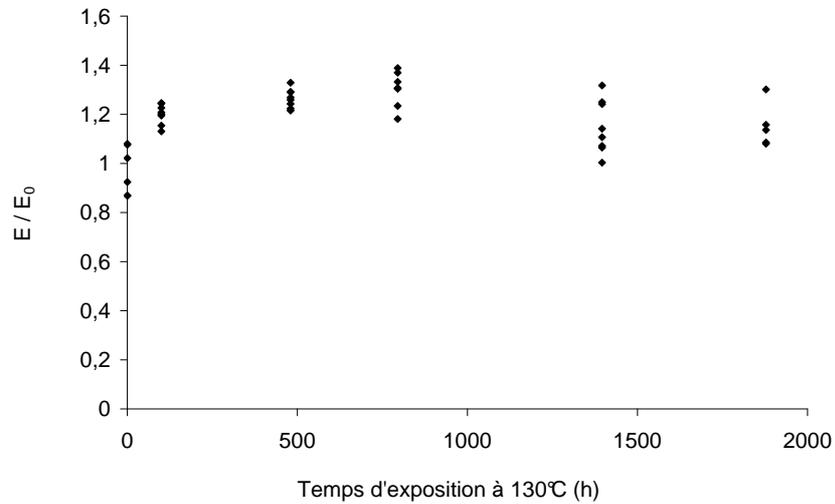


FIG. 4.29 – Évolution du module d'Young relatif du Delrin 100 lors des essais de traction effectués à 80°C au cours du vieillissement à 130°C

La variation de l'allongement à la rupture est présentée à la figure (Fig. 4.30).

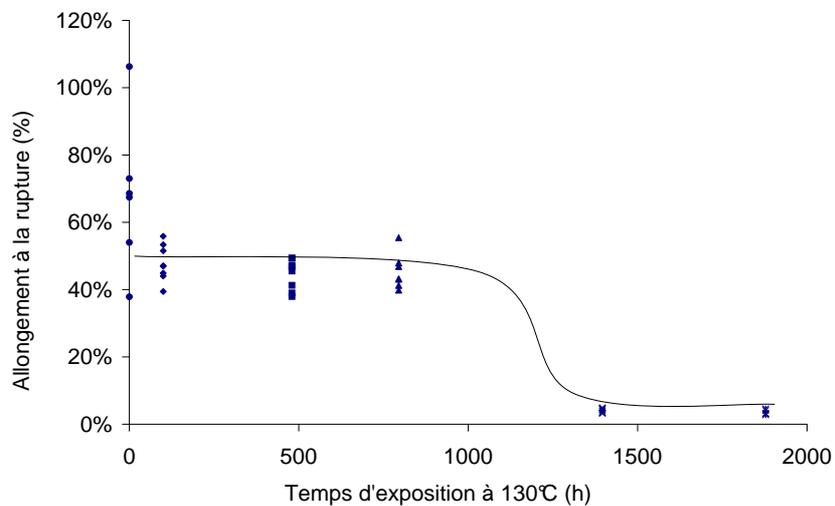


FIG. 4.30 – Évolution de l'allongement à la rupture du Delrin 100 lors des essais de traction effectués à 80°C au cours du vieillissement à 130°C

Une chute significative de l'allongement à la rupture est observée à environ 1 000 h de vieillissement accéléré à 130°C. Elle correspond à une perte quasi totale de la ductilité.

– Choc Charpy

Notons d'après ces essais que quelques éprouvettes cassent pour un vieillissement de 1 500 h à 130°C, et que toutes cassent pour un vieillissement de 2 000 h à 130°C. Cela signifie que le

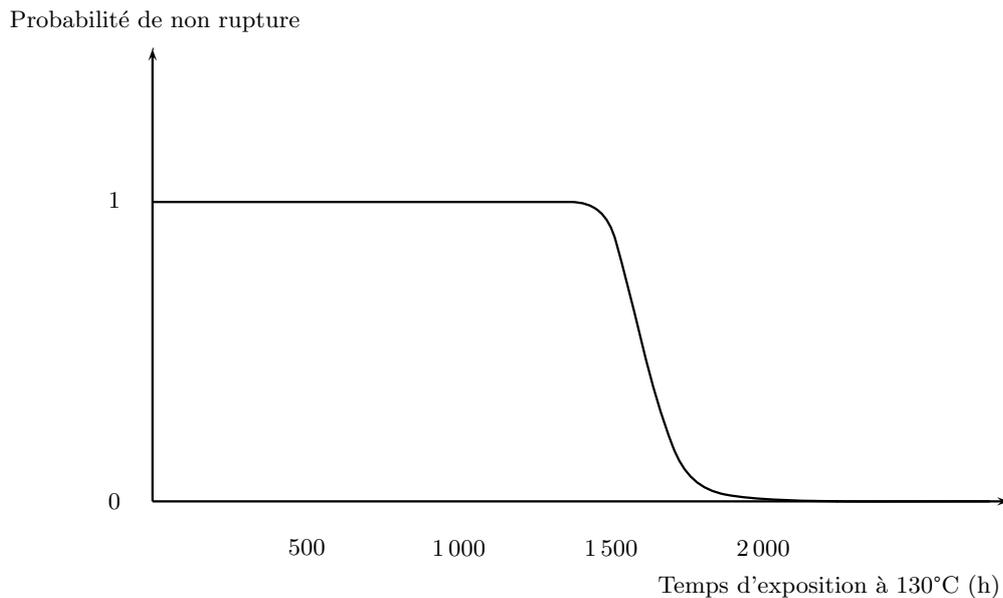


FIG. 4.31 – Schématisation de l'évolution de la résistance au choc du Delrin 100 lors des essais de choc Charpy avec une énergie de 300 J au cours du vieillissement à 130°C. Remarque : valeur 1 quand aucune des éprouvettes n'est rompue, valeur 0 lorsque 100% des éprouvettes est rompues

matériau est fragile aux chocs pour une exposition des éprouvettes à 130°C après environ 1 500 h, valeur que nous pouvons comparer aux 1000h pour le changement de comportement des essais de traction, comme vu précédemment.

– Tribologie

Des essais de tribologie, nous pouvons tirer la perte d'épaisseur de l'échantillon (Fig. 4.32), par le biais de mesures de masse (précision de la balance : 10^{-4} g), grâce à la connaissance de la masse volumique du POM et de la surface frottante de l'éprouvette (voir chapitre 2).

Nous pouvons observer une légère augmentation de l'usure à partir de 1 300 h d'exposition à 130°C. Cependant la perte d'épaisseur est de l'ordre de 0,1 mm, ce qui est relativement peu important.

Reportons l'évolution du coefficient de frottement en fonction du temps d'exposition à 130°C (Fig. 4.33).

D'après cette courbe de tendance, il n'y a pas de variation du coefficient de frottement.

Les essais de tribologie nous montrent que le vieillissement oxydant affecte peu les propriétés tribologiques du matériau.

Pour conclure sur les divers essais mécaniques, nous pouvons tracer l'évolution des diverses propriétés en fonction du temps d'exposition (Fig. 4.34), ce qui nous donnera une indication des sollicitations les plus contraignantes pour la fin de vie des pièces.

Nous pouvons constater que l'allongement à la rupture est la propriété qui se dégrade en premier, ce qui en fait le critère de fin de vie pertinent. L'allongement à la rupture en traction à 80°C est la propriété mécanique la plus contraignante du point de vue de la durée de vie.

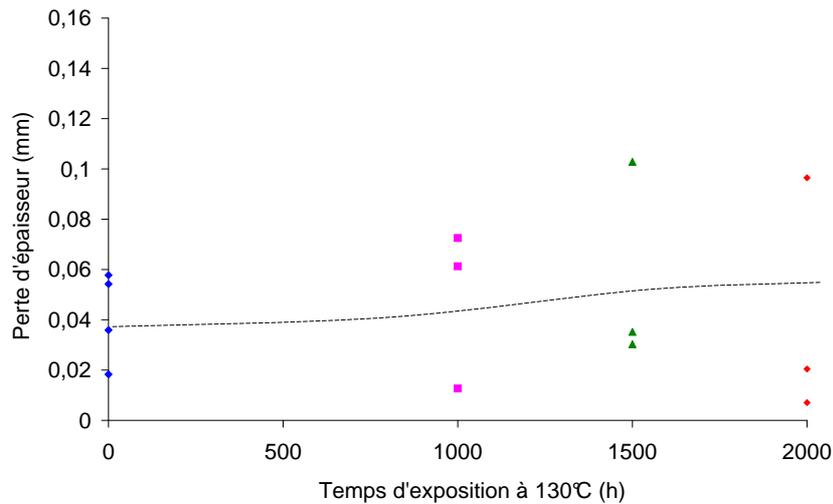


FIG. 4.32 – Évolution de la perte d'épaisseur du Delrin 100 lors des essais de tribologie (pour 2 000 cycles et une force normale de 125 N) au cours du vieillissement à 130°C

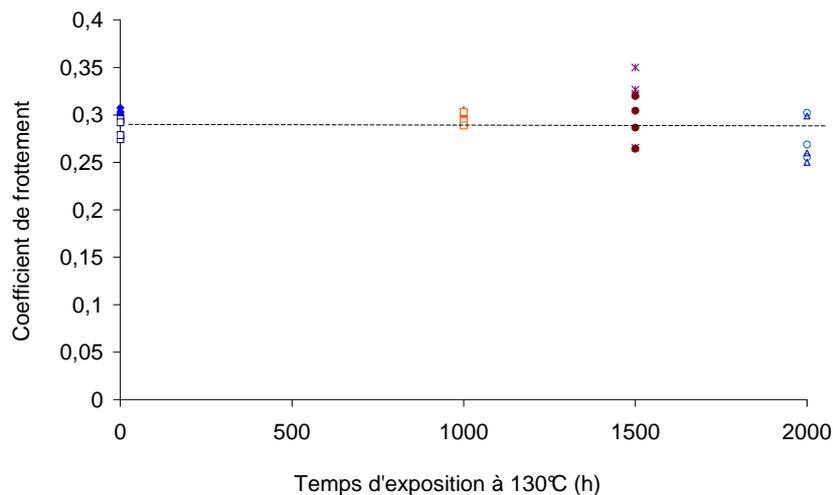


FIG. 4.33 – Évolution du coefficient de frottement du Delrin 100 lors des essais de tribologie au cours du vieillissement à 130°C

4.3 Évolution du POM (Delrin 100) extrait au cours de l'oxydation

L'étude du POM extrait de ses stabilisants nous est essentielle pour pouvoir construire le schéma mécanistique et modéliser la cinétique de dégradation. Nous effectuons des mesures à la fois sous diverses pressions d'oxygène et diverses températures d'expositions (Tab. 4.4). Afin de construire le modèle cinétique, les valeurs suivies sont les pertes de masse et la spectrophotométrie infrarouge particulièrement.

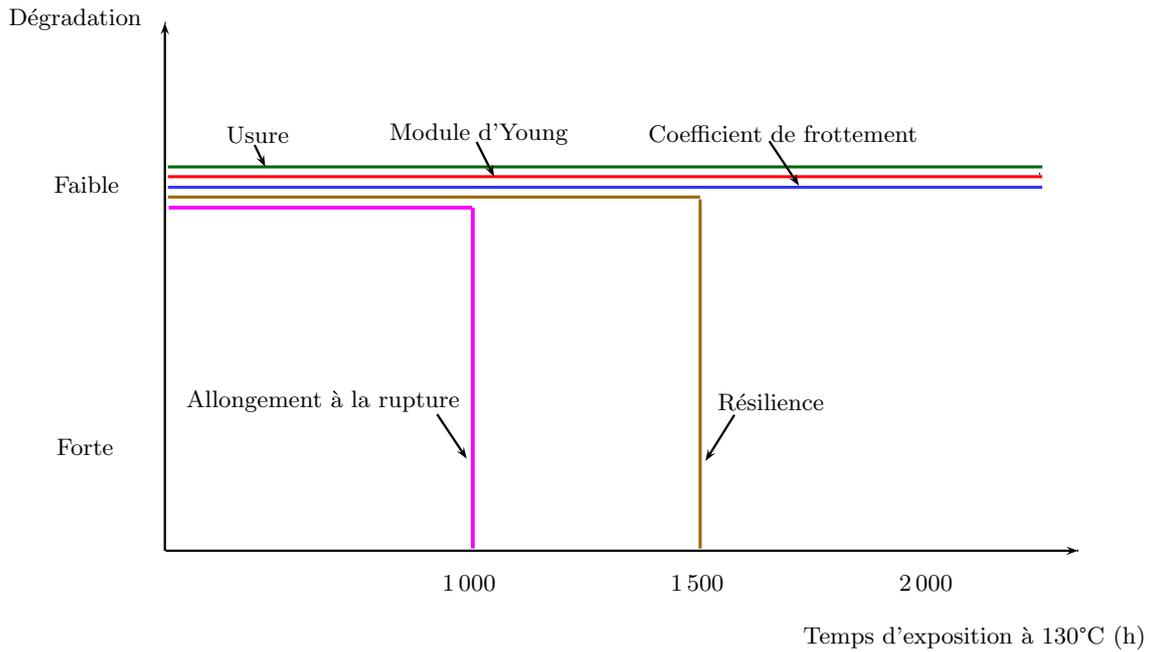


FIG. 4.34 – Évolution des propriétés mécaniques du Delrin 100 au cours du vieillissement à 130°C

Température (°C)	Conditions d'exposition
90	air 20 bars O ₂
110	air 20 bars O ₂
130	air vide 20 bars air 10 bars O ₂ 20 bars O ₂ 20 bars avec 1% de O ₂ et 99% de N ₂

TAB. 4.4 – Expositions du Delrin 100 extrait

4.3.1 Le POM extrait Delrin 100 à l'échelle moléculaire

Nous avons effectué en parallèle des mesures IR avec des mesures de masses. De fait, nous pouvons voir l'évolution des produits d'oxydation, notamment les formiates (1736 cm^{-1} en spectrophotométrie IR), en fonction des pertes de masses.

Nous allons présenter les résultats de pertes de masse d'abord avec un vieillissement effectué sous air, puis sous pressions d'oxygène.

– Vieillissement sous air

Si nous détaillons les mesures de pertes de masse, nous pouvons tout d'abord constater la dispersion importante dans les mesures (Fig. 4.35), ici en prenant l'exemple d'une exposition à 130°C. Cette dispersion est surtout forte pour les fortes pertes de masse.

Concernant les diverses températures d'exposition, nous observons à la figure (Fig. 4.36), les

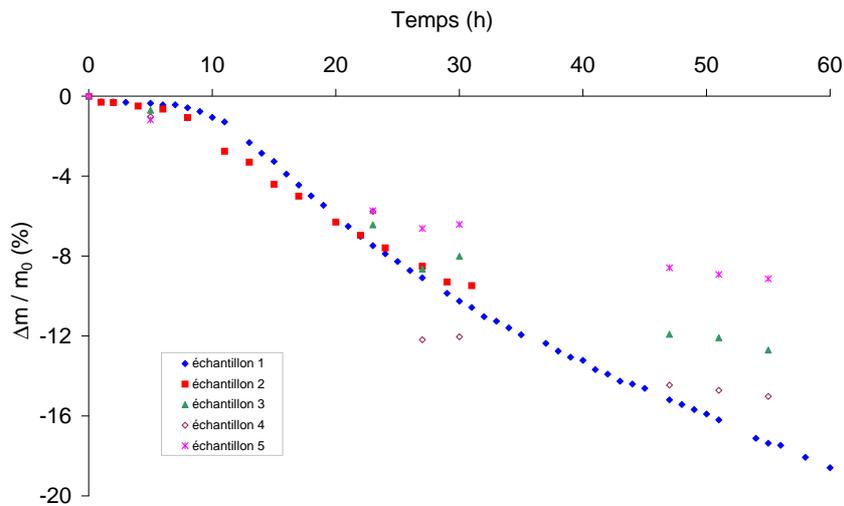


FIG. 4.35 – Pertes de masse du Delrin 100 extrait à 130°C, sous air

perdes de masse du Delrin 100 extrait à 90, 110 et 130°C, exposé en étuves ventilées, sous air.

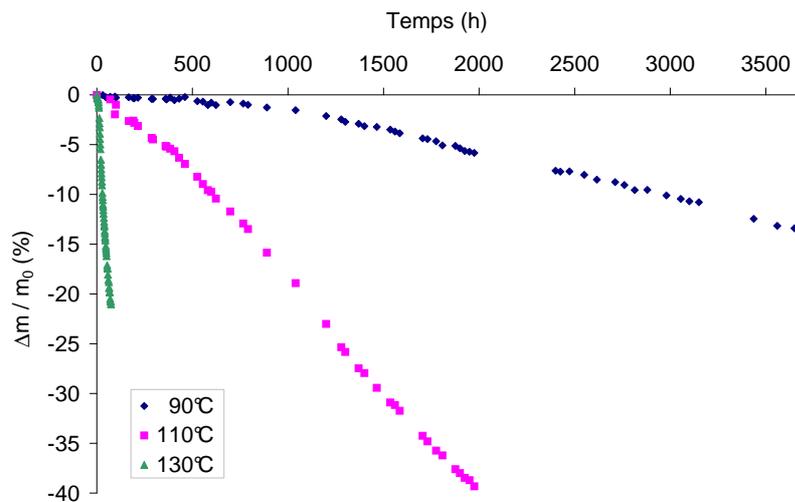


FIG. 4.36 – Pertes de masse du Delrin 100 extrait pour trois températures de vieillissement, 90, 110 et 130°C, sous air

Nous savons que la dégradation des matériaux polymères est en grande partie due à l'oxydation. Mais il est possible d'avoir des informations sur l'influence réelle de l'oxygène en effectuant des mesures à diverses pressions d'oxygène. Pour ce faire, nous utilisons à la fois des mesures sur des échantillons vieillis en étuves ventilées (sous air) et en autoclaves, avec des pressions d'oxygène que nous pouvons retrouver dans le tableau (Tab. 4.4).

Nous commençons par voir l'influence de l'oxygène sur la dégradation du matériau, en comparant des échantillons directement placés sous vide, avec des échantillons d'abord vieillis à l'air puis ensuite placés sous vide (Fig. 4.37).

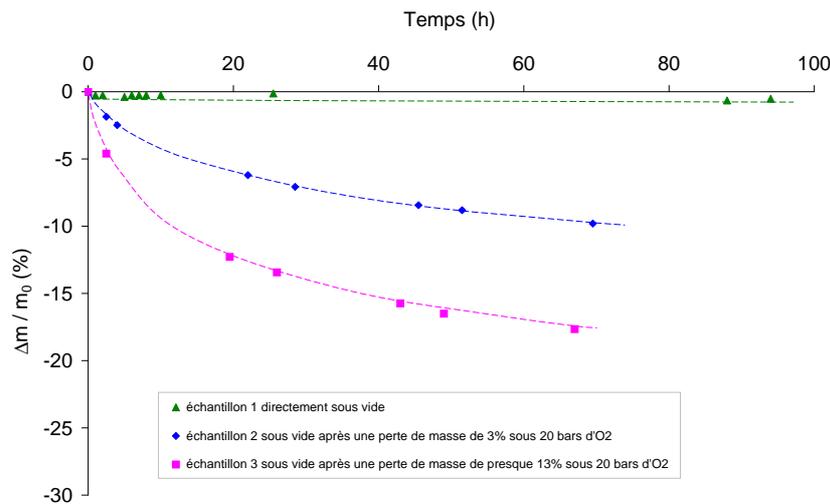


FIG. 4.37 – Pertes de masse du Delrin 100 extrait sous vide pour une température de vieillissement de 130°C

Nous constatons que les échantillons placés directement sous vide ne perdent pratiquement pas de masse, alors que les échantillons vieillissés sous oxygène puis placés sous vide, non seulement avaient dans un premier temps perdu de la masse, mais continuent à en perdre lorsqu'ils sont placés sous vide, cependant effectivement moins rapidement que lorsqu'ils sont sous air. Nous pouvons alors supposer que des produits d'oxydation, créés sous l'influence de l'oxygène (vieillissement sous air) continuent à agir sur le matériau (vieillissement sous vide), avec une vitesse qui néanmoins diminue très fortement.

En suivant les modifications chimiques détectées par spectrophotométrie infrarouge, nous constatons une augmentation des formiates et des OH, pour les trois températures d'exposition (Fig. 4.38). Notons que dans le cas des formiates, nous arrivons à un maximum (qui peut être induit par le fait que nous avons des pertes de masse importantes). Notons également que pour le calcul de ces concentrations, nous avons utilisé les coefficients d'extinction molaires suivants : pour les formiates, $\varepsilon(F) = 500 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et pour les OH, $\varepsilon(OH) = 70 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

– Vieillissement sous pression d'oxygène

Après avoir constaté que le vieillissement était dépendant de la présence d'oxygène, nous pouvons évaluer l'influence de la pression d'oxygène sur la dégradation du POM. Prenons toujours l'exemple d'un vieillissement à 130°C.

Nous constatons dans ce cas également une dispersion importante dans les mesures. Cependant, les vitesses de perte de masse sont similaires, de même que le temps à partir duquel la courbe devient linéaire.

Afin de voir l'influence de la pression d'oxygène, diminuons-la. Sur la figure (Fig. 4.40), nous avons les pertes de masse mesurées pour une exposition à 130°C sous 10 bars d'oxygène. Nous pouvons constater, en comparant cette figure à la figure (Fig. 4.39), qui est représentée à la même échelle, pour une pression en oxygène supérieure (20 bars de O₂), que nous avons les mêmes pertes de masse, alors qu'en la comparant (à la même échelle de temps) à un vieillissement sous air (Fig. 4.41), nous pouvons constater une bien plus forte dégradation, ce qui prouve l'influence de

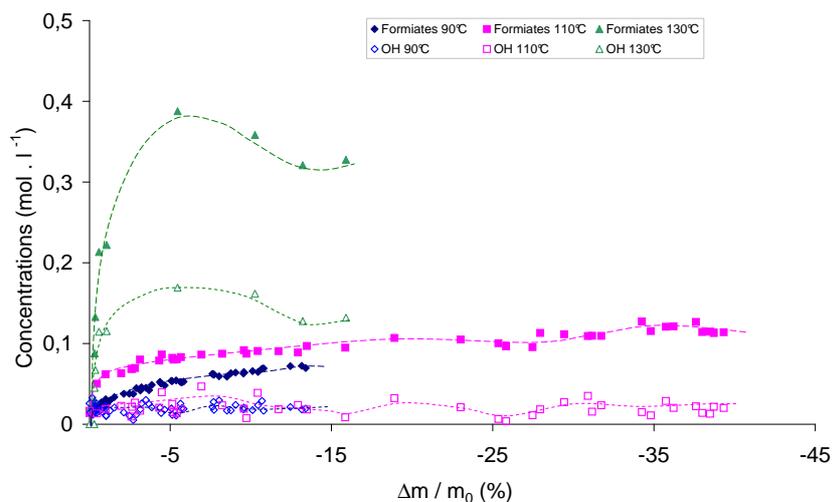


FIG. 4.38 – Évolution des concentrations des produits d'oxydation en fonction des pertes de masse du Delrin 100 extrait pour trois températures de vieillissement, 90, 110 et 130°C, sous air

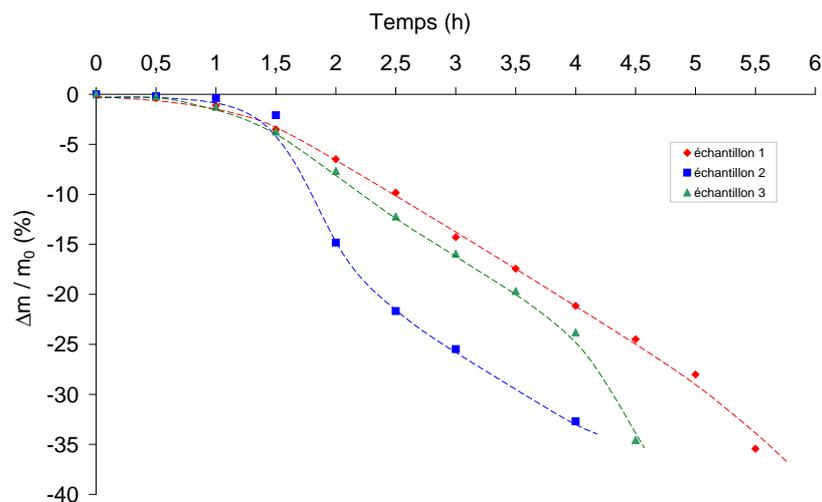


FIG. 4.39 – Pertes de masse du Delrin 100 extrait pour un vieillissement à 130°C, sous 20 bars d'oxygène

la pression d'oxygène sur la vitesse de dégradation du POM.

Une autre influence est bien sûr la température. Sur la figure (Fig. 4.42), nous avons tracé les pertes de masse sous 20 bars d'oxygène avec les trois températures.

Parallèlement à ces mesures de masse, nous avons suivi l'évolution des produits d'oxydation. Sur la figure (Fig. 4.43), nous avons tracé l'évolution des concentrations des produits d'oxydation (formiates et OH) sous 20 bars d'oxygène aux trois températures d'exposition.

Nous constatons une augmentation de la concentration des produits d'oxydation avec le temps d'exposition, la concentration la plus importante étant atteinte pour une exposition à 130°C.

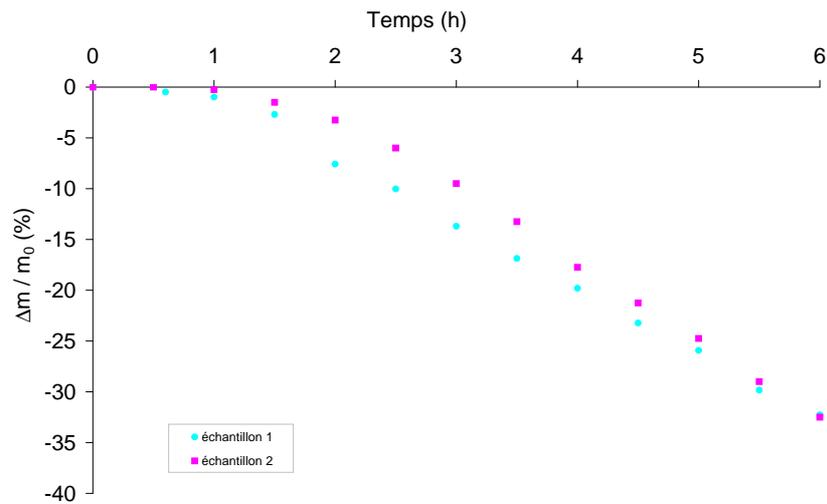


FIG. 4.40 – Pertes de masse du Delrin 100 extrait pour un vieillissement à 130°C, sous 10 bars d'oxygène

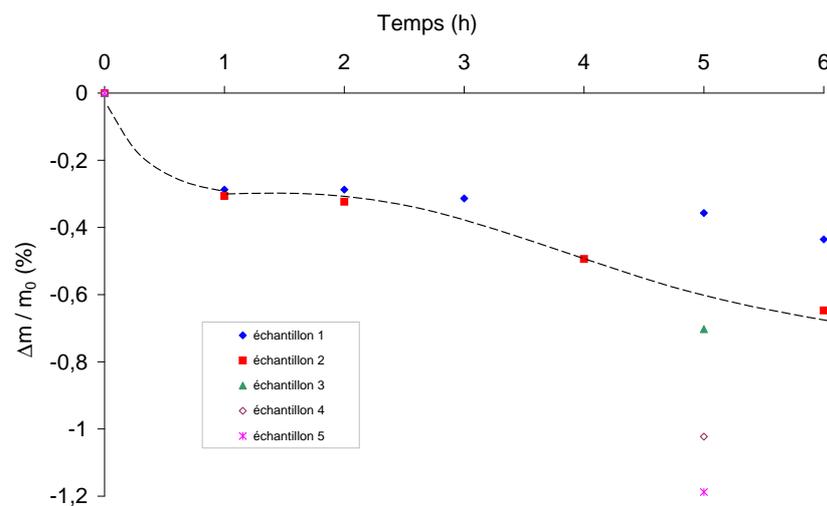


FIG. 4.41 – Pertes de masse du Delrin 100 extrait pour un vieillissement à 130°C, sous air

Ce que nous pouvons déduire des essais sous diverses pressions d'oxygène est que plus nous augmentons la pression d'oxygène et plus les pertes de masses sont importantes (Fig. 4.44). Cependant, il semble y avoir une pression critique au-delà de laquelle la vitesse de perte de masse atteint une valeur asymptotique.

Nous pouvons tracer l'allure de la vitesse de perte de masse en fonction de la pression d'oxygène (Fig. 4.45).

Nous constatons que cette courbe possède deux tendances selon que nous sommes en excès ou en manque d'oxygène. Nous pouvons ainsi définir une pression critique d'oxygène P_c , marquant la transition entre ces deux tendances, que nous pouvons estimer aux environs de 0,5 MPa.

La thermooxydation du POM non stabilisé a été réalisée à plusieurs températures avec des

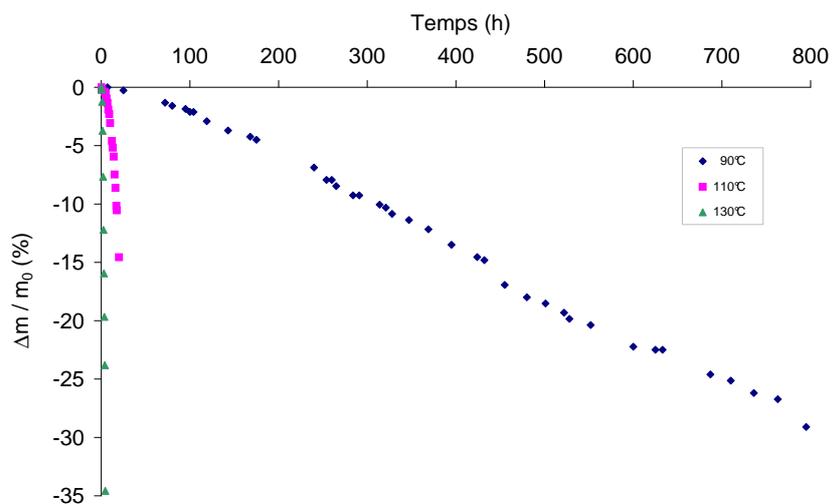


FIG. 4.42 – Pertes de masse du Delrin 100 extrait pour trois température de vieillissement, 90, 110 et 130°C, sous 20 bars d'oxygène

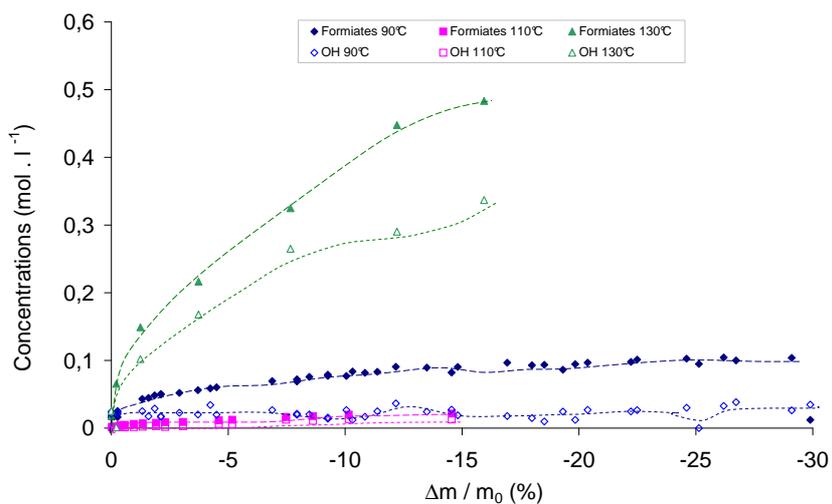


FIG. 4.43 – Évolution des concentrations des produits d'oxydation en fonction des pertes de masse du Delrin 100 extrait pour trois températures de vieillissement, 90, 110 et 130°C, sous 20 bars d'oxygène

pressions d'oxygène variant de 0,021 MPa (air) à 2 MPa (20 bars).

Les conclusions que nous pouvons tirer de ces expérimentations sont que :

- la dégradation du POM est due à l'oxygène,
- la vitesse de dégradation est dépendante de la pression en oxygène,
- il existe une valeur critique de la pression d'oxygène au-delà de laquelle la vitesse d'oxydation est constante.

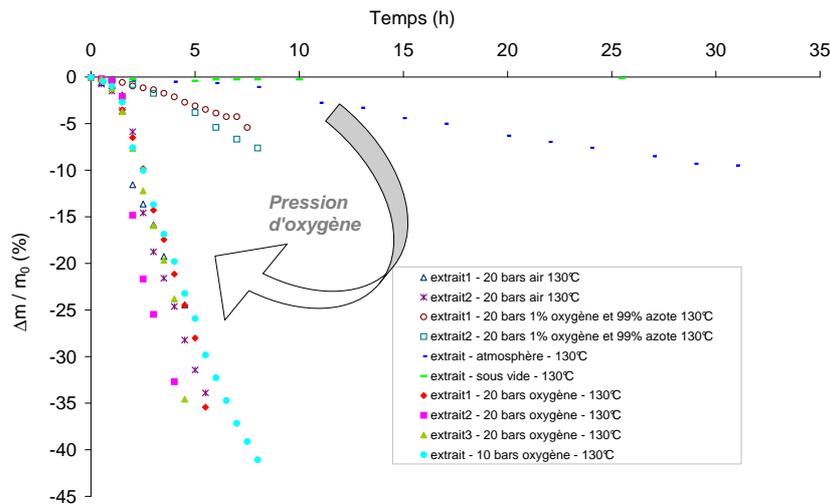


FIG. 4.44 – Pertes de masse du Delrin 100 extrait sous diverses pressions d'oxygène pour une température de vieillissement de 130°C

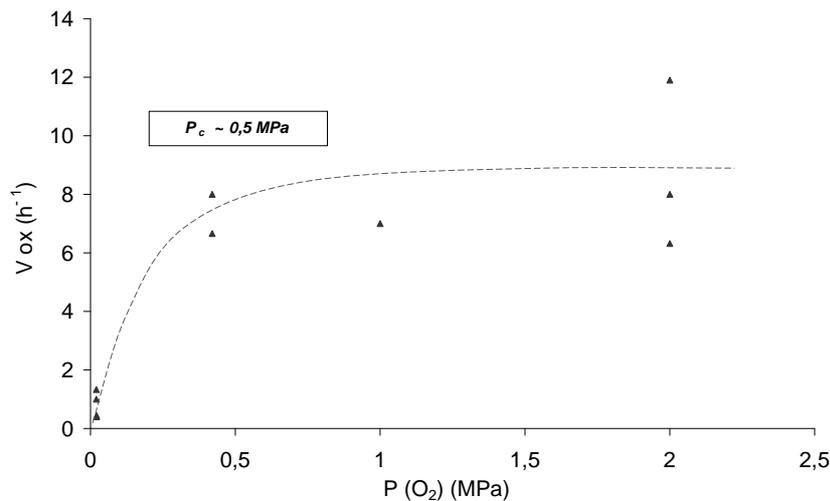


FIG. 4.45 – Vitesse d'oxydation en fonction de la pression d'oxygène du Delrin 100 extrait pour une température de vieillissement de 130°C

– Conclusions sur le Delrin 100 extrait

Les essais sur le polymère extrait de ses stabilisants nous a permis d'avoir des mesures à la fois de masse et de concentrations en produits d'oxydation. Ces résultats vont nous permettre de déterminer les constantes des vitesses de réaction du modèle que nous allons construire (voir chapitre 5 sur la modélisation et chapitre 6 pour la discussion).

4.3.2 Le POM extrait Delrin 100 à l'échelle macromoléculaire

4.3.2.a Mesures rhéologiques

Nous avons essayé d'effectuer des mesures rhéologiques, cependant sans stabilisation le matériau se dégrade trop rapidement pour nous donner des indications fiables (Fig. 4.46). Nous avons néanmoins essayé de calculer les distributions des masses molaires. Comme nous pouvons le voir sur la figure (Fig. 4.47), nous constatons qu'il est possible d'effectuer ce genre de manipulation pour très peu de temps de vieillissement. Nous constatons que les valeurs évoluent très rapidement (Tab. 4.5).

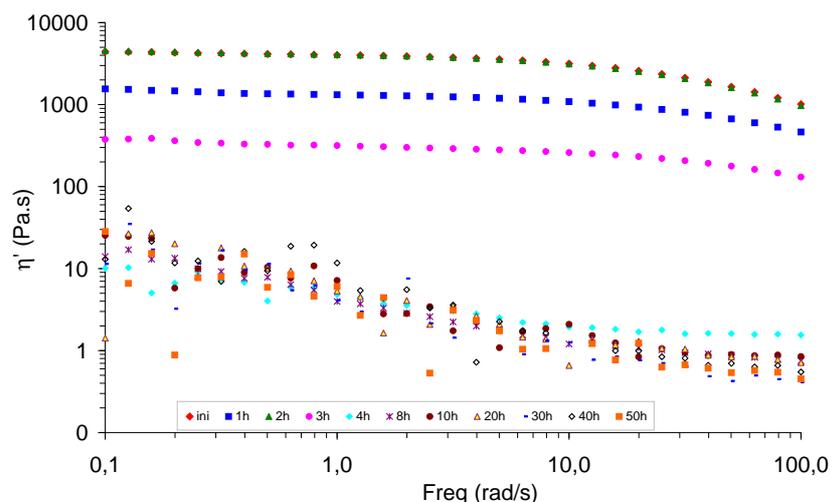


FIG. 4.46 – Mesure de rhéologie à l'état fondu du Delrin 100 extrait vieilli à une température de 130°C

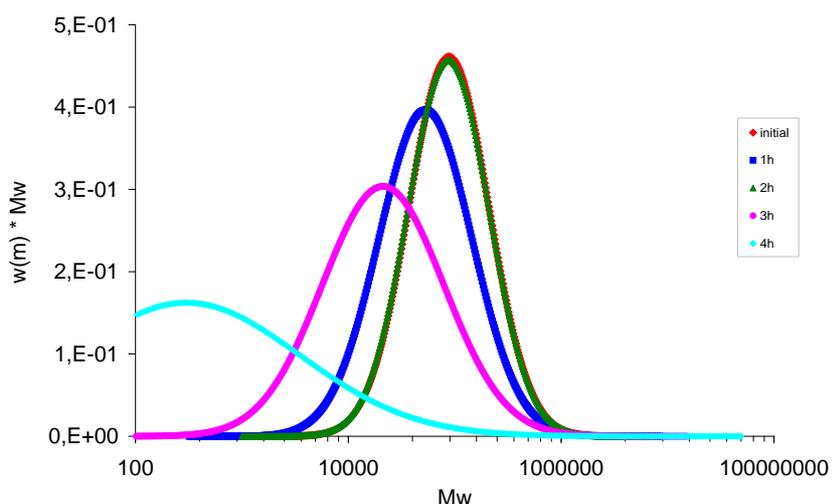


FIG. 4.47 – Distribution des masses molaires du Delrin 100 extrait vieilli à une température de 130°C

Temps d'exposition (h)	Mw (kg/mol)	Mn (kg/mol)	IP
0	$1,28 \cdot 10^5$	$6,07 \cdot 10^4$	2,11
1	$8,80 \cdot 10^4$	$3,20 \cdot 10^4$	2,75
2	$1,28 \cdot 10^5$	$5,96 \cdot 10^4$	2,14
3	$5,03 \cdot 10^4$	$8,94 \cdot 10^3$	5,62

TAB. 4.5 – Valeurs de masses molaires moyennes obtenues par rhéométrie à l'état fondu du Delrin 100 extrait exposé à 130°C

De plus, restabiliser le matériau vieilli (chapitre 3, page 55) ne s'est pas avéré être une technique pertinente. Cependant, par manque de temps, nous n'avons pas pu approfondir cette technique qui, nous le pensons, nous aurait apporter des données intéressante (nombre de coupures de chaînes statistiques pour le POM extrait) qui nous aurait aidé à affiner le modèle que nous proposons.

4.4 Conclusions sur la partie expérimentale

- Nous avons d'abord étudié le Delrin 100 ST. Nous avons constaté que le POM subit à la fois des pertes de masse et des coupures de chaînes statistiques. Nous avons également réalisé des essais mécaniques (traction) sur ce matériau. Cependant, nous avons rencontré certaines difficultés de mesure pour le matériau fortement vieilli en rhéologie à l'état fondu et n'avons que peu de variations observables du spectre IR. De ce fait, il nous a été nécessaire de passer à l'étude du Delrin 100.
- Le Delrin 100 nous a confirmé les pertes de masse, donc le phénomène de dépolymérisation, ainsi que les coupures de chaînes statistiques. Nous n'avons pu également observer que de légères variations du spectre IR. Nous avons réalisé des essais mécaniques (traction, choc, tribologie) sur ce matériau. Cependant la présence des stabilisants du matériau (non connus), nous masquant l'évolution des produits d'oxydation, nous avons dû passer au matériau extrait des stabilisants afin d'envisager de pouvoir modéliser l'oxydation du POM.
- Nous avons, sur le Delrin 100 « purifié » de ses stabilisants, réalisé des mesures de masse avec plusieurs pressions d'oxygène afin de mesurer l'influence de la pression de O₂. Les spectrophotométries infrarouge nous ont donné les concentrations en produits d'oxydation en fonction du temps d'exposition. Cependant nous avons pu constater que les mesures rhéologiques étaient délicates, et n'avons pas, sur le matériau extrait, effectué d'essais mécaniques.

Ce cheminement s'est avéré nécessaire pour comprendre le comportement du matériau, que nous avons choisi pour une application industrielle. Pour aller plus loin que de simples indications qualitatives, l'étude du matériau extrait s'avère essentielle pour pouvoir effectuer une modélisation des cinétiques d'oxydation dans le but de prédire les durées de vie des matériaux.

Nous allons voir dans le prochain chapitre la théorie de la modélisation de la dégradation des matériaux polymères, puis l'application faite dans le cas du polyoxyméthylène. Les résultats seront interprétés dans le chapitre 6.

5eme partie

Chapitre 5

Construction du schéma mécanistique, Modélisation

Dans ce chapitre nous aborderons la partie modélisation de la dégradation des matériaux polymères. Un premier paragraphe sera consacré à des rappels théoriques. Nous passerons ensuite à l'application au POM et terminerons par un examen assez détaillé des aspects numériques.

Sommaire

5.1	Modélisation cinétique, théorie	109
5.1.1	Schéma mécanistique standard	109
5.1.1.a	L'étape d'amorçage	110
5.1.1.b	L'étape de propagation	111
	– Quelques remarques sur les hydroperoxydes [Ach96]	112
5.1.1.c	L'étape de terminaison	112
5.1.2	La stabilisation	114
5.1.3	Phénomènes diffusionnels	114
5.2	Modélisation cinétique appliquée au polyoxyméthylène	114
5.2.1	Modélisation cinétique du POM extrait	115
5.3	Aspects numériques	116
5.3.1	Résolution du noyau	116
5.3.2	Détermination des grandeurs observables	117
5.3.3	Paramètres connus du modèle	117
5.3.4	Éléments pour la modélisation cinétique du POM stabilisé	118

5.1 Théorie de la modélisation cinétique de la thermo-oxydation des matériaux polymères

La modélisation cinétique de l'oxydation des matériaux polymères date du milieu du siècle dernier, quand Bolland et al. proposèrent un schéma réactionnel pour l'oxydation des substrats hydrocarbonés dès 1946 [BG46a]. Ce schéma, toujours d'actualité, comporte trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison (Fig. 5.1).

5.1.1 Schéma mécanistique standard

Depuis Bolland et al., la communauté scientifique s'accorde sur le fait que l'oxydation d'un polymère saturé est un processus radicalaire en chaîne, avec des réactions se propageant par arrachement d'hydrogène. Concernant la terminaison, il est habituel de la considérer comme résultant de combinaison bimoléculaire de radicaux [Ver02, CFA⁺03].

Une différenciation entre les auteurs intervient pour la phase d'amorçage. Certains considèrent que l'amorçage vient de la décomposition du polymère, par dissociation de liaisons CH ou C-C, alors que d'autres pensent que l'amorçage est dû à la décomposition des hydroperoxydes produits par la propagation.

Or les hydroperoxydes étant beaucoup plus instables que le motif régulier du polymère, la principale source de radicaux est la réaction de décomposition des hydroperoxydes, dans la plage de températures relativement basses qui nous intéresse ($T < 200^\circ\text{C}$) [CFA⁺03].

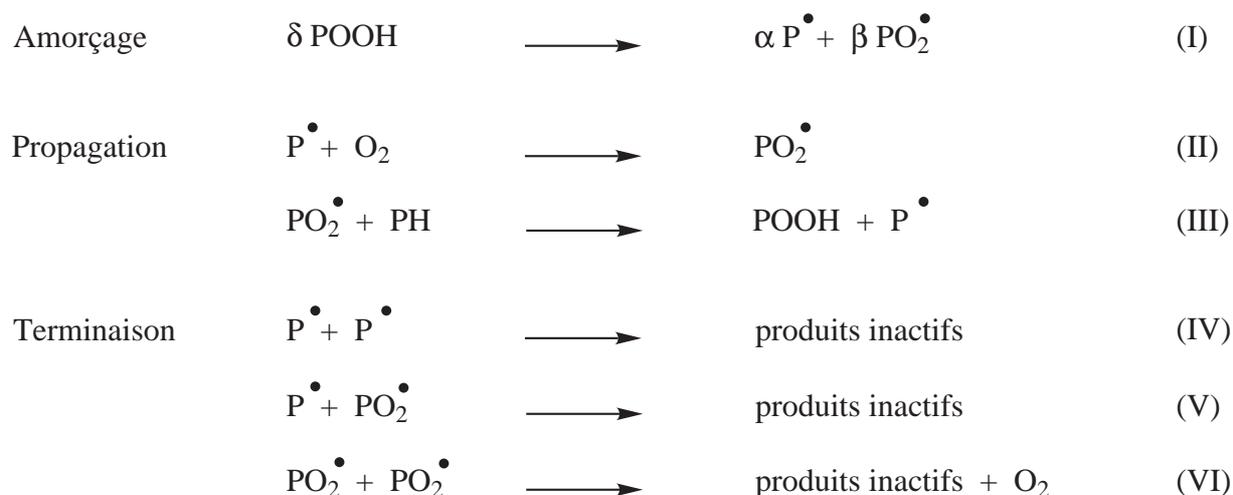


FIG. 5.1 – Schéma standard en boucle fermée de la thermo-oxydation des polymères

Dans ce schéma,

- POOH sont les hydroperoxydes, thermiquement instables du fait de la faible énergie de dissociation de la liaison O–O. Ils sont souvent issus de la thermo-oxydation du polymère durant sa mise en œuvre.
- P^\bullet est un macroradical alkyle,
- PO_2^\bullet est un macroradical peroxy, et
- PH représente la chaîne macromoléculaire.

Deux cas de figure se présentent concernant l'étape d'amorçage :

- la décomposition des hydroperoxydes est unimoléculaire. Dans ce cas :
 - $\delta = 1, \alpha = 2, \beta = 0$.
- ou la décomposition des hydroperoxydes est bimoléculaire, et dans ce cas :
 - $\delta = 2, \alpha = 1, \beta = 1$.

Pour ce schéma l'hypothèse est faite de réactions homogènes à petite échelle, avec un seul site PH réactif dans le processus de vieillissement.

Cependant, notons que certains auteurs ont contesté cette hypothèse au cours de la dernière décennie à cause de la faible mobilité des radicaux libres dans les matrices polymères à l'état solide, et avancent l'idée de l'hétérogénéité de l'oxydation à l'échelle nanoscopique. Néanmoins, les études indirectes telles que l'étude des variations de distribution des masses molaires tendent à indiquer une homogénéité de l'oxydation et ne poussent donc pas à abandonner la cinétique classique.

Concernant les constantes de terminaison, la supposition est maintenant faite que $k_5^2 > 4k_4k_6$, c'est-à-dire que $k_4 > k_5 \gg k_6$, car les radicaux P^\bullet peuvent se déplacer rapidement dans la matrice, contrairement aux radicaux PO_2^\bullet , par la réaction de transfert suivante :



5.1.1.a L'étape d'amorçage

L'étape d'amorçage est une source de radicaux qui vont par la suite réagir avec l'oxygène.

Les hydroperoxydes peuvent être présents avant le début de l'exposition des polymères à haute température et résulter d'une préoxydation due à la température élevée lors de la mise en oeuvre des échantillons, ou apparaître et s'accumuler dans les phases initiales du vieillissement.

Nous pouvons faire la remarque qu'en fait la décomposition des hydroperoxydes donne des radicaux PO^\bullet et OH^\bullet . Mais ceux-ci étant très réactifs, ils se transforment quasi-instantanément en macroradicaux alkyle P^\bullet , principalement par arrachement d'hydrogène.

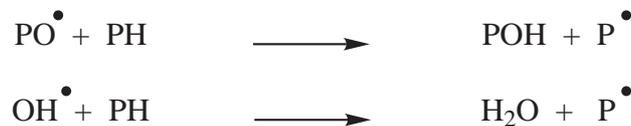


FIG. 5.2 – Produits de décomposition des $POOH$ réagissant avec le polymère par arrachement d'hydrogène, réactions cachées à travers la réaction (I) du schéma standard

Dans le cas d'un amorçage unimoléculaire (Fig. 5.3), la coupure de la liaison O–O est très largement favorisée ($E_d = 176 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [Ben64]) par rapport à celle de la liaison $POO-H$ ($E_d = 376 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [Ben65]) et à celle de la liaison $P-OOH$ ($E_d = 292 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [Ben65]) [Ach96].

D'après plusieurs auteurs [BF69, RS69, SM53], l'énergie d'activation – nécessaire aux molécules de réactifs pour pouvoir faire une collision efficace et former un complexe activé – de la décomposition unimoléculaire est supérieure à celle de la décomposition bimoléculaire avec les coefficients préexponentiels qui varient de la même façon. De fait, la décomposition unimoléculaire



FIG. 5.3 – Décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes durant la phase d'amorçage

prédominerait à haute température, et en-deçà d'une température critique, la décomposition prédominante deviendrait la décomposition bimoléculaire. Cette température serait d'autant plus basse que l'hydroperoxyde est plus instable. Dans le cas du POM (Fig. 5.4), l'hydroperoxyde est fortement destabilisé par les atomes d'oxygène en β . Nous partirons donc de l'hypothèse que la décomposition est unimoléculaire.

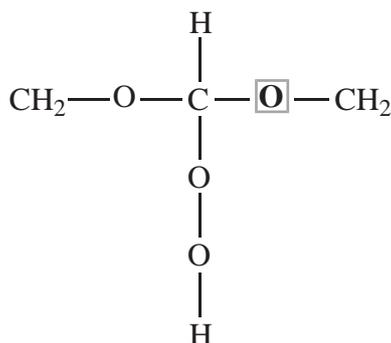


FIG. 5.4 – Hydroperoxydes dans le cas du POM, avec atome d'oxygène en β en gras

5.1.1.b L'étape de propagation

La réaction (II) est très rapide, la constante de vitesse k_2 est de l'ordre de $10^9 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$, et l'énergie d'activation proche de zéro [BG46a, BF69, RS69].

Le radical alkyle P^\bullet résulte de l'arrachement d'un hydrogène au polymère PH. Ce radical libre réagit très facilement avec O_2 et est transformé quasi-instantanément en radical peroxyde PO_2^\bullet quand il y a suffisamment d'oxygène.

De ce fait, la probabilité que les radicaux P^\bullet réagissent différemment que par la réaction (II), par exemple par les terminaisons (IV) ou (V) est très faible si l'oxygène est en excès. Cependant, si l'oxydation est contrôlée par la diffusion et que dans ce cas l'accès de l'oxygène aux sites réactifs est réduit, les radicaux alkyle peuvent réagir par d'autres voies que par addition de dioxygène et notamment s'isomériser par coupure β :



avec s: coupures de chaîne, déterminées à partir des masses molaires via les expérimentations de rhéologie à l'état fondu.

Pendant la seconde étape de l'acte de propagation (réaction (III)), les premiers produits non radicalaires, les hydroperoxydes, sont formés par arrachement d'hydrogène. L'énergie d'activation de cette réaction serait, d'après Bolland et al. [BG46a] supérieure à 17 kJ/mol. De plus, cette énergie d'activation dépend de la facilité à arracher un hydrogène [Ach96] et est différente selon l'environnement de la liaison C–H (primaire, secondaire ou tertiaire).

Il a également été montré [HI67, HI68b, HI68a] que la propagation est dépendante de la structure du radical peroxyde PO_2^\bullet . Les PO_2^\bullet tertiaires sont moins réactifs que les primaires et

secondaires, à cause d'un effet stérique. Si on prend le cas du polypropylène, les radicaux peroxy sont principalement tertiaires, ce qui influe sur les vitesses de réaction [Ach96].

Remarquons que, s'il y a isomérisation, le radical d'arrivée n'est en toute rigueur pas le même que le radical de départ, cependant nous négligerons dans un premier temps cet état de fait.

– Quelques remarques sur les hydroperoxydes [Ach96]

Nous avons vu ci-dessus que les hydroperoxydes jouent un rôle majeur dans l'oxydation des polymères. Ils apparaissent comme le premier produit qui, par sa décomposition (étape d'amorçage), entraîne la formation de la plupart des autres produits (par exemple alcools ou cétones) [KN78, RS69, RS72]. Il s'avère donc que leur connaissance, notamment d'un point de vue physico-chimique, est importante pour la compréhension des mécanismes en jeu lors de leur décomposition. Il existe, d'un point de vue structural, divers types d'hydroperoxydes :

- ceux qui sont isolés et distribués statistiquement le long de la chaîne du polymère [ZD71]
- ceux qui sont sous forme de blocs avec création de liaisons hydrogène soit entre eux [Sic72, ZD71, SBKM79, Gug95], soit avec d'autres fonctions polaires, comme les fonctions hydroxyles ou carbonyles [Rog84, CJ68, Gug95]
- ceux qui sont regroupés par paires.

L'existence de ces différentes formes a une incidence sur les stabilités des hydroperoxydes, et ainsi sur leurs vitesses de décomposition. Il a également été montré [Rog84], que les déterminations expérimentales conduisaient à des pseudo-constantes de vitesse capables d'englober plusieurs processus élémentaires.

5.1.1.c L'étape de terminaison

L'étape de terminaison comprend trois actes. Il s'agit d'un processus de désactivation par combinaison bimoléculaire des radicaux, généralement très rapide, d'autant plus que les radicaux alkyles P^\bullet et peroxy PO_2^\bullet ont une durée de vie relativement courte, ce qui signifie que leur évolution est rapide [CW75].

Laurence Achimsky a détaillé dans sa thèse de doctorat les possibilités des réactions de terminaison [Ach96] :

Si le milieu est riche en oxygène, la terminaison entre deux radicaux peroxy (réaction VI) se fait majoritairement. Notons que la vitesse de terminaison k_6 dépendra de la structure des radicaux (peroxy tertiaires < peroxy secondaires < peroxy primaires [HI67]). Ces différences de réactivité sont essentiellement dues au fait qu'un mécanisme efficace de dismutation (Russel) est actif pour les radicaux primaires et secondaires, mais ne peut pas intervenir pour les radicaux tertiaires.

L'acte de terminaison ne peut pas être décrit comme un processus élémentaire, puisqu'il existe une compétition permanente entre les réactions de diffusion hors de la cage (de solvant dans le cas où nous sommes en phase liquide) et de recombinaison à l'intérieur de cette dernière.

Après leur échappée de la cage, les radicaux alkoxydes PO^\bullet peuvent, par transfert de chaîne, propager l'oxydation. L'ensemble des réactions de terminaison (VI) peut être représentée sur la figure (Fig. 5.5).

Des terminaisons croisées (6a₂) peuvent avoir lieu dans la mesure où des radicaux peroxydes tertiaires sont susceptibles de se terminer par des peroxy secondaires ou primaires (issus de la réaction (6b₁), par exemple), selon le mécanisme de Russel. La réaction se fait par transfert de l'hydrogène en α de la liaison peroxyde (Fig. 5.6).

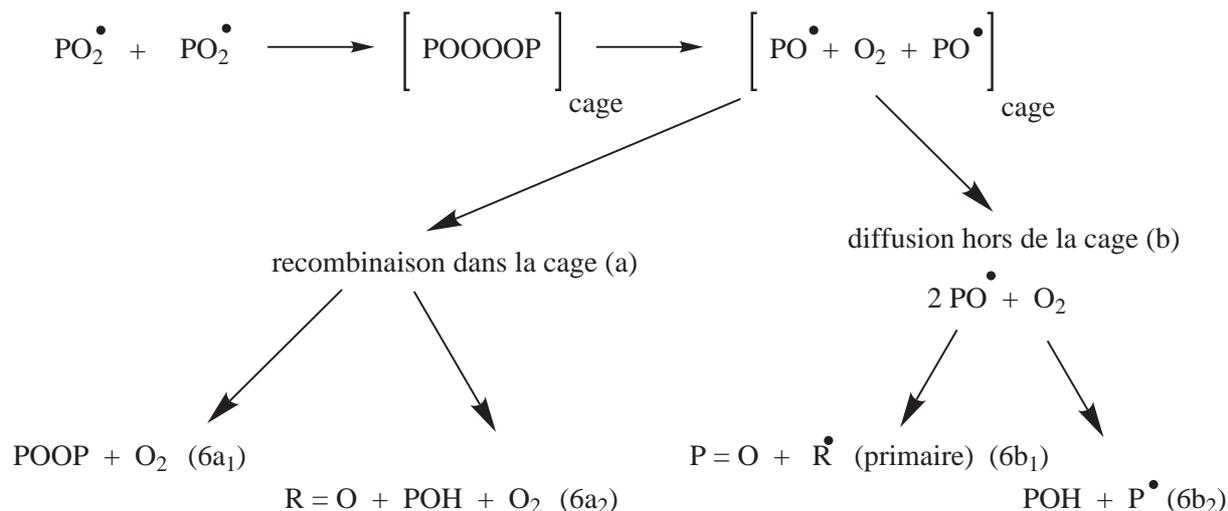
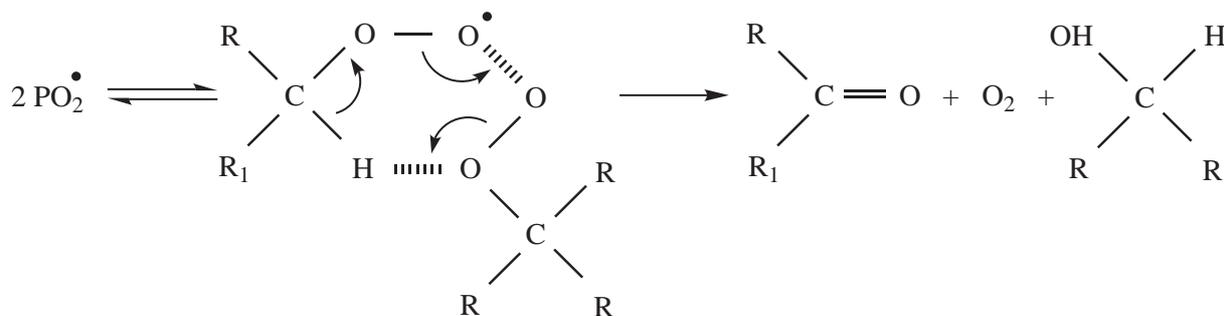


FIG. 5.5 – Réaction VI

FIG. 5.6 – Transfert d'hydrogène en α de la liaison peroxyde

Deux cas de figure selon ce qu'est R_1 :

- si R_1 est un groupement alkyle, il y a alors formation d'une cétone,
- si R_1 est un hydrogène, il y a alors formation d'un aldéhyde.

Une autre interrogation concerne le mécanisme de terminaison lié au devenir du radical alkoxy PO^\bullet . D'après Batt [BB62], la réaction de coupure en β des PO^\bullet est trois cent fois plus rapide que l'arrachement d'hydrogène (pour une température de 150°C). Pour résumer, plus la température augmente, plus la réaction de coupure en β des radicaux alkoxy PO^\bullet est favorisée par rapport à la formation des peroxydes dialkyles POOP (famille des peroxydes, moins stables que les hydroperoxydes, avec l'énergie de liaison $\text{PO}-\text{OP}$ de l'ordre de 10% plus faible que celle d'une liaison $\text{PO}-\text{OH}$ [Ben64]) et des alcools POH.

La distribution des produits d'oxydation POOP, $\text{P}=\text{O}$ et POH dépendra des vitesses relatives de chacune des réactions en fonction de la température.

Remarquons que la diversité des actes élémentaires explique celle des produits d'oxydation et donc la complexité de toute résolution cinétique.

5.1.2 La stabilisation

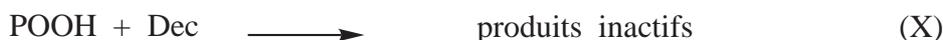
Il existe une large variété de mécanismes de stabilisation. Citons-en deux parmi les plus courants pour la thermo-oxydation.

- la capture de radicaux PO_2^\bullet .



où les stabilisant StH sont fréquemment des phénols encombrés, ou parfois des amines.

- la décomposition des hydroperoxydes par voie non radicalaire.



Dec étant le stabilisant, par exemple phosphite ou sulfure organique.

Plus largement, le mécanisme général de stabilisation de la plupart des polymères peut être schématisé à la figure (Fig. 5.7 [Gir04]).

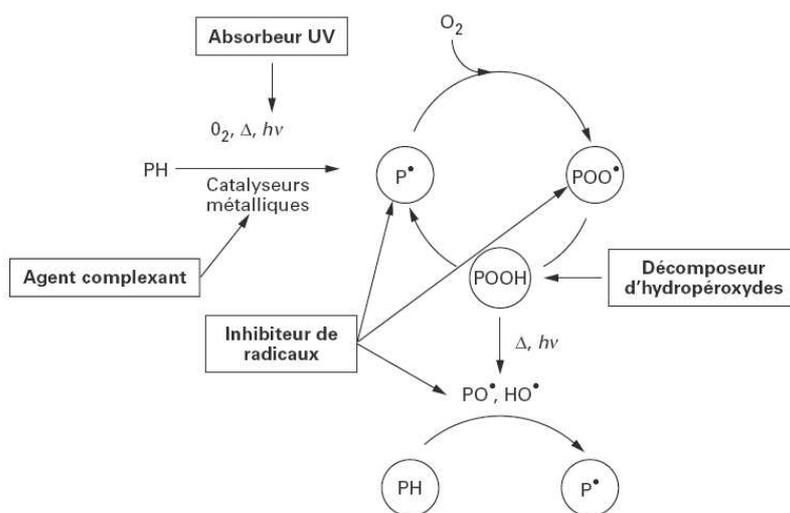


FIG. 5.7 – Schéma général d'inhibition de la thermo-oxydation de la plupart des polymères [Gir04]

On pourra trouver le détail des principaux stabilisants existants dans l'article des Techniques de l'ingénieur de Stéphane Girois sur la stabilisation des plastiques [Gir04].

5.1.3 Phénomènes diffusionnels

Dans le schéma proposé ci-dessus, trois espèces sont susceptibles de diffuser et de traverser l'interface polymère-atmosphère. Il s'agit de l'oxygène, du stabilisant et du décomposeur.

5.2 Modélisation cinétique appliquée au polyoxyméthylène

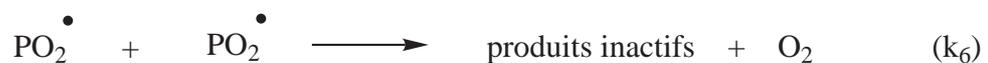
Nous avons vu au chapitre précédent les expérimentations effectuées sur le polyoxyméthylène extrait de ses stabilisants et stabilisé. Nous avons également mentionné que nous ne possédions

pas de connaissance à propos des stabilisants utilisés dans les Delrin (confidentialité). C'est pourquoi nous proposons une modélisation pour le POM extrait et simplement des pistes de réflexion pour la modélisation cinétique de la dégradation du POM stabilisé, en attendant d'avoir des informations plus précises sur les types d'adjuvants employés.

5.2.1 Modélisation cinétique du POM extrait

Ayant peu d'information dans la littérature, nous proposons pour le POM un schéma cinétique simple .

- Tout d'abord, nous faisons l'hypothèse que la dépolymérisation est un processus radicalaire.
- De plus, les hydroperoxydes étant beaucoup plus instables dans le cas du POM que dans le cas des polyoléfines, nous supposons que la décomposition des hydroperoxydes est unimoléculaire.



avec

s : coupure de chaîne

m : molécule de formaldéhyde (Tab. 5.1, Fig. 5.8)

Q : formiate (Tab. 5.1, Fig. 5.9)

λ : nombre d'actes de dépolymérisation par acte d'amorçage

PH : chaîne macromoléculaire (Tab. 5.1, Fig. 5.10)

P^\bullet : radical alkyle (Tab. 5.1, Fig. 5.11)

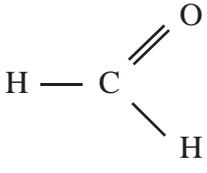
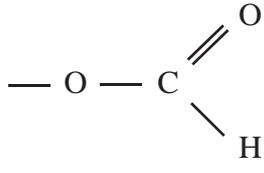
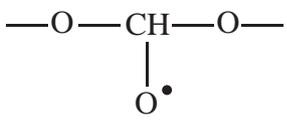
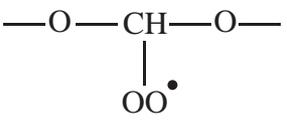
PO^\bullet : radical alkoxy (Tab. 5.1, Fig. 5.12)

PO_2^\bullet : radical peroxy (Tab. 5.1, Fig. 5.13)

La réaction classique de terminaison (IV) de recombinaison de deux radicaux alkyle (Fig. 5.14) est ici négligée, car nous n'avons jamais observé de phénomène de réticulation, qui, lors des essais de rhéologie à l'état fondu, nous aurait fait perdre le plateau newtonien.



FIG. 5.14 – Réaction (IV)

	
FIG. 5.8 – <i>Formaldéhyde, m</i>	FIG. 5.9 – <i>Formiate, Q</i>
	
FIG. 5.10 – <i>Polymère, PH</i>	FIG. 5.11 – <i>Radical alkyle, P•</i>
	
FIG. 5.12 – <i>Radical alkoxy, PO•</i>	FIG. 5.13 – <i>Radical peroxy, PO₂•</i>

TAB. 5.1 – *Formules des divers éléments du modèle*

5.3 Aspects numériques

5.3.1 Résolution du noyau

Le schéma réactionnel proposé pour le POM a été décrit précédemment. On en déduit le système d'équation différentielle suivant.

$$\frac{d[\text{POOH}]}{dt} = -k_1[\text{POOH}] + k_3[\text{PO}_2^\bullet][\text{PH}]$$

$$\frac{d[\text{P}^\bullet]}{dt} = 2k_1[\text{POOH}] - k_2[\text{O}_2][\text{P}^\bullet] + k_3[\text{PO}_2^\bullet][\text{PH}] - 2k_4[\text{P}^\bullet]^2 - k_5[\text{P}^\bullet][\text{PO}_2^\bullet]$$

$$\frac{d[\text{PO}_2^\bullet]}{dt} = k_2[\text{O}_2][\text{P}^\bullet] - k_3[\text{PO}_2^\bullet][\text{PH}] - k_5[\text{P}^\bullet][\text{PO}_2^\bullet] - 2k_6[\text{PO}_2^\bullet]^2$$

$$\frac{d[\text{PH}]}{dt} = -2k_1[\text{POOH}] + k_3[\text{PO}_2^\bullet][\text{PH}]$$

Si les trois premières équations différentielles ont été déjà présentées, la quatrième représente la consommation en site oxydable. Autrement dit, la vitesse d'oxydation au travers de la concentration en POOH par exemple va décroître lorsque la concentration en PH présent dans la phase amorphe va tendre vers 0.

Du point de vue de la résolution d'un tel système, on notera que ce système d'équations différentielles est bouclé et non linéaire. La résolution de ce type de système passe nécessairement par une méthode numérique. Pour cela, nous avons utilisé un algorithme de résolution implanté

dans Matlab[®] (ODE23s) qui est bien approprié aux caractéristiques de notre système : cet algorithme a été en effet développé pour des systèmes « raides » et fortement couplés. De plus cet algorithme adapte le pas de temps en fonction de la rapidité de l'évolution des concentrations (pas de temps variable).

5.3.2 Détermination des grandeurs observables

Après la résolution de ce « noyau », nous pouvons en déduire la concentration des grandeurs observables expérimentalement, à savoir les concentrations en formiate (Q), en OH, formés au cours de l'amorçage et en coupures de chaîne (s), qui seront déduites de la concentration en POOH déterminée à partir de la résolution du système d'équations différentielles en utilisant les relations suivantes.

$$\frac{d[Q]}{dt} = k_1 [POOH]$$

$$\frac{d[OH]}{dt} = k_1 [POOH]$$

$$\frac{d[s]}{dt} = k_1 [POOH]$$

Pour prédire les pertes de masse, nous avons besoin de connaître la vitesse de création de formaldéhyde (m) et la vitesse d'incorporation de l'oxygène.

$$\frac{dm}{dt} = \lambda k_1 [POOH]$$

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

Avec λ , la longueur de chaîne cinétique de dépolymérisation (voir le paragraphe 5.2) et C_s la concentration en oxygène déterminée par la pression partielle d' O_2 (P_{O_2}) dans l'atmosphère et la solubilité (S) de O_2 dans le POM en utilisant la loi de Henry (Eq. 5.1)

$$C_s = S P_{O_2} \quad (5.1)$$

À partir de la vitesse de départ de formaldéhyde et d'incorporation d'oxygène, nous en déduisons la vitesse de variation de masse.

$$\frac{dMass}{dt} = X_{am} [32(k_2 C_s p - k_6 PO_2^{\bullet 2}) - 18 k_1 [POOH] - 30 \lambda (k_1 POOH)]$$

avec X_{am} , la fraction de phase amorphe.

5.3.3 Paramètres connus du modèle

Nous ne connaissons a priori que les paramètres physiques : solubilité de l'oxygène dans le POM,

$$S = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$$

et le taux de cristallinité,

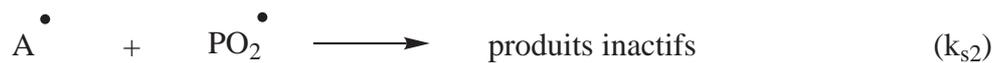
$$X_C = 0,8.$$

Les autres paramètres devront être déterminés à partir des résultats expérimentaux ou des données bibliographiques.

5.3.4 Éléments pour la modélisation cinétique du POM stabilisé

Nous ne connaissons pas quels sont les stabilisants utilisés. Pour l'instant, nous ne donnerons donc que des éléments de réflexion.

Nous supposons que par rapport au schéma proposé pour le POM extrait, nous pouvons rajouter deux réactions ayant trait à la stabilisation :



avec $[\text{AH}]$ qui pourrait être de l'ordre de $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$, à 130°C . Il semblerait alors que $k_{s1} \approx 5 \cdot 10^5 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et que $k_{s2} \approx 5 \cdot 10^{11} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

6eme partie

Chapitre 6

Discussion des résultats

Ce dernier chapitre est dédié à la discussion des résultats, ainsi qu'à la modélisation de la cinétique d'oxydation du polyoxyméthylène et à la validation du modèle que nous proposons.

Sommaire

6.1	Influence de la pression d'oxygène	123
6.1.1	Rappels sur l'influence de la pression de O ₂	123
6.1.2	Proposition de schéma mécanistique pour l'oxydation	124
6.1.2.a	Propagation	124
6.1.2.b	Terminaison	125
6.1.2.c	Amorçage	126
–	Coupure β	128
–	Arrachement d'hydrogène	128
6.2	Dépolymérisation et coupures statistiques de chaînes	130
6.2.1	Analyse cinétique sommaire, en excès d'oxygène	136
6.2.2	Problème d'autorallentissement	138
6.2.2.a	Considérons d'abord les pertes de masse	138
6.2.2.b	Les formiates	139
6.3	Confrontation du modèle et de l'expérience sur le Delrin 100 extrait	140
6.3.1	La détermination des constantes de vitesse	140
6.3.1.a	Détermination de k_1 , $[POOH]_0$ et k_6 , avec les masses, en excès d'oxygène	141
6.3.1.b	Détermination de k_5 , avec les masses, en manque d'oxygène . .	142
6.3.2	La validation du modèle, avec les produits d'oxydation	142
6.3.3	Les énergies d'activation	143
6.4	Conséquences du vieillissement sur les propriétés d'utilisation . . .	144
6.4.1	Propriétés dimensionnelles	144
6.4.2	Propriétés mécaniques	145
6.4.2.a	Propriétés en traction	145
–	Propriétés initiales, choix de la température d'essai .	145
–	Effet du vieillissement	146
6.5	Prédiction de la durée de vie	152
6.5.1	Introduction	152
6.5.2	Durée de vie selon Arrhenius du POM Delrin 100 stabilisé	152
6.5.3	Sur un éventuel caractère non arrhenien de la cinétique	154
6.5.4	Modélisation cinétique avec stabilisants virtuels	154
–	Cas d'un capteur de radicaux de type phénol ou amine	155

6.1 Influence de la pression d'oxygène

Le fait expérimental majeur est sans aucun doute que les deux principaux processus de vieillissement du POM, coupures de chaînes statistiques et dépolymérisation, sont fortement accélérés lorsque la pression d'oxygène est augmentée. Avant d'examiner les spécificités du POM dans ce domaine, il nous paraît nécessaire de faire un bref rappel sur l'influence de la pression de O₂ dans l'oxydation des substrats hydrocarbonés.

6.1.1 Rappels sur l'influence de la pression de O₂

La pression de O₂ (p) détermine la concentration de O₂ dans la matrice polymère. À l'équilibre, cette dernière, C , est donnée par la loi de Henry (Eq. 6.1).

$$C = S p \quad (6.1)$$

où S , le coefficient de solubilité, est caractéristique du polymère et dépend, faiblement, de la température (Eq. 6.2).

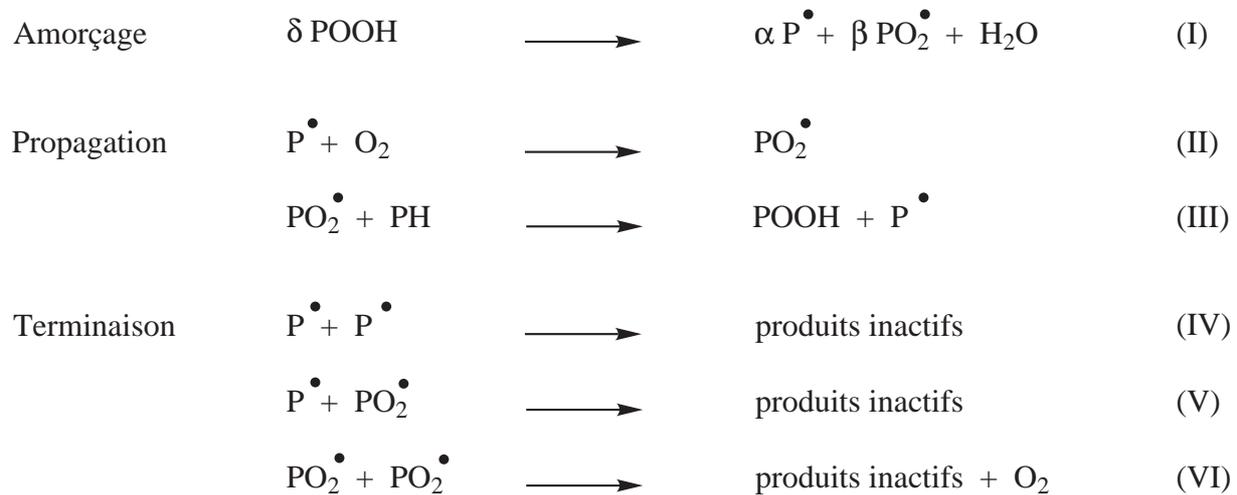
$$S = S_0 \exp\left(-\frac{H_s}{RT}\right) \quad (6.2)$$

où H_s est la chaleur de dissolution.

D'après Van Krevelen ([KH76]), $S = 5,4 \cdot 10^{-7} \text{ l (STP) / l.Pa} = 2,41 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ à 298 K.

L'effet de la pression, c'est-à-dire l'effet de la concentration de O₂ sur la cinétique d'oxydation est dû à la coexistence de trois modes de terminaison des radicaux libres.

Rappelons le schéma standard :



L'analyse cinétique nous montre que vitesse globale d'oxydation, r_{ox} et vitesse de terminaison, r_4 , r_5 et r_6 varient avec C selon des courbes qui ont toujours l'allure de la figure (Fig. 6.1).

Nous pouvons ainsi définir trois régimes cinétiques correspondant à la prédominance de chacun des modes de terminaison.

- Régime I d'excès d'oxygène: pour $C > C_1$, la terminaison (VI) prédomine largement, la vitesse d'oxydation est indépendante de C , et par conséquent est aussi indépendante de p .
- Régime II, pour $C_2 < C < C_1$. La terminaison « mixte » (V), $\text{P}^\bullet + \text{PO}_2^\bullet$, prédomine. La vitesse d'oxydation augmente avec C .

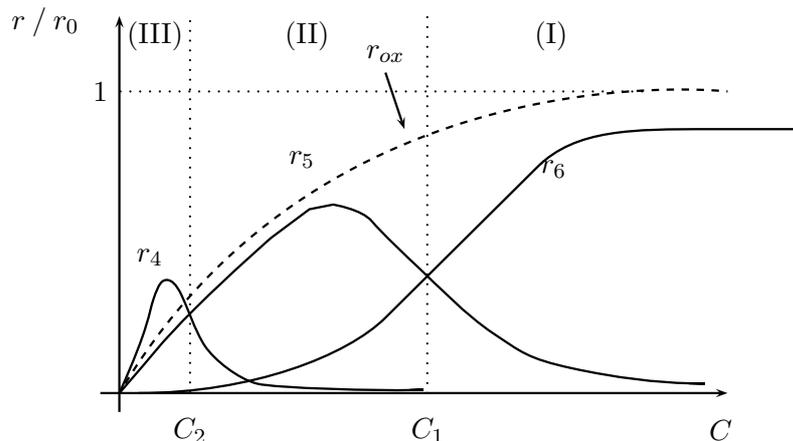


FIG. 6.1 – Allure des variations de la vitesse d'oxydation r_{ox} et des vitesses de terminaison r_4 ($P^\bullet + P^\bullet$), r_5 ($P^\bullet + PO_2^\bullet$) et r_6 ($PO_2^\bullet + PO_2^\bullet$) avec la concentration en oxygène

- Régime III, pour $C < C_2$. La terminaison (IV), $P^\bullet + P^\bullet$, prédomine. La vitesse d'oxydation augmente rapidement avec C . En fait, ce régime est en général difficile à observer car C_2 est très faible.

Dans chaque domaine, il est possible d'exprimer la vitesse d'oxydation sous forme d'une loi puissance de la concentration (Eq. 6.3).

$$r_{ox} = k C^\alpha \quad (6.3)$$

où $\alpha \rightarrow 0$ quand $C \rightarrow \infty$ (régime I).

La valeur de α permet, dans les cas simples, d'identifier le régime cinétique [ACFVre].

Sur le plan mécanistique, outre la prédominance de l'une ou l'autre des terminaisons, il est important de noter que les radicaux alkyle (P^\bullet) sont susceptibles de participer à des réactions autres que l'addition d'oxygène en régime II et III. Par contre en excès d'oxygène (régime I), ils sont rapidement transformés en radicaux PO_2^\bullet , leurs autres réactions peuvent être considérées comme négligeables.

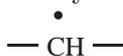
Selon la théorie [ACFVre], la concentration critique séparant le régime I des deux autres serait de l'ordre de $C_1 \approx \frac{k_5 k_3 [PH]}{k_2 k_6}$.

6.1.2 Proposition de schéma mécanistique pour l'oxydation

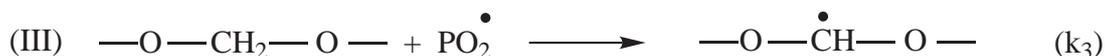
Si l'on admet, en première approche, que le schéma standard décrit l'oxydation du POM, au moins dans ses grandes lignes, alors un certain nombre de mécanismes élémentaires s'imposent.

6.1.2.a Propagation

Il n'y a qu'un site possible : le méthylène et donc un seul type de radical alkyle primaire :



La propagation s'écrit donc :



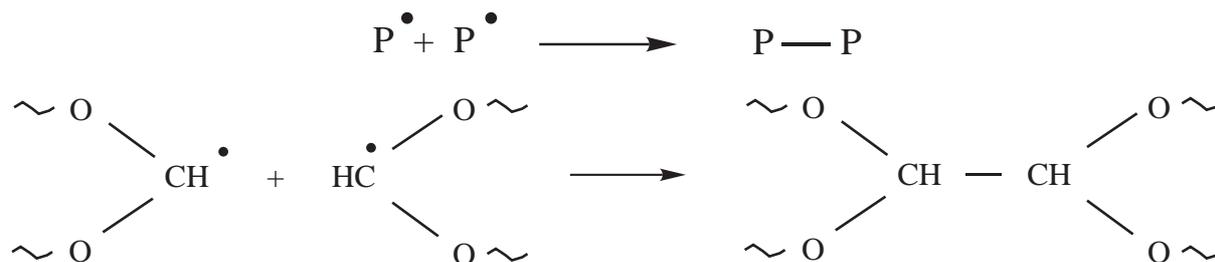
Rappelons que la phase cristalline étant imperméable à l'oxygène, la propagation ne peut, en principe, s'effectuer que dans la phase amorphe.

Les relations structure – réactivité suggèrent que la présence d'atomes électronégatifs d'oxygène en α du méthylène devrait déstabiliser ce dernier (k_3 élevée).

L'existence de ce type de propagation permet d'envisager l'utilisation d'antioxygènes capteurs de radicaux du type phénol encombré. Le fait que ces derniers aient une action stabilisante significative peut être considéré comme un argument en faveur du mécanisme ci-dessus.

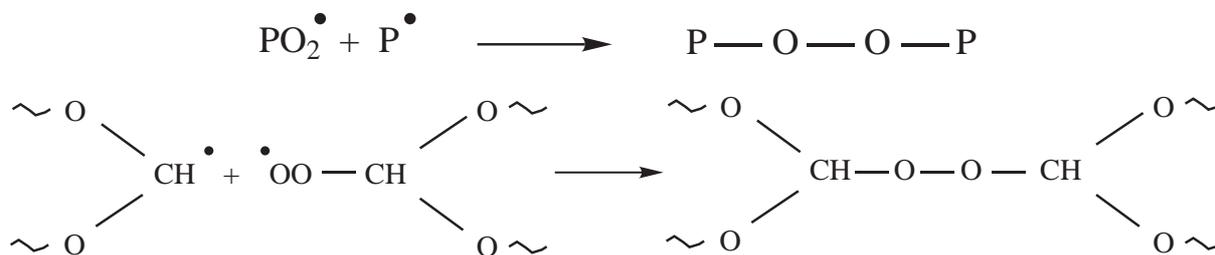
6.1.2.b Terminaison

La terminaison (IV) ne peut être qu'un couplage :

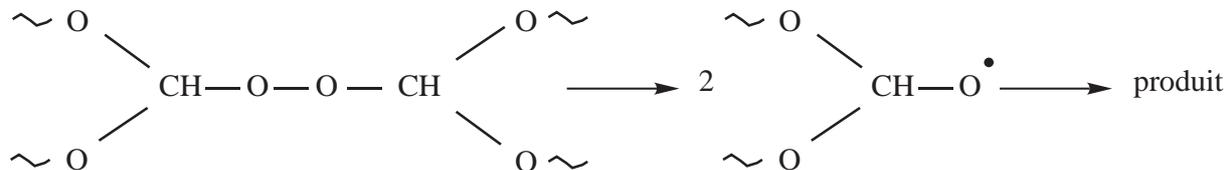


Cette terminaison ne devrait jouer un rôle significatif qu'aux très faibles pressions de O_2 . On peut probablement la négliger aux pressions étudiées. Notons qu'elle donnerait lieu à une réticulation.

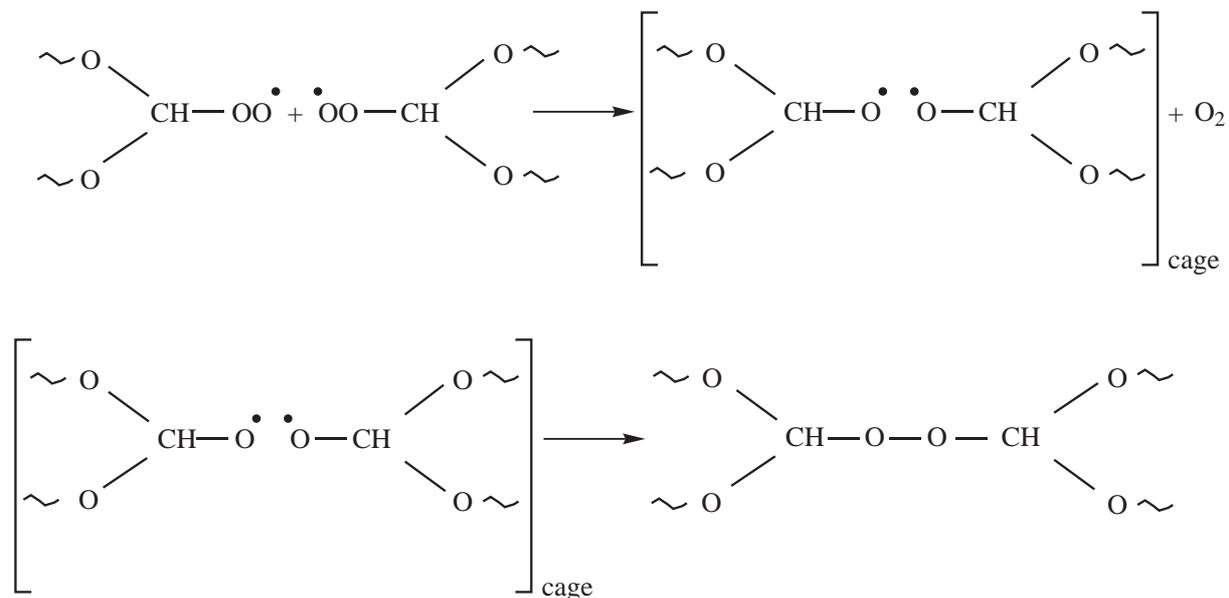
La terminaison (V) peut être, également, un couplage :



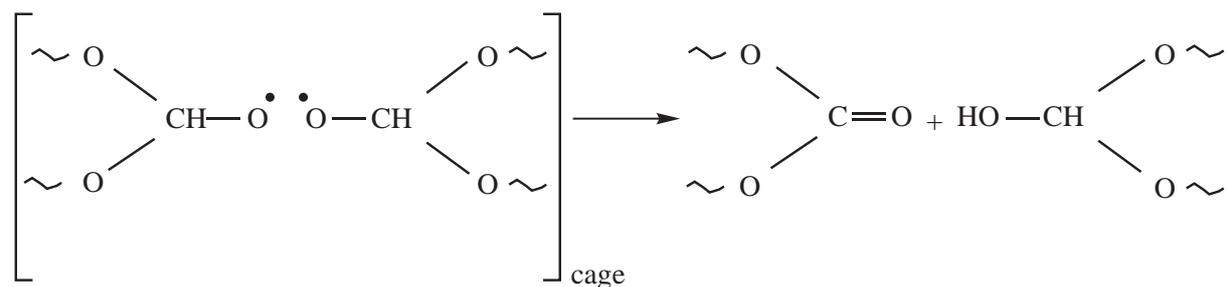
Le pont peroxyde est fortement déstabilisé pour les éthers en α . Il devrait donc se décomposer assez facilement.



La terminaison (VI) devrait également conduire au peroxyde.



Mais on peut aussi imaginer une dismutation selon le mécanisme de Russel [Rus57].

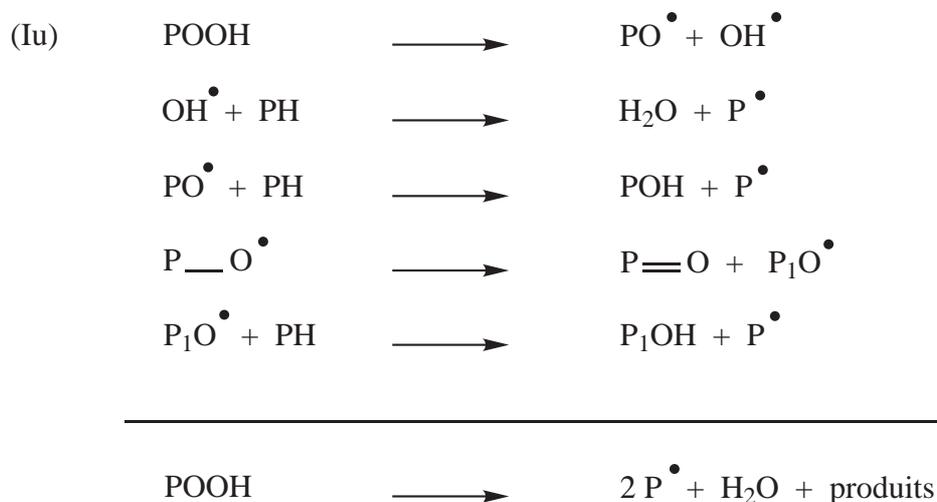


Le carbonate devrait être stable. L'alcool de type hémiacétal devrait se décomposer facilement en formiate et alcool terminal.

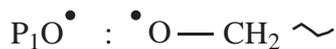
6.1.2.c Amorçage

Puisque, à $T < 130^\circ\text{C}$, la décomposition en atmosphère neutre est pratiquement négligeable, on peut dire que, dans l'air ou sans oxygène, l'amorçage est essentiellement dû à la décomposition

de produits d'oxydation. On pense bien entendu aux hydroperoxydes et aux peroxydes (Fig. 6.2).



où



P_1OH : alcool terminal

FIG. 6.2 – *Amorçage unimoléculaire (Iu)*

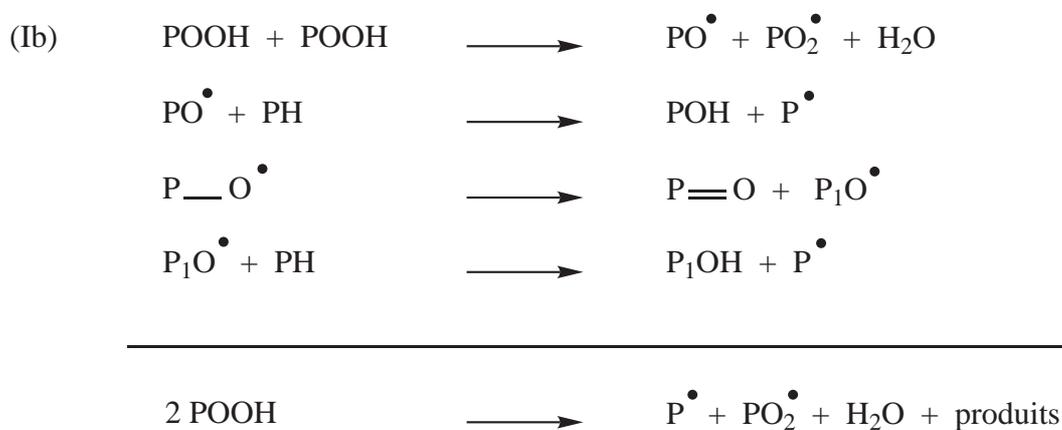
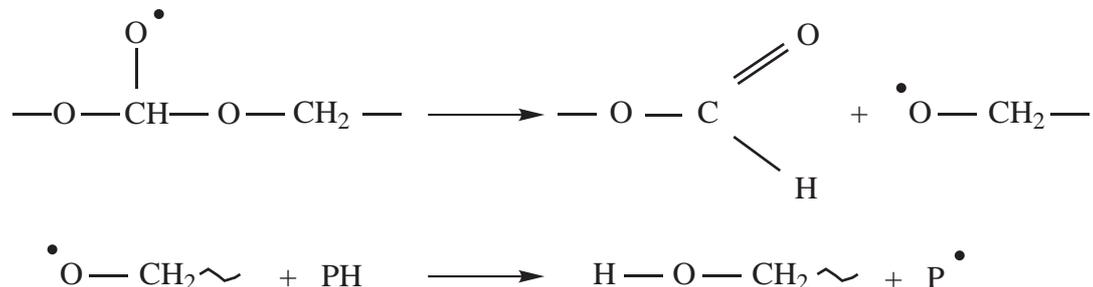


FIG. 6.3 – *Amorçage bimoléculaire (Ib)*

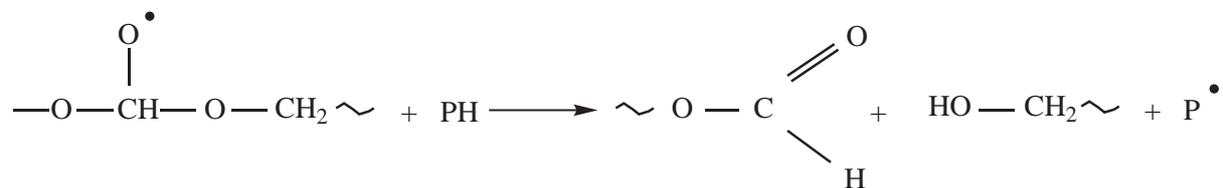
Le réarrangement des radicaux PO^\bullet est probablement une réaction très importante car c'est la source principale des coupures de chaînes statistiques. On peut noter que l'arrachement d'hydrogène conduit à un alcool (du type hémiacétal), très instable, qui va lui aussi se réarranger.

– **Coupure β**

La coupure β peut être représentée de cette façon :

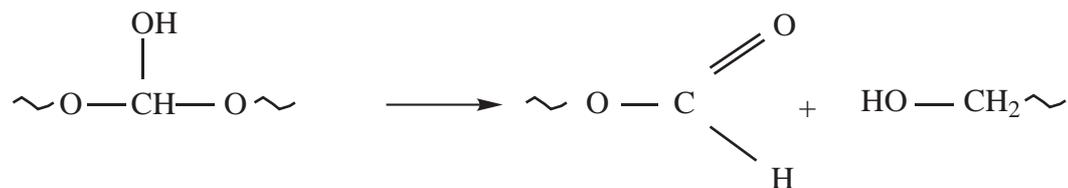
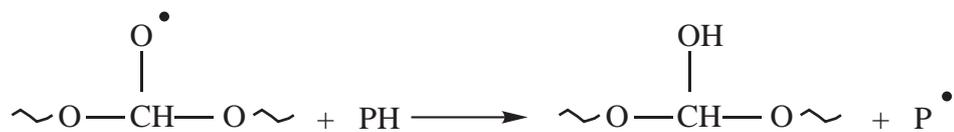


soit, la réaction bilan

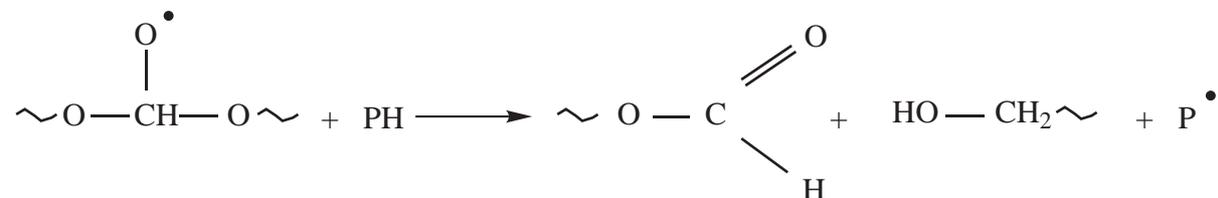


– **Arrachement d'hydrogène**

L'arrachement d'hydrogène peut être représentée de cette façon :



soit, la réaction bilan



On voit que les deux chemins réactionnels mènent au même résultat.

La molécularité de la décomposition des POOH appelle les commentaires suivants : Soient r_{1u} et r_{1b} les vitesses respectives de la décomposition uni- et bi-moléculaire.

$$r_{1u} = k_{1u}[\text{POOH}]$$

$$r_{1b} = k_{1b}[\text{POOH}]^2$$

Les deux vitesses sont égales lorsque $[\text{POOH}] = [\text{POOH}]_C = \frac{k_1 u}{k_1 b}$.

Si la concentration initiale en hydroperoxydes est $[\text{POOH}]_0$, et leur concentration stationnaire est $[\text{POOH}]_s$, on pourra distinguer les trois cas suivants.

- $[\text{POOH}]_0 < [\text{POOH}]_s < [\text{POOH}]_C$: l'amorçage restera unimoléculaire pendant tout le cours de l'oxydation.
- $[\text{POOH}]_C < [\text{POOH}]_0 < [\text{POOH}]_s$: l'amorçage sera bimoléculaire dès le début de l'exposition et le restera.
- $[\text{POOH}]_0 < [\text{POOH}]_C < [\text{POOH}]_s$: l'amorçage démarrera en mode unimoléculaire mais deviendra bimoléculaire dès que $[\text{POOH}]$ deviendra égal à $[\text{POOH}]_C$.

$[\text{POOH}]_0$ dépend de l'histoire du matériau (oxydation au cours des différentes opérations d'élaboration, de stockage et de mise en œuvre). On prendra $[\text{POOH}]_0 \approx 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$, voir plus loin (page 141).

$[\text{POOH}]_s$ est une fonction décroissante de k_1 , c'est-à-dire de l'instabilité des hydroperoxydes.

Dans le cas du POM, k_1 est très élevée, et l'on peut observer expérimentalement que $[\text{POOH}]_s$ est faible ($[\text{POOH}]_s(130^\circ\text{C}) \approx 0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ dans l'air). On peut raisonnablement supposer que l'on se trouve dans le premier cas où l'amorçage est unimoléculaire pendant la totalité de l'exposition. Ceci semble confirmé par le caractère progressif des courbes d'oxydation (Fig. 6.4).

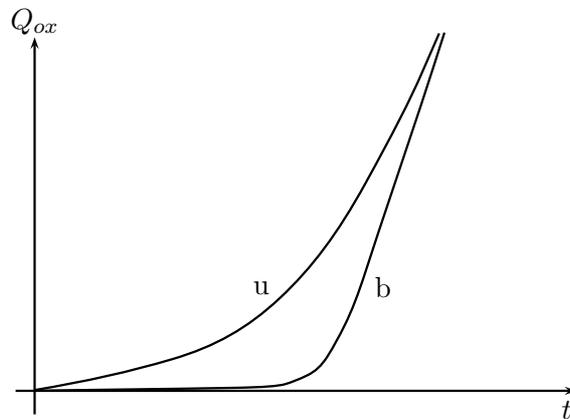
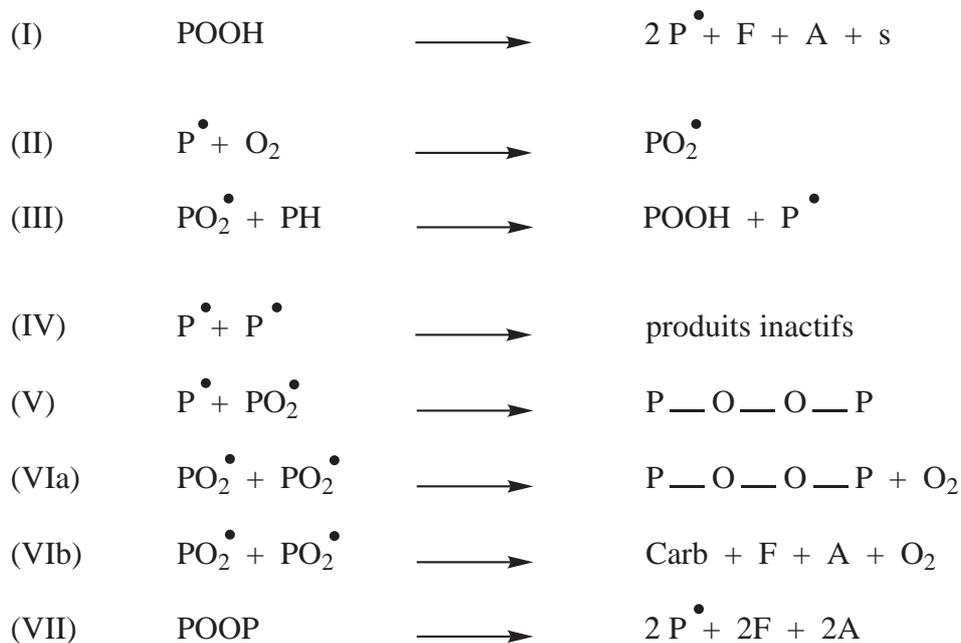


FIG. 6.4 – Allure des courbes cinétiques d'oxydation dans les cas uni- (u) et bi-moléculaire (b) pour des systèmes ayant même vitesse stationnaire

En d'autres termes, les hydroperoxydes du POM seraient trop instables pour s'accumuler au point où ils pourraient subir une décomposition bimoléculaire. Nous n'excluons cependant pas que la décomposition bimoléculaire prédomine à basse température car l'énergie d'activation de k_{1b} est plus faible que celle de k_{1u} .

En définitive, le schéma mécanistique global pourrait être celui de la figure (Fig. 6.5).

À pression atmosphérique, l'effet de la pression de O_2 suggère que l'on est en régime (II). La terminaison (V) prédomine sur la terminaison (VI). On s'attend donc à la formation de formiates plutôt que de carbonates, ce qui est effectivement observé (spectres IR, du chapitre 4).



où

- F représente les formiates,
- A est l'alcool,
- Carb : carbonate et
- s : coupures de chaînes

FIG. 6.5 – Schéma mécanistique global possible pour le POM

À haute pression de O_2 , où la terminaison (VI) prédomine, on n'observe pas non plus de formation significative de carbonates, ce qui montre que la terminaison (VIa) par couplage devrait prédominer sur la terminaison (VIb) par dismutation. Cependant, si les ponts peroxydes sont instables, cela signifie qu'aucune des terminaisons envisagées n'est réellement efficace. C'est un point sur lequel il faudra revenir par la suite.

6.2 Dépolymérisation et coupures statistiques de chaînes

Nous savons par ailleurs que le POM, en raison de la faible énergie de dissociation monomère – monomère, tend à se dépolymériser rapidement. En faisant l'hypothèse que les produits volatils de thermoxydation sont essentiellement constitués de monomère (formaldéhyde), on peut exprimer la perte de masse m en nombre μ de moles de formaldéhydes dégagés. Si m est exprimée en pourcents,

$$\mu = \frac{100m}{m_F} = \frac{10m}{3}$$

où μ est en mol.kg^{-1} et m_F est la masse molaire du formaldéhyde.

Les extrémités initiales de chaînes étant bloquées, la dépolymérisation ne peut être amorcée que par un acte de coupure de chaîne statistique (Fig. 6.6).

Le nombre de coupures statistiques de chaînes par unité de masse s est donné par la relation (Eq. 6.4).

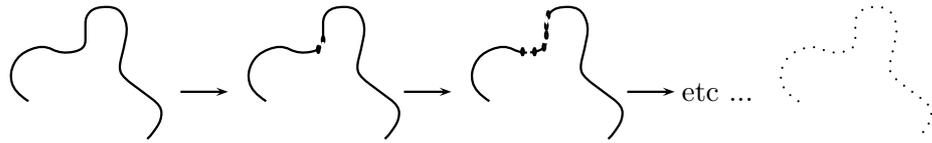


FIG. 6.6 – Schématisation d'une dépolymérisation amorcée par rupture statistique de chaîne

$$s = \frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}} \quad (6.4)$$

s s'exprime en mol.kg^{-1} quand M_n et M_{n0} sont en kg.mol^{-1} .

Le nombre de coupures de chaînes a pu être mis en évidence grâce aux essais de rhéologie à l'état fondu. Le caractère aléatoire a pu être mis en lumière par la valeur constante, égale à 2, de l'indice de polymolécularité. De plus, les masses molaires diminuant au cours du temps, nous pouvons affirmer que le matériau subit des coupures de chaînes (Fig. 6.9) dont le nombre augmente avec le temps d'exposition (Fig. 6.7). Sur la figure (Fig. 6.8) est représenté l'augmentation en coupures de chaînes du Delrin 100 stabilisé vieilli à 150°C .

Le caractère statistique du phénomène de coupure de chaîne, montre que M_w est une grandeur intéressante pour détecter et quantifier les coupures et donc l'oxydation du matériau.

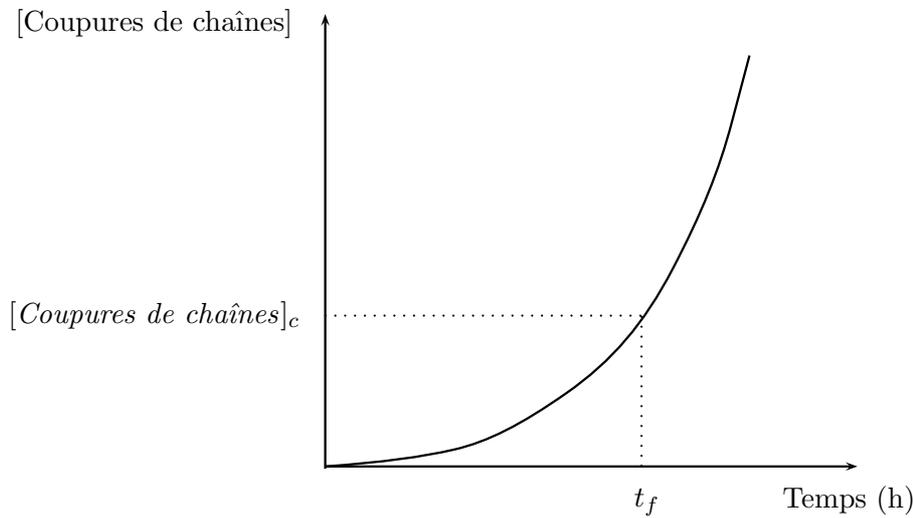


FIG. 6.7 – Le temps à la fragilisation est lié à l'augmentation des coupures de chaînes

Les coupures de chaînes statistiques peuvent être schématisées comme sur la figure (Fig. 6.9).

Nous pouvons déterminer la longueur de chaîne cinétique moyenne de la dépolymérisation par le rapport de l'équation (6.5).

$$\lambda = \frac{\mu}{s} \quad (6.5)$$

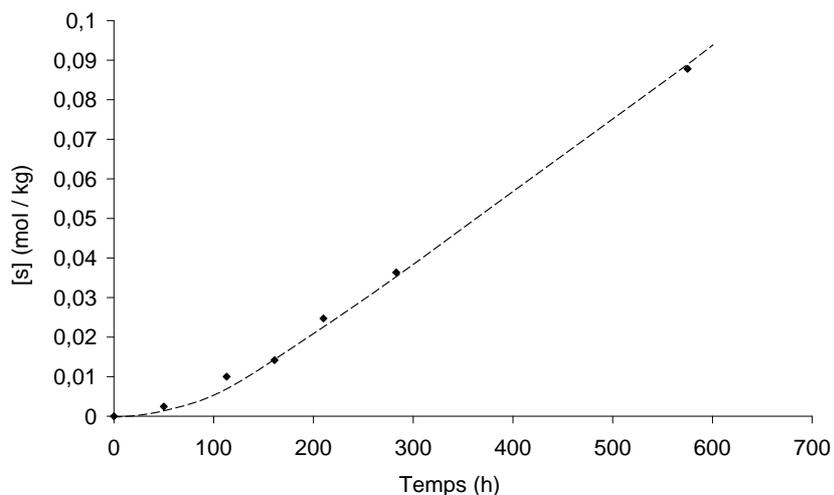


FIG. 6.8 – Augmentation de la concentration en coupures de chaînes du Delrin 100 stabilisé en fonction du temps pour une exposition à 150°C

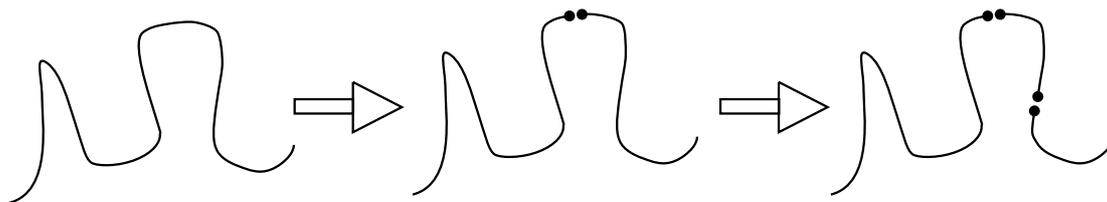
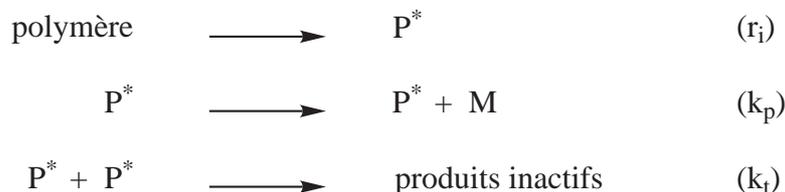


FIG. 6.9 – Schématisation des coupures de chaînes statistiques

λ a été porté en fonction du temps pour une exposition à 130°C ici, à la figure (Fig. 6.10).

Nous voyons que λ est de l'ordre de quelques dizaines, ce qui signifie que la terminaison est relativement peu efficace par rapport à la propagation.

Considérons en première approche un processus de dépolymérisation à vitesse d'amorçage constante r_i .



où P^* est un site actif et M, le monomère.

En régime instationnaire, nous avons :

$$[\text{P}^*] = \left(\frac{r_i}{2k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.6)$$

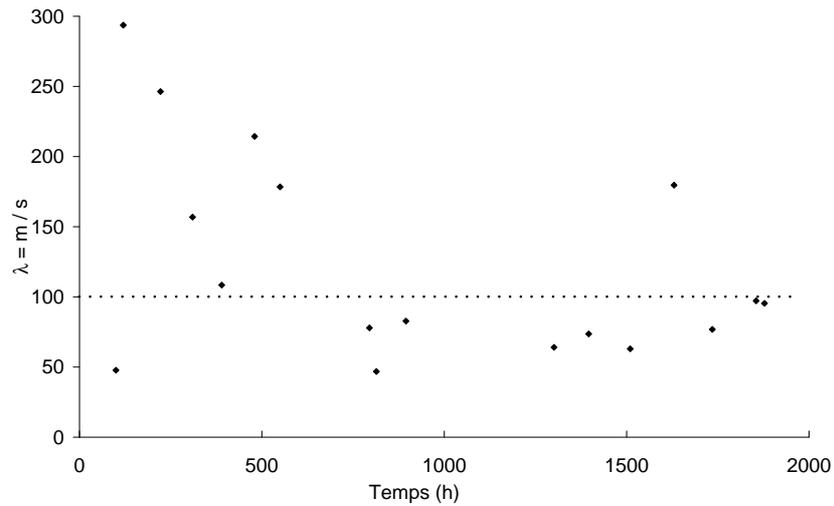


FIG. 6.10 – Longueur de chaîne cinétique moyenne de la dépolymérisation (λ) en fonction du temps pour une exposition à 130°C

$$\frac{dM}{dt} = k_p \left(\frac{r_i}{2k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.7)$$

$$\lambda = \frac{1}{r_i} \frac{dM}{dt} = \frac{k_p}{(2r_i k_t)^{\frac{1}{2}}} \quad (6.8)$$

On peut considérer, ici, que r_i est la vitesse de coupure de chaîne statistique (Eq. 6.9).

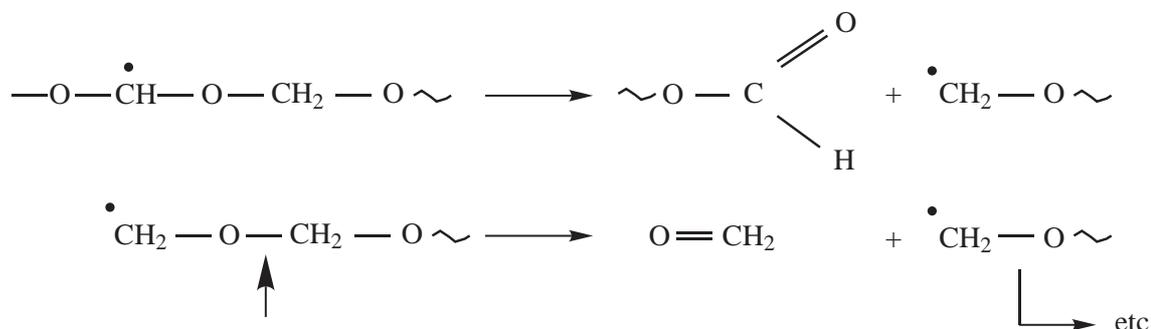
$$r_i = \frac{ds}{dt} \quad (6.9)$$

D'après les données disponibles, r_i (dans l'air, à pression atmosphérique) serait de l'ordre de $5 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 90°C , et $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 130°C .

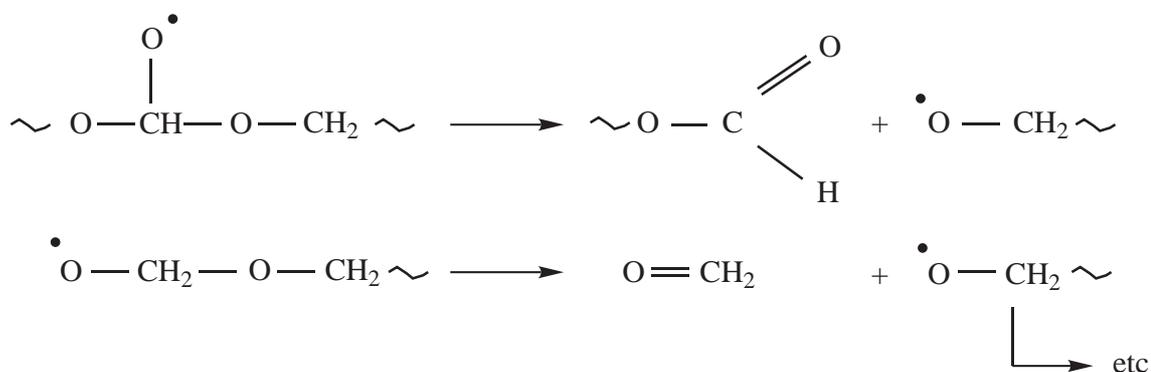
λ serait de l'ordre de 100 (Fig. 6.10), ce qui signifie que pour une coupure de chaîne, cent molécules de formaldéhyde se volatilisent.

Les précurseurs possibles de la dépolymérisation sont au nombre de trois à notre connaissance.

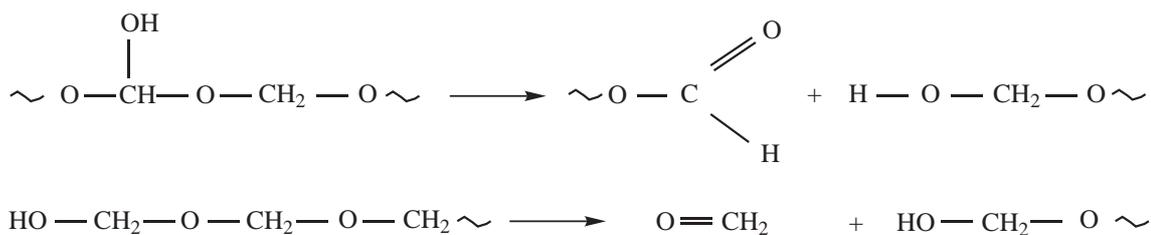
- Les radicaux $\dot{\text{C}}\text{H}_2 - \text{O} \sim$ résultant de la scission β des radicaux alkyles primaires.



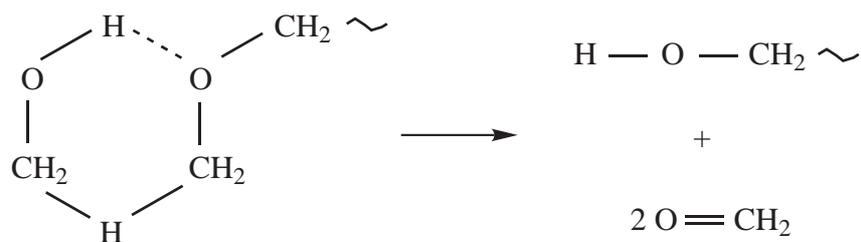
- Les radicaux $\dot{\text{O}}-\text{CH}_2\sim$ résultant de la scission β des radicaux alkoxyles.



- Les alcools terminaux résultant en particulier de la décomposition des hémicétons.



En fait, dans ce dernier processus, on pourrait avoir formation d'un intermédiaire cyclique à six membres.



Dans ce cas, chaque acte de dépolymérisation donnerait lieu à la formation de deux unités monomères [GR68].

L'étude de l'influence de la pression de O_2 nous permet d'éliminer au moins une hypothèse. En effet, lorsque la pression, donc de ce fait la concentration d'oxygène augmente, la concentration de radicaux alkyles diminue en raison inverse [AAV00].

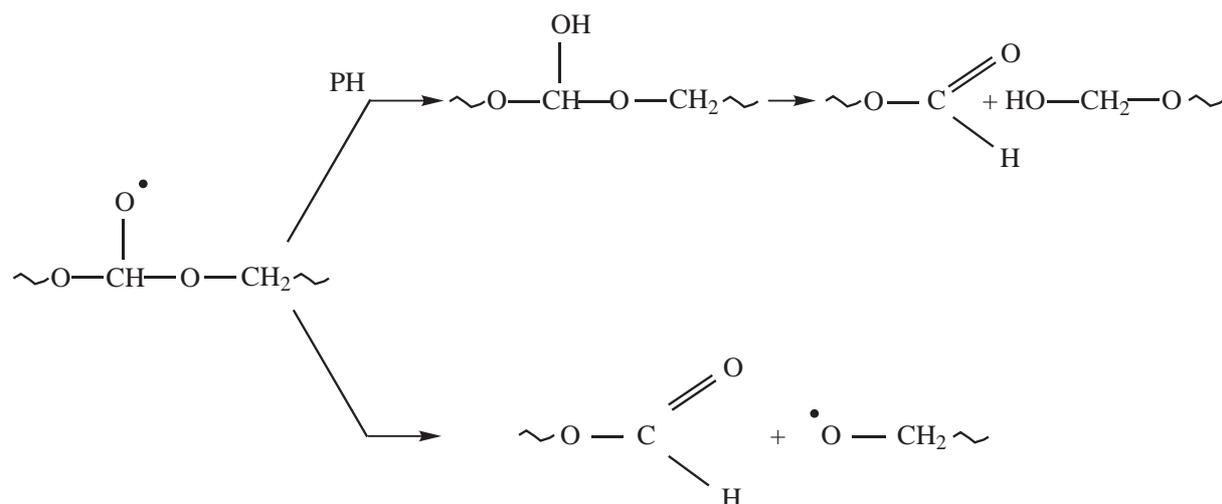
Si les radicaux alkyles jouaient un rôle crucial dans l'amorçage de la dépolymérisation, alors le rendement de cette dernière diminuerait en raison inverse de la pression de O_2 , ce qui est clairement contredit par l'expérience. Nous pouvons donc supposer que la dépolymérisation démarre :

- des radicaux alkoxyles si le mécanisme est radicalaire,
- des alcools terminaux si le mécanisme est moléculaire.

La coexistence des deux mécanismes n'est pas exclue.

Notons que l'existence de processus ioniques de dépolymérisation peut être en principe envisagée. Cependant, dans le contexte d'un vieillissement thermooxydant, la présence d'ions, en quantités reproductibles, dans la matrice POM, nous paraît difficile à justifier. Il nous semble donc raisonnable de nous en tenir aux deux mécanismes pré-cités.

Notons également que les deux sites d'amorçage envisagés, l'alkoxy terminal et l'hydroxyle terminal, ont même précurseur : le radical alkoxy secondaire.



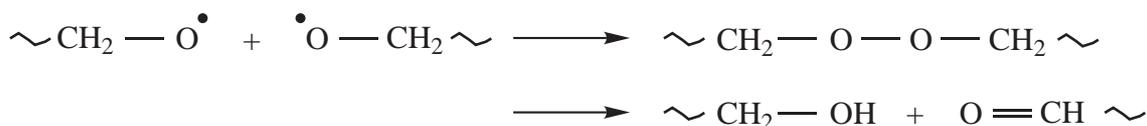
Nous pouvons remarquer que, quel que soit le mécanisme, une molécule de formiate est formée dans l'acte d'amorçage. On peut donc assimiler la vitesse de formation des formiates à la vitesse d'amorçage r_i . Comme les dosages de formiates sont toujours possibles (via la spectrophotométrie infrarouge) alors que les mesures de masses molaires peuvent être impossibles en raison de l'instabilité des échantillons non stabilisés ou préoxydés, cette approche de la vitesse d'amorçage peut se révéler très intéressante.

Terminaison de la dépolymérisation. Dans le cas du mécanisme moléculaire, nous n'avons pas trouvé mention, dans la littérature, d'un processus de terminaison. Le plus simple serait probablement une terminaison bimoléculaire par étherification :



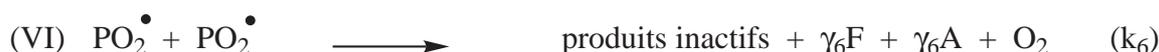
Cependant, il n'est pas certain qu'une telle réaction soit thermodynamiquement favorisée.

En ce qui concerne le mécanisme radicalaire, on peut envisager aussi bien le couplage que la dismutation :



6.2.1 Analyse cinétique sommaire, en excès d'oxygène

Considérons d'abord le cas le plus simple, c'est-à-dire le cas d'excès d'oxygène, et un schéma mécanistique simplifié dans lequel on considère que la dépolymérisation se produit dans l'acte d'amorçage et que l'ensemble terminaison + décomposition des peroxydes peut être remplacé par un acte unique de terminaison cinétiquement équivalent. On pourrait alors écrire :



Ce modèle peut être résolu par voie analytique dans le cadre de l'hypothèse d'état stationnaire [AGTV95]. Lorsque la concentration initiale en POOH est faible ($[\text{POOH}]_0 \ll [\text{POOH}]_\infty$), la résolution conduit à :

$$[\text{PO}_2^\bullet] = [\text{PO}_2^\bullet]_\infty \left(1 - \exp\left(-\frac{k_i t}{2}\right) \right)$$

$$[\text{PO}_2^\bullet]_\infty = \frac{k_3[\text{PH}]}{k_6}$$

$$[\text{POOH}] = [\text{POOH}]_\infty \left(1 - \exp\left(-\frac{k_i t}{2}\right) \right)^2$$

$$[\text{POOH}]_\infty = \frac{(k_3[\text{PH}])^2}{2k_1k_6}$$

$$[\text{P}^\bullet]_\infty = \frac{3k_3^2[\text{PH}]^2}{k_6k_2[\text{O}_2]}$$

Pour tout produit d'amorçage et / ou terminaison (X), on a :

$$X = \gamma(k_3)^2 \frac{[\text{PH}]^2}{k_6} \left(t - \frac{3}{k_i} + \frac{4}{k_i} \exp\left(-\frac{k_i t}{2}\right) - \frac{1}{k_i} \exp(-k_i t) \right)$$

où γ est le rendement de l'espèce en question dans l'amorçage ou la terminaison.

Le temps d'induction est :

$$t_i = \frac{3}{k_i}$$

La vitesse maximale est :

$$r_{max} = \frac{dX}{dt} = \gamma(k_3)^2 \frac{[PH]^2}{k_6}$$

La vitesse d'amorçage est :

$$r_i = 2k_i[POOH] = (k_3)^2 \frac{[PH]^2}{k_6}$$

Les temps d'induction déterminés graphiquement sur les courbes expérimentales sont donnés dans le tableau (Tab. 6.1).

Température (°C)	Gravimétrie (h)	Formiates (h)	ordre de grandeur de k_i (s ⁻¹)
90	50	NM	$1,7 \cdot 10^{-5}$
110	10	≈ 1	$2,8 \cdot 10^{-5}$ à $2,8 \cdot 10^{-4}$
130	1	$\approx 0,5$	$2,8 \cdot 10^{-4}$ à $5,6 \cdot 10^{-4}$

TAB. 6.1 – Durées approximatives de la période d'induction lors de l'exposition sous pression de O₂ (20 bars) d'après les mesures gravimétriques, ou spectrophotométriques infrarouge (remarque : NM signifie non mesurable)

Les courbes cinétiques [Formiates] = f(temps) sont quasi-linéaires dans leur partie initiale (voir plus loin, Fig. 6.18), leur caractère autoaccélééré est très peu marqué, ce que l'on peut attribuer au fait que la concentration maximale en hydroperoxydes [POOH]_∞ ne diffère pas beaucoup de la concentration initiale. Ceci peut s'interpréter de deux façons :

- Le polymère contient initialement une quantité élevée d'hydroperoxydes,
- Le polymère contient initialement une faible quantité d'hydroperoxydes, mais la concentration maximale d'hydroperoxyde est elle-même faible car les POOH se décomposent au fur et à mesure qu'ils se forment.

Comme le spectre infrarouge montre que les POOH restent toujours en faible concentration, c'est la deuxième option qui nous paraît représenter le mieux la réalité. Remarquons que la période d'induction est relativement courte (par comparaison, par exemple, au cas du polyéthylène). Ce qui signifie que la constante de vitesse de la décomposition des hydroperoxydes (k_1) est particulièrement élevée, par exemple elle est de l'ordre de 10^{-5} s⁻¹ à 90°C pour le POM alors qu'elle est vraisemblablement inférieure à $k_{1u} \approx 10^{-8}$ et $k_{1b} \approx 1,8 \cdot 10^{-5}$ s⁻¹ à 100°C pour le PE [CFAV03]. On voit bien que [POOH]_∞ est inversement proportionnelle à k_1 selon le modèle analytique, il est donc logique que [POOH]_∞ soit faible, donc que le caractère autoaccélééré soit relativement peu marqué.

Notons que :

$$[POOH]_{\infty} = \frac{k_3^2 [PH]^2}{k_1 k_6} = \frac{r_{max} t_i}{3\gamma}$$

où γ , le rendement des formiates, est vraisemblablement de l'ordre de l'unité.

À 80°C, r_{max} est de l'ordre de 10^{-7} mol.l⁻¹.s⁻¹ et t_i est de l'ordre de 50 h, soit $1,8 \cdot 10^5$ s. [POOH]_∞ est donc de l'ordre de 10^{-2} mol.l⁻¹. Il n'est donc pas étonnant que les hydroperoxydes soient difficilement détectables en infrarouge.

Cette brève analyse nous conduit donc au fait que :

L'oxydation du POM en excès d'oxygène est relativement peu autoaccélérée parce que, les hydroperoxydes étant très instables car déstabilisés par les atomes électronégatifs d'oxygène en α , ils se décomposent au fur et à mesure de leur formation, empêchant ainsi leur accumulation. Si la concentration en POOH n'augmente pas beaucoup, la vitesse d'amorçage, qui lui est proportionnelle, n'augmente pas beaucoup non plus. Si la vitesse d'amorçage augmente peu, l'autoaccélération est faible.

Notons que le modèle analytique a servi à faire les observations ci-dessus mais sa portée est nécessairement limitée car l'expression utilisée pour lier le temps d'induction à la constante de vitesse d'amorçage

$$rt_i = \frac{3}{k_i}$$

n'est valable en toute rigueur que lorsque [AGTV95] :

$$\frac{[\text{POOH}]_0}{[\text{POOH}]_\infty} \ll 1.$$

Or nous avons vu que tel n'était pas le cas ici. La modélisation numérique sans hypothèse simplificatrice (voir plus loin) devrait donner une image plus réaliste du comportement cinétique.

6.2.2 Problème d'autorallentissement

L'analyse de la phase « finale » des cinétiques de variation de masse et d'accumulation des formiates fait apparaître deux problèmes apparemment contradictoires, tous deux liés à des phénomènes d'autorallentissement du vieillissement.

6.2.2.a Considérons d'abord les pertes de masse

À 110°C dans l'air, la perte de masse adopte un régime stationnaire à partir d'environ 400 h d'exposition. Elle conserve une vitesse d'environ 0,022 % h⁻¹ jusqu'à au moins 1 900 h où la perte de masse atteint 38%.

Une perte d'environ 30% est atteinte après 800 h à 90°C sous 20 bars d'O₂. La perte atteint environ 40% après 8 h à 130°C sous 10 bars d'O₂.

Il est habituel de considérer que les réactions de dégradation à l'état solide (si l'on écarte les processus radiochimiques) se produisent exclusivement dans la phase amorphe, surtout si elles impliquent la migration d'un réactif (l'oxygène ici) au sein du matériau. Cependant, le taux de cristallinité du POM, déterminé d'après son enthalpie de fusion, était de l'ordre de 65%. Nous devons donc admettre que dans le cas de la thermooxydation du POM, la phase cristalline participe au processus de vieillissement. Ceci apparaît clairement dans le cas de l'exposition à 130°C, pour laquelle nous disposons d'un nombre relativement important de mesures DSC. Nous avons rappelé sur la figure (Fig. 6.11) la variation du taux de cristallinité en fonction de la perte de masse.

Le taux de cristallinité augmente rapidement au cours de la phase initiale d'exposition (perte de masse < 10%), ce que l'on peut attribuer essentiellement aux effets de recuit et de chimicristallisation (cristallisation induite par coupures de chaînes). Cependant, au-delà d'une perte de masse de 10% environ, le taux de cristallinité se stabilise à une valeur de 90 – 95% alors que la perte de masse passe d'environ 10% à environ 50%. Il est clair que dans ce cas, après la phase initiale d'exposition, c'est la décomposition de la phase cristalline qui alimente essentiellement la perte de masse.

Pourrait-on imaginer un déroulement séquentiel? La phase amorphe est d'abord détruite rapidement, puis les cristaux se « consomment » à une vitesse plus lente (?). Dans ce cas, les

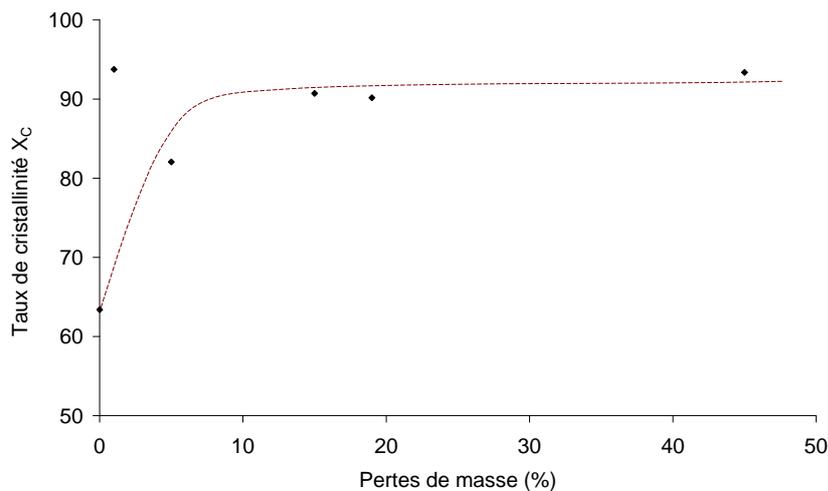


FIG. 6.11 – *Taux de cristallinité en fonction des pertes de masses du POM Delrin 100 au cours de l'exposition à 130°C*

courbes cinétiques de perte de masse devraient comporter une rupture de pente correspondant au passage d'un régime à l'autre. En fait, de façon générale, les courbes sont rectilignes (au-delà de la période initiale d'autoaccélération) et ne comportent pas de rupture de pente.

Il semble donc que l'oxydation affecte les cristaux de POM. Comme nous ne pouvons pas envisager la pénétration de l'oxygène au cœur des cristaux, nous sommes conduits à supposer que l'attaque est superficielle et se traduit par une érosion : les cristaux « se consomment » comme des bâtonnets d'encens. On peut imaginer que les processus d'oxydation s'amorcent dans la phase amorphe et se propagent par voie inter- ou intra-moléculaire, c'est-à-dire par dépolymérisation, jusqu'à ce que le site radicalaire se trouve à la surface d'un cristal. Alors, la dépolymérisation va se poursuivre et entraîner l'érosion locale du cristal. Quel que soit l'intérêt de ce mécanisme, son étude détaillée serait relativement académique car les propriétés mécaniques du POM chutent dans la phase initiale de l'exposition pendant laquelle c'est essentiellement la phase amorphe qui est attaquée. Nous reviendrons sur ce point dans l'analyse de la fragilisation.

6.2.2.b Les formiates

Selon le schéma simplifié analysé au paragraphe 6.2.1, dans un domaine raisonnablement large de conversions (par exemple moins de 10% des unités monomères attaquées par des radicaux), la courbe de variation de la concentration en formiates devrait comporter une asymptote oblique correspondant à l'état stationnaire alors qu'en réalité, on observe un autoralentissement notable (Fig. 6.12 à mettre en parallèle des courbes « réelles », Fig. 6.18).

Plusieurs explications peuvent être proposées pour un tel comportement :

- Les formiates résultent en grande partie de mécanismes de combinaison de radicaux, lesquels ne peuvent se produire que dans la phase amorphe. L'autoralentissement serait alors lié à la disparition de la phase amorphe, ce qui établit un lien avec le point précédent relatif à l'évolution du taux de cristallinité.
- Les formiates sont également attaqués par les radicaux (Fig. 6.13) et ce processus est d'autant plus important que la concentration en formiates est importante.

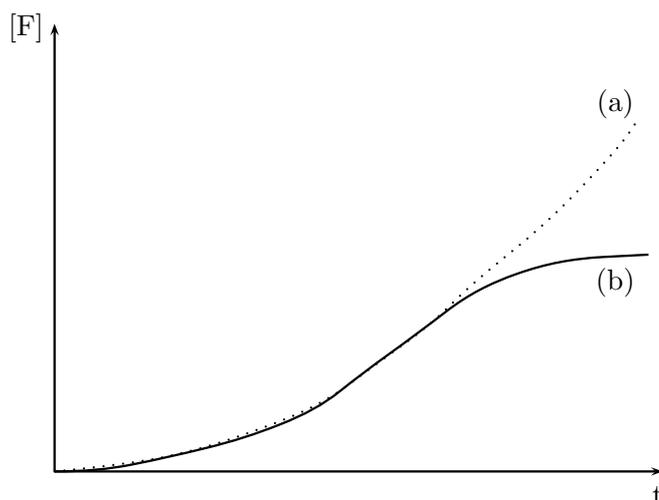


FIG. 6.12 – Allure des courbes cinétiques de formation des formiates (a) courbe théorique, (b) courbe réelle

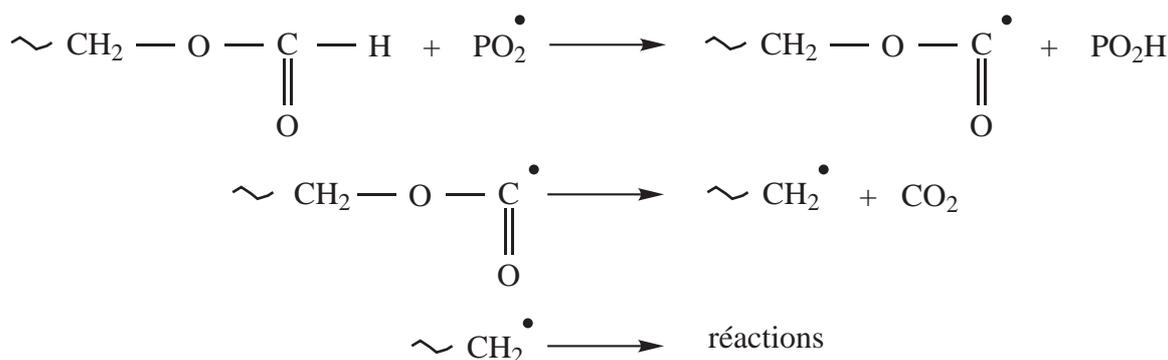


FIG. 6.13 – Attaque des formiates par les radicaux

6.3 Confrontation du modèle et de l'expérience sur le Delrin 100 extrait

Afin de déterminer les constantes du modèle (Annexe E, page 211), nous ajustons les courbes du modèle avec les valeurs expérimentales sur le Delrin 100 extrait à 130°C. Nous commençons par les masses (qui nous aident à déterminer k_6 , lorsque nous sommes en excès d'oxygène, et k_5 , lorsque nous sommes en manque d'oxygène) (Fig. 6.14). Ensuite, nous validons les valeurs obtenues grâce aux concentrations en produits d'oxydation. Enfin, afin de déterminer la fin de vie à une température d'utilisation, nous utilisons les masses molaires.

Notons que sur les figures qui vont suivre, les courbes en trait plein représentent le modèle avec, en ligne épaisse, un vieillissement effectué sous air et en ligne fine, un vieillissement sous 20 bars d'oxygène.

6.3.1 La détermination des constantes de vitesse

La détermination des constantes de vitesse k_1 , k_5 et k_6 se fait grâce aux mesures de masses, en excès et en manque d'oxygène (Fig. 6.15).

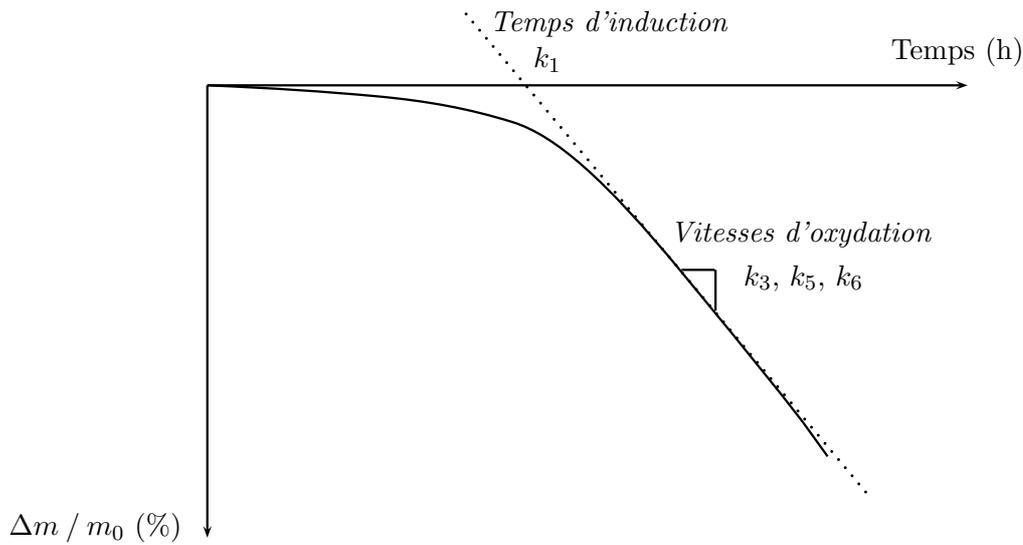


FIG. 6.14 – Comment déterminer les constantes du modèle

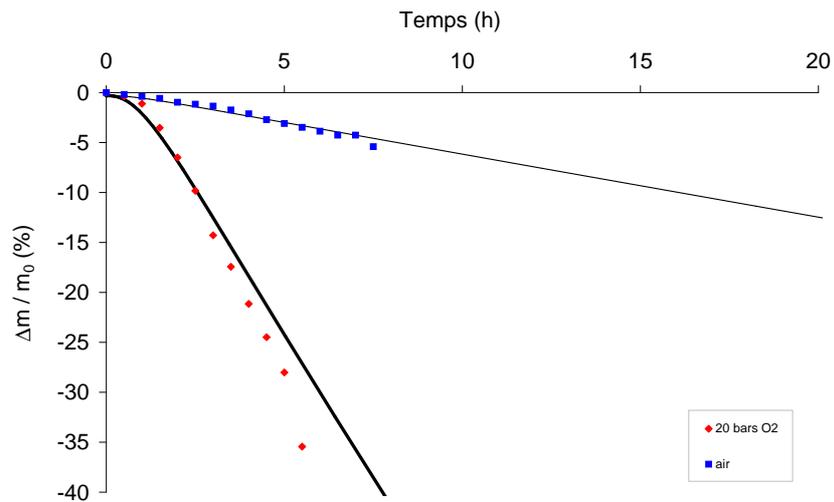


FIG. 6.15 – Pertes de masse du Delrin 100 extrait vieilli à 130°C, sous air et sous 20 bars d'oxygène

6.3.1.a Détermination de k_1 , $[POOH]_0$ et k_6 , avec les masses, en excès d'oxygène

Les valeurs optimales des paramètres considérés, déterminés par un processus d'essai et d'erreur sont, pour le POM Delrin 100 extrait, à 130°C :

$$k_1 = 8.10^{-4} \text{ s}^{-1}, k_6 = 1,5.10^6 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1} \text{ et } [POOH]_0 = 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}.$$

Nous pouvons remarquer un accord raisonnable avec le résultat de l'approche cinétique sommaire (§ 6.2.1).

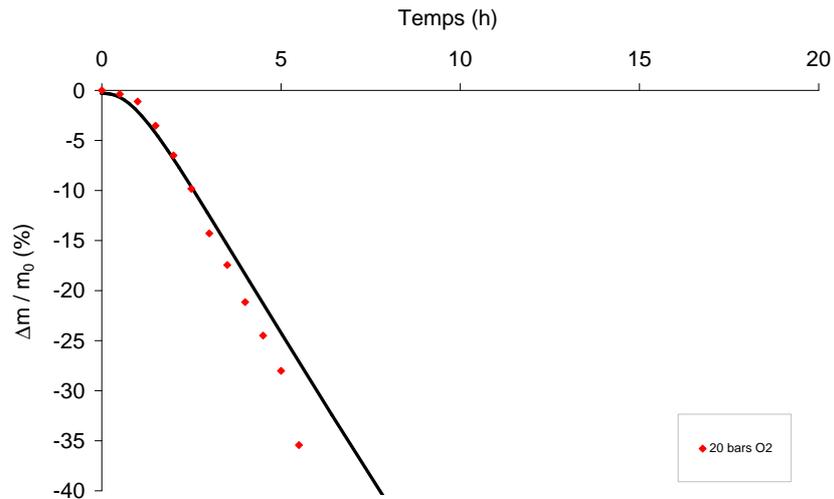


FIG. 6.16 – Pertes de masse du Delrin 100 extrait vieilli à 130°C sous 20 bars d'oxygène

6.3.1.b Détermination de k_5 , avec les masses, en manque d'oxygène

Nous déterminons la constante de vitesse k_5 , avec les masses, lorsque nous sommes en manque d'oxygène (Fig. 6.17).

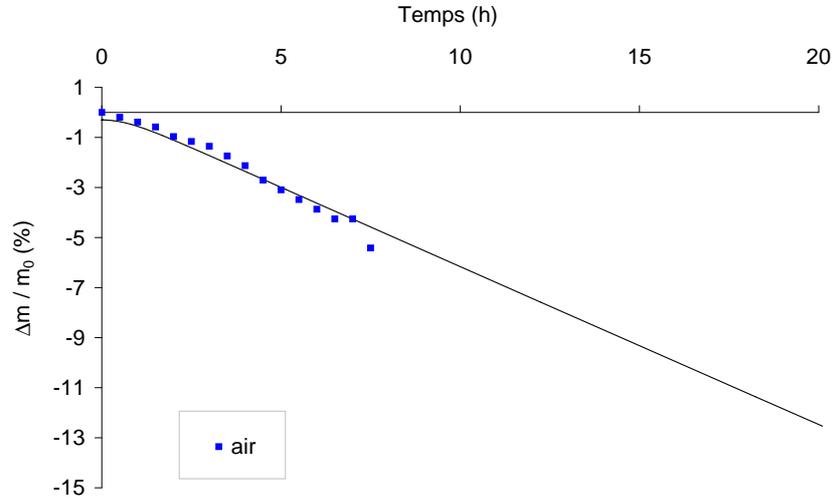


FIG. 6.17 – Pertes de masse du Delrin 100 extrait vieilli à 130°C sous air

Nous obtenons $k_5 = 5.10^{11} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

6.3.2 La validation du modèle, avec les produits d'oxydation

Nous validons les valeurs des constantes et le modèle grâce aux concentrations en produits d'oxydation, ici sont représentés les formiates (Fig. 6.18) et les OH (Fig. 6.19).

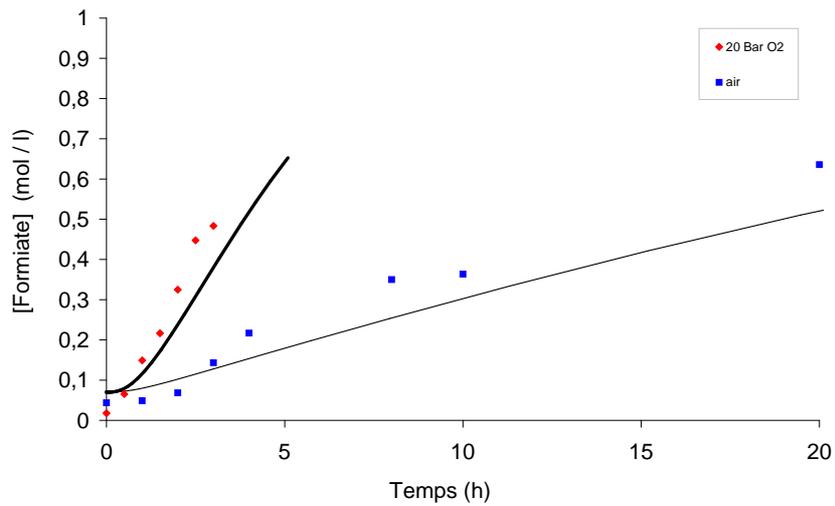


FIG. 6.18 – Produits d'oxydation (formiates) du Delrin 100 extrait vieilli à 130°C

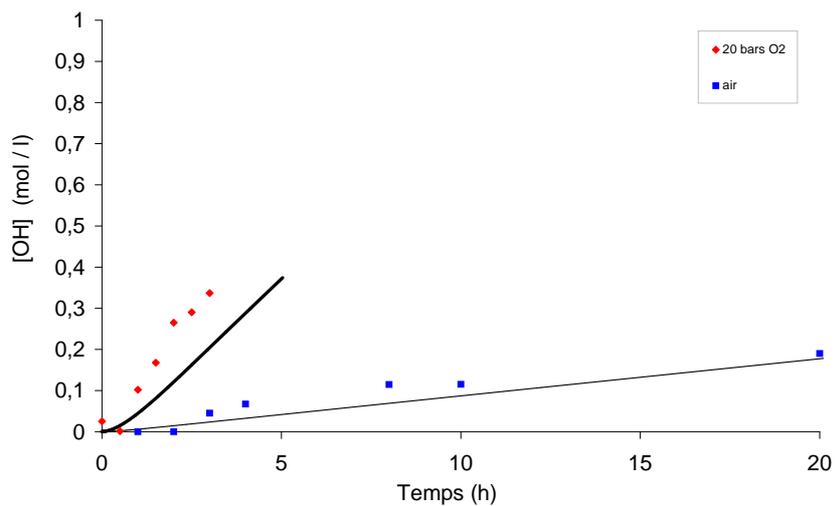


FIG. 6.19 – Produits d'oxydation (OH) du Delrin 100 extrait vieilli à 130°C

6.3.3 Les énergies d'activation

Nous avons présenté ici les résultats à 130°C. Nous avons effectué les mêmes manipulations à 90 et 110°C (voir Annexe E, page 211), ce qui nous a permis de calculer les énergies d'activation (Tab. 6.2). Ces dernières, déterminées dans le cas du modèle proposé pour le POM, sont cohérentes avec ce qui est couramment admis dans la littérature.

Les constantes	Étapes	Energie d'activation (kJ/mol)
k_1	Amorçage unimoléculaire	$E_{A1} \approx 103$
k_2	Propagation	$E_{A2} \approx 0$
k_3	Propagation	$E_{A3} \approx 60$
k_5	Terminaison	$E_{A5} \approx 0$
k_6	Terminaison	$E_{A6} \approx 60$

TAB. 6.2 – Les énergies d'activation du POM extrait

6.4 Conséquences du vieillissement sur les propriétés d'utilisation

6.4.1 Propriétés dimensionnelles

Comme nous l'avons vu, le vieillissement se traduit par une perte de masse (m) et par une augmentation du taux de cristallinité (X_C), donc de la densité qui est liée à ce dernier, la masse volumique étant donnée par l'équation (Eq. 6.10).

$$\frac{1}{\rho} = \frac{X_C}{\rho_c} + \frac{1 - X_C}{\rho_a}$$

soit,

$$\rho = \frac{\rho_a}{1 - X_C(1 - \frac{\rho_a}{\rho_c})} \quad (6.10)$$

où ρ_a et ρ_c sont les masses volumiques respectives de la phase amorphe et de la phase cristalline.

$\rho_a = 1,25 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et $\rho_c = 1,54 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ [KH76]

soit,

$$\rho \approx \frac{1,25 \cdot 10^3}{1 - 0,19 X_C}.$$

Nous avons vu (Fig. 4.25, page 89) la variation de X_C avec le temps. ρ devrait donc augmenter assez rapidement dans la phase initiale de l'exposition, pour tendre vers une valeur asymptotique légèrement inférieure à ρ_c .

Le volume v est donné par l'équation (Eq. 6.11).

$$v = \frac{m}{\rho} \quad (6.11)$$

donc

$$\frac{\partial v}{v} = \frac{\partial m}{m} - \frac{\partial \rho}{\rho}.$$

Comme $\frac{\partial m}{m}$ est négatif (perte de masse), et $\frac{\partial \rho}{\rho}$ est positif, les deux variations s'ajoutent en valeur absolue. Après la période d'augmentation de X_C , ρ tend vers une valeur constante. Donc, $\frac{\partial v}{v} \approx \frac{\partial m}{m}$.

Comme les variations de masse sont importantes, nous pouvons nous attendre à des retraits volumiques considérables. Par exemple, à une perte de masse de 30% correspond un retrait volumique de 30% environ, ce qui correspond grosso modo à un retrait dimensionnel.

$$\frac{\partial \rho}{\rho} = \frac{1}{3} \frac{\partial v}{v} \approx 10\%$$

Nous avons effectivement observé du retrait de cet ordre. Pour illustrer ce propos, nous pouvons observer la photographie (Fig. 6.20) de deux éprouvettes de Delrin 100 ST, dont l'une est non vieillie et l'autre a passé 5 036 h à 130°C (et qui a subi une perte de masse de plus de 50%).



FIG. 6.20 – *Éprouvette de Delrin 100 ST non vieillie, comparée à une éprouvette vieillie 5 036 h à 130°C, correspondant à plus de 50% de perte de masse*

Cependant, considérer de tels retraits serait académique, car, à ce stade de la dégradation, les propriétés mécaniques à la rupture ont chuté depuis longtemps.

Lorsque l'échantillon est relativement épais, le retrait ne s'opère que dans la couche superficielle qui subit l'oxydation. Dans ce cas, l'adhésion de cette couche à la zone interne contrarie le retrait d'où le développement d'une contrainte de traction σ dans la zone superficielle, et la fissuration de cette dernière au-delà d'une valeur critique de σ . Ce type de fissuration est appelé « fissuration spontanée » parce qu'elle n'implique pas l'application d'un chargement externe.

Bien entendu, si le POM était associé à un autre matériau dans une structure assez souple, le retrait induit par le vieillissement dans le POM pourrait entraîner une déformation globale de la structure par effet de bilame.

6.4.2 Propriétés mécaniques

6.4.2.a Propriétés en traction

– Propriétés initiales, choix de la température d'essai

Nous avons réalisé des essais de traction sur le POM Delrin 100 vierge à différentes températures (Fig. 3.26, page 69).

Le comportement à la rupture, quasi fragile à 20°C, devient progressivement ductile lorsque nous augmentons la température, alors que la contrainte au seuil de plasticité σ_y passe d'environ 70 MPa à 40°C à environ 40 MPa à 100°C et que le module varie dans les mêmes proportions.

Nous savons que dans le domaine des faibles déformations, les propriétés (module et contrainte au seuil) sont peu affectées par un processus de coupure de chaînes [Ver94]. Des essais à température ambiante n'auraient donc pas permis de mettre en évidence de façon spectaculaire les effets du vieillissement. Des essais de mécanique de la rupture (détermination de G_{IC}), auraient probablement été plus pertinents comme nous avons pu l'observer sur les polymères linéaires vitreux fragiles tels que le PS ou le PMMA [KP94]. Nous avons donc choisi de réaliser des essais de traction à température élevée, le choix de la température étant conditionné par les résultats d'essai (Fig. 3.27, page 70).

Il est clair que la température de 80°C constitue un optimum car la ductilité y est assez importante sans que la dispersion des valeurs de l'allongement à la rupture soit trop élevée.

– **Effet du vieillissement**

L'effet du vieillissement sur l'allongement à la rupture à 80°C, d'échantillons vieillis à 130°C est illustré par la figure (Fig. 4.30, page 92).

L'essai permet de mettre en évidence de façon très claire le passage brutal d'un régime ductile à un régime fragile (l'allongement à la rupture chutant rapidement d'environ un ordre de grandeur après environ 1 000 heures d'exposition). Pendant toute la durée de l'essai, soit environ 2000h, le module est resté constant aux incertitudes de mesure près, ce qui montre que le transfert de phase (l'augmentation de taux de cristallinité) a eu un effet négligeable sur les propriétés élastiques.

Ce type de passage brutal d'un comportement ductile à un comportement fragile est caractéristique d'un processus de coupure de chaînes.

À partir de l'évolution de l'allongement à la rupture, ε_R , nous définissons un critère de fin de vie mécanique t_f , temps à la fragilisation, qui peut être choisi, par exemple, comme le temps à partir duquel la déformation à la rupture est inférieure à la moitié de la déformation à la rupture initiale.

$$\varepsilon_R(t = t_f) = \frac{\varepsilon_R(t = 0)}{2}$$

Parallèlement aux propriétés mécaniques, des mesures de masse molaire (rhéométrie à l'état fondu) permettent de suivre l'évolution du processus de coupures de chaînes. Connaissant t_f , nous pouvons donc déterminer la masse molaire critique M'_C , en-dessous de laquelle le polymère est considéré comme fragile (Fig. 6.21). Notons que la valeur de M'_C doit être indépendante de la manière dont elle est obtenue, que ce soit en termes cinétiques (température de vieillissement) ou chimiques (type de vieillissement induisant des coupures). Autrement dit, cette masse molaire critique M'_C est une caractéristique intrinsèque du polymère et gouverne le processus de fragilisation.

- si $M > M'_C$, le comportement est ductile ou tenace,
- si $M < M'_C$, le comportement est fragile.

Ce type de passage d'un comportement ductile à un comportement fragile est généralement interprété en terme de variation de la ténacité, de deux ou trois ordres de grandeur autour d'une valeur critique de la masse molaire M'_C (Fig. 6.22).

M'_C est généralement comprise entre 10 et quelques centaines de kg.mol^{-1} .

La fragilisation pourrait recevoir une interprétation sommaire dont le point de départ serait la théorie de Griffith (1921), qui lie la contrainte critique permettant de propager une fissure de demi-longueur a (perpendiculaire à la contrainte) dans un matériau de module E , de taux critique de restitution d'énergie élastique G_{IC} , et de coefficient de Poisson ν .

$$\sigma_c = \left(\frac{E G_{IC}}{2\nu\pi a} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Pour que, parvenu au seuil de plasticité ($\sigma = \sigma_y$), le matériau se fissure, il faut que les défauts préexistants aient une taille supérieure ou égale à a_c .

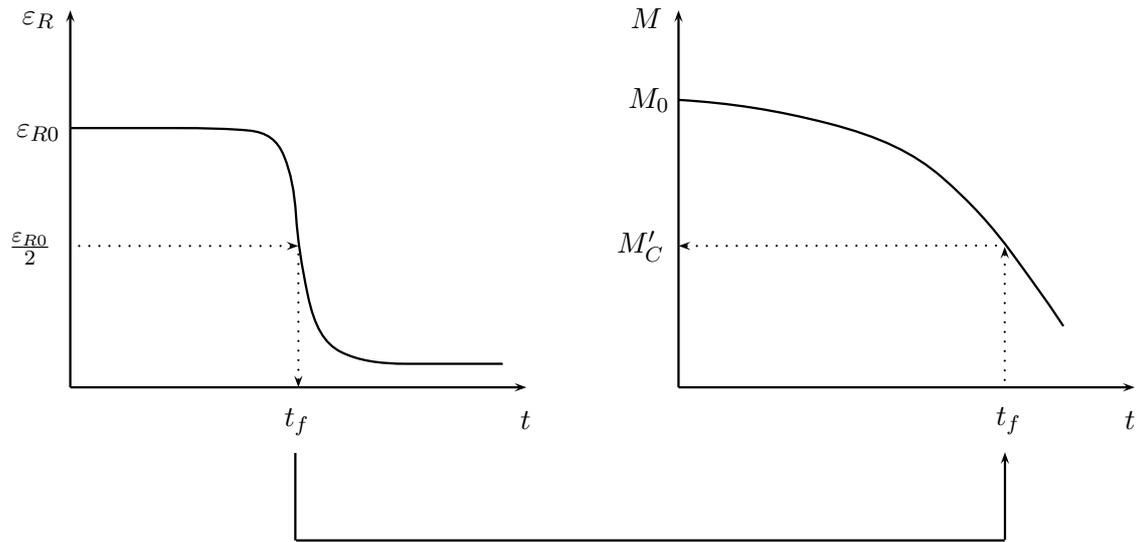


FIG. 6.21 – Lien entre une propriété mécanique et la masse molaire

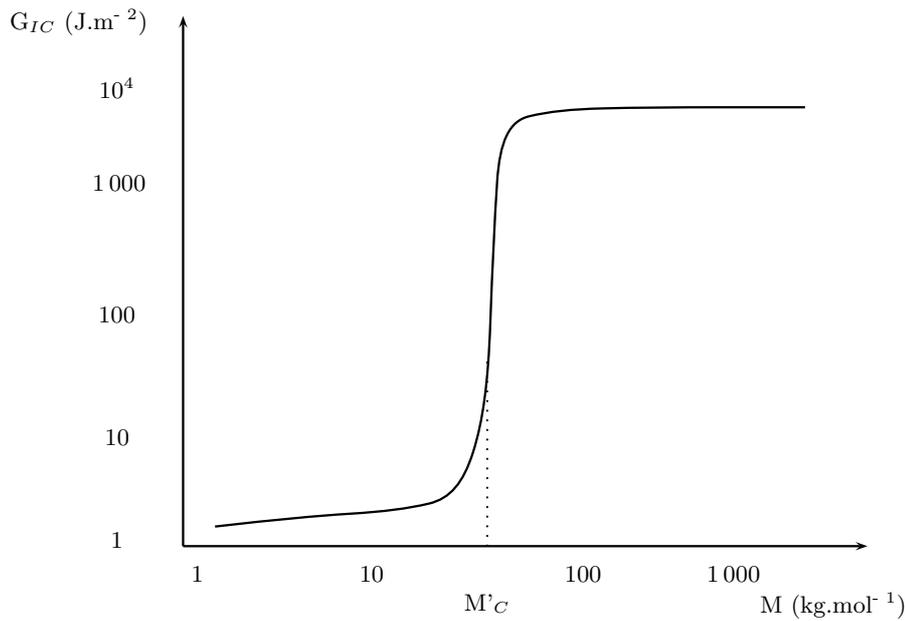


FIG. 6.22 – Allure générale des courbes de ténacité (taux critique de restitution de l'énergie élastique en mode 1) en fonction de la masse molaire, pour les polymères

$$a_c = \frac{E G_{IC}}{2\nu\pi\sigma_y^2}$$

où E est le module d'Young, G_{IC} le taux critique de restitution d'énergie élastique et ν le coefficient de Poisson.

À température ambiante, $\sigma_y \approx 70$ MPa, $E \approx 3$ GPa, $G_{IC} \approx 1000$ J.m⁻², soit $a_c \approx 0,2$ mm.

Le fait qu'à température ambiante, le POM soit au voisinage immédiat de sa transition ductile – fragile suggère que la taille des défauts des éprouvettes étudiées (en particulier en défauts liés aux arêtes vives des éprouvettes), pourrait être de l'ordre de 0,2 mm. Dans la mesure où σ_y et E sont sensiblement proportionnels [Bro86], E/σ_y^2 devrait augmenter avec la température, a_c augmente probablement aussi, ce que explique l'augmentation observée de ductilité.

La dégradation par coupures statistiques se traduit, au voisinage de M'_C , par une chute de G_{IC} , donc de a_c , de deux ou trois ordres de grandeur. Les défauts initiaux de l'éprouvette deviennent alors largement plus grande que la taille critique (vraisemblablement $a_c \leq 2 \mu\text{m}$), la rupture passe alors en mode fragile.

Alors que, dans de très nombreux cas, le vieillissement se traduit par l'apparition et la croissance de défauts, ici, il n'y a aucune raison de supposer que la population et la taille des défauts varie, c'est la ténacité du matériau qui diminue brutalement de sorte que des défauts initialement inactifs deviennent capables d'amorcer la rupture.

Nous allons relier la déformation à la rupture à une caractéristique du polymère qui évolue au cours du vieillissement. Cette relation nous permettra de mettre en évidence un critère « matériau » pilotant la fragilisation du matériau.

Il est donc intéressant de tracer la déformation à la rupture en fonction de la masse molaire en poids (c'est-à-dire d'utiliser les résultats issus de la traction uniaxiale et ceux de la rhéologie à l'état fondu), sachant que seule la déformation à la rupture est la grandeur pertinente pour détecter la fragilisation lors d'un essai en traction uniaxiale. Les essais du chapitre 4 sur le Delrin 100 stabilisé, ayant été effectués pour diverses températures d'exposition, nous pouvons effectuer une compilation des résultats. La courbe que nous obtenons (Fig. 6.23), avec les trois températures de vieillissement (110, 130 et 150°C), nous montre que nous pouvons estimer une masse molaire critique, M'_C .

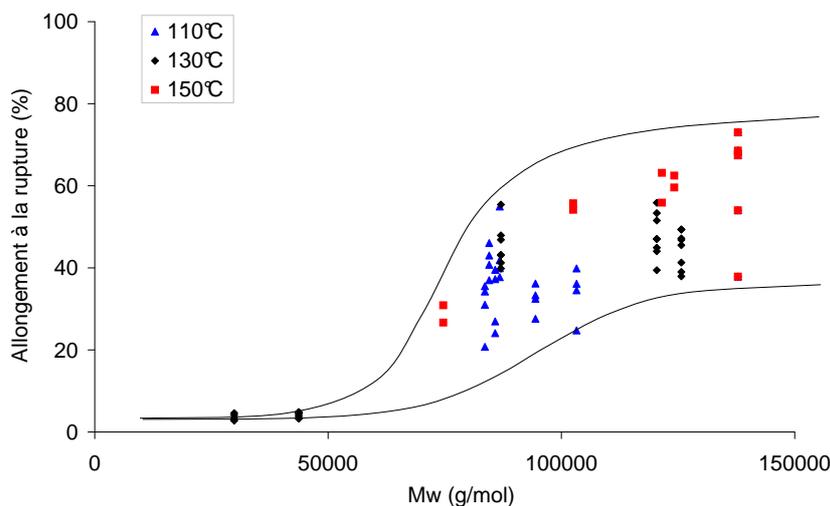


FIG. 6.23 – Déformation à la rupture en fonction de la masse molaire en poids pour trois températures de vieillissement du Delrin 100

Cette courbe (Fig. 6.23) nous montre que cette masse molaire critique est intrinsèque au matériau et indépendante de la température d'exposition. M'_C peut être estimée à $80 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. En-dessous de cette valeur, le matériau est trop endommagé pour assurer la fonction de la pièce.

Pour donner une interprétation physique de cette masse molaire critique M'_C , nous pouvons dire qu'au-dessus de cette valeur, les longues chaînes enchevêtrées du matériau permettent d'atteindre de grandes déformations. De ce fait, le matériau a un comportement ductile. Par contre, en-dessous de M'_C , les chaînes sont courtes, les enchevêtrements sont moins actifs, ce qui signifie qu'il y a moins de cohésion dans le matériau qui va rompre plus rapidement. Son comportement est alors fragile.

Plus précisément, l'interprétation de la masse molaire critique et du comportement ductile-fragile des polymères semi-cristallins fait l'objet d'un débat scientifique dont l'une des explications la plus probable est celle donnée à la figure (Fig. 6.24).

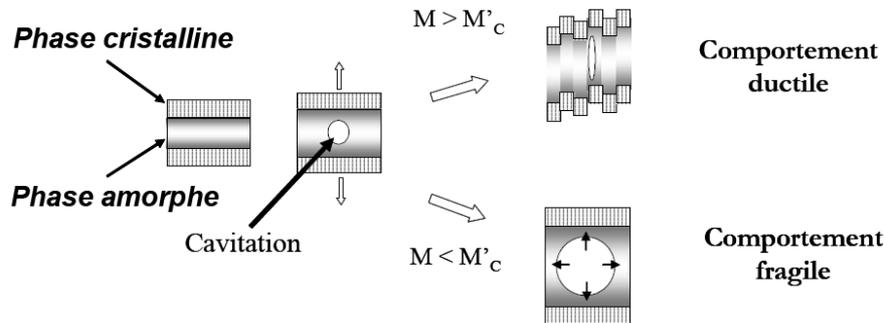


FIG. 6.24 – Schéma explicatif de M'_C

Le polyoxyméthylène est un matériau semi-cristallin, composé d'une phase amorphe, caoutchoutique, dans laquelle les chaînes sont désordonnées, et d'une phase cristalline, sous forme de lamelles, dans laquelle les chaînes sont ordonnées. Certaines chaînes longues participent à la fois à la phase amorphe et à la phase cristalline, ce qui crée des liens entre les lamelles cristallines. Le module de la phase amorphe est inférieur à celui de la phase cristalline, donc lorsque l'on applique une sollicitation de traction sur le matériau, la phase amorphe se déforme en premier. Les lamelles se séparent. Le comportement ultérieur dépend de la masse moléculaire :

Lorsque $M > M'_C$, le matériau possède beaucoup de longues chaînes, et de ce fait beaucoup de liens entre les lamelles cristallines. Les contraintes de la phase amorphe sont transmises et si la contrainte critique de cisaillement des cristaux est dépassée, les plans cristallins glissent, ce qui permet d'atteindre de grandes déformations. Le matériau, dans ce cas a un comportement ductile.

Lorsque $M < M'_C$, le matériau ne possède pas assez de liens pour transmettre les efforts à la phase cristalline. La cavitation va alors s'amorcer et se propager dans la phase amorphe jusqu'à rupture du matériau.

Sur la figure (Fig. 6.23, page 148), nous avons porté l'allongement à la rupture en fonction de la masse molaire moyenne en poids. Les points se répartissent sur deux plateaux correspondant aux deux régimes : ductile et fragile, avec une transition relativement brutale entre 60 et 100 kg.mol⁻¹, soit, en première approximation :

$$M'_C = 80 \pm 10 \text{ kg.mol}^{-1}$$

Sachant que la masse molaire entre enchevêtrements M_e est de l'ordre de 2 kg.mol⁻¹ [Mar01], on voit que $M'_C/M_e \approx 40 \pm 5$. Autrement dit, la fragilisation se produit alors que le réseau d'enchevêtrement dans la phase amorphe est relativement peu endommagé.

D'après les études réalisées au laboratoire, nous pouvons distinguer deux types de polymères.

– Les polymères amorphes et certains polymères semi-cristallins tels que le PET ou les

polyamides, pour lesquels $2 \leq M'_C/M_e \leq 14$ [WTF098]. Pour ces polymères, il est évident que la fragilisation est directement liée à la destruction du réseau d'enchevêtrements dans la phase amorphe : lorsque trop de chaînes élastiquement actives sont rompues, des fissures s'amorcent et se propagent facilement dans la phase amorphe, les chaînes ne peuvent plus s'étirer et s'extraire des cristaux, le comportement est fragile.

- Des polymères semi-cristallins comme le PP [FAV04], le PTFE [FAV03], le PE [FCAV05] généralement peu polaires, pour lesquels $M'_C/M_e \geq 30$. Une étude récente du PE a conduit à l'hypothèse que pour ces polymères, la frontière ductile – fragile n'était pas une simple borne sur l'échelle des masses molaires, mais plutôt une courbe dans le plan (l_a, M_w) , l_a étant l'épaisseur de la couche amorphe entre deux lamelles cristallines voisines (Fig. 6.25).

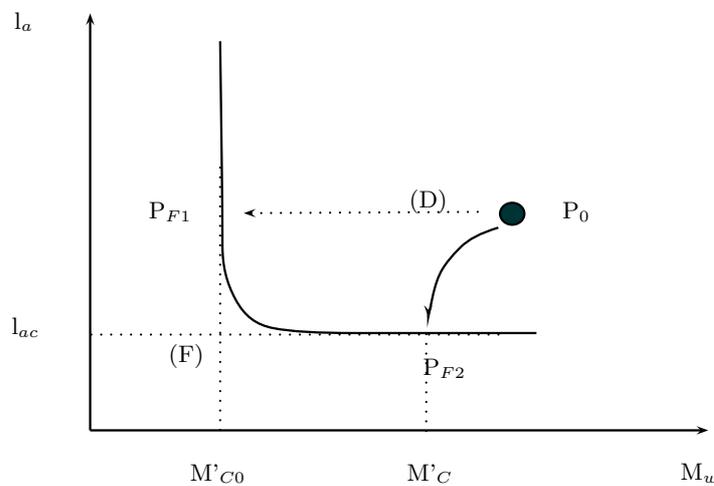


FIG. 6.25 – Frontière séparant le domaine ductile (D) du domaine fragile (F) dans l'espace (l_a, M_w)

Le vieillissement serait caractérisé par la trajectoire du point caractéristique P du polymère dans ce plan. Partant de P_0 , il se dirigerait vers les faibles masses molaires (coupures de chaînes) et vers les faibles l_a (chimicristallisation, recuit, ...). Le polymère deviendrait fragile lorsque la trajectoire croise la frontière, par exemple sur la figure (Fig. 6.25), en P_{F1} si le vieillissement n'implique pas de cristallisation, ce qui est le cas des polymères semi-cristallins vieillissant à une température inférieure à leur température de transition vitreuse (PET, PA11, ...) et en P_{F2} si le vieillissement implique une cristallisation.

Nous avons vu précédemment que c'était le cas pour le POM, ce qui peut expliquer le fait qu'il appartienne à la même famille que le PP, le PTFE et le PE. Ce résultat suggère une voie pour la poursuite des recherches : confirmer ou infirmer les hypothèses ci-dessus en comparant les comportements (en particulier les valeurs de M'_C) d'échantillons de POM différant par la morphologie (par exemple comparaison d'homopolymères et de copolymères).

Le même type de comportement a été observé à partir d'essais de choc Charpy. Ici, nous obtenons une information à caractère binaire : l'échantillon se rompt ou non pour un choc de 300 Joules. Les résultats peuvent être schématisés sur la figure (Fig. 6.26).

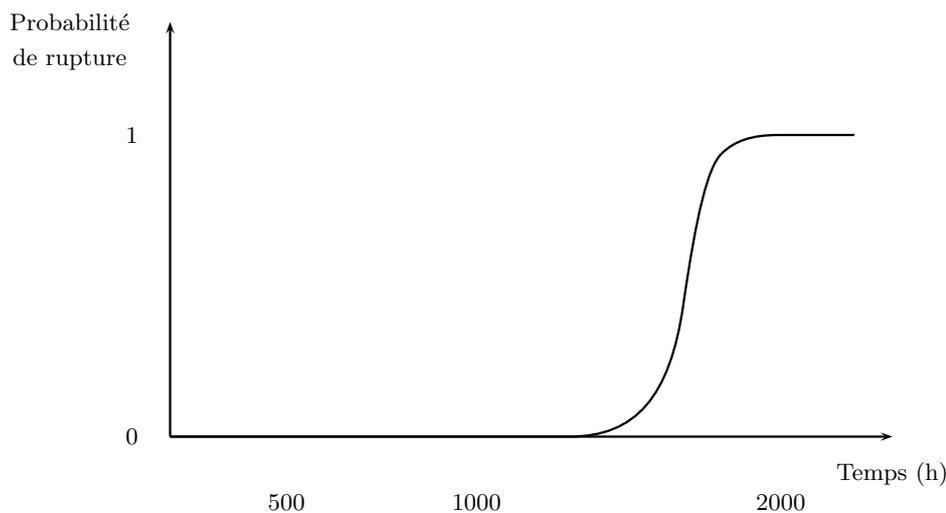


FIG. 6.26 – Probabilité de rupture d'éprouvettes en choc Charpy (300 J) en fonction du temps d'exposition à 130°C

La probabilité de rupture est quasi nulle jusqu'à 1 500 heures d'exposition et égale à l'unité après 2 000 heures. Autrement dit, la durée de vie jugée selon cet essai est de l'ordre de $1\,750 \pm 250$ heures à 130°C, alors qu'elle était de l'ordre de $1\,100 \pm 200$ heures à 130°C pour l'essai de traction.

L'essai de choc Charpy apparaît donc moins « sévère » que l'essai de traction, puisque ce dernier permet une détection plus précoce de la dégradation. En l'absence de données précises (courbe force – déformation pour le choc, influence d'une variation de l'énergie de choc et de la vitesse de traction sur la transition ductile – fragile, analyse des répartitions de contrainte dans les deux essais, ...), nous ne chercherons pas à discuter des différences entre les deux essais, nous contentant de noter que les durées de vie restent du même ordre de grandeur.

Les résultats des essais de tribologie, exprimés en terme de perte d'épaisseur des échantillons par usure (déterminée à partir de la perte de masse), sont portés sur le figure (Fig. 4.32, page 94).

Bien que la dispersion relative des résultats soit plus importante que dans le cas des essais de traction ou de choc, le comportement à l'usure varie dans le même sens après sensiblement le même temps d'exposition. La courbe se présente grosso modo comme deux plateaux séparés par une transition relativement étroite à $t \approx 1\,300 \pm 200$ heures, autrement dit un temps du même ordre que les temps à la fragilisation observés par traction et par choc (intermédiaire entre les deux).

Le coefficient de frottement, lui, ne semble pas varier de façon significative (Fig. 4.33, page 94).

Pour résumer ces résultats d'essais mécaniques, les trois critères retenus :

- allongement à la rupture en traction,
- probabilité de rupture en choc Charpy et
- usure en essai tribologique

mettent en évidence l'existence d'un changement de comportement plus ou moins brutal, entre 1 000 et 2 000 heures à 130°C, avec des petites variations selon le mode de sollicitation.

Il semble raisonnable d'attribuer cette « transition » à la chute de ténacité résultant des coupures statistiques de chaînes et de la cristallisation, selon le schéma de la figure (Fig. 6.23, page 148).

L'essai de traction à haute température (80°C) est celui qui permet la détection la plus sensible de la fragilisation, c'est donc celui que nous pouvons recommander pour l'étude de la durabilité.

6.5 Prédiction de la durée de vie

6.5.1 Introduction

Dans le travail ci-dessus présenté, nous avons proposé une démarche de prédiction de durée de vie tendant à exclure tout empirisme. Cependant, aucun élément de cette démarche n'étant acquis au préalable, nous avons dû entreprendre les expérimentations et établir les modèles qui permettent de construire ces éléments. À l'heure actuelle, nous disposons d'un schéma mécanistique pour l'oxydation du polymère, d'un ensemble de valeurs des constantes de vitesse correspondantes (Annexe C, page 211) et d'un modèle cinétique rendant compte du comportement observé dans l'intervalle 90 – 150°C, modèle qui peut être raisonnablement extrapolé à température ambiante dans le cas du polymère non stabilisé. Nous disposons également d'un critère de fin de vie, correspondant à la fragilisation catastrophique du matériau, que nous pouvons exprimer sous la forme d'une valeur critique M'_C de la masse molaire. Enfin, nous sommes en mesure de coupler réaction et diffusion de l'oxygène dans le modèle cinétique, pour prédire le profil dans l'épaisseur de la concentration en espèces oxydées.

Restent deux étapes importantes : la prise en compte de l'antichoc polyuréthane pour le Delrin 100 ST dans le schéma cinétique (si elle s'avère nécessaire) ainsi que dans le critère de fin de vie, et l'incorporation des actes de stabilisation dans le modèle. La première étape n'a pu être réalisée, faute de temps (à la limite, elle aurait pu demander un volume de travail identique à celui consacré au POM). La deuxième étape nécessitait la connaissance des antioxydants. L'utilisation de phénols encombrés dans le POM a été rapporté par plusieurs auteurs, nous pouvons donc raisonnablement incorporer ce type de stabilisants dans le schéma mécanistique, cependant il s'avère que, seul, il ne peut rendre compte de l'effet de stabilisation observé, et qu'il est probablement combiné à un stabilisant spécifique du POM. Nous nous attacherons à montrer qu'une combinaison de deux stabilisants « virtuels » pourrait rendre compte du comportement en vieillissement du POM industriel stabilisé, mais sans la connaissance des stabilisants réels, nous sommes réduits aux conjectures.

Il nous reste donc à :

- exploiter les résultats (Fig. 6.27) selon la méthode classique (équation d'Arrhenius),
- montrer en quoi une telle exploitation comporte des risques et
- montrer, à l'aide des stabilisants « virtuels », que la prise en compte des stabilisants dans notre approche de modélisation cinétique ne pose pas de problème insoluble.

6.5.2 Durée de vie selon Arrhenius du POM Delrin 100 stabilisé

Des essais de vieillissement accéléré ayant été réalisés à 110, 130 et 150°C, nous disposons de résultats d'essais de traction permettant de déterminer la durée de vie à fragilisation à ces trois températures : $t_f \approx 200\text{h}$ à 150°C, $t_f \approx 600\text{h}$ à 130°C et $t_f \approx 2000\text{h}$ à 110°C, pour le polymère stabilisé.

Le graphe d'Arrhenius de cette durée de vie est présenté sur la figure (Fig. 6.28).

Les trois points sont proches d'une droite d'équation (Eq. 6.12).

$$\ln t_f = \ln t_{f_0} + \frac{E}{RT} \quad (6.12)$$

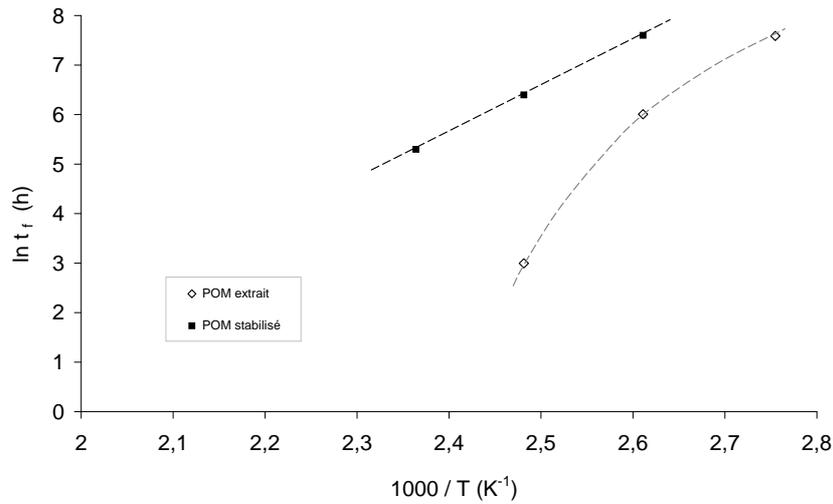


FIG. 6.27 – Points expérimentaux en vue d'une extrapolation du D100 extrait et stabilisé

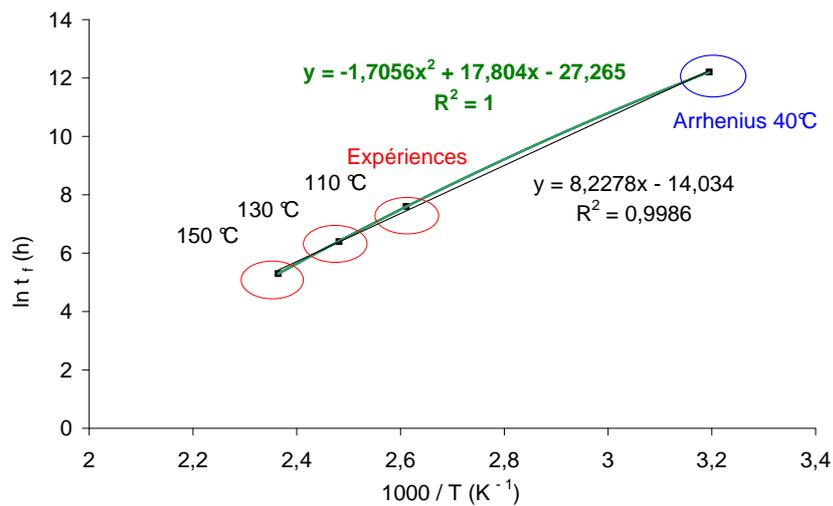


FIG. 6.28 – Prédiction de la durée de vie à 40°C du Delrin 100 stabilisé. Comparaison du modèle et de la loi empirique arrhenienne

avec $\ln t_{f_0} = -14,034$ et $E / R = 8\,228$ K.

La durée de vie extrapolée à 40°C est de l'ordre de 200 000 heures, soit environ 24 ans et environ 144 ans à 20°C.

On peut bien entendu s'interroger sur la fiabilité d'une extrapolation linéaire réalisée à partir de trois points seulement. Pour illustrer notre réserve sur cette approche, nous avons également réalisé un ajustement parabolique sur les trois points expérimentaux.

On obtient :

$$\ln t_f = -1,7056x^2 + 17,804x - 27,265$$

Le coefficient de corrélation ($R^2 = 1$) est plus élevé que pour l'ajustement linéaire ($R^2 = 0,9986$).

La durée de vie extrapolée selon la loi parabolique serait de 23 ans à 40°C et de 95 ans à 20°C. Nous pouvons voir que les différences sont significatives.

Cependant, compte tenu des incertitudes, la loi parabolique n'a pas plus de fondement physique que la loi linéaire (d'Arrhenius). D'autre part, la valeur de l'énergie d'activation apparente de cette dernière ($\sim 78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), plutôt faible pour un processus d'oxydation, mais pas aberrante pour un polymère dont les hydroperoxydes sont particulièrement instables, peut être considérée comme un argument (faible) en faveur de la loi d'Arrhenius.

Apprécier sans ambiguïté un écart à la linéarité du graphe d'Arrhenius implique l'étude d'un intervalle de températures plus large que celui étudié ici, cependant, en conservant la loi d'Arrhenius comme équation de tendance, nous voyons que la durée de vie est proche de 2 ans à 80°C et de 4 ans à 70°C. De telles vérifications apparaissent donc difficiles à réaliser dans l'échelle de temps d'une thèse. L'étude de la consommation des stabilisants permettrait probablement d'avoir accès à des informations décisives dans un temps plus court, encore faut-il les connaître.

6.5.3 Sur un éventuel caractère non arrhenien de la cinétique

Les résultats d'essais de vieillissement accéléré, dans l'air, sur le POM purifié par extraction, conduisent au graphe d'Arrhenius de la figure (Fig. 6.29).

Dans ce cas, l'ajustement linéaire conduirait à :

$$\ln t_f = \frac{16\,69}{T} - 38,126 \quad (6.13)$$

L'extrapolation conduirait donc à une durée de vie de 454 ans à 40°C, autrement dit, à une durée de vie bien supérieure à celle de l'échantillon stabilisé, ce qui est absurde. On remarquera que l'énergie d'activation apparente, $139 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, est anormalement élevée pour un polymère aussi instable.

Ces anomalies s'expliquent facilement par le caractère non linéaire de la dépendance de $\ln t_f$ avec T^{-1} : l'ajustement parabolique semblerait dans un premier temps donner une bien meilleure corrélation, cependant cette dernière conduit à une durée de vie extrapolée qui n'est pas plus raisonnable que la précédente $\ln t_f = 0,91 \text{ h}$ à 40°C, ce qui est tout autant absurde que l'extrapolation linéaire.

Cependant, dans ce cas, nous avons un mode d'ajustement plus pertinent que l'ajustement parabolique : c'est l'ajustement par le modèle cinétique proposé. Nous avons tracé sur la figure (Fig. 6.29) la courbe établie par le modèle. La valeur de la durée de vie à 40°C est $t_f = 15\,000 \text{ h}$, soit 1,71 année, ce qui est physiquement plus raisonnable que le résultat de l'extrapolation arrhenienne.

Nous remarquerons que dans le cas de l'échantillon non stabilisé, comme dans le cas de l'échantillon stabilisé, le diagramme d'Arrhenius tend à s'écarter de la linéarité dans le même sens, avec une légère concavité vers le bas. Autrement dit, la durée de vie réelle serait plus faible que la durée de vie prédite par la loi d'Arrhenius.

Les résultats rapportés aux paragraphes (6.5.2 et 6.5.3) nous conduisent donc à considérer l'application de la loi d'Arrhenius avec prudence dans le cas étudié.

6.5.4 Modélisation cinétique avec stabilisants virtuels

L'objectif de ce paragraphe est, rappelons-le, de montrer la faisabilité d'un modèle comportant des actes de stabilisation.

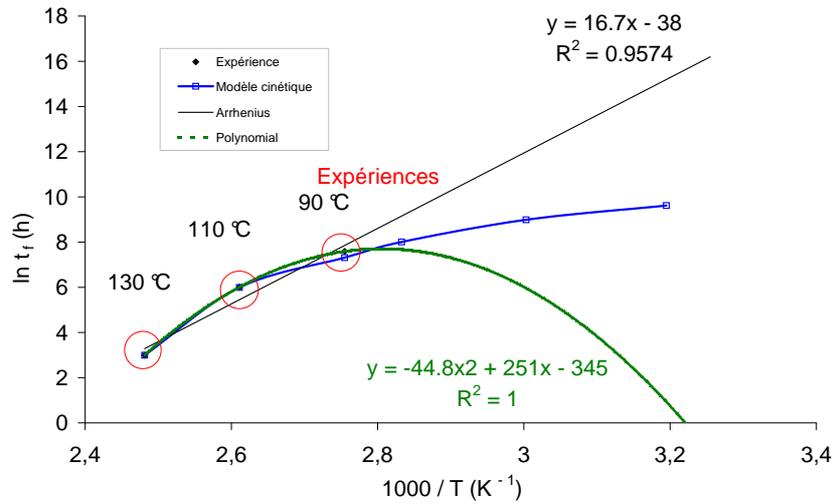


FIG. 6.29 – Extrapolation pour le Delrin 100 extrait à 40°C. Comparaison de l'extrapolation linéaire et parabolique avec le modèle

– Cas d'un capteur de radicaux de type phénol ou amine

Ce type de stabilisant comporte un hydrogène très labile et réagit généralement selon le schéma suivant (Fig. 6.30) :

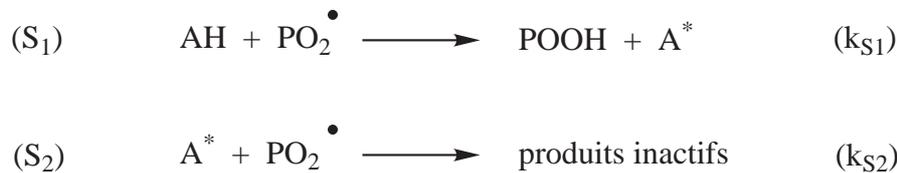


FIG. 6.30 – Radical probable de la réaction S_2

La particularité de la molécule réside dans le fait que A^\bullet , peu réactif, est incapable de propager une chaîne d'oxydation.

La réaction S_1 entre en compétition efficace avec la propagation (Fig. 6.31) :

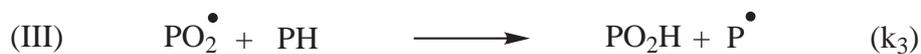


FIG. 6.31 – Réaction de propagation III

si

$$\frac{r_{S1}}{r_3} \geq 1$$

soit

$$\frac{k_{S1}[\text{AH}][\text{PO}_2^\bullet]}{k_3[\text{PH}][\text{PO}_2^\bullet]} \geq 1$$

soit

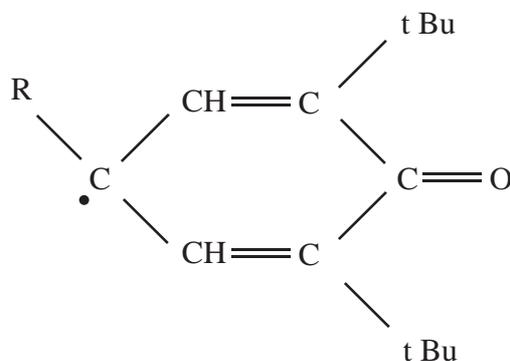
$$\frac{k_{S1}}{k_3} \geq \frac{[PH]}{[AH]}$$

Les phénols encombrés utilisés classiquement comme antioxydants sont utilisés en concentration généralement inférieure à 0,5 %. Comme leur masse molaire est comprise entre $\sim 300 \text{ g.mol}^{-1}$ et $\sim 1000 \text{ g.mol}^{-1}$, leur concentration $[AH]$ est de l'ordre de $10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$, alors que la concentration en substrat est de l'ordre de 33 mol.kg^{-1} . Il faut donc que :

$$\frac{k_{S1}}{k_3} \geq 3300$$

Ce qui est généralement réalisé, les constantes de vitesse k_{s1} étant de l'ordre de $10^3 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [Den00].

Puisque la réaction S_2 est une terminaison entre un radical, probablement du type représenté sur la figure suivante :



et un radical PO_2^\bullet , nous l'assimilerons, en première approche, à la terminaison $P^\bullet + PO_2^\bullet$ (V) et lui assignerons une constante de vitesse $k_{s2} = k_5 = 5.10^{11} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à 130°C .

La valeur réelle de k_{s2} est probablement plus faible en raison de la stabilisation de A^\bullet par résonance, mais l'effet stabilisant de AH dépend surtout de k_{s1} , la valeur de k_{s2} peut donc être retenue pour une simple estimation.

Nous avons ajouté les actes S_1 et S_2 au modèle cinétique et généré des courbes cinétiques de perte de masse ou de variation de masse molaire (Fig. 6.32), pour une concentration initiale en stabilisant de $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

Il apparaît clairement qu'un phénol seul ne peut rendre compte du comportement observé. En effet, la courbe expérimentale est une courbe relativement proche d'une droite marquant une diminution progressive de la masse molaire sur tout l'intervalle de temps exploré.

Dans le cas du phénol (virtuel), par contre, nous observons deux étapes clairement distinctes : pendant la première étape, le phénol est consommé et assure sa fonction de stabilisant : la masse molaire évolue lentement. Au terme de cette étape, cependant, lorsque la quasi totalité du phénol est consommé, la masse molaire chute brutalement, à la vitesse qui avait été observée dans le cas de l'échantillon non stabilisé.

Ce comportement « virtuel » est tout à fait conforme à ce qui est expérimentalement observé dans les polyoléfines stabilisés par des phénols encombrés [GPK⁺00]. Notons que néanmoins dans le cas des phénols encombrés, nous devrions observer un pic en spectrophotométrie infrarouge à 3650 cm^{-1} que nous n'avons pas mis en évidence dans le cas des polyoxyméthylènes étudiés.

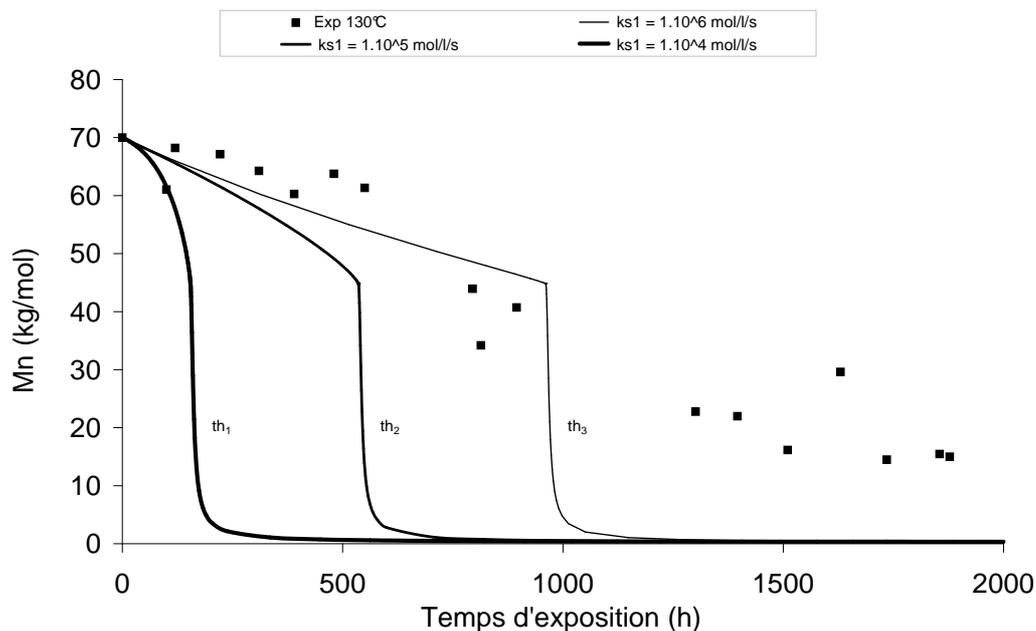


FIG. 6.32 – Courbes cinétiques de variation de masse molaire du Delrin 100 stabilisé pour une exposition à 130°C. Remarques : Exp représente les valeurs expérimentales, les courbes pleines (th_1 , th_2 et th_3 ,) représentent les courbes générées par le modèle en incluant les actes de stabilisation S_1 et S_2 pour une concentration initiale de stabilisant de $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. Les valeurs de k_{s1} étant pour th_1 : $1.10^4 \text{ mol.l}^{-1}.s^{-1}$, pour th_2 : $1.10^5 \text{ mol.l}^{-1}.s^{-1}$ et pour th_3 : $1.10^6 \text{ mol.l}^{-1}.s^{-1}$

Nous voyons donc que les stabilisants utilisés pour le POM fonctionnent selon un autre principe. Si l'analogie avec les polyoléfines était pertinente (ce qui n'est pas évident), le POM serait plutôt comparable au PP stabilisé par une amine encombrée de type HALS [GPK⁺00].

Nous ne savons pas, cependant, si les HALS, ou les nitroxyes correspondants, sont utilisées dans le POM et si elles sont efficaces dans ce polymère. Les HALS les plus courantes (Tinuvin 770 de Ciba Specialty Chemicals Inc.) comportent un groupe ester qui permet de les détecter en infrarouge, mais d'autres HALS ont un spectre beaucoup plus discret et sont pratiquement indétectables sans traitement spécifique de l'échantillon. D'autre part, la modélisation cinétique de leur effet stabilisant, qui résulte d'un mécanisme relativement complexe, reste un problème non trivial.

Schématiquement, une réaction comme l'oxydation en chaîne radicalaire peut être ralentie ou inhibée par deux grandes voies :

- L'augmentation de la vitesse de terminaison. Le phénol réagit selon ce principe, la réaction S_1 peut être considérée comme une terminaison unimoléculaire.
- La diminution de la vitesse d'amorçage (par destruction des hydroperoxydes, par exemple).

Nous avons voulu tester cette dernière voie en imaginant un stabilisant virtuel qui diminuerait k_1 (donc la vitesse d'amorçage) d'un facteur 3000. Les variations calculées de la masse molaire sont portées sur la figure Fig. 6.32). Pour $k_1 = 3.10^{-8} \text{ s}^{-1}$ (contre 10^{-4} s^{-1} pour le POM extrait), les courbes sont raisonnablement proches des courbes expérimentales. Mais une telle diminution de k_1 est-elle envisageable en pratique? Peut-on la réaliser grâce à un mécanisme de décomposition non radicalaire des hydroperoxydes? par voie catalytique? La question reste

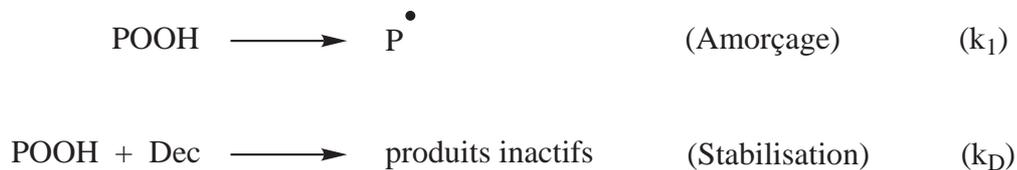
ouverte.

Nous retiendrons de cette brève application du modèle cinétique à des stabilisants que :

- La capture de radicaux par des stabilisants de type phénolique peut apporter une protection acceptable pendant une durée de vie finie, mais la dégradation devient catastrophique au terme de la période d'induction correspondant à la consommation quasi totale du stabilisant. Comme l'amorçage est relativement rapide, la période d'induction devrait être relativement courte. En effet, selon les modèles cinétiques les plus simples, la vitesse de consommation du stabilisant devrait être égale à la vitesse d'amorçage. Nous pouvons en conclure que ce type de stabilisant, utilisé seul, risque d'avoir un effet protecteur limité.

Agir sur la vitesse de décomposition des hydroperoxydes pourrait constituer une voie intéressante de stabilisation. Pour cela, nous pouvons envisager deux approches :

- L'approche classique consistant à utiliser un décomposeur d'hydroperoxydes du type sulfure ou phosphite. Nous aurions donc :



Schématiquement, pour que le stabilisant (Dec) soit efficace, il faut que :

$$k_D [\text{Dec}] [\text{POOH}] \geq k_1 [\text{POOH}]$$

Soit

$$k_D [\text{Dec}] \geq k_1$$

Malheureusement, dans le cas du POM, k_1 est relativement élevée, cette inégalité n'est donc pas facile à satisfaire. Ce type de stabilisant aura donc un effet positif mais probablement limité.

- L'idéal serait un stabilisant capable d'orienter la décomposition unimoléculaire des POOH vers une voie non radicalaire par un mécanisme catalytique (Fig. 6.33), comme celui par exemple représenté à la figure (Fig. 6.34).

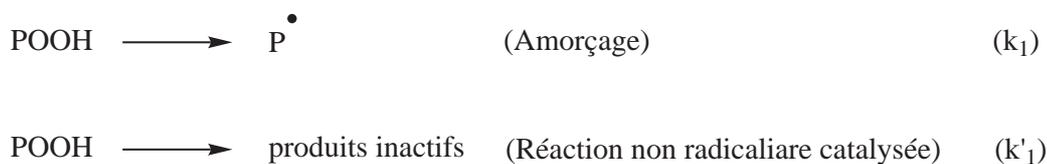


FIG. 6.33 – Voie non radicalaire de la décomposition des hydroperoxydes

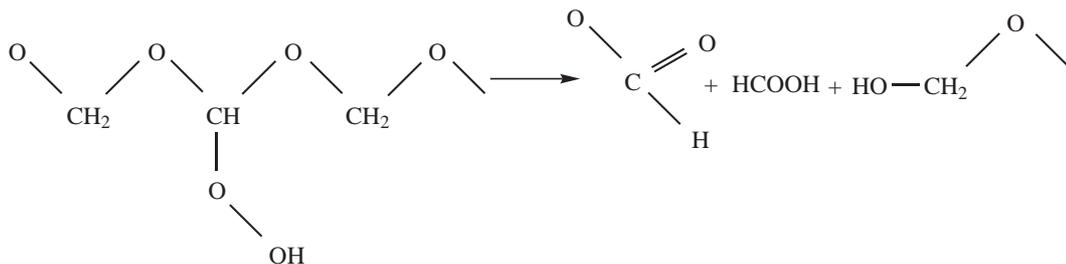


FIG. 6.34 – Exemple de voie non radicalaire de la décomposition des hydroperoxydes

En l'absence de données précises sur la formulation des grades industriels de POM, nous sommes pour l'instant réduits aux conjectures.

La mise en œuvre du modèle cinétique global incluant le processus de stabilisation par réduction de la vitesse d'amorçage (décomposition non radicalaire des POOH) a conduit aux figures (Fig. 6.35) pour l'évolution de la masse molaire et (Fig. 6.36) pour la perte de masse. L'accord entre modèle et expérience peut être considéré comme satisfaisant.

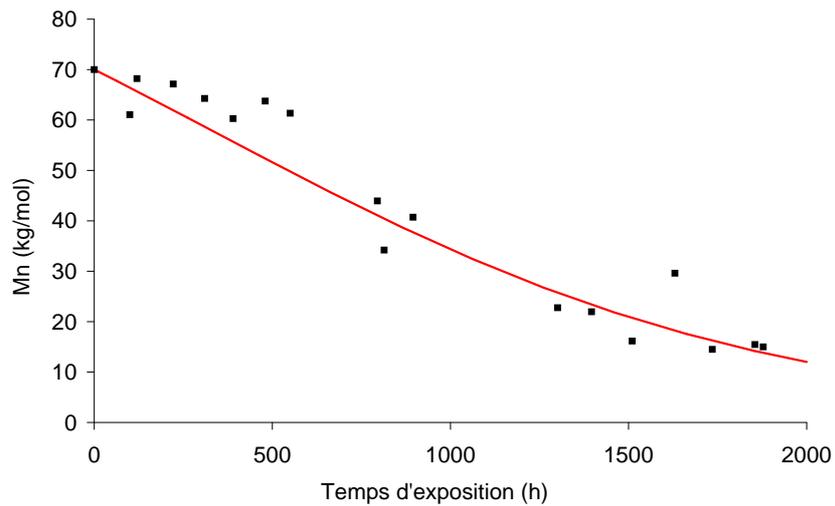


FIG. 6.35 – Validation du modèle incluant la destruction non radicalaire des hydroperoxydes (avec $k_1 = 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$) du Delrin 100 stabilisé avec les valeurs expérimentales sur les masses molaires

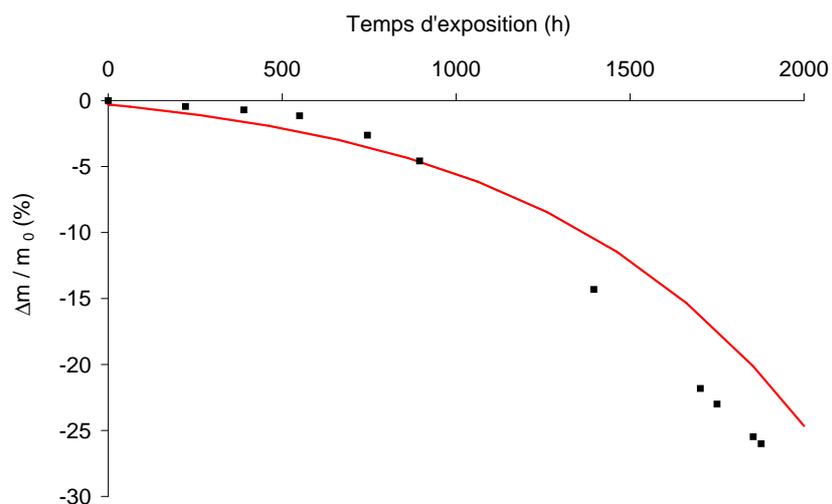


FIG. 6.36 – Validation du modèle incluant la destruction non radicalaire des hydroperoxydes (avec $k_1 = 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$) du Delrin 100 stabilisé avec les valeurs expérimentales sur les masses

En conclusion, les essais réalisés sur les stabilisants virtuels, outre qu'ils permettent de prévoir le comportement de différents types de stabilisants, montrent clairement que la prise en compte des actes de stabilisation ne devrait pas poser de problèmes insolubles dans l'établissement d'un modèle de prédiction de durée de vie.

Conclusions et perspectives

L'objectif du présent travail était d'établir un modèle de prédiction de durée de vie du POM fondé sur des considérations de cinétique chimique, mais avec un critère de fin de vie mécanique, l'application considérée impliquant une sollicitation de la pièce par chocs répétés. Un tel modèle implique deux changements majeurs d'échelle : le passage de l'échelle moléculaire (le motif monomère) à l'échelle macromoléculaire (la taille de la chaîne), et le passage de l'échelle macromoléculaire à l'échelle macroscopique (le comportement mécanique de l'éprouvette).

En ce qui concerne l'échelle moléculaire, il est bien établi que le vieillissement résulte essentiellement d'un processus d'oxydation radicalaire en chaîne. Le POM présente deux difficultés spécifiques majeures : l'existence d'un processus de dépolymérisation important et la discrétion particulière des espèces oxydées (formiates, alcools terminaux ou secondaires, hydroperoxydes) dans le spectre IR. L'originalité de notre travail, à ce niveau, réside essentiellement dans l'étude de l'influence de la pression d'oxygène sur la cinétique, ce qui nous a permis de resserrer l'éventail des mécanismes possibles et d'évaluer un certain nombre de constantes de vitesse élémentaires. Les caractéristiques majeures du POM, en ce qui concerne le comportement, comparé par exemple à celui des polymères hydrocarbonés (PE, PP, ...), sont essentiellement :

- l'instabilité élevée des hydroperoxydes,
- le fait que les alkoxydes résultant de la décomposition des hydroperoxydes se réarrangent facilement par coupure de chaîne.

En ce qui concerne l'échelle macromoléculaire, notre contribution se caractérise surtout par la mise en œuvre de méthodes rhéométriques pour caractériser la distribution des masses moléculaires.

Aux échelles supérieures, le fait expérimental majeur est essentiellement une chimicristallisation. Le fait que la perte de masse se poursuive sans diminution notable de vitesse, alors que le matériau dépasse 90% de taux de cristallinité montre clairement que la dépolymérisation peut se poursuivre dans les cristaux (probablement par une sorte d'érosion).

La fragilisation se produit de façon relativement brutale par l'effet conjugué de la chute de masse molaire et l'augmentation de cristallinité. La « masse molaire critique » M'_C correspondant au passage du régime ductile au régime fragile, qui est de l'ordre de $80 \pm 20 \text{ kg.mol}^{-1}$, montre que la fragilisation se produit alors que le réseau d'enchevêtrement de la phase amorphe est encore peu endommagé ($M'_C / M_e \approx 40$). C'est ce résultat qui nous incite à supposer que l'augmentation de cristallinité joue un rôle non négligeable dans la fragilisation.

Les résultats ci-dessus nous conduisent à proposer un modèle cinétique proche du modèle standard élaboré par Bolland et al. en 1946, dans lequel :

- l'amorçage résulterait de la décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes, laquelle se traduirait également par une coupure de chaîne statistique et par l'amorçage d'un « zip » de dépolymérisation dont la longueur de chaîne cinétique serait de l'ordre de 100,
- la propagation résulterait de l'arrachement d'hydrogène aux méthylènes comme pour tous les polymères,
- la terminaison, à pression atmosphérique, résulterait essentiellement de la combinaison « croisée » des radicaux alkyles et peroxydes. Une partie non négligeable de ces combinaisons bimoléculaires de radicaux pourrait être inefficace et conduire à une nouvelle paire de radicaux.

Ce modèle permet donc de déterminer le nombre s de coupures de chaînes, à partir duquel nous pouvons calculer la masse molaire. La fin de la durée de vie correspond à l'instant où $M_w = M'_C$.

Pour un type de POM donné, M'_C devrait être sensiblement indépendant des conditions de mise en œuvre et de vieillissement. Par contre, si le POM comporte au départ des irrégularités structurales susceptibles de limiter la cristallisation (cas du copolymère), nous devrions nous attendre à des valeurs de M'_C plus faibles.

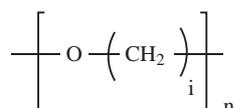
Le principe de la prédiction de durée de vie dans les conditions d'utilisation serait donc le suivant :

- les essais de vieillissement accéléré à température et pression de O₂ élevées permettent de déterminer les constantes de vitesse élémentaires et leurs énergies d'activation,
- l'équation d'Arrhenius permet de déterminer par extrapolation les constantes de vitesse élémentaires à la température d'utilisation,
- le modèle cinétique, avec les constantes de vitesse élémentaires ainsi calculées, permet de prédire la durée de vie à la température d'utilisation.

Nous noterons la différence entre cette méthode et la méthode classique dans laquelle nous appliquons l'équation d'Arrhenius à la durée de vie. Cette dernière est une fonction plus ou moins complexe des constantes de vitesse élémentaires or nous savons qu'une somme de termes arrheniens n'est pas arrhenienne. Il n'est donc pas fondé, sauf cas particuliers, d'appliquer l'équation d'Arrhenius à des grandeurs cinétiques globales comme la durée de vie. Par contre, il est fondé de l'appliquer à des constantes de vitesse élémentaires.

Les résultats de ce travail suggèrent un certain nombre de pistes pour une poursuite éventuelle.

- Sur le plan des mécanismes chimiques, la plus grosse difficulté, à notre avis, provient du fait que les processus décisifs de coupure de chaînes et de dépolymérisation peuvent faire intervenir différents mécanismes tout en conduisant aux mêmes résultats. Une telle ambiguïté est très difficile à lever dans le cas d'un polymère tel que le POM, peu soluble et très instable. L'étude de composés modèles nous paraît donc s'imposer, mais quelles molécules simples sont réellement représentatives du POM? Les oligomères cycliques du formaldéhyde (trimère et oligomères supérieurs) sont probablement les meilleurs candidats.
- Sur le plan de la modélisation cinétique, il apparaît absolument nécessaire de connaître la nature des stabilisants et leur concentration. Sans doute faudrait-il se doter des moyens de réaliser nous-mêmes des mélanges de composition connue.
- L'un des domaines cruciaux sur lesquels il apparaît le plus facile de faire des progrès significatifs en peu de temps est celui du mécanisme de fragilisation. D'abord, sur le polymère étudié ici (Delrin 100), il serait intéressant d'accompagner les mesures déjà faites (traction, masses moléculaires) de mesures visant à déterminer les dimensions des lamelles l_a et l_c (SAXS, DSC, ...). Ensuite, la comparaison des comportements du POM homopolymère avec un POM copolymère (dont la morphologie cristalline est nécessairement différente) serait probablement riche d'enseignements.
- Reste enfin le problème du mélange POM – PU. Si sa durée de vie s'avérait inférieure à celle du POM, cela conduirait à analyser le vieillissement du PU, ce qui, en soi, pourrait être un sujet de thèse.
- D'un point de vue plus fondamental, comparer le POM à ses homologues polyéthers (avec $i = 2, 3, 4, \dots$)



pourrait également enrichir notre vision des relations structure – propriétés dans le domaine du vieillissement.

Bibliographie

Bibliographie

- [AAV00] L. AUDOUIN, L. ACHIMSKY et J. VERDU – « Kinetic modeling of low temperature oxidation of hydrocarbon polymers », *Handbook of Polymer Degradation, Chap. 20* (2000), p. 727 – 763.
- [ACFVre] L. AUDOUIN, X. COLIN, B. FAYOLLE et J. VERDU – « Identification d'un mécanisme de vieillissement oxydant à partir de données cinétiques », *Techniques de l'ingénieur* (à paraître).
- [Ach96] L. ACHIMSKY – « Étude cinétique de la thermo-oxydation du polypropylène », Thèse de Doctorat, ENSAM Paris, 1996.
- [AGTV95] L. AUDOUIN, V. GUEGUEN, A. TCHARKHTCHI et J. VERDU – « "Close Loop" mechanistic schemes for hydrocarbon polymer oxidation », *Journal of Polymer Science* **33** (1995), no. 6 Part A: Polymer Chemistry, p. 921 – 927.
- [AGUD95] M. ABOULFARAJ, C. G'SELL, B. ULRICH et A. DAHOUN – « In situ observation of the plastic deformation of polypropylene spherulites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron microscope », *Polymer* **36** (1995), no. 4, p. 731 – 742.
- [ALS04] V. ARCHODOULAKI, S. LÜFT et S. SEIDLER – « Thermal degradation behaviour of poly(oxymethylene): I - Degradation and stabilizer consumption », *Polymer Degradation and Stability* **86** (2004), p. 75 – 83.
- [ANK62] V. ALISHOYEV, M. NEIMAN et B. KOVARSKAYA – *Plast. Massy* **7** (1962), p. 11.
- [ANKG63] V. ALISHOYEV, M. NEIMAN, B. KOVARSKAYA et V. GURYANOVA – *Vysokomol. Soed.* **5** (1963), p. 644.
- [APL59] R. ALSUP, J. PUNDERSON et G. LEVERETT – « The effect of solvents on high molecular weight, stable acetal resins », *Journal of Applied Polymer Science* **1** (1959), no. 2, p. 185 – 191.
- [BB62] L. BATT et S. BENSON – « Pyrolysis of di-tertiary butyl peroxide: temperature gradients and chain contribution to the rate », *J. Chem. Phys.* **36** (1962), no. 4, p. 895 – 901.
- [BCP70] F. BALTA-CALLEJA et A. PETERLIN – « Plastic deformation of polypropylene. VI. Mechanism and properties », *J. Macromol. Sci. Phys.* **B4** (1970), no. 3, p. 519 – 540.
- [BDW65] F. BERARDINELLI, T. DOLCE et C. WALLING – « Degradation and stabilization of polyacetal copolymers », *Journal of Applied Polymer Science* **9** (1965), no. 4, p. 1419 – 1429.
- [Ben64] S. BENSON – « Kinetics of pyrolysis of alkyl hydroperoxides and their O–O bond dissociation energies », *J. Chem. Phys.* **40** (1964), no. 4, p. 1007 – 1013.
- [Ben65] — , « Effects of resonance and structure on the thermochemistry of organic peroxy radicals and the kinetics of combustion reactions », *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965), no. 5, p. 972 – 979.

- [BF69] D. BROWN et A. . FISH – « The extension to long-chain alkanes and to high temperatures of the hydroperoxide chain mechanism of autoxidation », *Proc. Roy. Soc. A.* **308** (1969), p. 547 – 568.
- [BG46a] J. BOLLAND et G. GEE – « Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins. », *Transactions of the Faraday Society* **42** (1946), p. 236 – 243.
- [BG46b] — , « Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. III. Thermochemistry and mechanisms of olefin oxidation. », *Transactions of the Faraday Society* **42** (1946), p. 244 – 252.
- [BNK66] A. BLYUMENFELD, M. NEIMAN et B. KOVARSKAYA – *Vysokomol. Soed.* **8** (1966), p. 1990.
- [Bou03] A. BOUDET – *Voyage au cœur de la matière plastique*, CNRS Éditions, 2003, ISBN : 2-271-06160-1.
- [Bro86] N. BROWN – « Failure of plastics », ch. Yield behavior of polymers, p. 98 – 118, Hanser, Munic, Vienna, New York and West Germany, 1986.
- [BW66] S. BYWATER et D. WORSFOLD – *Canadian Journal of Chemistry* **44** (1966), p. 2071.
- [Cat01] B. CATOIRE – « Etude des polymères par résonance paramagnétique électronique », *Techniques de l'ingénieur P 3 766* (2001), p. 1 – 8.
- [CFA⁺03] X. COLIN, B. FAYOLLE, L. AUDOUIN, J. VERDU et X. DUTEURTRE – « Vieillissement thermo-oxydant des polymères. Un pas vers la modélisation cinétique. », *OFTA - Observatoire Français des Techniques Avancées ARAGO 28* (2003), p. 65 – 98.
- [CFAV03] X. COLIN, B. FAYOLLE, L. AUDOUIN et J. VERDU – « About a quasi-universal character of unstabilised polyethylene thermal oxidation kinetics », *Polymer Degradation and Stability* **80** (2003), p. 67 – 74.
- [CHvK62] H. CHERDRON, L. HÖHR et v.W. KERN – « Der acidolytische abbau von Polyoxymethylenen », *Makromol. Chem* **52** (1962), p. 48 – 58.
- [CJ68] J. CHIEN et H. JABLONER – « Polymer reactions. IV. Thermal decomposition of polypropylene hydroperoxides », *Journal of Polymer Science* **6** (1968), no. Part A-1, p. 393 – 402.
- [CW75] J. CHIEN et D. WANG – « Autoxidation of polyolefins. Absolute rate constants and effects of morphology », *Macromolecules* **8** (1975), no. 6, p. 920 – 928.
- [CY90] F. CHANG et M. YANG – « Mechanical fracture behavior of polyacetal and thermoplastic polyurethane elastomer toughened polyacetal », *Polymer Engineering and Science* **30** (1990), no. 9, p. 543 – 552.
- [Den00] E. DENISOV – « Handbook of Polymer Degradation », ch. Polymer Oxidation and Antioxidant Action, p. 383 – 420, Marcel Dekker, second éd., 2000.
- [Des96] A. DESSARTHE – « Introduction aux plastiques et composites en mécanique », *Techniques de l'ingénieur B5 170* (1996).
- [DKRY70] S. DAVTYAN, B. KOMAROV, B. ROZENBERG et N. YENIKOLOPYAN – « The kinetics of thermal stabilization of polyformaldehyde », *Polymer Science USSR* **12** (1970), no. 8, p. 1914 – 1921.
- [DKY64] L. DUDINA, L. KARMILOVA et N. YENIKOLOPYAN – « Thermo and thermo-oxidative degradation of polyformaldehyde. IV - Kinetics oh the thermo-oxidative reaction », *Polymer Science USSR* **5** (1964), no. 2, p. 222 – 227.
- [dN] D. DE NEMOURS – « Delrin résine acétal Manuel de moulage », Tech. report, Dupont.

- [DY63] L. DUDINA et N. YENIKOLOPIAN – « The thermal and thermal-oxidative degradation of polyformaldehyde. I - The order of reaction in thermal degradation », *Polymer Science USSR* **4** (1963), no. 6, p. 1580 – 1587.
- [DY64] L. DUDINA et N. YENIKOLOPIAN – « Thermal and thermo-oxidative degradation of polyformaldehyde. III - Chain transfer reaction in the thermo-oxidative degradation », *Polymer Science USSR* **5** (1964), no. 2, p. 195 – 200.
- [DZKY64] L. DUDINA, T. ZHAROVA, L. KARMILOVA et N. YENIKOLOPYAN – « The effect of stabilizing additives in the degradation of polyformaldehyde », *Polymer Science USSR* **6** (1964), no. 11, p. 2137 – 2144.
- [ES77] J. ENNS et R. SIMBA – *J. Macromol. Sci. - Phys.* **B13** (1977), p. 11.
- [FAV03] B. FAYOLLE, L. AUDOUIN et J. VERDU – « Radiation induced embrittlement of PTFE », *Polymer* **44** (2003), no. 9, p. 2773 – 2780.
- [FAV04] — , « A critical molar mass separating the ductile and brittle regimes as revealed by thermal oxidation in polypropylene », *Polymer* **45** (2004), p. 4323 – 4330.
- [Fay01] B. FAYOLLE – « Fragilisation du polypropylène induite par oxydation », Thèse de Doctorat, ENSAM Paris, 2001.
- [FCAV05] B. FAYOLLE, X. COLIN, L. AUDOUIN et J. VERDU – « Degradation induced embrittlement mechanism in polyethylene », *Polymer* (Soumis 2005).
- [Fel05] E. FELDER – « Usure des polymères. Etude expérimentale. Mécanique du contact », *Techniques de l'ingénieur AM* **3 135** (2005), p. 1 – 20.
- [Fis78] E. FISCHER – *Pure Appl. Chem.* **50** (1978), p. 1319 – 1341, International Union for Pure and Applied Chemistry.
- [Füz91] S. FÜZESSÉRY – « Polyacétals: polyoxyméthylènes POM », *Techniques de l'ingénieur A* **3 385** (1991), p. 1 – 12.
- [Gar96] J.-L. GARDETTE – « Caractérisation des polymères par spectrométrie optique », *Techniques de l'ingénieur PE* **3 762** (1996), p. 1 – 15.
- [Gir04] S. GIROIS – « Stabilisation des plastiques - Principes généraux », *Techniques de l'ingénieur AM* **3 232** (2004), p. 1 – 14.
- [GKN⁺65a] V. GUR'YANOVA, B. KOVARSKAYA, M. NEIMAN, L. POSTNIKOV, V. SHLYAPINTOKH et G. KUZNETSOVA – *Vysokomol. Soed.* **7** (1965), p. 2176.
- [GKN⁺65b] — , « Formation of peroxide radicals during the oxidation of polyformaldehyde », *Polymer Science USSR* **7** (1965), no. 12, p. 2385 – 2386.
- [GKNN66] V. GUR'YANOVA, B. KOVARSKAYA, M. NEIMAN et O. NITCHE – « Accelerated degradation of the polyformaldehyde chain of oxidation », *Polymer Science USSR* **8** (1966), no. 10, p. 1968 – 1972.
- [GPK⁺00] R. GENSLER, C. PLUMMER, H.-H. KAUSCH, E. KRAMER, J.-R. PAUQUET et H. ZWEIFEL – « Thermo-oxidative degradation of isotactic polypropylene at high temperatures: phenolic antioxidants versus HAS », *Polymer Degradation and Stability* **67** (2000), p. 195 – 208.
- [GR68] N. GRASSIE et H. ROCHE – « The thermal degradation of polyoxymethylene », *Makromol. Chem* **112** (1968), p. 16 – 33.
- [Gug95] F. GUGUMUS – « Re-examination of the role of hydroperoxydes in polyethylene and polypropylene: chemical and physical aspects of hydroperoxydes in polyethylene », *Polymer Degradation and Stability* **49** (1995), p. 29 – 50.
- [HI67] J. HOWARD et K. INGOLD – « Absolute rate constants for hydrocarbon autoxidation. VI. Alkyl aromatic and olefinic hydrocarbon. », *Canadian Journal of Chemistry* **45** (1967), p. 793 – 802.

- [HI68a] — , « Absolute rate constants for hydrocarbon autoxidation. XI. The reaction of tertiary peroxy radicals », *Canadian Journal of Chemistry* **46** (1968), p. 2655 – 2660.
- [HI68b] — , « Absolute rate constants for hydrocarbon autoxidation. XII. Rate constants for secondary peroxy radicals », *Canadian Journal of Chemistry* **46** (1968), p. 2661 – 2666.
- [HKW59] C. HAMMER, T. KOCH et J. WHITNEY – « Fine structure of acetal resins and its effects on mechanical properties », *Journal of Applied Polymer Science* **1** (1959), no. 2, p. 169 – 178.
- [HT03a] H. HAMA et K. TASHIRO – « Structural changes in isothermal crystallization process of polyoxymethylene investigated by time-resolved FTIR, SAXS and WAXS measurements », *Polymer* **44** (2003), p. 6973 – 6988.
- [HT03b] — , « Structural changes in non-isothermal crystallization process of melt-cooled polyoxymethylene. [I] Detection of infrared bands characteristic of folded and extended chain crystal morphologies and extraction of a lamellar stacking model », *Polymer* **44** (2003), p. 3107 – 3116.
- [HT03c] — , « Structural changes in non-isothermal crystallization process of melt-cooled polyoxymethylene [II] evolution of lamellar stacking structure derived from SAXS and WAXS data analysis », *Polymer* **44** (2003), p. 2159 – 2168.
- [HTY⁺00] S. HASEGAWA, H. TAKESHITA, F. YOSHII, T. SASAKI, K. MAKUUCHI et S. NISHIMOTO – « Thermal degradation behavior of gamma-irradiated acetyloxy end-capped poly(oxymethylene) », *Polymer* **41** (2000), p. 111 – 120.
- [Joh00] M. JOHNSON – « Investigations of the processing structure property relationships of selected semicrystalline polymers », Thèse, Blacksburg, Virginia, USA, 2000.
- [KC60] V. KERN et H. CHERDRON – « Der abbau von Polyoxymethylenen », *Makromol. Chem* **40** (1960), p. 101 – 117.
- [KCJ61] W. KERN, H. CHERDRON et V. JAACKS – *Angewandte Chemie* **73** (1961), p. 166.
- [KH76] D. V. KREVELEN et P. HOFTYZER – *Properties of Polymers. Their estimation and correlation with chemical structure*, 1976.
- [KJ65] P. KELLEHER et L. JASSIE – « Investigation of thermal oxidation and photooxidation of acetal plastics by infrared spectroscopy », *Journal of Applied Polymer Science* **9** (1965), no. 7, p. 2501 – 2510.
- [KL59] T. KOCH et P. LINDVIG – « Molecular structure of high molecular weight acetal resins », *Journal of Applied Polymer Science* **1** (1959), no. 2, p. 164 – 168.
- [KN78] Y. KAMIYA et E. NIKI – « Oxidative degradation », *Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers*, Ed. H.H.G. Jellinek, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New-York **Chapitre 3** (1978), p. 79 – 147.
- [KNG⁺64] B. KOVARSKAYA, M. NEIMAN, V. GUR'YANOVA, E. ROZANTSEV et O. NITCHE – « The stabilization of polyformaldehyde », *Polymer Science USSR* **6** (1964), no. 10, p. 1923 – 1930.
- [KP94] H. KAUSCH et C. PLUMMER – « The role of individual chains in polymer deformation », *Polymer* **35** (1994), no. 18, p. 3848 – 3857.
- [KPM94] M. KENNEDY, A. PEACOCK et L. MANDELKERN – « Tensile properties of crystalline polymers Macromolecules », *Macromolecules* **27** (1994), p. 5297 – 5310.
- [Kra99] P. KRAWCZAK – « Essais mécaniques des plastiques. Caractéristiques instantanées. », *Techniques de l'ingénieur AM 3 510* (1999), p. 1 – 20.
- [LASss] S. LÜFT, V. ARCHODOULAKI et S. SEIDLER – « Thermal-oxidative induced degradation behaviour of polyoxymethylene (POM) copolymer detected by TGA / MS », *Polymer Degradation and Stability* (2005 in press).

- [LG59] W. LINTON et H. GOODMAN – « Physical properties of high molecular weight acetal resins », *Journal of Applied Polymer Science* **1** (1959), no. 2, p. 179 – 184.
- [Mac57] R. MACDONALD – « U.S. Patent 2 768 994 », *Chem. Abs.* **51** (1957), p. 2323.
- [Mar01] J. MARK – *Physical Properties of Polymers Handbook*, Springer-Verlag New-York, LLC, 2001, ISBN : 1563965984.
- [Mea94] D. MEAD – « Determination of molecular weight distributions of linear flexible polymers from linear viscoelastic material functions », *Journal of Rheology* **38** (1994), no. 6, p. 1797 – 1827.
- [MEFH98] D. MAIER, A. ECKSTEIN, C. FRIEDRICH et J. HÖNERKAMP – « Evaluation of models combining rheological data with the molecular weight distribution », *J. Rheol.* **42** (1998), no. 5, p. 1153 – 1173.
- [Muc84a] M. MUCHA – « Isothermal thermogravimetric studies of molten diacetate terminated polyoxymethylene in nitrogen and air », *Colloid and Polymer Sci.* **262** (1984), p. 851 – 855.
- [Muc84b] — , « Thermo-oxidation rate of diacetate terminated polyoxymethylene with various morphological structures », *Colloid and Polymer Sci.* **262** (1984), p. 841 – 850.
- [PBR00] K. PALANIVELU, S. BALAKRISHNAN et P. RENGASAMY – « Thermoplastic polyurethane toughened polyacetal blends », *Polymer Testing* **19** (2000), p. 75 – 83.
- [PSR⁺00] C. PLUMMER, P. SCARAMUZZINO, R. STEINBERGER, R. LANG et H. KAUSCH – « Application of the essential work of fracture concept to high temperature deformation in polyoxymethylene », *Polymer Engineering and Science* **40** (2000), no. 4, p. 985 – 991.
- [RAG72] V. ROSHCHUPKIN, N. ANDREYEV et T. GONCHAROV – « IR spectroscopic study of the structural kinetics of synthesis and crystallization of polyoxymethylene », *Polymer Science USSR* **14** (1972), no. 2, p. 536 – 546.
- [Rau97] J. RAULT – « The T_{α_C} transition in semi-crystalline polymers: a new look on the crystallization, deformation and ageing process », *Rev. Macromol. Chem. Phys.* **C37** (1997), no. 2, p. 335.
- [Rog84] A. ROGINSKY – « Low temperature oxidation of solid polypropylene », *Developments in Polymer Degradation - 5*, Ed. N. Grassie, Applied Science Publishers, London, New-York **Chapitre 6** (1984), p. 193 – 225.
- [RRFAV01] L. RINCON-RUBIO, B. FAYOLLE, L. AUDOUIN et J. VERDU – « A general solution of the closed-loop kinetic scheme for the thermal oxidation of polypropylene », *Polymer Degradation and Stability* **74** (2001), no. 1, p. 177 – 188.
- [RS69] L. REICH et S. STIVALA – « Oxidation of simple hydrocarbons in the absence of inhibitors and accelerators », *Autoxidation of Hydrocarbons and Polyolefines, Kinetics and Mechanisms*, Ed. Marcel Dekker, INC., New-York (1969), no. Chap. 2, p. 31 – 127.
- [RS72] — , « Kinetics and mechanism of oxidative degradation of polymers », *Éléments of Polymer Degradation*, Ed. Mc Graw-Hill Book Company, New-York, St-Louis, San Francisco **Chapitre 5** (1972), p. 228 – 293.
- [Rus57] G. RUSSEL – *J. Amer. Chem. Soc.* **79** (1957), p. 3871.
- [SBKM79] Y. SHLYAPNIKOV, T. BOGAEVSKAYA, S. KIRYUSHKIN et T. MONAKHOVA – « Specific features of formation and properties of hydroperoxides of polyolefins », *Europ. Polym. J.* **15** (1979), p. 737 – 742.
- [Seg05] R. SEGUELA – « Critical review of the molecular topology of semicrystalline polymers: the origin and assessment of intercrystalline tie molecules and chain entanglements », *Journal of Polymer Science* **43** (2005), no. Part. B, p. 1730 – 1748.

- [Sic72] D. V. SICKLE – « Oxidation of polypropylene in benzene solution », *Journal of Polymer Science* **10** (1972), p. 355 – 368.
- [SM53] V. STANNETT et R. MESROBIAN – *Discussions Faraday Society* **14** (1953), p. 9.
- [SMP59] C. SCHWEITZER, R. MACDONALD et J. PUNDERSON – « Thermally stable high molecular weight polyoxymethylenes », *Journal of Applied Polymer Science* **1** (1959), no. 2, p. 158 – 163.
- [SNB⁺69] V. A. SUKHOV, L. A. NIKITINA, A. A. BATURINA, A. F. LUKOVNIKOV et N. S. YENIKOLOPYAN – « Oxidation of polyoxymethylenes », *Polymer Science USSR* **11** (1969), no. 4, p. 909 – 927.
- [Sta35] H. STAUDINGER – « Vysokomolekulyarnye organicheskie soyedineniya (Macromolecular Organic Compounds) », *United Scientific and Technical Press (Russian translation)* (1935).
- [TFMH99a] W. THIMM, C. FRIEDRICH, M. MARTH et J. HÖNERKAMP – « Analytical relationship between relaxation time spectrum and molecular weight distribution », *J. Rheol.* **43** (1999), no. 6, p. 1663 – 1672.
- [TFMH99b] — , « On the Rouse spectrum and the determination of the molecular weight distribution from rheological data », *J. Rheol.* **44** (1999), no. 2, p. 429 – 438.
- [TL96] G. TEYSSÈDRE et C. LACABANNE – « Caractérisation des polymères par analyse thermique », *Techniques de l'ingénieur* **PE 3 770** (1996), p. 1 – 9.
- [TMM50] A. TOBOLSKY, D. METZ et R. MESROBIAN – « Low temperature autoxidation of hydrocarbons : the phenomenon of maximum rates », *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950), p. 1942 – 1952.
- [TVDP96] J.-P. TROTIGNON, J. VERDU, A. DOBRACGINSKY et M. PIPERAUD – « Précis des matières plastiques, Structures - Propriétés, Mise en œuvre, Normalisation », p. 88, Nathan Afnor, 1996.
- [Ver94] J. VERDU – *J. Macromol. Sci. Pure and Appl. Chem.* **A3** (1994), no. 10, p. 1383 – 1398.
- [Ver02] — , « Vieillesse chimique : modélisation cinétique », *Techniques de l'ingénieur* **AM 3 153** (2002), p. 1 – 6.
- [WTFO98] W. WANG, A. TANIGUCHI, M. FUKUHARA et T. OKADA – « Surface Nature of UV Deterioration in Properties of Solid Poly(ethylene terephthalate) », *Journal of Applied Polymer Science* **67** (1998), p. 705 – 714.
- [YR65] H. YOSHIDA et B. RANBY – « Electron spin resonance studies on oriented polyoxymethylene », *Journal of Polymer Science* **3** (1965), no. 6, p. 2289 – 2302.
- [ZD71] N. ZOLOTOVA et E. DENISOV – « Mechanism of propagation and degenerate chain branching in the oxidation polypropylene and polyethylene », *Journal of Polymer Science* **9** (1971), no. Part A-1, p. 3311 – 3320.
- [ZSD91] A. ZAHRADNICKOVA, J. SEDLAR et D. DASTYCH – « Peroxy acids in photo-oxidized polypropylene », *Polymer Degradation and Stability* **32** (1991), p. 155 – 176.
- [Zwe01] H. ZWEIFEL – *Plastic additives Handbook*, 5ème éd., Hanser, 2001.

Annexes

Annexe A

Les fiches techniques

Nous allons trouver ici les fiches techniques des deux polyoxyméthylènes du fabricant de matières Dupont : le Delrin[®] 100 ST NC010 et le Delrin[®] 100 NC010.

A.1 Les fiches techniques des matériaux sélectionnés, données des fabricants

Ci-dessous, nous trouverons les données fournisseur des matières choisies, à savoir les deux POM de Dupont, le Delrin[®] 100 ST NC010 et le Delrin[®] 100 NC010.

La formule chimique du polyoxyméthylène est donné sur la figure (Fig. A.1).

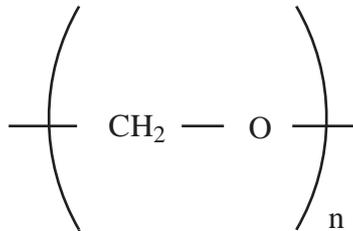


FIG. A.1 – Formule chimique du polyoxyméthylène, POM

A.1.1 Le Delrin[®] 100 ST NC010

Delrin[®], Données fabricant
acetal resin

Delrin[®] 100 ST NC010 is a super tough, high viscosity acetal homopolymer grade with superior impact resistance. It is designed for highly stressed where outstanding toughness is essential.

Property	Test method	Units	Value
Mechanical			
Yield Stress	ISO 527-1/-2	MPa	43
Yield Strain	ISO 527-1/-2	%	30
Nominal Strain at Break	ISO 527-1/-2	%	> 50
Strain at Break 50mm/min	ISO 527-1/-2	%	> 100
Tensile Modulus	ISO 527-1/-2	MPa	1 400
Tensile Creep Modulus 1h	ISO 899	MPa	1 350
1 000h			550
Flexural Modulus	ISO 178	MPa	1 050
Notched Izod Impact -40°C	ISO 180/1A	kJ.m ⁻²	20
23°C			90
Notched Charpy Impact -30°C	ISO 179/1eA	kJ.m ⁻²	20
23°C			100
Unnotched Charpy Impact -30°C	ISO 179/1eU	kJ.m ⁻²	NB
23°C			NB
Thermal			
Deflection Temperature 0,45 MPa	ISO 75-1/-2	°C	100

Property	Test method	Units	Value
1,80 MPa			60
1,80 MPa, Annealed			70
Melting Temperature	ISO 3146C	°C	178
Vicat Softening Temperature 50 N	ISO 306	°C	116
Flow			
Melt Flow Rate 190°C, 2,16 kg	ISO 1133	g/10 min	2,0
Electrical			
Surface Resistivity 1 mm	IEC 60093	ohm	10 ¹⁴
Relative Permittivity 10 ² Hz, 1 mm 10 ⁶ Hz, 1 mm	IEC 60250		4,7 4,5
Volume Resistivity 1 mm	IEC 60093	ohm.cm	10 ¹⁴
Dissipation Factor 10 ² Hz, 1 mm 10 ⁶ Hz, 1 mm	IEC 60250	10 ⁻⁴	65 70
Electric Strength 1 mm	IEC 60243-1	kV/mm	39
CTI 1 mm	IEC 60112	V	600
Flammability			
Flammability Classification 0,8 mm (0,032 in)bar 1,5 mm 3,0 mm	UL94		HB HB HB
Limited Oxygen	Index ISO 4589	%	21
Other			
Density	ISO 1183	kg.m ⁻³	1 340
Hardness, Rockwell	ISO 2039/2		M58
Humidity Absorption Equilibrium 50%RH	ISO 62, Similar to	%	0,35
Water Absorption Saturation, immersed	ISO 62, Similar to	%	0,9
Processing			
Melt Temperature Range		°C	200-210
Melt Temperature Optimum		°C	205
Drying Time, Dehumidified Dryer		h	2-4
Drying Temperature		°C	80
Processing Moisture Content		%	< 0,05
Hold Pressure Range		MPa	60-80

Contact DuPont for MSDS, general guides and/or additional information about ventilation, handling, purging, drying, etc. Mechanical properties measured at 23°C (73°F) unless otherwise stated.

The information provided in this data sheet corresponds to our knowledge on the subject at the date of its publication. This information may be subject to revision as new knowledge and experience becomes available. The data provided fall within

the normal range of product properties and relate only to the specific material designated; these data may not be valid for such material used in combination with any other materials or additives or in any process, unless expressly indicated otherwise. The data provided should not be used to establish specification limits or used alone as the basis of design; they are not intended to substitute for any testing you may need to conduct to determine for yourself the suitability of a specific material for your particular purposes. Since DuPont cannot anticipate all variations in actual end-use conditions DuPont makes no warranties and assumes no liability in connection with any use of this information. Nothing in this publication is to be considered as a license to operate under or a recommendation to infringe any patent rights. Caution: Do not use this product in medical applications involving permanent implantation in the human body. For other medical applications see « DuPont Medical Caution Statement », H-51459 or H-50102. Start with DuPont Engineering Polymers - www.dupont.com/enggpolymer

A.1.2 Le Delrin[®] 100 NC010

Delrin[®], Données fabricant
acetal resin

Delrin[®] 100 is a high viscosity acetal homopolymer for use in easy to fill moulds. Delrin[®] 100 provides maximum toughness in the product line without modification, and optimum mechanical performance.

Property	Test method	Units	Value
Mechanical			
Yield Stress	ISO 527-1/-2	MPa	71
Yield Strain	ISO 527-1/-2	%	25
Nominal Strain at Break	ISO 527-1/-2	%	45
Strain at Break	ISO 527-1/-2	%	70
Tensile Modulus	ISO 527-1/-2	MPa	3 100
Tensile Creep Modulus	ISO 899	MPa	
1h			2 900
1 000h			1 600
Notched Charpy Impact	ISO 179/1eA	kJ.m ⁻²	
-30°C			11
23°C			14
Unnotched Charpy Impact	ISO 179/1eU	kJ.m ⁻²	
-30°C			NB
23°C			NB
Thermal			
Deflection Temperature	ISO 75-1/-2	°C	
0,45 MPa			165
1,80 MPa			100
Melting Temperature	ISO 3146C	°C	178
Rheological			
Melt Flow Rate	ISO 1133	g/10 min	
190°C, 2,16kg			2,3
Other			
Density	ISO 1183	kg.m ⁻³	1 420
Hardness, Rockwell	ISO 2039/2		M92
Humidity Absorption	ISO 62, Similar to	%	
Equilibrium 50%RH			0,2
Water Absorption	ISO 62, Similar to	%	
Saturation, immersed			0,9

Property	Test method	Units	Value
Moulding Shrinkage	ISO 294-4	%	
Normal			1,9
Parallel			2,1
Processing			
Melt Temperature Range		°C	210-220
Melt Temperature Optimum		°C	215
Mould Temperature Range		°C	80-100
Mould Temperature Optimum		°C	90
Drying Time, Dehumidified Dryer		h	2-4
Drying Temperature		°C	80
Processing Moisture Content		%	< 0,2
Hold Pressure Range		MPa	90-110

Contact DuPont for Material Safety Data Sheet, general guides and/or additional information about ventilation, handling, purging, drying, etc. ISO Mechanical properties measured at 4.0mm, ISO Electrical properties measured at 2.0mm unless otherwise stated. Test temperatures are 23°C unless otherwise stated.

Delrin® is a DuPont registered trademark. 010307/010308 The information provided in this data sheet corresponds to our knowledge on the subject at the date of its publication. This information may be subject to revision as new knowledge and experience becomes available. The data provided fall within the normal range of product properties and relate only to the specific material designated; these data may not be valid for such material used in combination with any other materials or additives or in any process, unless expressly indicated otherwise. The data provided should not be used to establish specification limits or used alone as the basis of design; they are not intended to substitute for any testing you may need to conduct to determine for yourself the suitability of a specific material for your particular purposes. Since DuPont cannot anticipate all variations in actual end-use conditions DuPont makes no warranties and assumes no liability in connection with any use of this information. Nothing in this publication is to be considered as a license to operate under or a recommendation to infringe any patent rights. Caution: Do not use this product in medical applications involving permanent implantation in the human body. For other medical applications see « DuPont Medical Caution Statement », H-51459 or H-50102. Start with DuPont Engineering Polymers - www.dupont.com/enggpolymer

Annexe B

Les conditions d'injection

Nous présentons dans cette annexe les conditions d'injection des deux polyoxyméthylènes sélectionnés, à la fois sous forme d'éprouvettes et de plaques.

B.1 Les paramètres d'injection du POM Delrin 100 ST NC010

Nous trouverons ici les conditions d'injection des éprouvettes puis des plaques du POM Delrin 100 ST NC010.

B.1.1 Les paramètres d'injection des éprouvettes de traction de 4 mm d'épaisseur du Delrin 100 ST

Fermeture		
Avec profil de vitesse de fermeture	1	
Vitesse générale de fermeture	20,0	cm.s ⁻¹
Profil de vitesse de fermeture	12,3	cm.s ⁻¹
	20,0	cm.s ⁻¹
	12,0	cm.s ⁻¹
Info de commutation des vitesses de fermeture	168,1	mm
	30,4	mm
	0,0	mm
Info de fin d'ouverture	200,0	mm
Info sécurité BP de fermeture	20,0	mm
Pression de fermeture	120,0	bars
Pression de sécurité de fermeture	80,0	bars
Pression de verrouillage	172,0	tonnes
Pression de sécurité d'approche sommier	30,0	bars
Pression de déverrouillage	20,0	bars
Avec ou sans détecteurs M75	1	
Avec profil de vitesse d'ouverture	1	
Vitesse générale d'ouverture	25,0	cm.s ⁻¹
Profil de vitesse d'ouverture	19,9	cm.s ⁻¹
	25,0	cm.s ⁻¹
	15,4	cm.s ⁻¹
Info de commutation des vitesses d'ouverture	175,0	mm
	36,6	mm
	0,0	mm
Info fin d'ouverture	200,0	mm
Pression d'ouverture	80,0	bars
Initialisation épaisseur moule	0	
Course de déverrouillage	8,0	mm
Sélection du mode d'éjection	2	
Nombre d'éjections	2	
Avec éjection hydraulique externe	0	
Info départ éjection	150,0	mm
Info fin de sortie éjection	18,0	mm
Info V2 éjection	10,0	mm
Info retour réduit éjection	10,0	mm
Pression de rentrée éjection	20,0	bars
Pression de sortie éjection	50,0	bars
Minuterie d'éjection	0,0	s
Vitesse 1 de sortie éjection	80,0	cm.s ⁻¹
Vitesse 2 de sortie éjection	40,0	cm.s ⁻¹

Vitesse de rentrée éjection	80,0	cm.s ⁻¹
Info position mini retour éjection	0,0	mm
Info position maxi retour éjection	1,5	mm
Sélection du mode d'éjection air 1	0	
Info départ éjection air 1	0,0	mm
Minuterie éjection air 1	0,0	s
Injection		
Avec profil de pression de maintien	0	
Pression de maintien générale	80,0	bars
Profil de pression de maintien	80,0	bars
Infos de commutation des pressions de maintien	0,0	s
Minuterie de maintien générale	14,0	s
Mode de passage en maintien	2	
Info de maintien par position	2,0	mm
Info de maintien par pression hydraulique	160,0	bars
Relevé position vis à la commutation	9,6	mm
Info de maintien par le temps	3,1	s
Relevé pression hydraulique à la commutation	161,3	bars
Vitesse générale d'injection	30,0	mm.s ⁻¹
Profil de vitesse d'injection	30,0	mm.s ⁻¹
Infos de commutation des vitesses d'injection	0,0	mm
Position de départ injection	55,0	mm
Infos sortie de masque	55,0	mm
Pression limite d'injection	200,0	bars
Avec profil de contre pression	0	
Contre pression de dosage	0,0	bars
Profil contre pression de dosage	0,0	bars
Infos de commutation des contres pressions	0,0	mm
Info fin de dosage	50,0	mm
Course de prédécompression	0,0	mm
Vitesse de prédécompression	0,0	mm.s ⁻¹
Course de postdécompression	5,0	mm
Vitesse de postdécompression	70,0	mm.s ⁻¹
Minuterie de refroidissement	20,0	s
Minuterie de retard dosage	5,0	s
Avec profil de vitesse de dosage	0	
Vitesse de dosage	60,0	t.mn ⁻¹
Profil de vitesse de dosage	60,0	t.mn ⁻¹
Info de commutation des vitesses de dosage	0,0	mm
Info fin de dosage	50,0	mm
Avec vitesse de dosage asservie	1	
Ponton		
Limite maxi température	300,0	°C
Limite mini température	20,0	°C
Consigne zone 0	20,0	°C
Consigne zone 1	20,0	°C
Consigne zone 2	200,0	°C

Consigne zone 3	195,0	°C
Consigne zone 4	185,0	°C
Consigne zone 5	175,0	°C
Consigne zone 6	160,0	°C
Zone 0 en chauffe	0	
Consigne zone 0 en %	10	
Consigne zone 1 en %	20	
Zone 1 en chauffe	0	
Consigne de veille chauffe fourreau	100,0	°C
Commande de mise chauffe en veille	0	
Consigne zone 7	30	°C
Initialisation approche	0	
Course de dégagement	50,0	mm
Séquence de dégagement	4	
Mode approche pendant maintien	0	
Vitesse rapide d'approche	60,0	mm.s ⁻¹
Vitesse lente d'approche	15,0	mm.s ⁻¹
Vitesse de dégagement	50,0	mm.s ⁻¹
Pression d'approche	100,0	bars
Pression de maintien buse	50,0	bars
Course approche lente	8,0	mm
Minuterie de retard dégagement	0,5	s

B.1.2 Les paramètres d'injection des plaques de 1 mm d'épaisseur du Delrin 100 ST

Fermeture		
Avec profil de vitesse de fermeture	1	
Vitesse générale de fermeture	35,0	cm.s ⁻¹
Profil de vitesse de fermeture	21,6	cm.s ⁻¹
	35,0	cm.s ⁻¹
	21,0	cm.s ⁻¹
Info de commutation des vitesses de fermeture	126,0	mm
	22,8	mm
	0,0	mm
Info de fin d'ouverture	150,0	mm
Info sécurité BP de fermeture	20,0	mm
Pression de fermeture	120,0	bars
Pression de sécurité de fermeture	80,0	bars
Pression de verrouillage	172,0	tonnes
Pression de sécurité d'approche sommier	30,0	bars
Pression de déverrouillage	20,0	bars
Avec ou sans détecteurs M75	1	
Avec profil de vitesse d'ouverture	1	
Vitesse générale d'ouverture	30,0	cm.s ⁻¹
Profil de vitesse d'ouverture	23,8	cm.s ⁻¹
	30,0	cm.s ⁻¹
	15,1	cm.s ⁻¹

Info de commutation des vitesses d'ouverture	131,2	mm
	27,5	mm
	0,0	mm
Info fin d'ouverture	150,0	mm
Pression d'ouverture	100,0	bars
Initialisation épaisseur moule	0	
Course de déverouillage	8,0	mm
Sélection du mode d'éjection	2	
Nombre d'éjections	3	
Avec éjection hydraulique externe	0	
Info départ éjection	80,0	mm
Info fin de sortie éjection	9,0	mm
Info V2 éjection	3,0	mm
Info retour réduit éjection	2,0	mm
Pression de rentrée éjection	20,0	bars
Pression de sortie éjection	50,0	bars
Minuterie d'éjection	0,0	s
Vitesse 1 de sortie éjection	60,0	cm.s ⁻¹
Vitesse 2 de sortie éjection	100,0	cm.s ⁻¹
Vitesse de rentrée éjection	80,0	cm.s ⁻¹
Info position mini retour éjection	0,0	mm
Info position maxi retour éjection	1,0	mm
Sélection du mode d'éjection air 1	0	
Info départ éjection air 1	0,0	mm
Minuterie éjection air 1	0,0	s
Injection		
Avec profil de pression de maintien	0	
Pression de maintien générale	70,0	bars
Profil de pression de maintien	70,0	bars
Infos de commutation des pressions de maintien	0,0	s
Minuterie de maintien générale	6,0	s
Mode de passage en maintien	2	
Info de maintien par position	2,0	mm
Info de maintien par pression hydraulique	140,0	bars
Relevé position vis à la commutation	2,8	mm
Info de maintien par le temps	3,1	s
Relevé pression hydraulique à la commutation	140,3	bars
Vitesse générale d'injection	15,0	mm.s ⁻¹
Profil de vitesse d'injection	15,0	mm.s ⁻¹
Infos de commutation des vitesses d'injection	0,0	mm
Position de départ injection	23,0	mm
Infos sortie de masque	23,0	mm
Pression limite d'injection	200,0	bars
Avec profil de contre pression	0	
Contre pression de dosage	6,0	bars
Profil contre pression de dosage	6,0	bars
Infos de commutation des contres pressions	0,0	mm

Info fin de dosage	18,0	mm
Course de prédécompression	0,0	mm
Vitesse de prédécompression	0,0	mm.s ⁻¹
Course de postdécompression	5,0	mm
Vitesse de postdécompression	70,0	mm.s ⁻¹
Minuterie de refroidissement	14,0	s
Minuterie de retard dosage	2,0	s
Avec profil de vitesse de dosage	0	
Vitesse de dosage	30,0	t.mn ⁻¹
Profil de vitesse de dosage	30,0	t.mn ⁻¹
Info de commutation des vitesses de dosage	0,0	mm
Info fin de dosage	18,0	mm
Avec vitesse de dosage asservie	1	
Ponton		
Limite maxi température	400,0	°C
Limite mini température	20,0	°C
Consigne zone 0	200,0	°C
Consigne zone 1	30,0	°C
Consigne zone 2	205,0	°C
Consigne zone 3	200,0	°C
Consigne zone 4	185,0	°C
Consigne zone 5	175,0	°C
Consigne zone 6	160,0	°C
Zone 0 en chauffe	1	
Consigne zone 0 en %	0	
Consigne zone 1 en %	0	
Zone 1 en chauffe	0	
Consigne de veille chauffe fourreau	100,0	°C
Commande de mise chauffe en veille	0	
Consigne zone 7	30	°C
Initialisation approche	0	
Course de dégagement	10,0	mm
Séquence de dégagement	4	
Mode approche pendant maintien	0	
Vitesse rapide d'approche	60,0	mm.s ⁻¹
Vitesse lente d'approche	5,0	mm.s ⁻¹
Vitesse de dégagement	50,0	mm.s ⁻¹
Pression d'approche	60,0	bars
Pression de maintien buse	50,0	bars
Course approche lente	8,0	mm
Minuterie de retard dégagement	0,5	s

B.2 Les paramètres d'injection du POM Delrin 100 NC010

Nous trouverons ici les conditions d'injection des éprouvettes puis des plaques du POM Delrin 100 NC010.

B.2.1 Les paramètres d'injection des éprouvettes de traction de 4 mm d'épaisseur du Delrin 100

Fermeture		
Avec profil de vitesse de fermeture	1	
Vitesse générale de fermeture	35,0	cm.s ⁻¹
Profil de vitesse de fermeture	21,6	cm.s ⁻¹
	35,0	cm.s ⁻¹
	21,0	cm.s ⁻¹
Info de commutation des vitesses de fermeture	126,0	mm
	22,8	mm
	0,0	mm
Info de fin d'ouverture	150,0	mm
Info sécurité BP de fermeture	20,0	mm
Pression de fermeture	120,0	bars
Pression de sécurité de fermeture	80,0	bars
Pression de verrouillage	172,0	tonnes
Pression de sécurité d'approche sommier	30,0	bars
Pression de déverrouillage	20,0	bars
Avec ou sans détecteurs M75	1	
Avec profil de vitesse d'ouverture	1	
Vitesse générale d'ouverture	30,0	cm.s ⁻¹
Profil de vitesse d'ouverture	23,8	cm.s ⁻¹
	30,0	cm.s ⁻¹
	15,1	cm.s ⁻¹
Info de commutation des vitesses d'ouverture	131,2	mm
	27,5	mm
	0,0	mm
Info fin d'ouverture	150,0	mm
Pression d'ouverture	100,0	bars
Initialisation épaisseur moule	0	
Course de déverrouillage	8,0	mm
Sélection du mode d'éjection	2	
Nombre d'éjections	3	
Avec éjection hydraulique externe	0	
Info départ éjection	80,0	mm
Info fin de sortie éjection	11,0	mm
Info V2 éjection	3,0	mm
Info retour réduit éjection	2,0	mm
Pression de rentrée éjection	20,0	bars
Pression de sortie éjection	50,0	bars
Minuterie d'éjection	0,0	s
Vitesse 1 de sortie éjection	40,0	cm.s ⁻¹
Vitesse 2 de sortie éjection	80,0	cm.s ⁻¹
Vitesse de rentrée éjection	80,0	cm.s ⁻¹
Info position mini retour éjection	0,0	mm
Info position maxi retour éjection	1,0	mm
Sélection du mode d'éjection air 1	0	

Info départ éjection air 1	0,0	mm
Minuterie éjection air 1	0,0	s
Injection		
Avec profil de pression de maintien	0	
Pression de maintien générale	100,0	bars
Profil de pression de maintien	100,0	bars
Infos de commutation des pressions de maintien	0,0	s
Minuterie de maintien générale	6,0	s
Mode de passage en maintien	2	
Info de maintien par position	2,0	mm
Info de maintien par pression hydraulique	160,0	bars
Relevé position vis à la commutation	2,8	mm
Info de maintien par le temps	3,1	s
Relevé pression hydraulique à la commutation	140,3	bars
Vitesse générale d'injection	10,0	mm.s ⁻¹
Profil de vitesse d'injection	10,0	mm.s ⁻¹
Infos de commutation des vitesses d'injection	0,0	mm
Position de départ injection	23,0	mm
Infos sortie de masque	23,0	mm
Pression limite d'injection	200,0	bars
Avec profil de contre pression	0	
Contre pression de dosage	6,0	bars
Profil contre pression de dosage	6,0	bars
Infos de commutation des contres pressions	0,0	mm
Info fin de dosage	18,0	mm
Course de prédécompression	0,0	mm
Vitesse de prédécompression	0,0	mm.s ⁻¹
Course de postdécompression	5,0	mm
Vitesse de postdécompression	70,0	mm.s ⁻¹
Minuterie de refroidissement	14,0	s
Minuterie de retard dosage	2,0	s
Avec profil de vitesse de dosage	0	
Vitesse de dosage	30,0	t.mn ⁻¹
Profil de vitesse de dosage	30,0	t.mn ⁻¹
Info de commutation des vitesses de dosage	0,0	mm
Info fin de dosage	18,0	mm
Avec vitesse de dosage asservie	1	
Ponton		
Limite maxi température	400,0	°C
Limite mini température	20,0	°C
Consigne zone 0	20,0	°C
Consigne zone 1	30,0	°C
Consigne zone 2	205,0	°C
Consigne zone 3	200,0	°C
Consigne zone 4	185,0	°C
Consigne zone 5	175,0	°C
Consigne zone 6	160,0	°C

Zone 0 en chauffe	0	
Consigne zone 0 en %	0	
Consigne zone 1 en %	0	
Zone 1 en chauffe	0	
Consigne de veille chauffe fourreau	100,0	°C
Commande de mise chauffe en veille	0	
Consigne zone 7	30	°C
Initialisation approche	0	
Course de dégagement	10,0	mm
Séquence de dégagement	4	
Mode approche pendant maintien	0	
Vitesse rapide d'approche	60,0	mm.s ⁻¹
Vitesse lente d'approche	5,0	mm.s ⁻¹
Vitesse de dégagement	50,0	mm.s ⁻¹
Pression d'approche	60,0	bars
Pression de maintien buse	50,0	bars
Course approche lente	8,0	mm
Minuterie de retard dégagement	0,5	s

B.2.2 Les paramètres d'injection des plaques de 1 mm d'épaisseur du Delrin 100

Fermeture		
Avec profil de vitesse de fermeture	1	
Vitesse générale de fermeture	20,0	cm.s ⁻¹
Profil de vitesse de fermeture	12,3	cm.s ⁻¹
	20,0	cm.s ⁻¹
	12,0	cm.s ⁻¹
Info de commutation des vitesses de fermeture	168,1	mm
	30,4	mm
	0,0	mm
Info de fin d'ouverture	200,0	mm
Info sécurité BP de fermeture	20,0	mm
Pression de fermeture	120,0	bars
Pression de sécurité de fermeture	80,0	bars
Pression de verrouillage	172,0	tonnes
Pression de sécurité d'approche sommier	30,0	bars
Pression de déverrouillage	20,0	bars
Avec ou sans détecteurs M75	1	
Avec profil de vitesse d'ouverture	1	
Vitesse générale d'ouverture	25,0	cm.s ⁻¹
Profil de vitesse d'ouverture	19,9	cm.s ⁻¹
	25,0	cm.s ⁻¹
	15,4	cm.s ⁻¹
Info de commutation des vitesses d'ouverture	175,0	mm
	36,6	mm
	0,0	mm
Info fin d'ouverture	200,0	mm

Pression d'ouverture	80,0	bars
Initialisation épaisseur moule	0	
Course de déverouillage	8,0	mm
Sélection du mode d'éjection	2	
Nombre d'éjections	2	
Avec éjection hydraulique externe	0	
Info départ éjection	150,0	mm
Info fin de sortie éjection	7,0	mm
Info V2 éjection	10,0	mm
Info retour réduit éjection	10,0	mm
Pression de rentrée éjection	20,0	bars
Pression de sortie éjection	50,0	bars
Minuterie d'éjection	0,0	s
Vitesse 1 de sortie éjection	80,0	cm.s ⁻¹
Vitesse 2 de sortie éjection	40,0	cm.s ⁻¹
Vitesse de rentrée éjection	80,0	cm.s ⁻¹
Info position mini retour éjection	0,0	mm
Info position maxi retour éjection	1,5	mm
Sélection du mode d'éjection air 1	0	
Info départ éjection air 1	0,0	mm
Minuterie éjection air 1	0,0	s
Injection		
Avec profil de pression de maintien	0	
Pression de maintien générale	80,0	bars
Profil de pression de maintien	80,0	bars
Infos de commutation des pressions de maintien	0,0	s
Minuterie de maintien générale	14,0	s
Mode de passage en maintien	2	
Info de maintien par position	2,0	mm
Info de maintien par pression hydraulique	160,0	bars
Relevé position vis à la commutation	10,2	mm
Info de maintien par le temps	3,1	s
Relevé pression hydraulique à la commutation	160,4	bars
Vitesse générale d'injection	25,0	mm.s ⁻¹
Profil de vitesse d'injection	25,0	mm.s ⁻¹
Infos de commutation des vitesses d'injection	0,0	mm
Position de départ injection	45,0	mm
Infos sortie de masque	45,0	mm
Pression limite d'injection	200,0	bars
Avec profil de contre pression	0	
Contre pression de dosage	0,0	bars
Profil contre pression de dosage	0,0	bars
Infos de commutation des contres pressions	0,0	mm
Info fin de dosage	40,0	mm
Course de prédécompression	0,0	mm
Vitesse de prédécompression	0,0	mm.s ⁻¹
Course de postdécompression	5,0	mm

Vitesse de postdécompression	70,0	mm.s ⁻¹
Minuterie de refroidissement	20,0	s
Minuterie de retard dosage	5,0	s
Avec profil de vitesse de dosage	0	
Vitesse de dosage	50,0	t.mn ⁻¹
Profil de vitesse de dosage	50,0	t.mn ⁻¹
Info de commutation des vitesses de dosage	0,0	mm
Info fin de dosage	40,0	mm
Avec vitesse de dosage asservie	1	
Ponton		
Limite maxi température	300,0	°C
Limite mini température	20,0	°C
Consigne zone 0	205,0	°C
Consigne zone 1	20,0	°C
Consigne zone 2	205,0	°C
Consigne zone 3	200,0	°C
Consigne zone 4	190,0	°C
Consigne zone 5	180,0	°C
Consigne zone 6	165,0	°C
Zone 0 en chauffe	1	
Consigne zone 0 en %	0	
Consigne zone 1 en %	0	
Zone 1 en chauffe	0	
Consigne de veille chauffe fourreau	100,0	°C
Commande de mise chauffe en veille	0	
Consigne zone 7	30	°C
Initialisation approche	0	
Course de dégagement	50,0	mm
Séquence de dégagement	4	
Mode approche pendant maintien	0	
Vitesse rapide d'approche	60,0	mm.s ⁻¹
Vitesse lente d'approche	15,0	mm.s ⁻¹
Vitesse de dégagement	50,0	mm.s ⁻¹
Pression d'approche	100,0	bars
Pression de maintien buse	50,0	bars
Course approche lente	8,0	mm
Minuterie de retard dégagement	0,5	s

Annexe C

Notes à propos du calcul de la distribution des masses molaires

Dans cette annexe, nous donnons la procédure utilisée avec le logiciel RSI Orchestrator afin de calculer les masses molaires des matériaux polymères à l'aide de mesures rhéologiques à l'état fondu.

C.1 Le principe

Le logiciel de TA Instrument a été développé en collaboration avec les professeurs J. Hönerkamp et C. Friedrich de l'université de Friburg [MEFH98, TFMH99a, TFMH99b].

– *Modules dynamiques complexes*

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$$

À hautes fréquences, nous avons

$$G'(\omega) = G_N^0$$

Les courbes du module de conservation sont telles que sur la figure (Fig. C.1).

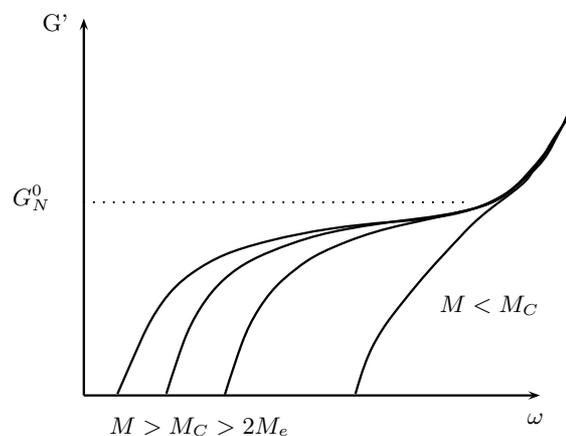


FIG. C.1 – Représentation du module de conservation G'

De plus,

$$\eta'(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega}$$

À basses fréquences, nous avons

$$G''(\omega) = \eta_0 \omega$$

Les courbes du module de perte sont telles que sur la figure (Fig. C.2).

– *Éléments de Maxwell en relaxation*

Il est possible de représenter le polymère via une représentation de Maxwell généralisé, comme nous le verrons dans le point suivant.

Dans la représentation de Maxwell (Fig. C.3),

$$G(t) = G \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right)$$

avec

$$\lambda = \frac{\eta}{G}$$

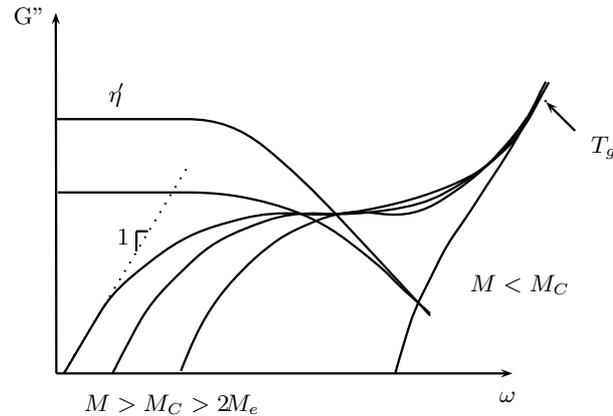
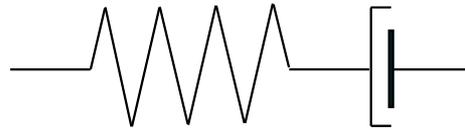
FIG. C.2 – Représentation du module de perte G'' 

FIG. C.3 – Représentation de Maxwell

Si le temps de sollicitation est long par rapport au temps de relaxation ($t_{soll} > \lambda_{rept}$), alors il y a reptation, le polymère se comporte comme un liquide visqueux (liquide de Newton), c'est l'amortisseur dans la représentation de Maxwell. Dans ce cas, les chaînes se désenchevêtrent.

Si, par contre, le temps de sollicitation est court par rapport au temps de relaxation ($t_{soll} < \lambda_{rept}$), la sollicitation est trop rapide, le polymère se comporte comme un solide élastique (solide de Hooke) et dans ce cas, il n'y a pas reptation, c'est le ressort dans la représentation de Maxwell.

Pour chaque mesure, nous avons un temps de relaxation (Fig. C.4).

– Spectre des temps de relaxation

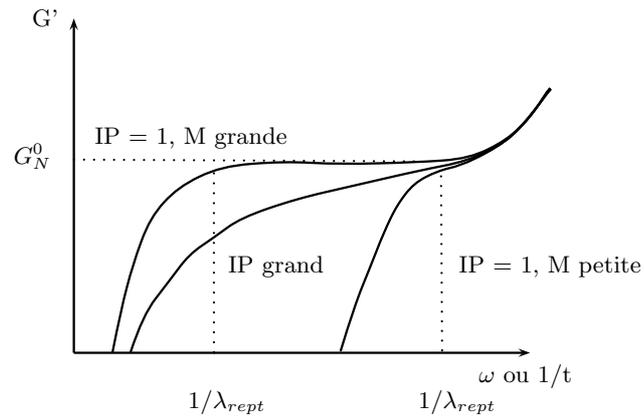
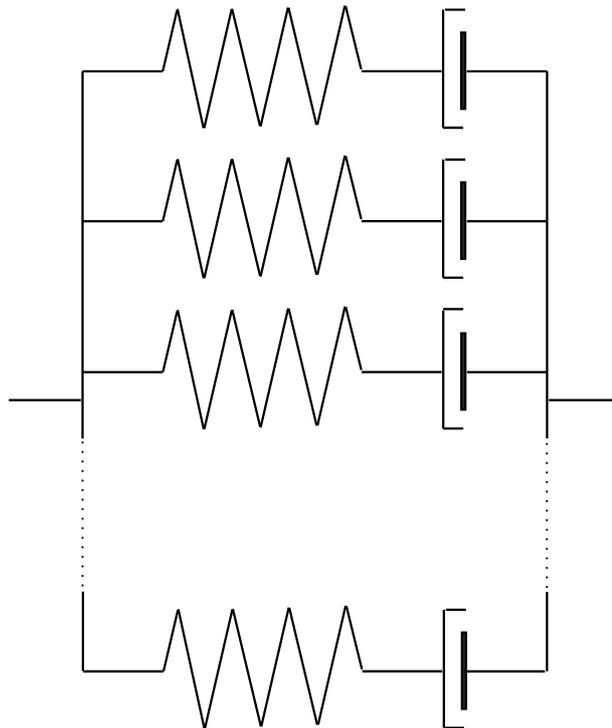
Nous utilisons un Maxwell généralisé (Fig. C.5).

Les mesures de rhéologie nous donnent des courbes de la forme de celles de la figure (Fig. C.6).

$$G(t) = \sum_{i=1}^N G_i \exp\left(-\frac{t}{\lambda_i}\right)$$

ou

$$G(t) = \int_0^{\infty} \frac{H(\lambda)}{\lambda} \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right) d\lambda$$

FIG. C.4 – *Distribution de temps de relaxation*FIG. C.5 – *Représentation de Maxwell généralisé*

Application de Maxwell généralisé :

$$G^*(\omega) = G' + iG'' = \frac{G\lambda^2\omega^2}{1 + \lambda^2\omega^2} + i \frac{G\lambda\omega}{1 + \lambda^2\omega^2} = \int_0^\infty \frac{H(\lambda)}{\lambda} \frac{j\omega\lambda}{1 + j\omega\lambda} d\lambda$$

– *Principe du logiciel*

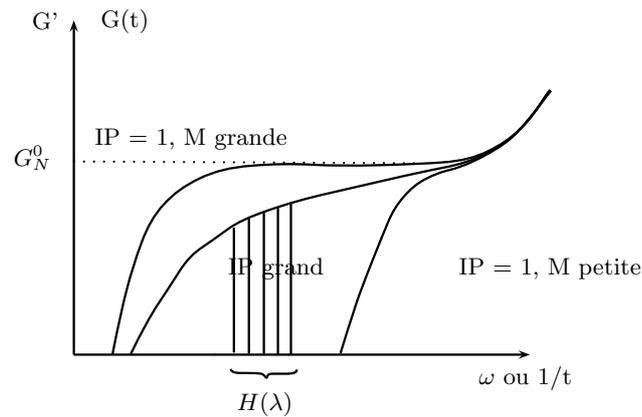


FIG. C.6 – Spectre des temps de relaxation

Le principe est donné à la figure (Fig. C.7).

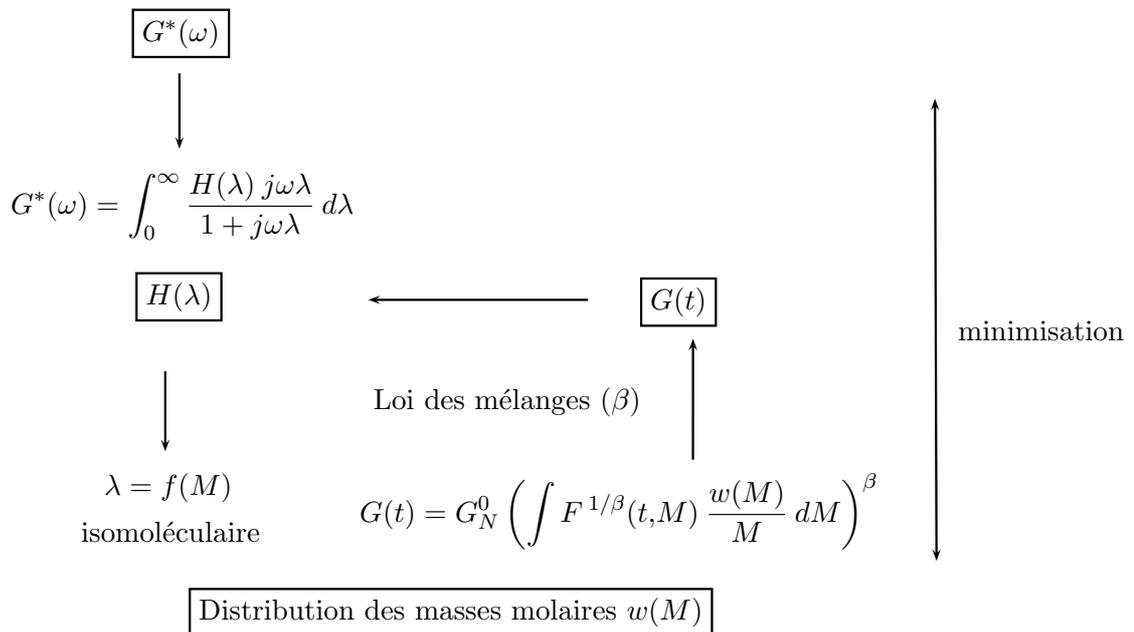


FIG. C.7 – Principe du logiciel

– Relation temps – masse (t, M) pour $M > M_C$

– À haute fréquence (T_g), il y a des mouvements de Rouse (élastique)

- À basse fréquence (notre cas), il y a reptation, alors $\lambda \approx M^\alpha$, avec α proche de 3,4. On a alors,

$$\eta_0 = G_0 \lambda = k M^\alpha$$

et pour facteur de front (Front factor),

$$K = \frac{k}{G_0}$$

- La fonction de relaxation est $F(t, M)$.

$$G(t) = G_0 F(t, M)$$

Et d'après Doi-Edwards, il s'agit d'une exponentielle simple :

$$F(t, M) = \exp\left(-\frac{t}{\lambda(M)}\right)$$

Remarquons que pour une double reptation, $\beta = 2$. Il s'agit alors de rendre compte de l'influence de la polymolécularité sur le temps de relaxation (Eq. C.1).

$$G(t) = G_0^N \left(\int F^{1/\beta}(t, M) \frac{w(M)}{M} dM \right)^\beta \quad (\text{C.1})$$

Concernant la probabilité de relaxer des chaînes longues (λ_L) dans un milieu de chaînes courtes (λ_C) est :

- Chaînes courtes + chaînes courtes ($C + C$) :

$$\exp\left(-\frac{t}{2\lambda_C}\right) \exp\left(-\frac{t}{2\lambda_C}\right)$$

d'où

$$\lambda = \lambda_C$$

- Chaînes longues + chaînes longues ($L + L$) :

$$\exp\left(-\frac{t}{2\lambda_L}\right) \exp\left(-\frac{t}{2\lambda_L}\right)$$

d'où

$$\lambda = 0$$

- Chaînes longues + chaînes courtes ($L + C$) :

$$\exp\left(-\frac{t}{2\lambda_L}\right) \exp\left(-\frac{t}{2\lambda_C}\right) = \exp\left(-\frac{t(\lambda_L + \lambda_C)}{2\lambda_C\lambda_L}\right)$$

d'où

$$\frac{2\lambda_C\lambda_L}{\lambda_L + \lambda_C} \approx 2\lambda_C$$

C.2 Le calcul, MWD, Synthesize Molecular Weight Data

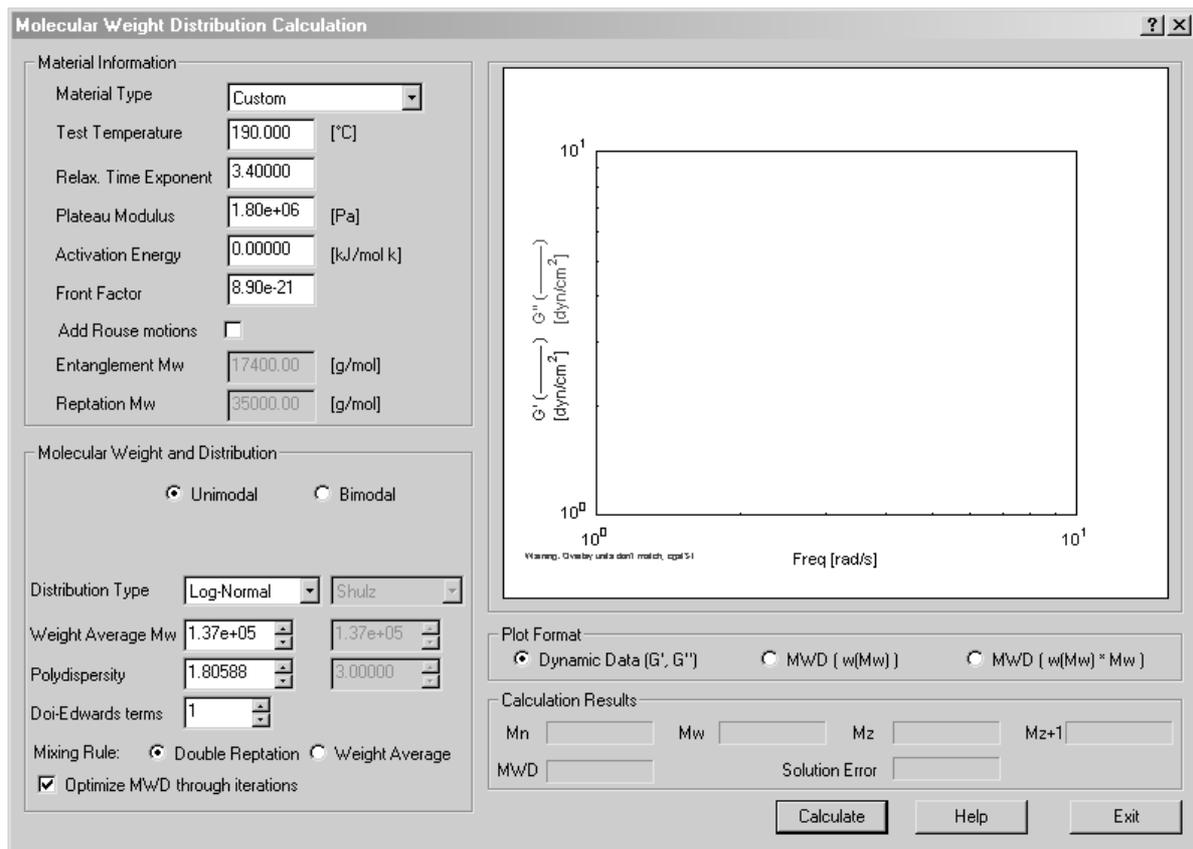


FIG. C.8 – Copie d'écran du logiciel pour calculer la distribution des masses molaires

Il s'agit en premier lieu d'avoir le fichier de points (fréquence, viscosité, module G' et G'' , etc), et de « lancer » le « MWD », pour *Molecular Weight Distribution Calculation*.

- Pour la partie « Material Information », nous prenons « custom » dans *Material Type*, car le POM (avec la température de la manipulation au rhéomètre) n'est pas inclus.
- Dans *Test temperature*, nous rentrons la température d'essai, soit 190°C dans notre cas.
- Dans *Relax Time exponent*, nous rentrons la valeur de α , $\alpha = 3,4$.
- Dans *Plateau Modulus*, nous rentrons une donnée de la bibliographie, à savoir $G_0^N = 1,7 - 1,9 \cdot 10^6$ Pa. (Fetters). Nous choisisons $G_0^N = 1,8 \cdot 10^6$ Pa.
- Dans *Activation Energy*, nous rentrons 0 kJ/molK.
- Dans *Front factor*, nous calculons K , à l'aide de la valeur expérimentale de η_0 et α . À savoir, $K = \frac{k}{G_0^N}$ avec $k = \frac{\eta_0}{M_w^\alpha}$.
- *Add Rouse* n'est pas coché.
- Ensuite, concernant la partie « Molecular Weight and Distribution », nous cochons *Unimolecular*, puis Doi-Edwards terms est à 1.
- Nous choisissons *Double reptation* et cochons *Optimize MWD through iterations* avant de faire « Calculate ».

Annexe D

Les résultats expérimentaux des deux POM au cours de leur vieillessement accéléré

Dans cette annexe, nous trouverons les courbes expérimentales, non mentionnées directement dans le manuscrit, mais complétant l'étude car réalisées à d'autres températures que celles décrites au chapitre 4. Nous y trouverons les résultats supplémentaires d'abord du Delrin 100 ST, puis du Delrin 100.

D.1 Les résultats expérimentaux du Delrin 100 ST vieilli

Reprenons les expérimentations concernant le Delrin 100 ST vieilli ne figurant pas directement dans le manuscrit. Nous suivrons le même plan (échelle moléculaire, macromoléculaire, puis macroscopique).

D.1.1 Le POM stabilisé Delrin 100 ST à l'échelle moléculaire

Concernant cette échelle, nous trouverons d'abord la spectrophotométrie infrarouge, puis les mesures de pertes de masses.

D.1.1.a L'évolution de la structure chimique du Delrin 100 ST

Seules les spectroscopies à 150°C ont été effectuées sur les plaques de 1 mm d'épaisseur du Delrin 100 ST vieilli, en mode ATR, et sont mentionnées dans le chapitre 4.

D.1.1.b La gravimétrie du Delrin 100 ST

Reprenons les quatre températures d'exposition (150, 130, 110 et 70°C), avec dans l'ordre les mesures des masses des éprouvettes et des plaques. Notons que les mesures de masses sur les films de Delrin 100 ST stabilisés ont été effectuées uniquement à 150°C.

- Gravimétrie pour une exposition à 150°C.

Les gravimétries des plaques et films du Delrin 100 ST vieilli ont été mentionnées dans le chapitre 4. Concernant les éprouvettes, nous n'avons pas effectué de mesures de masses, mais uniquement des essais mécaniques.

- Gravimétrie pour une exposition à 130°C.

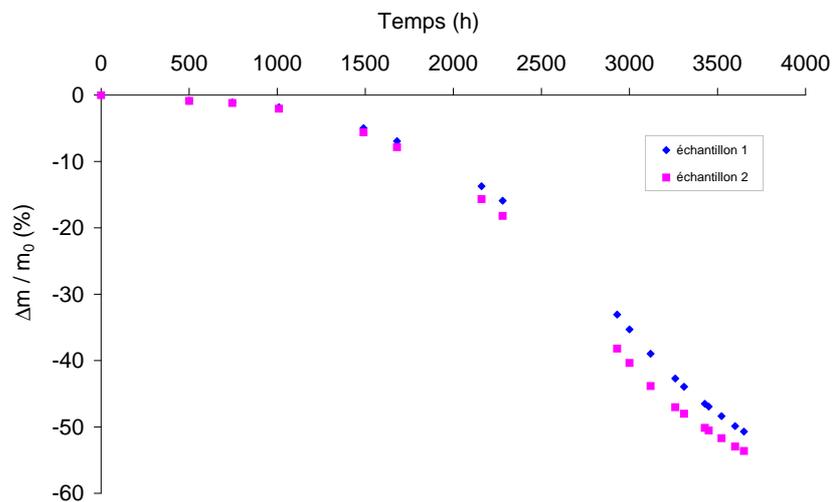


FIG. D.1 – Perte de masse du Delrin 100 ST (éprouvettes) au cours d'une exposition à 130°C

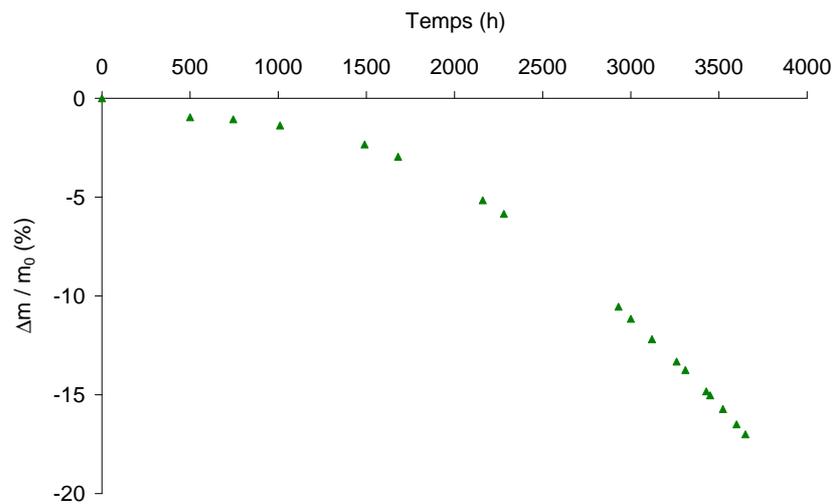


FIG. D.2 – Perte de masse du Delrin 100 ST (plaques) au cours d'une exposition à 130°C

– Gravimétrie pour une exposition à 110°C.

Nous n'avons pas effectué de mesures de masse sur des éprouvettes de Delrin 100 ST vieilli à 110°C.

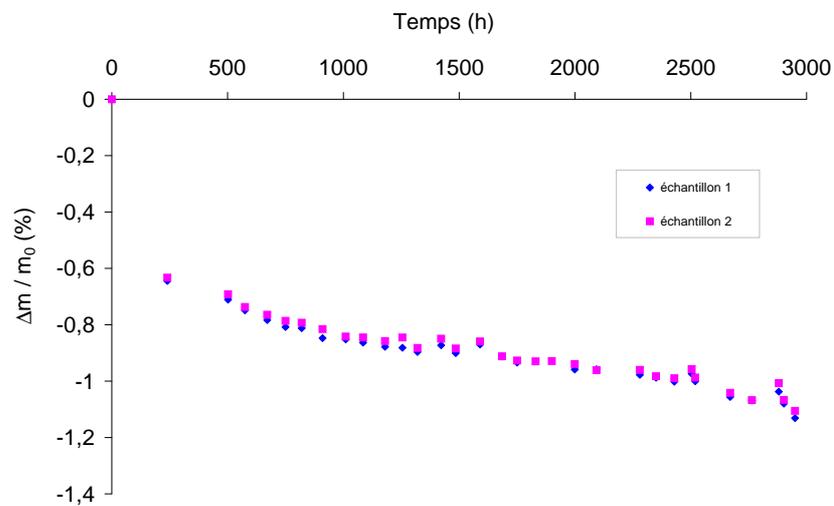


FIG. D.3 – Perte de masse du Delrin 100 ST (plaques) au cours d'une exposition à 110°C

– Gravimétrie pour une exposition à 70°C.

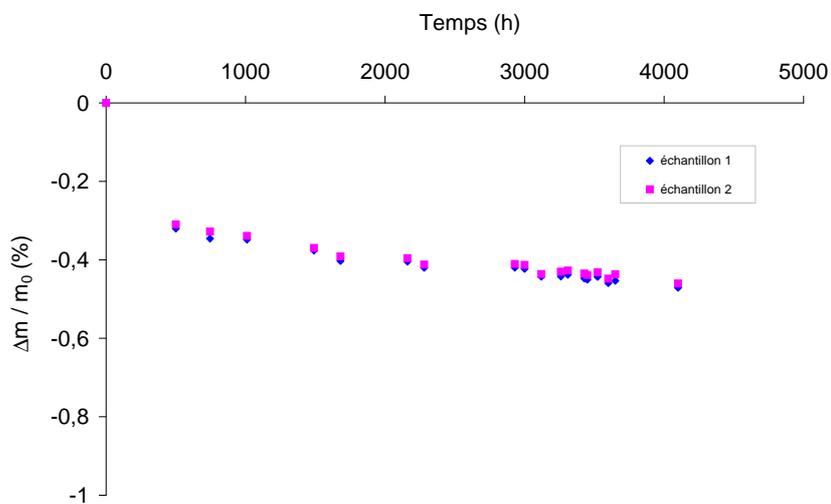


FIG. D.4 – Perte de masse du Delrin 100 ST (éprouvettes) au cours d'une exposition à 70°C

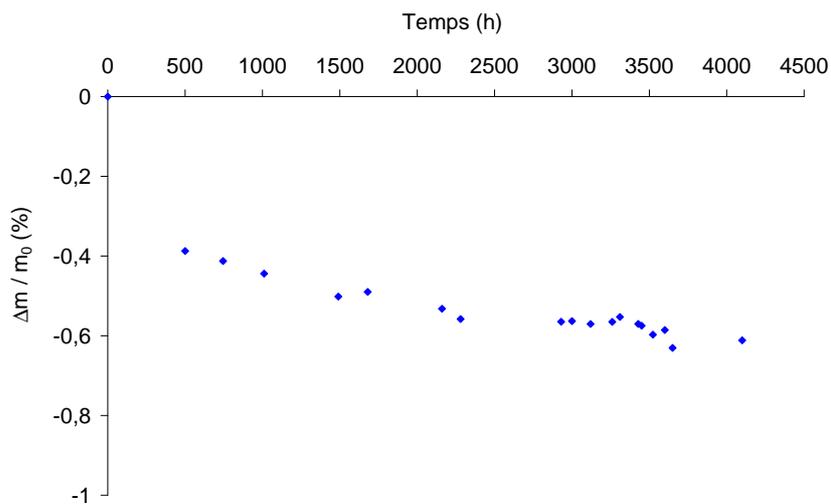


FIG. D.5 – Perte de masse du Delrin 100 ST (plaques) au cours d'une exposition à 70°C

D.1.2 Le POM stabilisé Delrin 100 ST à l'échelle macromoléculaire

Les graphes de la viscosité du Delrin 100 ST vieilli à 130 et 150°C ont été mentionnés dans le corps du manuscrit.

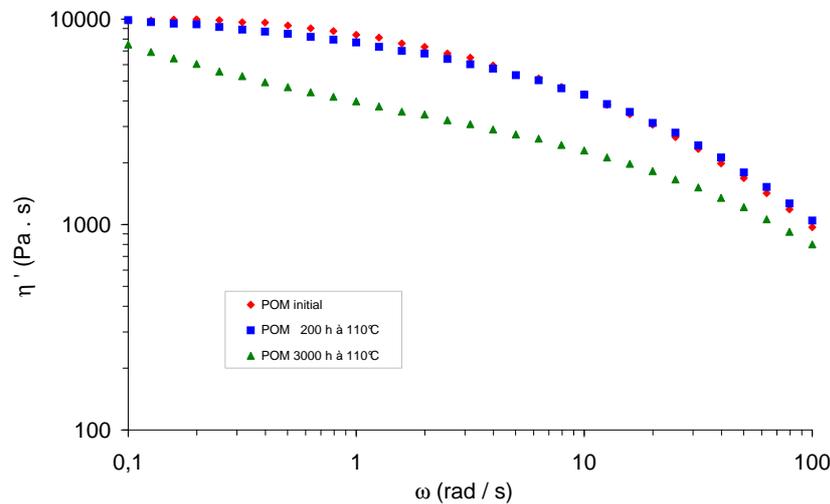


FIG. D.6 – Viscosité dynamique du Delrin 100 ST en fonction de la fréquence pour différentes durées d'exposition à une température de 110°C

D.1.3 Le POM stabilisé Delrin 100 ST à l'échelle macroscopique

Les courbes importantes ont été données dans le corps du manuscrit.

D.2 Les résultats expérimentaux du Delrin 100 stabilisé vieilli

Reprenons les expérimentations concernant le Delrin 100 vieilli ne figurant pas directement dans le manuscrit. Nous suivrons le même plan (échelle moléculaire, macromoléculaire, puis macroscopique).

D.2.1 Le POM stabilisé Delrin 100 à l'échelle moléculaire

Concernant cette échelle, nous trouverons les mesures de pertes de masses.

D.2.1.a La gravimétrie du Delrin 100

- Gravimétrie pour une exposition à 150°C. Nous avons vu au chapitre 4, la gravimétrie des plaques de Delrin 100, à 150°C.
- Gravimétrie pour une exposition à 130°C. Nous avons vu au chapitre 4, la gravimétrie des plaques de Delrin 100 stabilisé, à 130°C. Nous observons celle des éprouvettes (Fig. D.7), puis celle des films (Fig. D.8).

Notons à la figure (Fig. D.9) la comparaison de la gravimétrie entre les différents échantillons (éprouvette, plaque et film) avec une exposition à 130°C. Sur la figure (Fig. D.10), nous pouvons observer un agrandissement de la figure précédente.

Nous ne notons pas de différence réellement importante.

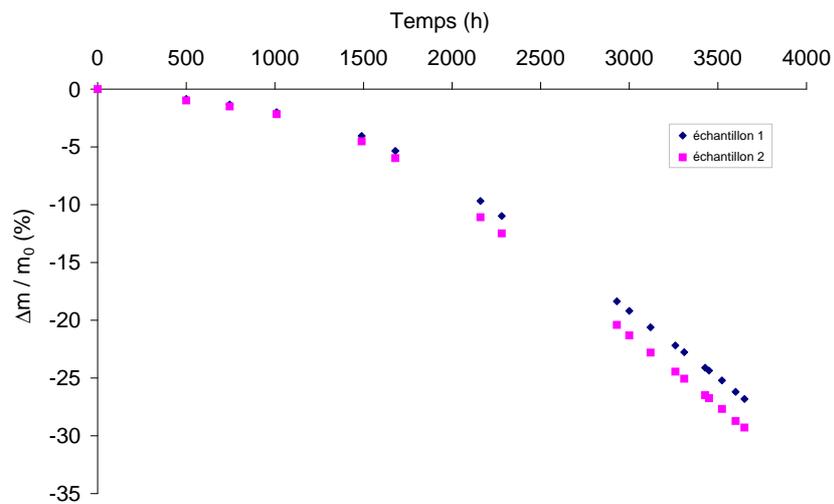


FIG. D.7 – Perte de masse d'éprouvettes de D100 stabilisé à 130°C

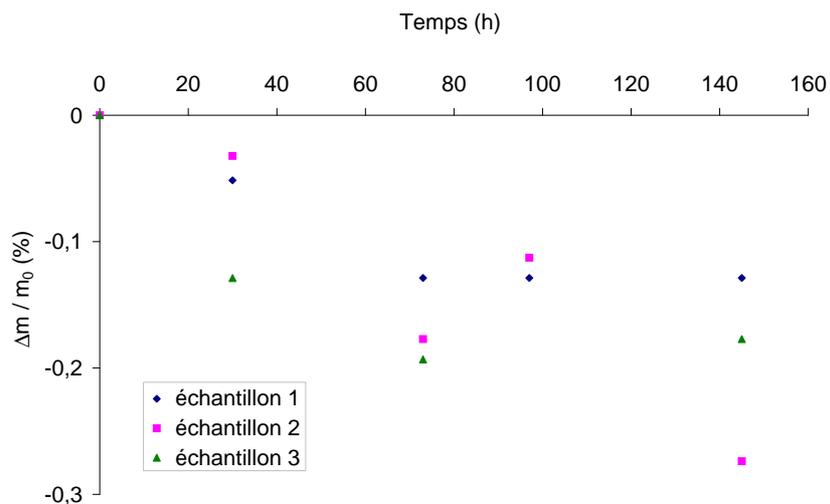


FIG. D.8 – Perte de masse de films de D100 stabilisé à 130°C

- Gravimétrie pour une exposition à 110°C. Nous avons vu au chapitre 4, la gravimétrie des plaques de Delrin 100, à 110°C.
- Gravimétrie pour une exposition à 70°C. Nous représentons la gravimétrie des éprouvettes (Fig. D.11) et des plaques (Fig. D.12) de Delrin 100 vieilles à 70°C.

D.2.2 Le POM stabilisé Delrin 100 à l'échelle macromoléculaire

- Rhéologie pour une exposition à 150°C Nous avons, dans le chapitre 4, présenté l'évolution de la viscosité et de la distribution des masses molaires du POM Delrin 100 stabilisé vieilli à 150°C.
- Rhéologie pour une exposition à 130°C

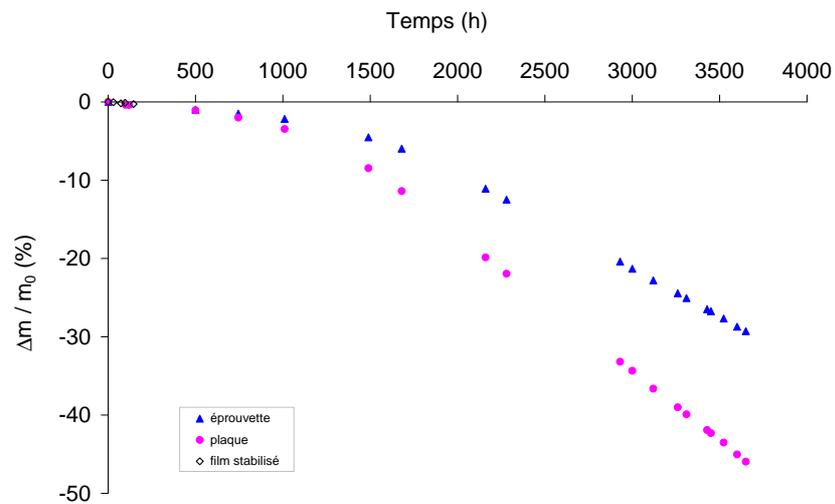


FIG. D.9 – Perte de masse de divers échantillons de D100 stabilisé à 130°C

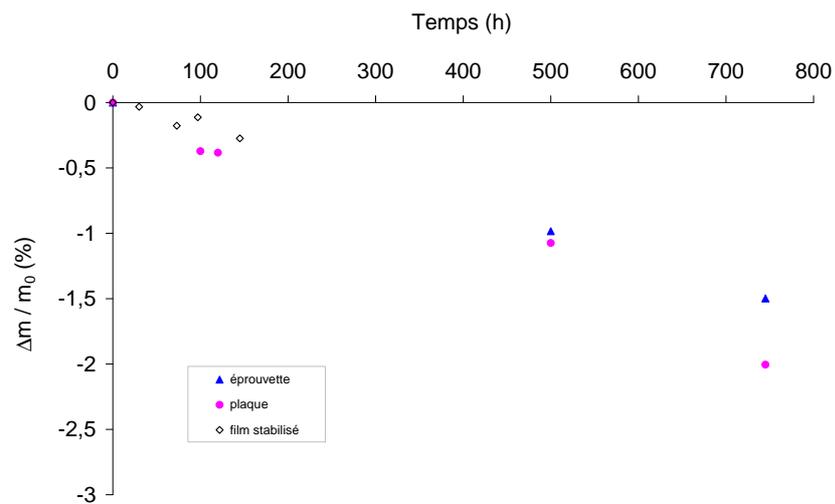


FIG. D.10 – Perte de masse de divers échantillons de D100 stabilisé à 130°C

Sur la figure (Fig. D.13), nous avons tracé l'évolution de la viscosité du Delrin 100 stabilisé pour une exposition à 130°C, et sur la figure (Fig. D.14), nous avons tracé celle de la distribution des masses molaires.

- Rhéologie pour une exposition à 110°C Sur la figure (Fig. D.15), nous avons tracé l'évolution de la viscosité du Delrin 100 stabilisé pour une exposition à 130°C, et sur la figure (Fig. D.16), nous avons tracé celle de la distribution des masses molaires.

D.2.3 Le POM stabilisé Delrin 100 à l'échelle macroscopique

Nous avons mentionné dans le chapitre 4 les résultats importants en traction, choc et tribologie.

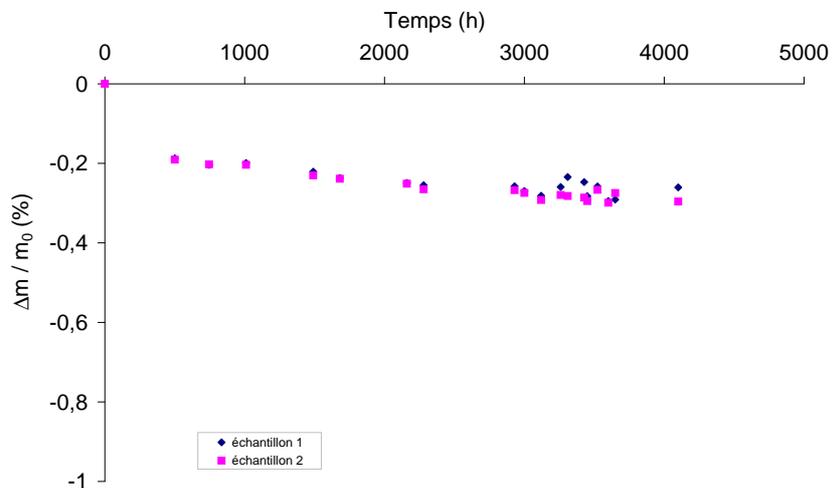


FIG. D.11 – Perte de masse de plaques de D100 stabilisé à 70° C

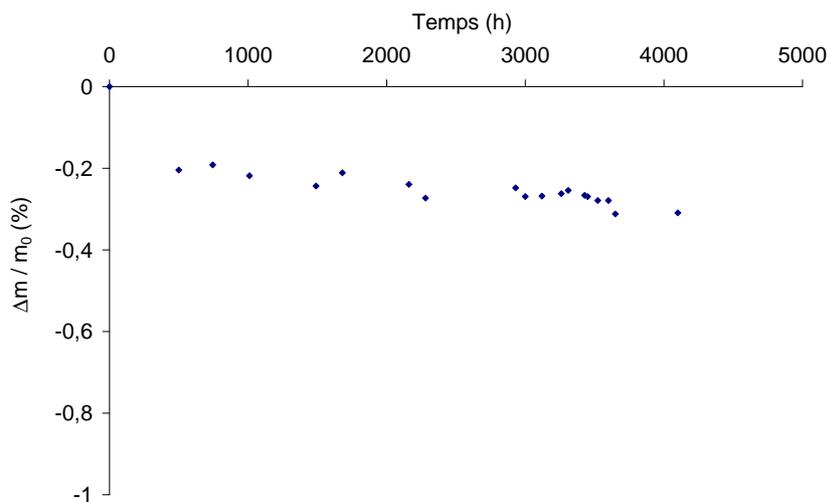


FIG. D.12 – Perte de masse de plaques de D100 stabilisé à 70° C

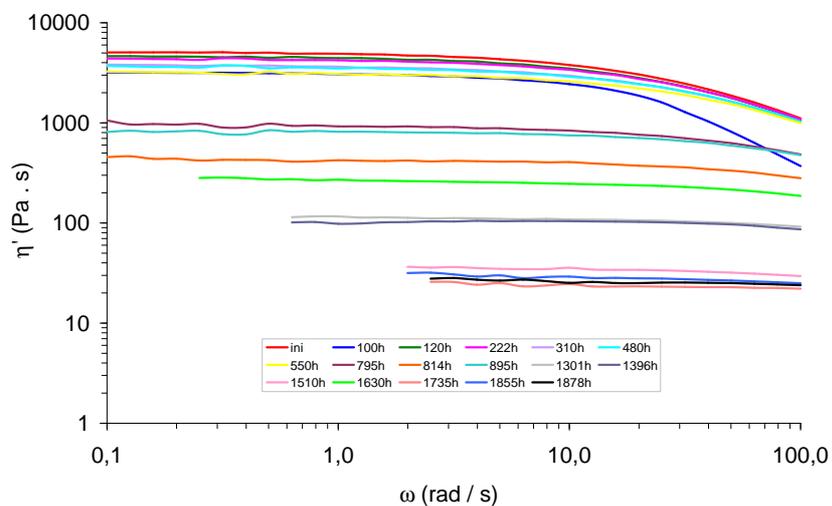


FIG. D.13 – Évolution de la viscosité du POM Delrin 100 au cours d'une exposition à 130°C

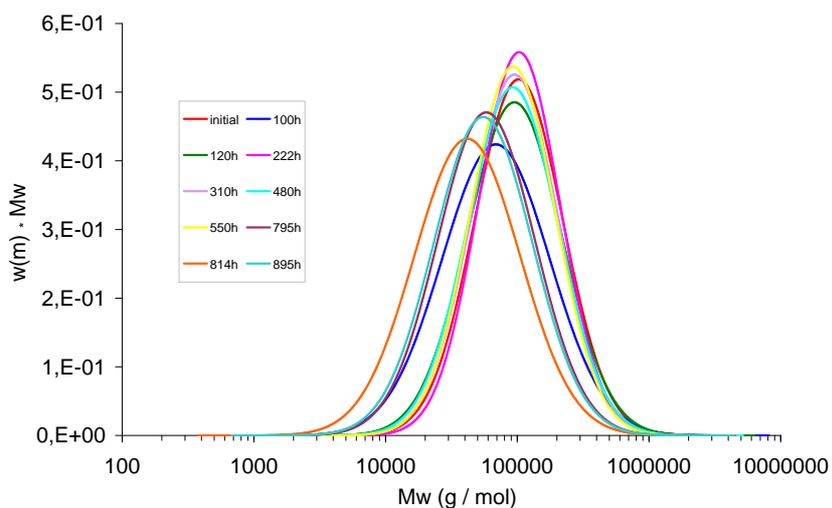


FIG. D.14 – Évolution de la distribution des masses molaires du POM Delrin 100 au cours d'une exposition à 130°C

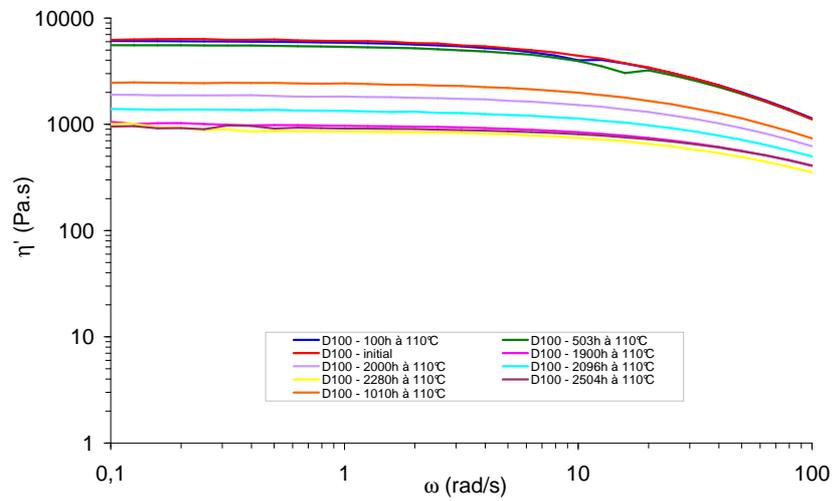


FIG. D.15 – Évolution de la viscosité du POM Delrin 100 au cours d'une exposition à 110°C

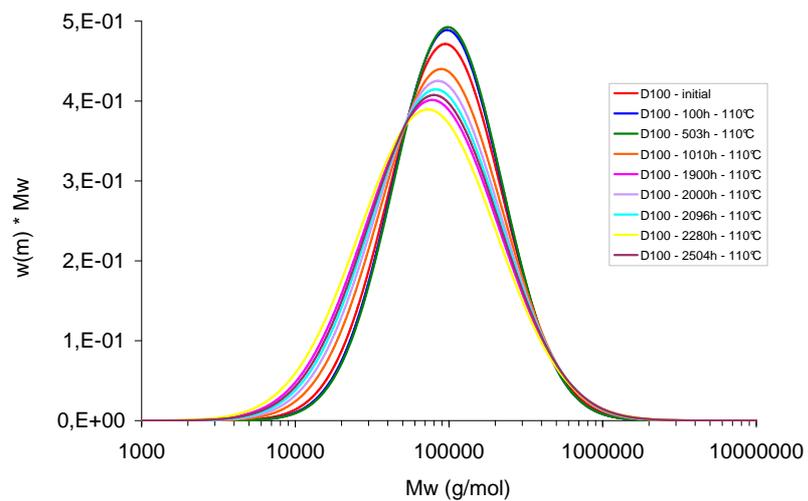


FIG. D.16 – Évolution de la distribution des masses molaires du POM Delrin 100 au cours d'une exposition à 110°C

Annexe E

Les paramètres du modèle pour le POM extrait

Nous présentons dans cette annexe les constantes de vitesse déterminées pour trois températures de vieillissement : 90, 110 et 130°C. Nous pouvons, grâce aux lois d'Arrhenius, en déterminer les constantes de vitesse à 40°C.

E.1 La détermination des constantes du modèle du modèle du POM extrait

Rappelons que les données ont été déterminées grâce aux expérimentations (Tab. E.1). Nous avons dans ce tableau mentionné les énergie d'activation.

Les constantes	Étapes	Mode de détermination	Energie d'activation (kJ/mol)
k_1	Amorçage uni-moléculaire	Déterminé avec le temps d'induction	$E_{A1} \approx 103$
k_2	Propagation	Réaction très rapide: dès que l'oxygène est en quantité suffisante, les radicaux alkyles se transforment quasi-instantanément en radicaux peroxy. Donnée de la littérature	$E_{A2} \approx 0$
k_3	Propagation	Donnée de la littérature	$E_{A3} \approx 60$
k_5	Terminaison	Vitesse de perte de masse en manque d'oxygène (sous air)	$E_{A5} \approx 0$
k_6	Terminaison	Vitesse de perte de masse en excès d'oxygène (20 bars)	$E_{A6} \approx 60$

TAB. E.1 – Détermination des constantes du POM extrait

E.1.1 Remarques sur l'énergie d'activation

L'énergie d'activation est la quantité d'énergie nécessaire pour initier un processus chimique, le plus souvent une réaction. En effet, pour démarrer un processus, il faut souvent faire face à une barrière énergétique (c'est-à-dire apporter un minimum d'énergie pour le démarrage). En fait, pour que deux molécules puissent réagir, il faut que leur nuages électroniques puissent entrer en contact. Pour cela, il faut vaincre leur répulsion électrique. Ceci nécessite qu'elles se heurtent avec un élan suffisant. Cette énergie cinétique constitue l'énergie d'activation. Ceci est la définition dans le cas général (donné sur le site internet Wikipedia (http://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89nergie_d'activation, site internet visité le 10/11/2005)).

Lorsque l'on parle « d'énergie d'activation » pour un processus de vieillissement, l'idée est la même. À savoir que l'on peut remarquer que la vitesse des transformation chimiques augmente lorsque l'on augmente la température, et cette dépendance semble être spécifique à chaque réaction.

Pour cela, Svante Arrhenius supposa qu'une réaction chimique a besoin d'un « amorçage ». Il faut une certaine quantité d'énergie pour « préparer » les réactifs à réagir. En particulier, il faut qu'ils entrent en collision avec une bonne orientation et que la collision permette un affaiblissement des liaisons chimiques qui doivent se rompre pour former les produits. Il a donc proposer la loi (Eq. E.1).

$$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (\text{E.1})$$

où E_A est l'énergie d'activation (kJ.mol⁻¹), A est un facteur pré-exponentiel et k est la vitesse de réaction (A et k ont même unité).

E.2 Les paramètres du modèle du POM extrait à 130°C

Les valeurs des constantes à 130°C (Fig. E.2) sont déterminées grâce aux expériences.

k_1	8.10^{-4} s^{-1}
k_2	$10^7 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_3	$0,3 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_5	$5.10^{11} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_6	$1,5.10^6 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

TAB. E.2 – Les constantes du modèle à 130°C du POM extrait

E.3 Les paramètres du modèle du POM extrait à 110°C

Les valeurs des constantes à 110°C (Fig. E.3) sont déterminées grâce aux expériences.

k_1	4.10^{-5} s^{-1}
k_2	$10^7 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_3	$0,1 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_5	$6.10^{12} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_6	$6.10^5 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

TAB. E.3 – Les constantes du modèle à 110°C du POM extrait

E.4 Les paramètres du modèle du POM extrait à 90°C

Les valeurs des constantes à 90°C (Fig. E.4) sont déterminées grâce aux expériences.

k_1	5.10^{-6} s^{-1}
k_2	$10^7 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_3	$0,01 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_5	$4.10^{12} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_6	$2.10^5 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

TAB. E.4 – Les constantes du modèle à 90°C du POM extrait

E.5 Évaluation des paramètres du modèle du POM extrait à 40°C

Les valeurs des constantes à 40°C (Fig. E.5) sont approchées par régression linéaire, avec une loi d'Arrhenius appliquée aux vitesses.

k_1	4.10^{-8} s^{-1}
k_2	$10^7 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_3	$0,0019 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_5	$5.10^{11} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_6	$1.10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

TAB. E.5 – *Les constantes estimées du modèle à 40°C du POM extrait*

Nomenclature, Sigles, Acronymes et Formules chimiques

Dans cette partie, nous regroupons toutes les abréviations et acronymes utilisés, ainsi que les diverses formules chimiques des éléments mentionnés.

Nomenclature

Notation	Unités	Description	Valeur / Commentaire
D100 ou Delrin 100		Delrin 100 NC010	POM homopolymère de Dupont
D100ST ou Delrin 100 ST		Delrin 100 ST NC010	POM homopolymère, avec additifs antichocs en PU de Dupont
η'	Pa.s	Partie réelle de la viscosité	
G'	Pa	Module de conservation	
G''	Pa	Module de perte	
ω	rad.s ⁻¹	Pulsation	$\omega = 2\pi \times$ fréquence
λ		nombre d'actes de dépolymérisation par acte d'amorçage	Longueur de chaîne cinétique = Rapport des pertes de masse par les coupures de chaînes, $\lambda \approx 100$
λ	cm ⁻¹	Longueur d'onde	Abscisse lors des essais de spectrophotométrie infrarouge
M_n	g.mol ⁻¹	Masse molaire en nombre	
M_w	g.mol ⁻¹	Masse molaire en poids	
M_C	g.mol ⁻¹	Masse molaire critique	
M_e	g.mol ⁻¹	Masse molaire entre enchevêtrements	
s	mol.g ⁻¹	Nombre de coupures de chaînes	Déterminé grâce aux mesures de masses molaires en rhéologie à l'état fondu. $s = \frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n_0}}$
T_f	°C	Température de fusion	$T_f (POM) \approx 180$ °C
T_g	°C	Température de transition vitreuse (Glass temperature)	$T_g (POM) \approx -50$ °C
E	MPa	Module d'Young	
σ_y	MPa	Contrainte au seuil	
σ_R	MPa	Contrainte à la rupture	
ε_R	%	Déformation à la rupture	
E_A	kJ.mol ⁻¹	Énergie d'activation	
X_C	%	Taux de cristallinité	
IP		Indice de polymolécularité	Pour le POM $IP \approx 2$, d'après l'expérience

t_f	heures	Temps à la fragilisation ou Temps de fin de vie	Représente le moment où le matériau perd les propriétés mécaniques pour lesquelles il a été choisi
[POOH]		Concentration en hydroperoxydes	
[POOH] ₀		Concentration en hydroperoxydes initialement présents	
[POOH] _s		Concentration en hydroperoxydes stationnaires	

Sigles et acronymes

Anglais	Français	Définition (anglophone)	Définition (francophone)
ATR	ATR	Attenuated Total Reflectance	Spectroscopie en mode réflexion
DMA			Analyseur thermo-mécanique dynamique
DSC		Differential Scanning Calorimetry	Calorimétrie à balayage différentiel
FTIR ou IR	IRTF	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	Spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier
	UV		Spectrophotométrie ultraviolette

Formules chimiques

Acronyme	Nom	Formule chimique
ASA	Acrylonitrile Styrène Acrylate	$ \begin{array}{ccc} \text{Acrylonitrile} & \text{Styrène} & \text{Acrylate} \\ \begin{array}{c} \text{--- CH}_2 \text{--- CH ---} \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{O} \text{--- C}_n\text{H}_{2n+1} \end{array} & \begin{array}{c} \text{--- CH}_2 \text{--- CH ---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} & \begin{array}{c} \text{--- CH}_2 \text{--- CH ---} \\ \\ \text{C} \equiv \text{N} \end{array} \end{array} $
POM	Polyoxyméthylène	$ \left(\text{O} - \text{CH}_2 \right)_n $
PP	Polypropylène	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{--- CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $

F ou Q	Formiates	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{--- O --- C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$
m	Formaldéhyde	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H --- C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$
POOH	Hydroperoxydes	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{---O---C---}\boxed{\text{O}}\text{---CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$
PH	Polymère, chaîne macromoléculaire	$\text{---O---CH}_2\text{---O---}$
P•	Radical alkyle	$\text{---O---}\overset{\bullet}{\text{C}}\text{H---O---}$
PO•	Radical alkoxyde	$\begin{array}{c} \text{---O---CH---O---} \\ \\ \text{O}^\bullet \end{array}$
PO ₂ •	Radical peroxyde	$\begin{array}{c} \text{---O---CH---O---} \\ \\ \text{OO}^\bullet \end{array}$
Tinuvin 770-NO	nitroxydes correspondant au HALS	

Table des figures

1.1	Formule chimique du POM	5
1.2	Le formaldéhyde, monomère du POM	5
1.3	Schématisation de sphérolite	7
1.4	Sphérolite du POM Delrin [®] 100 NC010 (image de Fahmi Bedoui (LIM-ENSAM Paris))	8
1.5	Schématisation de la structure amorphe/cristalline du POM	8
1.6	Topologie des chaînes à l'état fondu et dans un semi-cristallin [Fis78, Seg05]	10
1.7	Influence de l'orientation sur les mécanismes de déformation plastique d'une sphérolite [AGUD95]	10
1.8	Courbe contrainte-déformation nominales du POM à 80°C	11
1.9	Effet de l'atmosphère sur la décomposition d'un POM-S (diméthylether) de masse molaire $M = 10 \text{ kg.mol}^{-1}$ à 200°C, d'après Kern et Cherdron [KC60]	13
1.10	Schématisation de la dépolymérisation d'une chaîne au voisinage de son entrée dans une lamelle cristalline	17
1.11	Cristal de POM de forme hexagonale, source [Bou03]	18
1.12	Formation d'un macrocycle par transfert de site actif sur le repli de chaîne voisin [HT03c]	18
1.13	Graphe du 1 ^{er} ordre pour la décomposition à 170 °C	21
1.14	Schématisation du caractère autoentretenu de l'oxydation radicalaire	23
1.15	Allure de la variation de vitesse d'oxydation en fonction de la concentration d'oxygène	24
1.16	Allure de l'influence de la pression de O ₂ sur la vitesse de coupure de chaîne (M) et sur la vitesse de perte de masse (W)	25
1.17	Allure des variations des vitesses de terminaison avec la pression d'oxygène. Les vitesses sont rapportées à la vitesse de terminaison VI en régime d'excès d'oxygène	26
1.18	Fraction dépolymérisée en fonction de la viscosité en solution du résidu pour le polymère stabilisé ou non, et pour le POM homopolymère ou copolymère	29
1.19	Allure des courbes d'évolution des concentrations en hydroperoxydes (POOH) et en acide formique (AF)	30
2.1	Principe de l'injection des polymères: les granulés de polymères sont injectés à l'état fondu dans un moule grâce à l'action d'une vis et d'un élément de chauffage. Refroidi dans le moule, le polymère se solidifie pour donner la pièce voulue.	37
2.2	Principe de l'extraction des stabilisants à l'aide de soxhlet	38
2.3	Autoclaves, LIM-ENSAM Paris	38
2.4	Schématisation de la dégradation dans l'épaisseur des échantillons	40
2.5	Principe du calcul des distributions des masses molaires	42
2.6	Courbe typique d'une mesure de DSC, avec les divers éléments mesurables [TL96]	43
2.7	Cas général d'une courbe contrainte/déformation d'un essai de traction uniaxiale pour les polymères fortement ductiles	45
2.8	Dispositif d'essai de choc Charpy, d'après la norme ISO 179 [Kra99]	46

2.9	Principe de l'essai de tribologie	47
2.10	Forces normale et tangentielle sur l'éprouvette de POM	47
3.1	Éprouvette de traction (Norme ISO 527-2)	54
3.2	Plaque de 1 mm d'épaisseur	54
3.3	Ionol, ditertiobutyl para crésol, capteur de radicaux	55
3.4	MBP5, méthylène-bis(2-tertiobutyl para crésol), capteur de radicaux	55
3.5	PS800, décomposeur de POOH	56
3.6	Spectre IR du POM Delrin 100 ST non vieilli, mesure effectuée en mode ATR sur une plaque de 1 mm d'épaisseur	56
3.7	Antioxydant Irganox [®] 245	57
3.8	Spectre ultraviolet du Delrin 100ST non vieilli (les longueurs d'onde sont en nm)	58
3.9	Détermination de la température de fusion des POM par DSC	59
3.10	Spectre viscoélastique du Delrin 100 ST non vieilli (1 Hz), mesure de $\tan \delta$	60
3.11	Mesure de rhéologie à l'état fondu du Delrin 100 ST vierge	60
3.12	Importante dispersion dans la mesure de rhéologie à l'état fondu du Delrin 100 ST vierge	61
3.13	Distribution des masses molaires, obtenue en rhéologie à l'état fondu, du Delrin 100 ST vierge	61
3.14	Courbe contrainte-déformation du Delrin 100 ST vierge	62
3.15	Spectre IR du POM Delrin 100 non vieilli, mesure effectuée en mode ATR sur une plaque de 1 mm d'épaisseur	62
3.16	Spectres IR des POM Delrin 100 et Delrin 100 ST non vieillis, mesure effectuée en mode ATR sur une plaque de 1 mm d'épaisseur	63
3.17	Spectre ultraviolet du Delrin 100 non vieilli (les longueurs d'onde sont en nm)	64
3.18	Spectre viscoélastique du Delrin 100 non vieilli (1 Hz), mesure de E' et de $\tan \delta$	65
3.19	Comparaison des spectres viscoélastiques des Delrin 100 et Delrin 100 ST non vieilli (1 Hz), mesures de $\tan \delta$	65
3.20	Spectre viscoélastique du POM [Joh00]	66
3.21	Mesure de rhéologie à l'état fondu du Delrin 100 vierge	66
3.22	Mesure de rhéologie à l'état fondu de plusieurs échantillons de Delrin 100 vierge	67
3.23	Distribution des masses molaires, obtenu en rhéologie à l'état fondu, du Delrin 100 vierge	67
3.24	Comparaison des courbes contrainte-déformation du Delrin 100 et du Delrin 100 ST à l'état initial. Notons que nous avons fixé arbitrairement la déformation nominale maximale à 35%	68
3.25	Courbe contrainte-déformation du Delrin 100 sur plusieurs éprouvettes à l'état initial	68
3.26	Courbe contrainte-déformation sur Delrin 100 vierge en enceinte thermostatée, à plusieurs températures	69
3.27	Évolution de l'allongement à la rupture avec la température	70
4.1	Méthodologie de l'étude de la durabilité des polymères	75
4.2	Spectre infrarouge du Delrin 100 ST au cours d'un vieillissement à 150°C	77
4.3	Zoom du spectre infrarouge du Delrin 100 ST au cours du vieillissement effectué à 150°C	78
4.4	Perte de masse du Delrin 100 ST (plaques) au cours d'une exposition à 150°C	78
4.5	Perte de masse du Delrin 100 ST (films) au cours d'une exposition à 150°C	79
4.6	Perte de masse du Delrin 100 ST (plaques) au cours d'exposition à diverses températures	79

4.7	Viscosité dynamique du Delrin 100 ST en fonction de la fréquence pour différentes durées d'exposition à une température de 150°C	80
4.8	Viscosité dynamique du Delrin 100 ST en fonction de la fréquence pour différentes durées d'exposition à une température de 130°C	80
4.9	Courbe contrainte-déformation nominales du Delrin 100 ST avec une exposition à 110°C	81
4.10	Courbe contrainte-déformation nominales du Delrin 100 ST avec une exposition à 130°C	81
4.11	Courbe contrainte-déformation nominales du Delrin 100 ST avec une exposition à 150°C	82
4.12	Courbe enveloppe contrainte - déformation du Delrin 100 ST avec une exposition à 110°C	82
4.13	Courbe enveloppe contrainte - déformation du Delrin 100 ST avec une exposition à 130°C	83
4.14	Courbe enveloppe contrainte - déformation du Delrin 100 ST avec une exposition à 150°C	83
4.15	Déformation à la rupture en fonction du temps d'exposition pour le Delrin 100 ST aux températures 110, 130 et 150°C	84
4.16	Perte de masse de plaques de D100 stabilisé à 110°C	85
4.17	Perte de masse de plaques de D100 stabilisé à 130°C	86
4.18	Perte de masse de plaques de D100 stabilisé à 150°C	86
4.19	Schématisation de la dépolymérisation avec départ de formaldéhyde	87
4.20	Perte de masse de plaques de D100 stabilisé aux quatre températures d'exposition, 70, 110, 130 et 150°C	87
4.21	Spectre infrarouge du Delrin 100 vieilli à 150°C	87
4.22	Spectre infrarouge du Delrin 100 vieilli à 150°C, zoom dans la région des produits d'oxydation de type carbonyles (CO)	88
4.23	Cartographie infrarouge du Delrin 100 initial et vieilli 283h à 150°C	88
4.24	Augmentation des CO, en spectrophotométrie infrarouge du Delrin 100 vieilli à 150°C	89
4.25	Taux de cristallinité en fonction du temps d'exposition à 110, 130 et 150°C du POM Delrin 100	89
4.26	Taux de cristallinité en fonction des pertes de masses du POM Delrin 100 au cours d'expositions à 110, 130 et 150°C	90
4.27	Évolution de la viscosité du POM Delrin 100 au cours d'une exposition à 150°C	90
4.28	Évolution de la distribution des masses molaires du POM Delrin 100 au cours d'une exposition à 150°C	91
4.29	Évolution du module d'Young relatif du Delrin 100 lors des essais de traction effectués à 80°C au cours du vieillissement à 130°C	92
4.30	Évolution de l'allongement à la rupture du Delrin 100 lors des essais de traction effectués à 80°C au cours du vieillissement à 130°C	92
4.31	Schématisation de l'évolution de la résistance au choc du Delrin 100 lors des essais de choc Charpy avec une énergie de 300 J au cours du vieillissement à 130°C	93
4.32	Évolution de la perte d'épaisseur du Delrin 100 lors des essais de tribologie (pour 2 000 cycles et une force normale de 125 N) au cours du vieillissement à 130°C	94
4.33	Évolution du coefficient de frottement du Delrin 100 lors des essais de tribologie au cours du vieillissement à 130°C	94
4.34	Évolution des propriétés mécaniques du Delrin 100 au cours du vieillissement à 130°C	95
4.35	Pertes de masse du Delrin 100 extrait à 130°C, sous air	96

4.36	Pertes de masse du Delrin 100 extrait pour trois températures de vieillissement, 90, 110 et 130°C, sous air	96
4.37	Pertes de masse du Delrin 100 extrait sous vide pour une température de vieillissement de 130°C	97
4.38	Évolution des concentrations des produits d'oxydation en fonction des pertes de masse du Delrin 100 extrait pour trois températures de vieillissement, 90, 110 et 130°C, sous air	98
4.39	Pertes de masse du Delrin 100 extrait pour un vieillissement à 130°C, sous 20 bars d'oxygène	98
4.40	Pertes de masse du Delrin 100 extrait pour un vieillissement à 130°C, sous 10 bars d'oxygène	99
4.41	Pertes de masse du Delrin 100 extrait pour un vieillissement à 130°C, sous air	99
4.42	Pertes de masse du Delrin 100 extrait pour trois température de vieillissement, 90, 110 et 130°C, sous 20 bars d'oxygène	100
4.43	Évolution des concentrations des produits d'oxydation en fonction des pertes de masse du Delrin 100 extrait pour trois températures de vieillissement, 90, 110 et 130°C, sous 20 bars d'oxygène	100
4.44	Pertes de masse du Delrin 100 extrait sous diverses pressions d'oxygène pour une température de vieillissement de 130°C	101
4.45	Vitesse d'oxydation en fonction de la pression d'oxygène du Delrin 100 extrait pour une température de vieillissement de 130°C	101
4.46	Mesure de rhéologie à l'état fondu du Delrin 100 extrait vieilli à une température de 130°C	102
4.47	Distribution des masses molaires du Delrin 100 extrait vieilli à une température de 130°C	102
5.1	Schéma standard en boucle fermée de la thermo-oxydation des polymères	109
5.2	Produits de décomposition des POOH réagissant avec le polymère par arrachement d'hydrogène, réactions cachées à travers la réaction (I) du schéma standard	110
5.3	Décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes durant la phase d'amorçage	111
5.4	Hydroperoxydes dans le cas du POM, avec atome d'oxygène en β en gras	111
5.5	Réaction VI	113
5.6	Transfert d'hydrogène en α de la liaison peroxyde	113
5.7	Schéma général d'inhibition de la thermooxydation de la plupart des polymères [Gir04]	114
5.14	Réaction (IV)	115
5.8	Formaldéhyde, m	116
5.9	Formiate, Q	116
5.10	Polymère, PH	116
5.11	Radical alkyle, P \bullet	116
5.12	Radical alkoxyde, PO \bullet	116
5.13	Radical peroxyde, PO $_2\bullet$	116
6.1	Allure des variations de la vitesse d'oxydation r_{ox} et des vitesses de terminaison r_4 (P \bullet + P \bullet), r_5 (P \bullet + PO $_2\bullet$) et r_6 (PO $_2\bullet$ + PO $_2\bullet$) avec la concentration en oxygène	124
6.2	Amorçage unimoléculaire (Iu)	127
6.3	Amorçage bimoléculaire (Ib)	127
6.4	Allure des courbes cinétiques d'oxydation dans les cas uni- (u) et bi-moléculaire (b) pour des systèmes ayant même vitesse stationnaire	129
6.5	Schéma mécanistique global possible pour le POM	130

6.6	Schématisation d'une dépolymérisation amorcée par rupture statistique de chaîne	131
6.7	Le temps à la fragilisation est lié à l'augmentation des coupures de chaînes	131
6.8	Augmentation de la concentration en coupures de chaînes du Delrin 100 stabilisé en fonction du temps pour une exposition à 150°C	132
6.9	Schématisation des coupures de chaînes statistiques	132
6.10	Longueur de chaîne cinétique moyenne de la dépolymérisation (λ) en fonction du temps pour une exposition à 130°C	133
6.11	Taux de cristallinité en fonction des pertes de masses du POM Delrin 100 au cours de l'exposition à 130°C	139
6.12	Allure des courbes cinétiques de formation des formiates (a) courbe théorique, (b) courbe réelle	140
6.13	Attaque des formiates par les radicaux	140
6.14	Comment déterminer les constantes du modèle	141
6.15	Pertes de masse du Delrin 100 extrait vieilli à 130°C, sous air et sous 20 bars d'oxygène	141
6.16	Pertes de masse du Delrin 100 extrait vieilli à 130°C sous 20 bars d'oxygène . . .	142
6.17	Pertes de masse du Delrin 100 extrait vieilli à 130°C sous air	142
6.18	Produits d'oxydation (formiates) du Delrin 100 extrait vieilli à 130°C	143
6.19	Produits d'oxydation (OH) du Delrin 100 extrait vieilli à 130°C	143
6.20	Éprouvette de Delrin 100 ST non vieillie, comparée à une éprouvette vieillie 5 036 h à 130°C, correspondant à plus de 50% de perte de masse	145
6.21	Lien entre une propriété mécanique et la masse molaire	147
6.22	Allure générale des courbes de ténacité en fonction de la masse molaire	147
6.23	Déformation à la rupture en fonction de la masse molaire en poids pour trois températures de vieillissement du Delrin 100	148
6.24	Schéma explicatif de M'_C	149
6.25	Frontière séparant le domaine ductile (D) du domaine fragile (F) dans l'espace (l_a , M_w)	150
6.26	Probabilité de rupture d'éprouvettes en choc Charpy (300 J) en fonction du temps d'exposition à 130°C	151
6.27	Points expérimentaux en vue d'une extrapolation du D100 extrait et stabilisé . .	153
6.28	Prédiction de la durée de vie à 40°C du Delrin 100 stabilisé. Comparaison du modèle et de la loi empirique arrhenienne	153
6.29	Extrapolation pour le Delrin 100 extrait à 40°C. Comparaison de l'extrapolation linéaire et parabolique avec le modèle	155
6.30	Radical probable de la réaction S ₂	155
6.31	Réaction de propagation III	155
6.32	Courbes cinétiques de variation de masse molaire du Delrin 100 stabilisé pour une exposition à 130°C	157
6.33	Voie non radicalaire de la décomposition des hydroperoxydes	158
6.34	Exemple de voie non radicalaire de la décomposition des hydroperoxydes	158
6.35	Validation du modèle incluant la destruction non radicalaire des hydroperoxydes (avec $k_1 = 10^{-8}$ mol.l ⁻¹) du Delrin 100 stabilisé avec les valeurs expérimentales sur les masses molaires	159
6.36	Validation du modèle incluant la destruction non radicalaire des hydroperoxydes (avec $k_1 = 10^{-8}$ mol.l ⁻¹) du Delrin 100 stabilisé avec les valeurs expérimentales sur les masses	159
A.1	Formule chimique du polyoxyméthylène, POM	176

C.1	Représentation du module de conservation G'	194
C.2	Représentation du module de perte G''	195
C.3	Représentation de Maxwell	195
C.4	Distribution de temps de relaxation	196
C.5	Représentation de Maxwell généralisé	196
C.6	Spectre des temps de relaxation	197
C.7	Principe du logiciel	197
C.8	Copie d'écran du logiciel pour calculer la distribution des masses molaires	199
D.1	Perte de masse du Delrin 100 ST (éprouvettes) au cours d'une exposition à 130°C	202
D.2	Perte de masse du Delrin 100 ST (plaques) au cours d'une exposition à 130°C . .	203
D.3	Perte de masse du Delrin 100 ST (plaques) au cours d'une exposition à 110°C . .	203
D.4	Perte de masse du Delrin 100 ST (éprouvettes) au cours d'une exposition à 70°C	204
D.5	Perte de masse du Delrin 100 ST (plaques) au cours d'une exposition à 70°C . .	204
D.6	Viscosité dynamique du Delrin 100 ST en fonction de la fréquence pour différentes durées d'exposition à une température de 110°C	205
D.7	Perte de masse d'éprouvettes de D100 stabilisé à 130°C	206
D.8	Perte de masse de films de D100 stabilisé à 130°C	206
D.9	Perte de masse de divers échantillons de D100 stabilisé à 130°C	207
D.10	Perte de masse de divers échantillons de D100 stabilisé à 130°C	207
D.11	Perte de masse de plaques de D100 stabilisé à 70°C	208
D.12	Perte de masse de plaques de D100 stabilisé à 70°C	208
D.13	Évolution de la viscosité du POM Delrin 100 au cours d'une exposition à 130°C .	209
D.14	Évolution de la distribution des masses molaires du POM Delrin 100 au cours d'une exposition à 130°C	209
D.15	Évolution de la viscosité du POM Delrin 100 au cours d'une exposition à 110°C .	210
D.16	Évolution de la distribution des masses molaires du POM Delrin 100 au cours d'une exposition à 110°C	210

Liste des tableaux

1.1	Quelques caractéristiques physiques du POM	5
3.1	Caractéristique du spectre infrarouge du POM Delrin 100ST	57
3.2	La température de fusion et le taux de cristallinité du POM Delrin 100 ST	59
3.3	La température de fusion et le taux de cristallinité du POM Delrin 100	63
4.1	Durées de vie approximatives du Delrin 100 ST à partir des valeurs de la déformation à la rupture des essais de traction aux trois températures d'exposition	84
4.2	Conditions d'expositions du Delrin 100 stabilisé et type d'échantillons étudiés	85
4.3	Valeurs de masses molaires moyennes obtenues par rhéométrie à l'état fondu du Delrin 100 exposé à 150°C	91
4.4	Expositions du Delrin 100 extrait	95
4.5	Valeurs de masses molaires moyennes obtenues par rhéométrie à l'état fondu du Delrin 100 extrait exposé à 130°C	103
5.1	Formules des divers éléments du modèle	116
6.1	Durées approximatives de la période d'induction sous 20 bars d'oxygène	137
6.2	Les énergies d'activation du POM extrait	144
E.1	Détermination des constantes du POM extrait	212
E.2	Les constantes du modèle à 130°C du POM extrait	213
E.3	Les constantes du modèle à 110°C du POM extrait	213
E.4	Les constantes du modèle à 90°C du POM extrait	213
E.5	Les constantes estimées du modèle à 40°C du POM extrait	214

Étude de la durabilité de pièces thermoplastiques Application au polyoxyméthylène

Résumé : Nous avons étudié la thermooxydation du polyoxyméthylène (POM) stabilisé et non stabilisé à différentes températures, entre 90 et 150°C et différentes pressions d'oxygène, entre la pression atmosphérique et 20 bars. Les principales caractéristiques du processus de vieillissement sont les suivantes : diminution lente de la masse moléculaire accompagnée d'une perte de masse importante, fortement dépendante de la pression d'oxygène, et relative rareté des produits d'oxydation observables par spectrophotométrie infrarouge (essentiellement formiates en bout de chaînes). Ceci nous conduit à proposer un schéma mécanistique dans lequel des radicaux peroxydes attaquent les méthylènes de la chaîne pour donner des hydroperoxydes instables dont la décomposition conduit à la formation d'un formiate et amorce un mécanisme de dépolymérisation caractérisé par une longueur de chaîne cinétique approximativement voisine de cent.

Un modèle cinétique a été dérivé de ce schéma. Il rend raisonnablement compte de tous les résultats expérimentaux obtenus, même si des questions restent ouvertes, en particulier à propos de la stabilisation.

L'analyse des mécanismes de fragilisation induite par le vieillissement suggère que le phénomène le plus important est la coupure statistique de chaîne, la rupture passant du régime ductile au régime fragile lorsque la masse molaire atteint $80 \pm 20 \text{ kg.mol}^{-1}$. Cependant, il est probable que l'évolution de la morphologie (réduction de la couche amorphe entre lamelles), joue également un rôle non négligeable. Une méthode non empirique de prédiction de durée de vie, fondée sur ces résultats, est proposée mais la détermination de tous les paramètres caractérisant les échantillons industriels (stabilisants?, antichoc polyuréthane?, ...) n'a pas pu être totalement accomplie.

Mots clés : Polyoxyméthylène, Vieillissement, Fragilisation, Durée de vie

Durability thermoplastic pieces Application to polyoxymethylene

Abstract : We studied the stabilized and unstabilized polyoxymethylene (POM) thermooxidation at various temperatures, between 90 and 150°C and various oxygen pressures, between the atmospheric pressure and 20 bars. The main characteristics of the ageing process are as follows: slow reduction in the molecular mass followed by an important mass loss, strong dependency on the oxygen pressure, and relative scarcity of the observable oxidative products by infra-red spectrophotometry (principally formiates in end of chains). This leads us to propose a mechanistic scheme in which radicals peroxyde attack methylenes of the chain to give unstable hydroperoxides whose decomposition leads to the formation of a formiate and leads to a depolymerization mechanism which is characterized by kinetic chain length close to one hundred.

A kinetic model was derived from this diagram. It reasonably gives an account of all the experimental results obtained, even if questions remain opened, in particular concerning stabilization.

The analysis of embrittlement mechanisms induced by ageing suggests that the most important phenomenon is the random chain scission, the rupture passing of the ductile mode to the brittle mode when the molar mass reaches $80 \pm 20 \text{ kg.mol}^{-1}$. However, it is probable that the evolution of morphology (reduction of the amorphous layer between plates), also plays a considerable part. A nonempirical method of lifetime prediction, based on these results, was proposed but the determination of all the parameters characterizing the industrial samples (stabilizers?, shock-proof polyurethane?, ...) could not be completely accomplished.

Keywords : Polyoxymethylene, Ageing, Embrittlement, Lifetime prediction

