



Étude de la durabilité de pièces thermoplastiques

Application au polyoxyméthylène

Myriam BASTARD

Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux – ENSAM Paris



Direction :

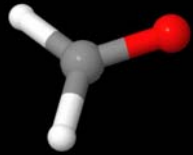
Jacques Verdu
Bruno Fayolle

Partenaire industriel : AREVA T&D





- Objectifs / Stratégie de l'étude
 - Le matériau
 - Les conséquences du vieillissement
 - La méthodologie
- Méthodes expérimentales
- Mécanismes de dégradation du POM
- Modélisation → Prédiction de la durée de vie
 - Schéma mécanistique
 - La détermination des paramètres du modèle cinétique
 - Modèles de durée de vie
- Conclusions / Perspectives



La problématique industrielle

Introduction Thématique



Choix matière
Matériau
Les acquis
L'objectif

Méthodes exp

Vieillessement
du D100

Prédiction
de la durée
de vie

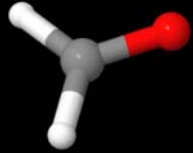
Conclusions
Perspectives



- Contexte d'une **économie internationale**



- Objectifs : **réduire les coûts** de fabrication
→ **Remplacer** un matériau existant



Éléments du cahier des charges

Introduction

Thématique
Choix matière



Matériau
Les acquis
L'objectif

Méthodes exp

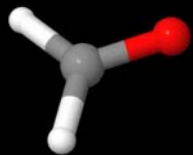
Vieillessement
du D100

Prédiction
de la durée
de vie

Conclusions
Perspectives

- Solution moins onéreuse qu'actuellement (acier)
- Durée de vie supérieure à **30 ans**

- Contraintes mécaniques (**chocs**)
- Large plage de température (- **40 °C** à **60°C**, 20°C en moyenne)



Le PolyOxyMéthylène (POM)

Introduction

Thématique
Choix matière

Matériau



Les acquis
L'objectif

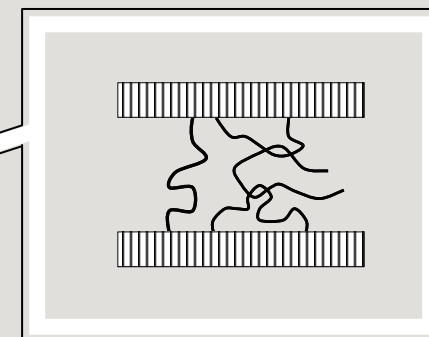
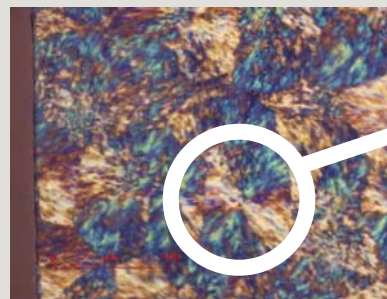
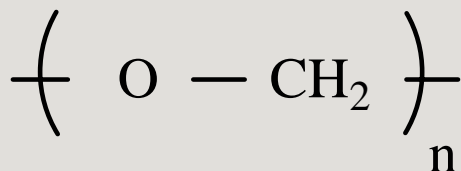
Méthodes exp

Vieillessement
du D100

Prédiction
de la durée
de vie

Conclusions
Perspectives

Thermoplastique semi-cristallin



Avantages

Bonne tenue mécanique
dans une large plage de
températures

Inconvénients

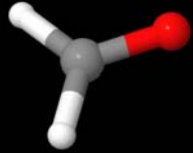
Relative instabilité,
tendance à

- la dépolymérisation
- l'oxydation

*Des applications
industrielles*



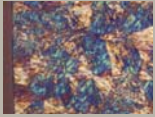
Photo de sphérolite : Fahmi Bedoui (LIM)



Le POM choisi

Introduction

Thématique
Choix matière
Matériau



Les acquis
L'objectif

Méthodes exp

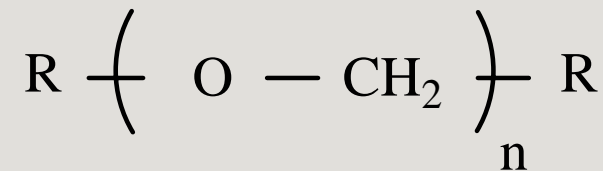
Vieillessement
du D100

Prédiction
de la durée
de vie

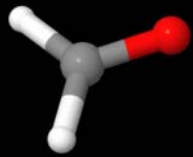
Conclusions
Perspectives

Deux grades à base de **POM homopolymère**, du fabricant de matière **DUPONT**

- **Delrin[®] 100 ST NC 010** (D100 ST)
D100ST : POM (D100) + composante antichoc (PU) (ST : super tenace)
- **Delrin[®] 100 NC 010** (D100)



POM bloqué en bout de chaîne (R : ester ou éther)

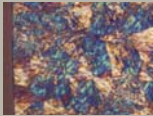


Caractéristiques des POM

Introduction

Thématique
Choix matière

Matériau



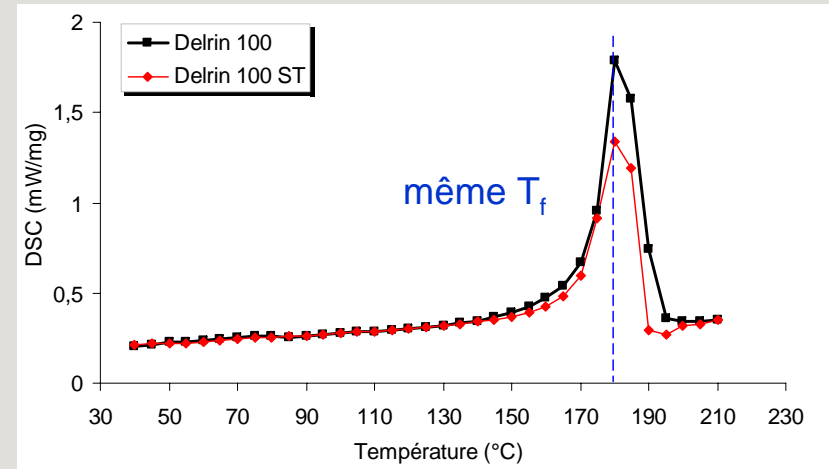
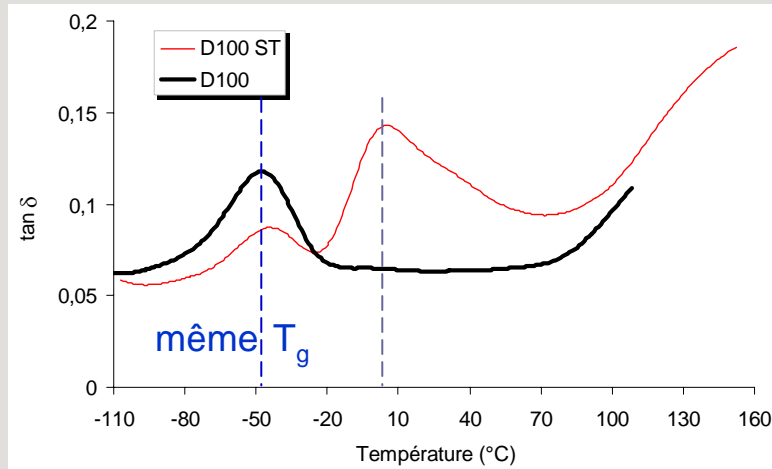
Les acquis
L'objectif

Méthodes exp

Vieillessement
du D100

Prédiction
de la durée
de vie

Conclusions
Perspectives



Delrin 100

$$T_g \sim -50 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_f \sim 180 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$X_c \sim 63 \%$$

Delrin 100 ST

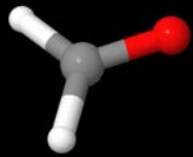
$$T_g \sim -50 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_f \sim 180 \text{ } ^\circ\text{C}$$

MAIS

Composante PU \rightarrow autres transitions

$$X_c \sim 55 \%$$



Conséquences du vieillissement

Introduction

Thématique

Choix matière

Matériau

Les acquis



L'objectif

Méthodes exp

Vieillessement

du D100

Prédiction
de la durée
de vie

Conclusions
Perspectives

Perte de masse / coloration (brunissement) / retrait



D100 ST (initial et 130°C)

Chute de ténacité

Comment **prédire** la durée de vie ?



La dégradation du POM

Introduction

Thématique
Choix matière
Matériau

Les acquis



L'objectif

Méthodes exp

Vieillessement du D100

Prédiction de la durée de vie

Conclusions Perspectives

Éléments bibliographiques :

- Dépolymérisation

→ blocage des bouts de chaînes

- Coupures de chaînes en présence d'oxygène

Références : Kern et Cherdron (1960-62), Yenikolopyan (1963-64)



Méthodologie

Introduction

Thématique

Choix matière

Matériau

Les acquis

L'objectif

Méthodes exp

Vieillessement

du D100

Prédiction

de la durée

de vie

Conclusions

Perspectives

Échelle moléculaire

Temps d'exposition →

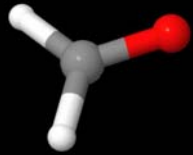
Évolution de la **structure chimique**

Échelle macromoléculaire

Évolution des **masses molaires**

Échelle macroscopique

Évolution des **propriétés mécaniques**



Méthodologie

Introduction

Thématique
Choix matière
Matériau
Les acquis
L'objectif

Méthodes exp

Vieillessement
du D100

Prédiction
de la durée
de vie

Conclusions
Perspectives

Échelle moléculaire

————— Temps d'exposition —————>

Évolution de la structure chimique

Produits
d'oxydation

Échelle macromoléculaire

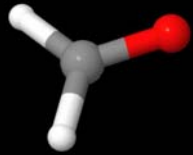
Évolution des masses molaires

Coupure de chaînes

Échelle macroscopique

Évolution des propriétés mécaniques

Fragilisation



Méthodologie

Introduction

Thématique

Choix matière

Matériau

Les acquis

L'objectif

Méthodes exp

Vieillessement

du D100

Prédiction

de la durée

de vie

Conclusions

Perspectives

Échelle moléculaire

————— Temps d'exposition —————>

Évolution de la structure chimique

Produits
d'oxydation

Échelle macromoléculaire

Évolution des masses molaires

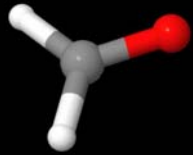
Coupure de chaînes

Critère de fin de vie

Échelle macroscopique

Évolution des propriétés mécaniques

Fragilisation



Méthodologie

Introduction

Thématique

Choix matière

Matériau

Les acquis

L'objectif

Méthodes exp

Vieillessement

du D100

Prédiction

de la durée

de vie

Conclusions

Perspectives

Échelle moléculaire

Temps d'exposition →

Évolution de la structure chimique

Modélisation cinétique

Produits
d'oxydation

Échelle macromoléculaire

Évolution des masses molaires

Coupure de chaînes

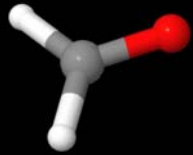
Critère de fin de vie

Échelle macroscopique

Évolution des propriétés mécaniques

Fragilisation

Détermination de la durée de vie



Modélisation cinétique

Introduction

Thématique

Choix matière

Matériau

Les acquis

L'objectif

Méthodes exp

Vieillessement

du D100

Prédiction

de la durée

de vie

Conclusions

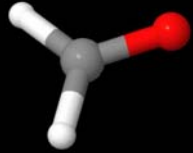
Perspectives

- Objectif :
Construire un schéma mécanistique réaliste et fiable

Deux difficultés :

- Comment exprimer la dépolymérisation dans le schéma mécanistique ?
- Complexité du schéma → nécessité des essais autres que simplement sous air

Les conditions expérimentales



Conditions expérimentales

[Introduction](#)

**[Méthodes
expériment.](#)**

[Vieillissement
du D100](#)

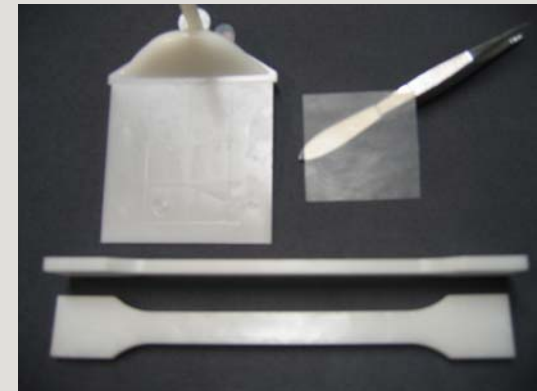
[Prédiction
de la durée
de vie](#)

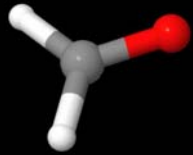
[Conclusions
Perspectives](#)

VIEILLISSEMENT ACCÉLÉRÉ :

- Températures d'exposition :
de 90°C à 150°C
- Pressions d'oxygène :
de 0,2 à 20 bars d'O₂

TYPES D'ÉPROUVETTES :





Méthodes de caractérisation

[Introduction](#)

**Méthodes
expériment.**

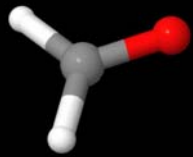


[Vieillessement
du D100](#)

[Prédiction
de la durée
de vie](#)

[Conclusions
Perspectives](#)

- **Spectrophotométrie IR** (*mode ATR et transmission*) :
→ produits d'oxydation
- **Gravimétrie** :
→ pertes de masse
- **Rhéologie à l'état fondu** (*cisaillement à 190°C sous N₂*) :
→ masses molaires
- **Traction uniaxiale** :
→ propriétés à la rupture (*essais à 80°C*)



Distribution des masses molaires

[Introduction](#)

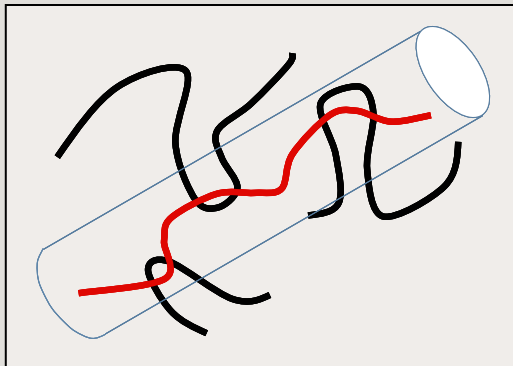
**Méthodes
expériment.**

[Vieillessement
du D100](#)

[Prédiction
de la durée
de vie](#)

[Conclusions
Perspectives](#)

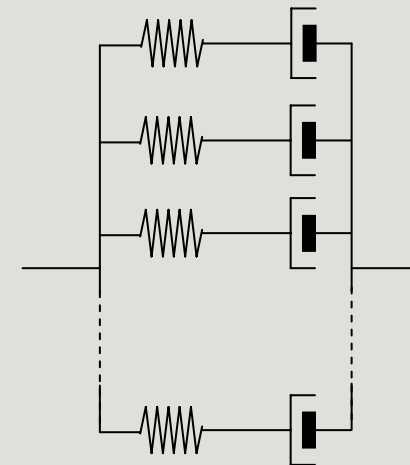
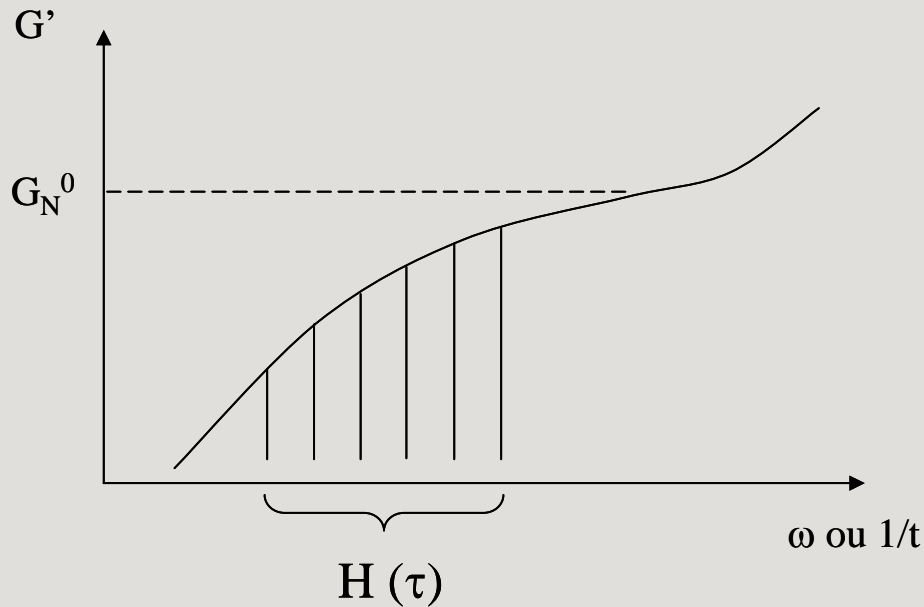
À l'état fondu:



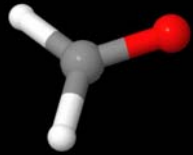
τ : temps de relaxation

» Si $t > \tau$, alors reptation (liquide visqueux)

» Si $t < \tau$, pas reptation (solide viscoélastique)



$$G(t) = \sum_{i=1}^N G_i \exp(-t / \tau_i)$$



Distribution des masses molaires

Introduction

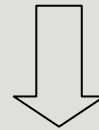
**Méthodes
expériment.**

Vieillessement
du D100

Prédiction
de la durée
de vie

Conclusions
Perspectives

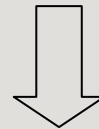
$$G'(\omega) \quad G''(\omega)$$



$$H(\tau)$$

+

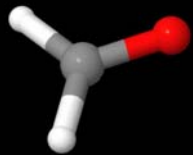
$$\tau = kM^{3.4}$$



Distribution
des masses molaires



Référence : Mead (1994)



Choix des conditions d'essai de traction

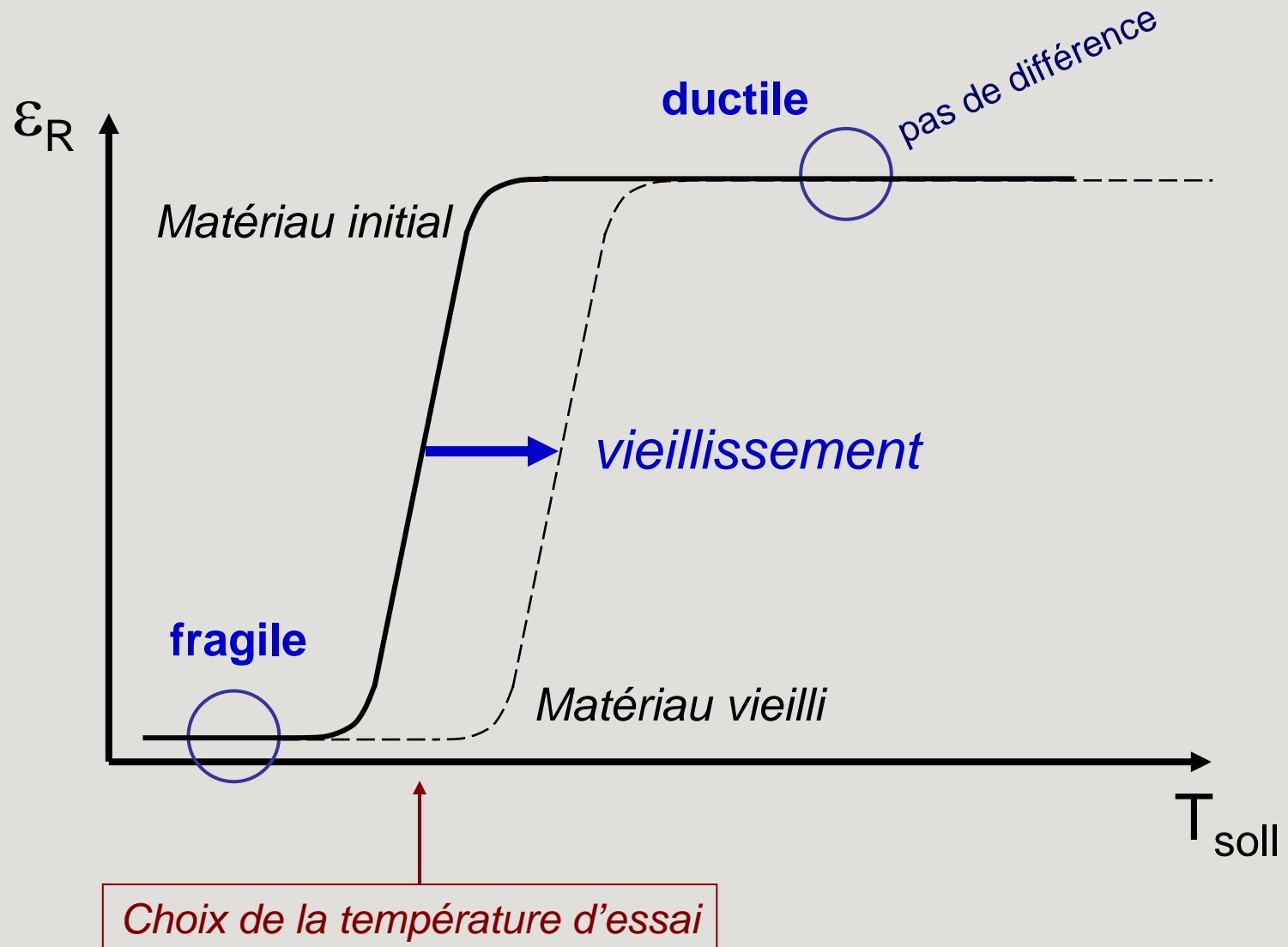
[Introduction](#)

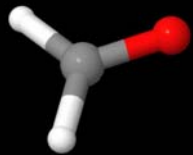
**Méthodes
expériment.**

[Vieillessement
du D100](#)

[Prédiction
de la durée
de vie](#)

[Conclusions
Perspectives](#)





Choix des conditions d'essai

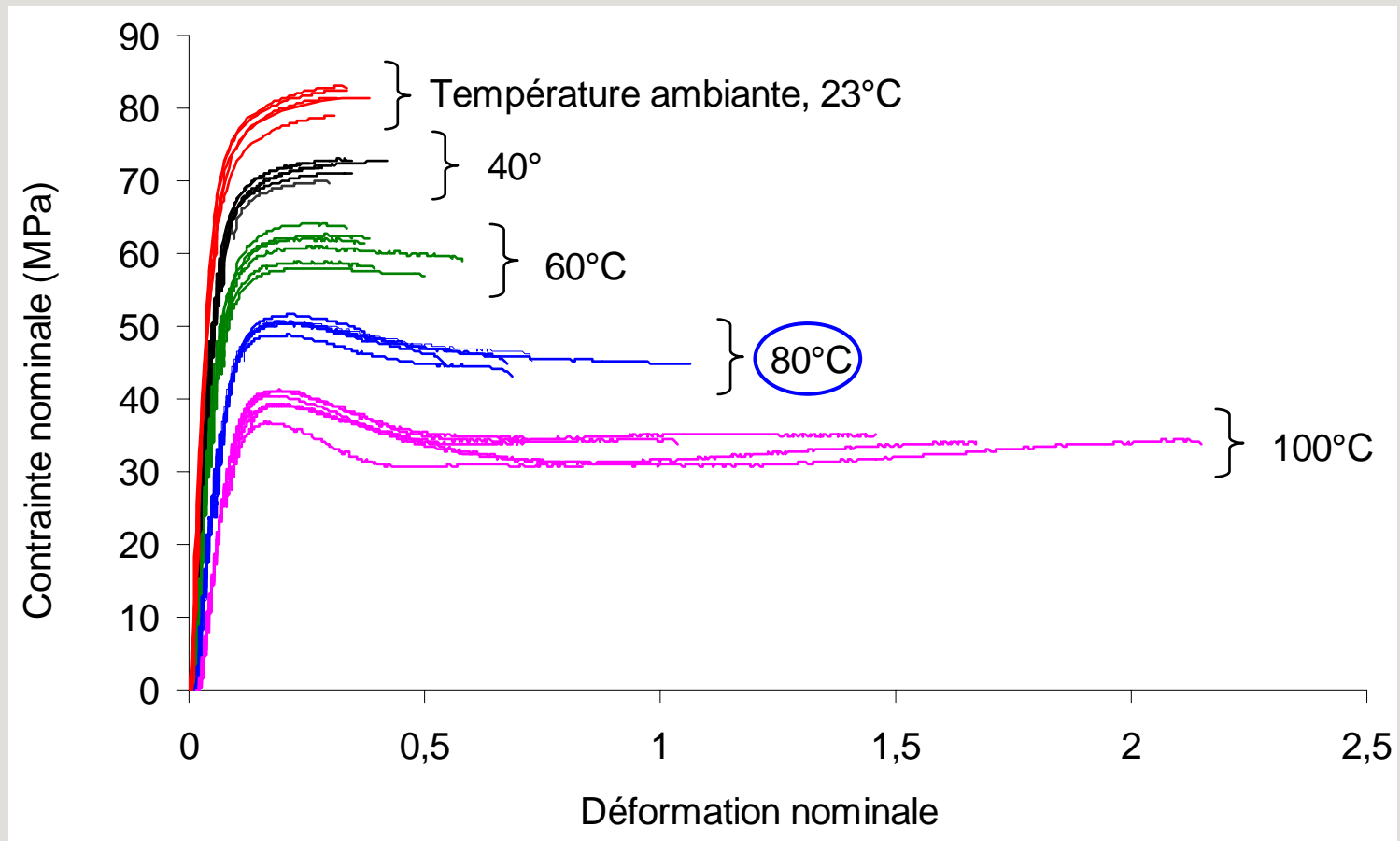
[Introduction](#)

**Méthodes
expériment.**

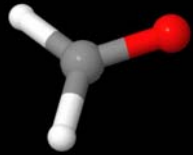
[Vieillessement
du D100](#)

[Prédiction
de la durée
de vie](#)

[Conclusions
Perspectives](#)



Augmentation de la ductilité à partir de 80°C



Choix des conditions d'essai

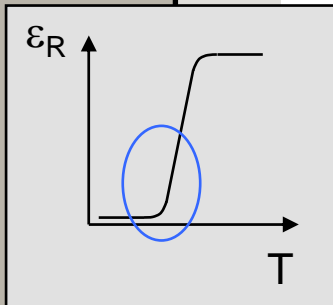
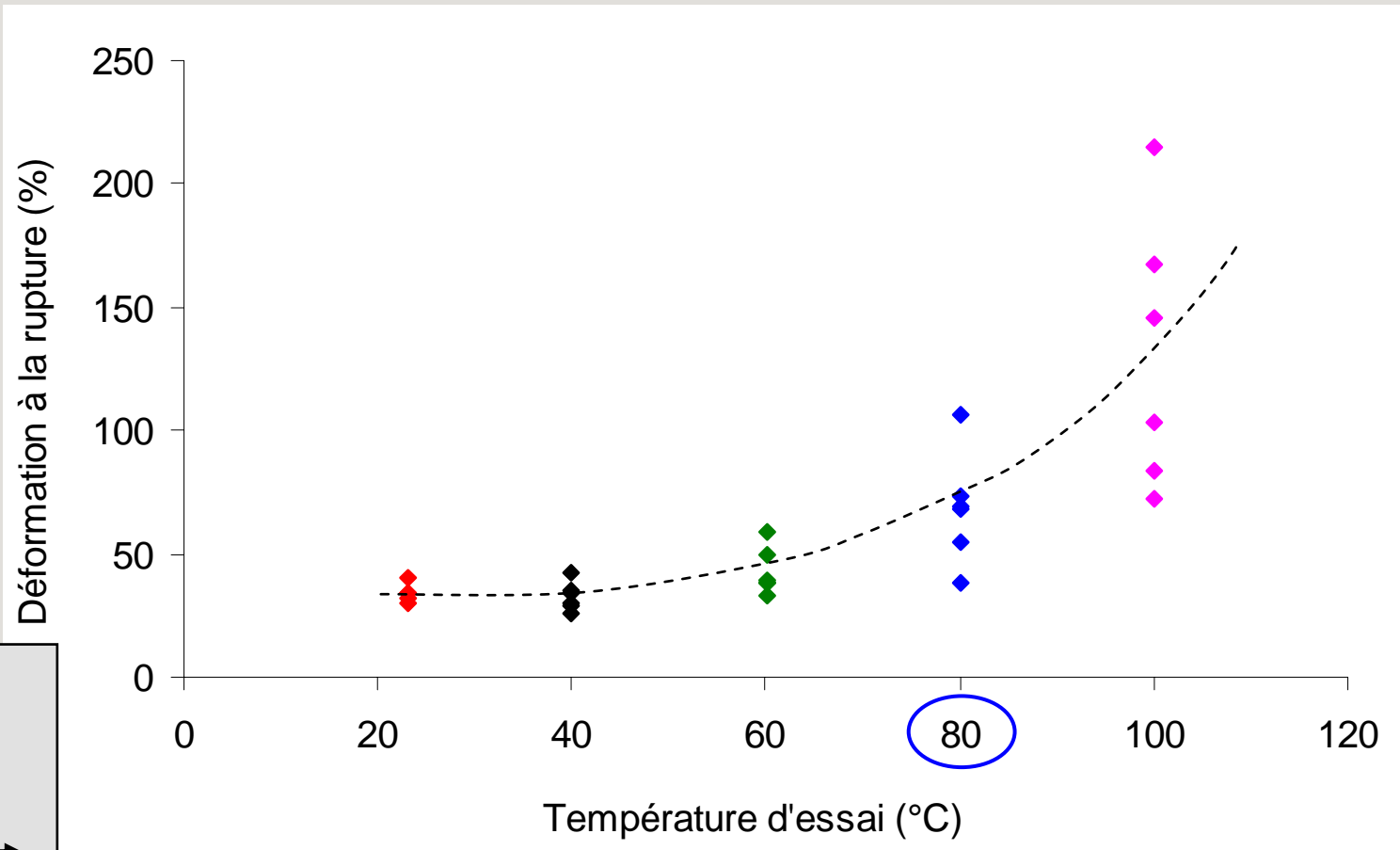
[Introduction](#)

**Méthodes
expériment.**

[Vieillessement
du D100](#)

[Prédiction
de la durée
de vie](#)

[Conclusions
Perspectives](#)

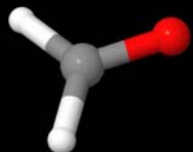


Choix de la température de l'essai de traction : 80°C

Mécanismes de dégradation

(Delrin 100)

- Les modifications à l'échelle moléculaire (IR)
- Les modifications à l'échelle macromoléculaire
- Le processus de fragilisation



Évolution des produits d'oxydation

[Introduction](#)

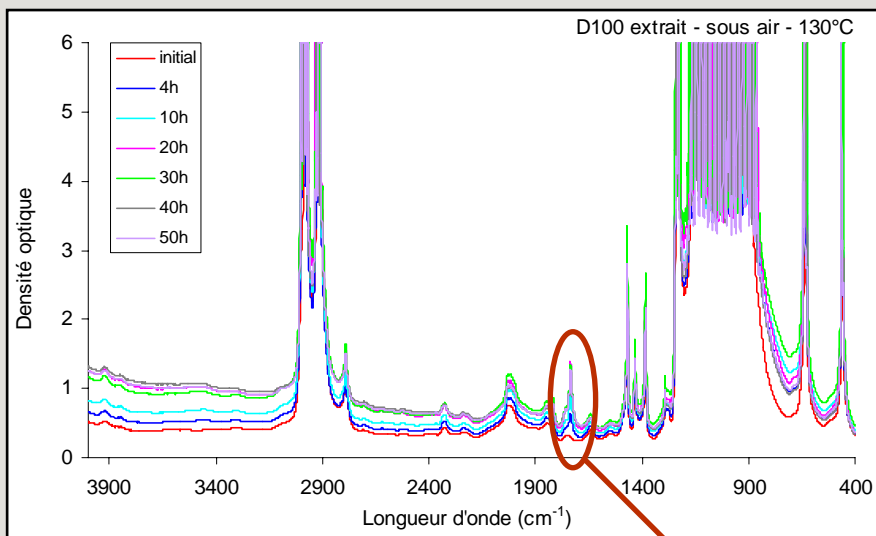
[Méthodes expériment.](#)

Vieillessement du D100 Produits Ox.

Masses
Viscosité
Distribution masse molaire
Couplage
Fragilisation

[Prédiction de la durée de vie](#)

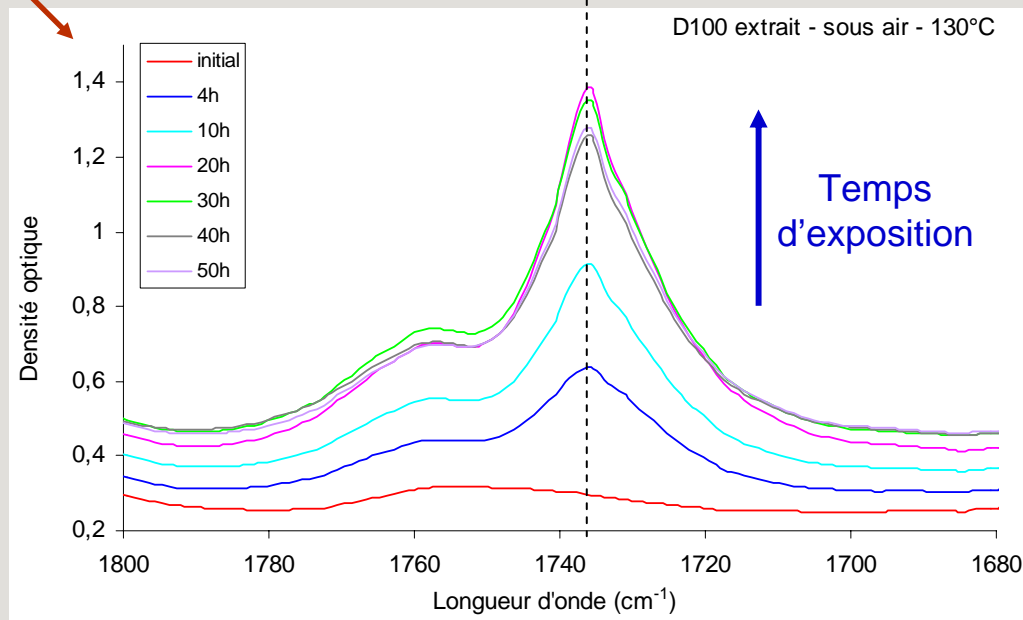
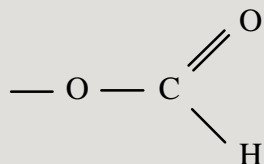
[Conclusions Perspectives](#)

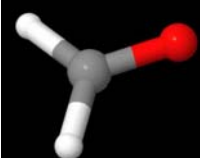


Delrin 100 extrait – 130°C

1736 cm⁻¹

Formiates





Formiates

Delrin 100 extrait – 130°C

[Introduction](#)

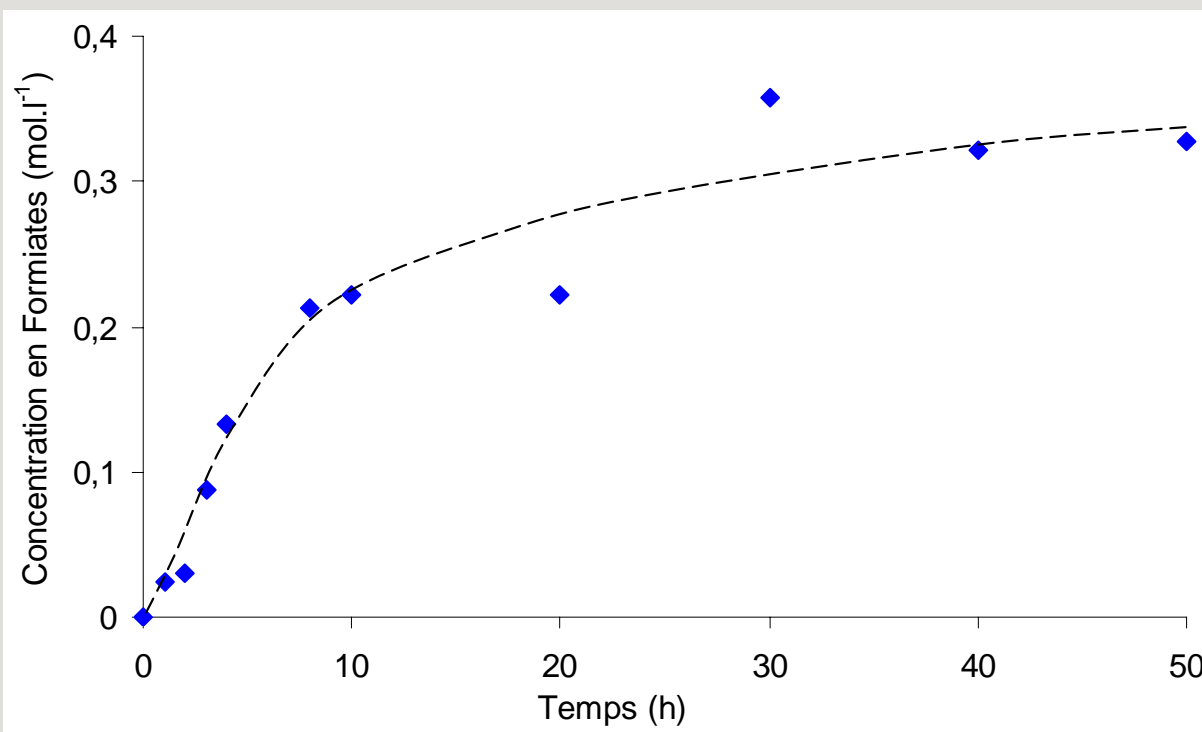
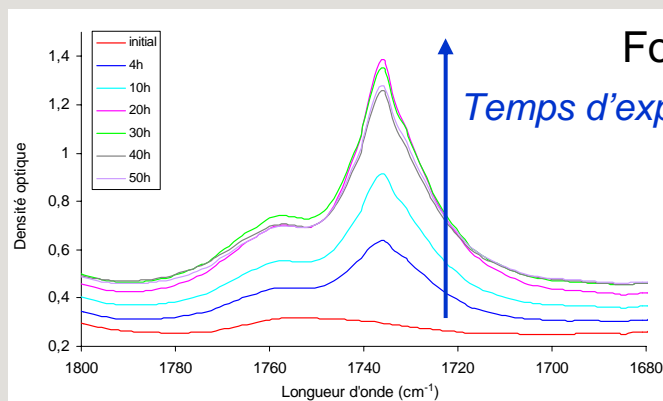
[Méthodes expériment.](#)

Vieillessement du D100
Produits Ox.

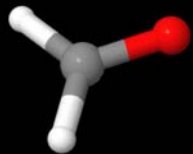
Masses
Viscosité
Distribution
masse molaire
Couplage
Fragilisation

[Prédiction de la durée de vie](#)

[Conclusions](#)
[Perspectives](#)



$\epsilon = 500 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$



Les pertes de masse

[Introduction](#)

[Méthodes expériment.](#)

Vieillessement du D100

Produits Ox.

Masses

Viscosité

Distribution masse molaire

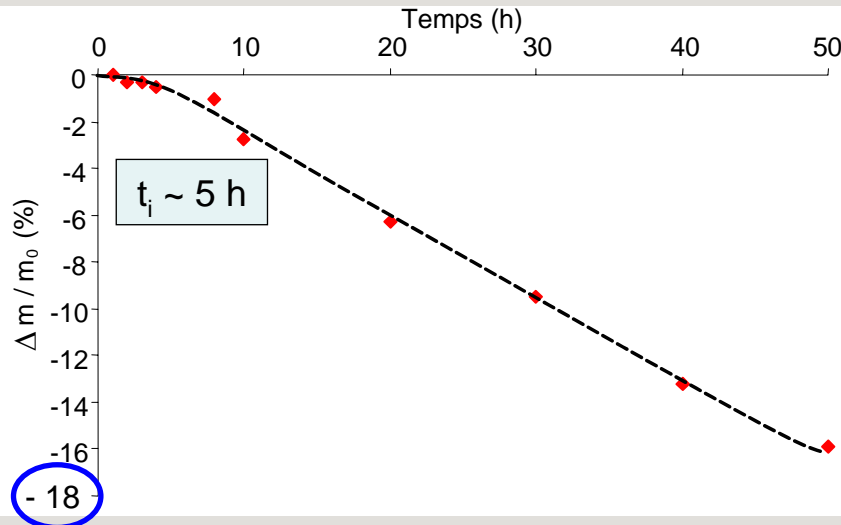
Couplage

Fragilisation

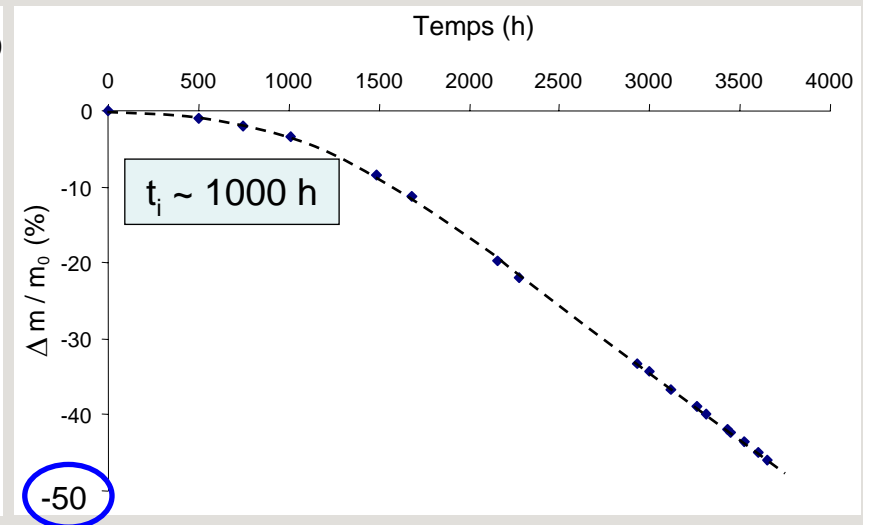
[Prédiction de la durée de vie](#)

[Conclusions Perspectives](#)

Delrin 100 extrait - 130°C



Delrin 100 - 130°C

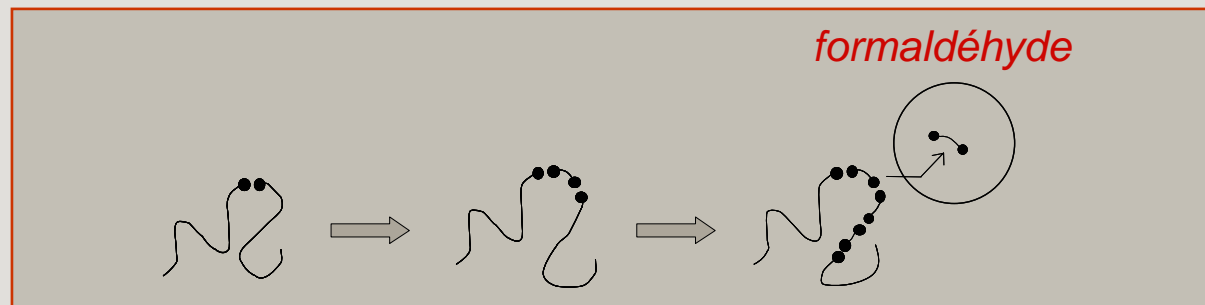


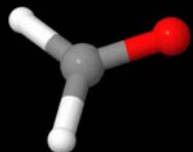
Pertes de masse →

Départ de formaldéhyde

→

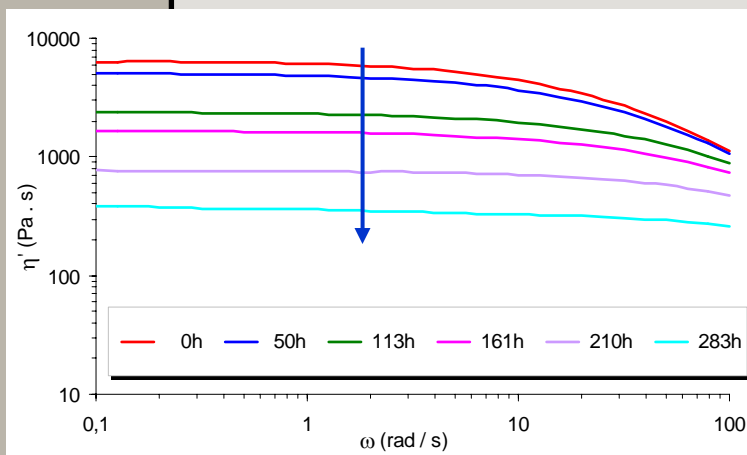
Dépolymérisation





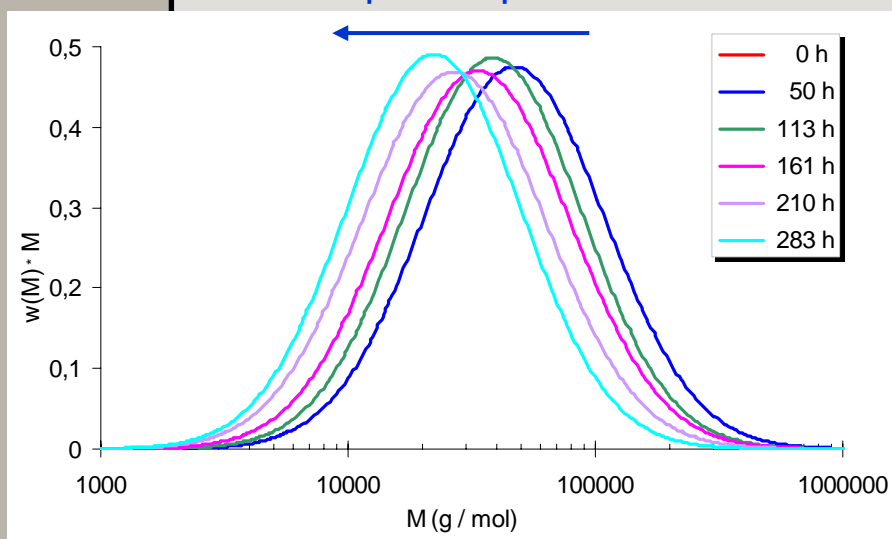
Variation des masses molaires

Delrin 100 - 150°C



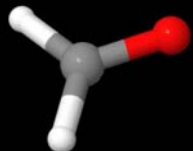
Temps d'exposition (h)	Mw (kg/mol)	Mn (kg/mol)	IP
0	142	70	2,02
50	132	65	2,02
113	107	55	1,97
161	96	46	2,06
210	76	37	2,07
283	61	31	1,95

Temps d'exposition



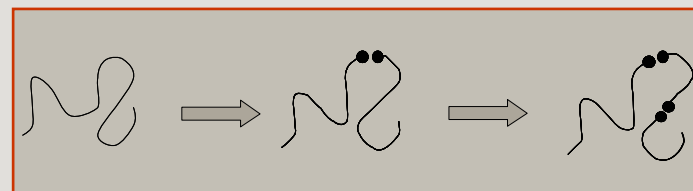
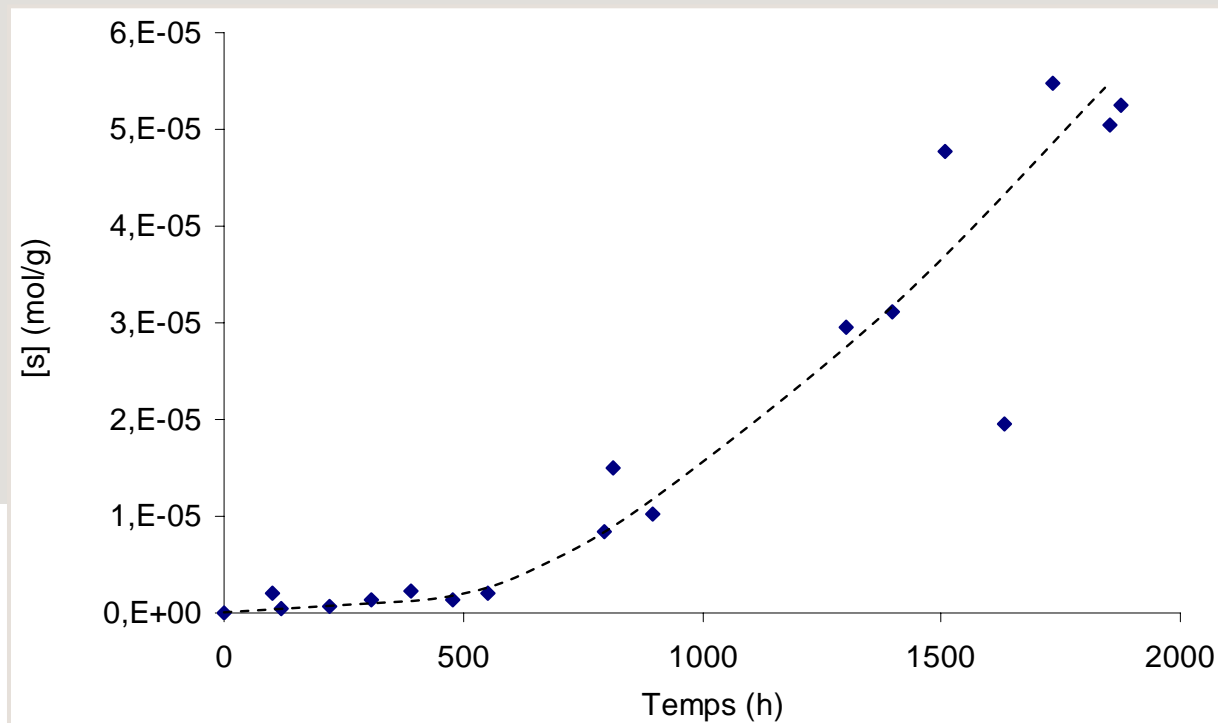
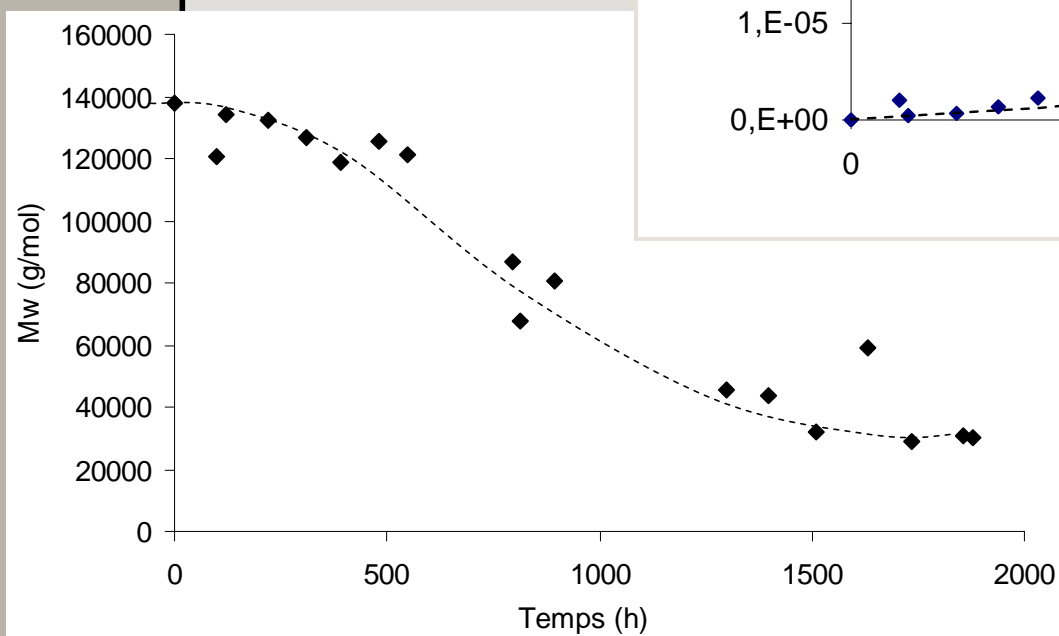
Indice de Polymolécularité constant ~ 2

Coupures de chaînes
statistiques

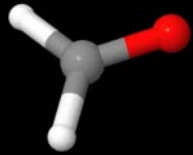


Les coupures de chaînes statistiques

Delrin 100 - 130°C



Couplage



[Introduction](#)

[Méthodes expériment.](#)

Vieillessement du D100

Produits Ox.
Masses
Viscosité
Distribution masse molaire

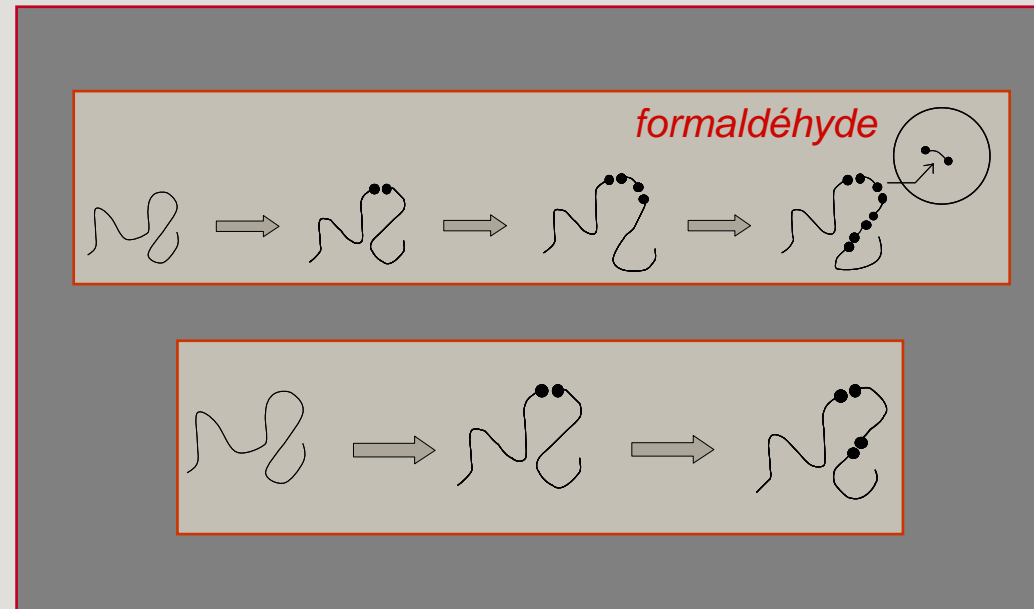
Couplage
Fragilisation

[Prédiction de la durée de vie](#)

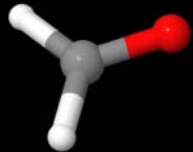
[Conclusions](#)
[Perspectives](#)

m : perte de masse exprimée en mole de formaldéhyde (mol.kg^{-1})

s : nombre de coupure de chaîne (mol.kg^{-1})



Calcul du nombre de formaldéhyde dégagé par coupure : $\lambda = \frac{m}{s}$



«Longueur de chaîne cinétique »

Delrin 100 - 130°C

[Introduction](#)

[Méthodes expériment.](#)

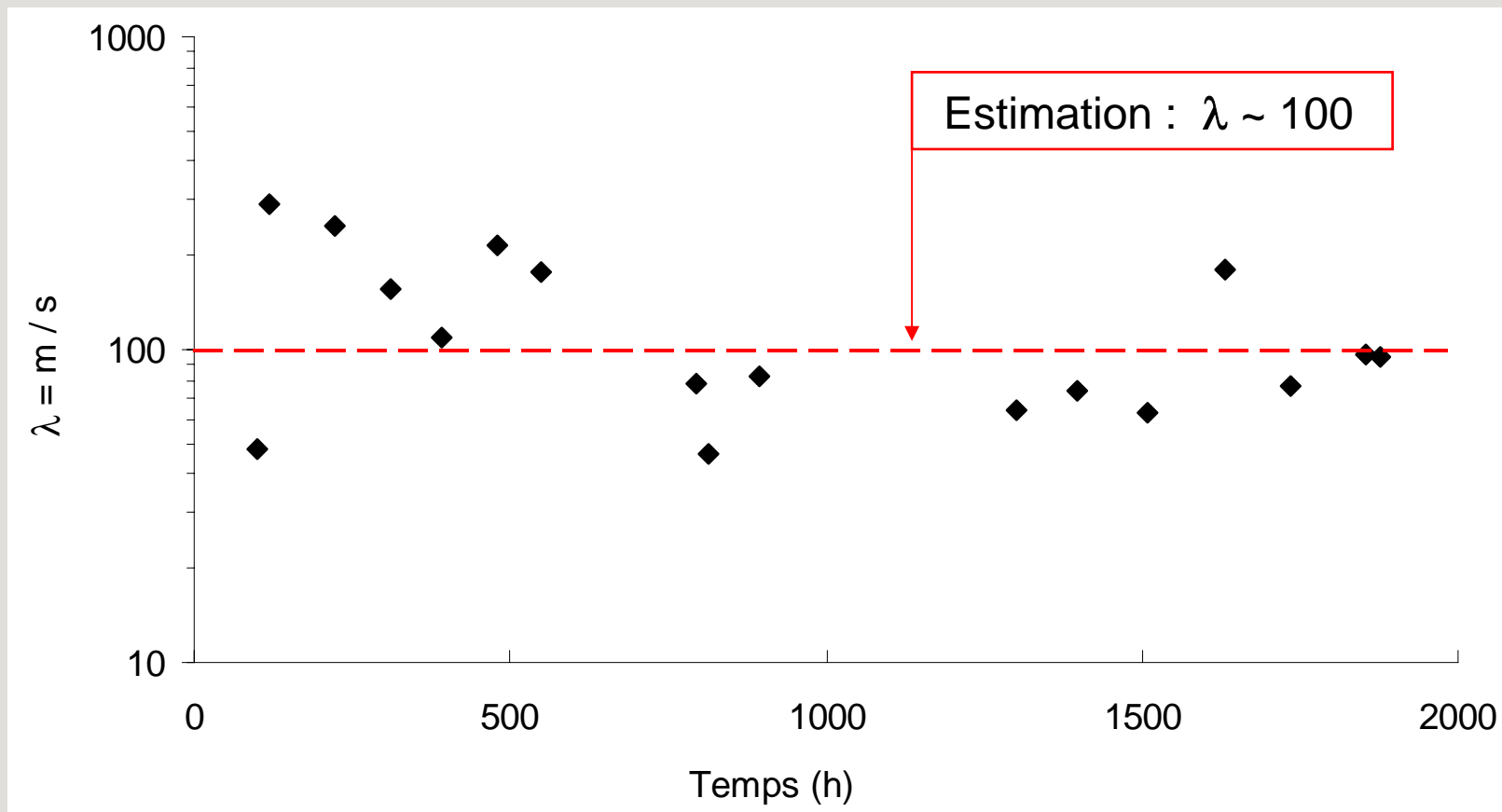
Vieillessement du D100

Produits Ox.
Masses
Viscosité
Distribution
masse molaire

Couplage
Fragilisation

[Prédiction de la durée de vie](#)

[Conclusions](#)
[Perspectives](#)



Longueur de chaîne cinétique ~ 100





[Introduction](#)

[Méthodes
expériment.](#)

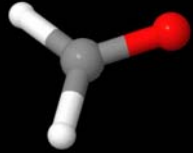
**[Vieillessement
du D100](#)**

[Produits Ox.](#)
[Masses](#)
[Viscosité](#)
[Distribution
masse molaire](#)
[Couplage](#)
[Fragilisation](#)

[Prédiction
de la durée
de vie](#)

[Conclusions](#)
[Perspectives](#)

- Conclusions partielles :
 - Coupure de chaîne statistique
 - Dépolymérisation
 - Longueur de chaîne cinétique ($\lambda \sim 100$)
- **Conséquences** sur les propriétés à la rupture ?



Processus de fragilisation

Delrin 100 - 130°C

[Introduction](#)

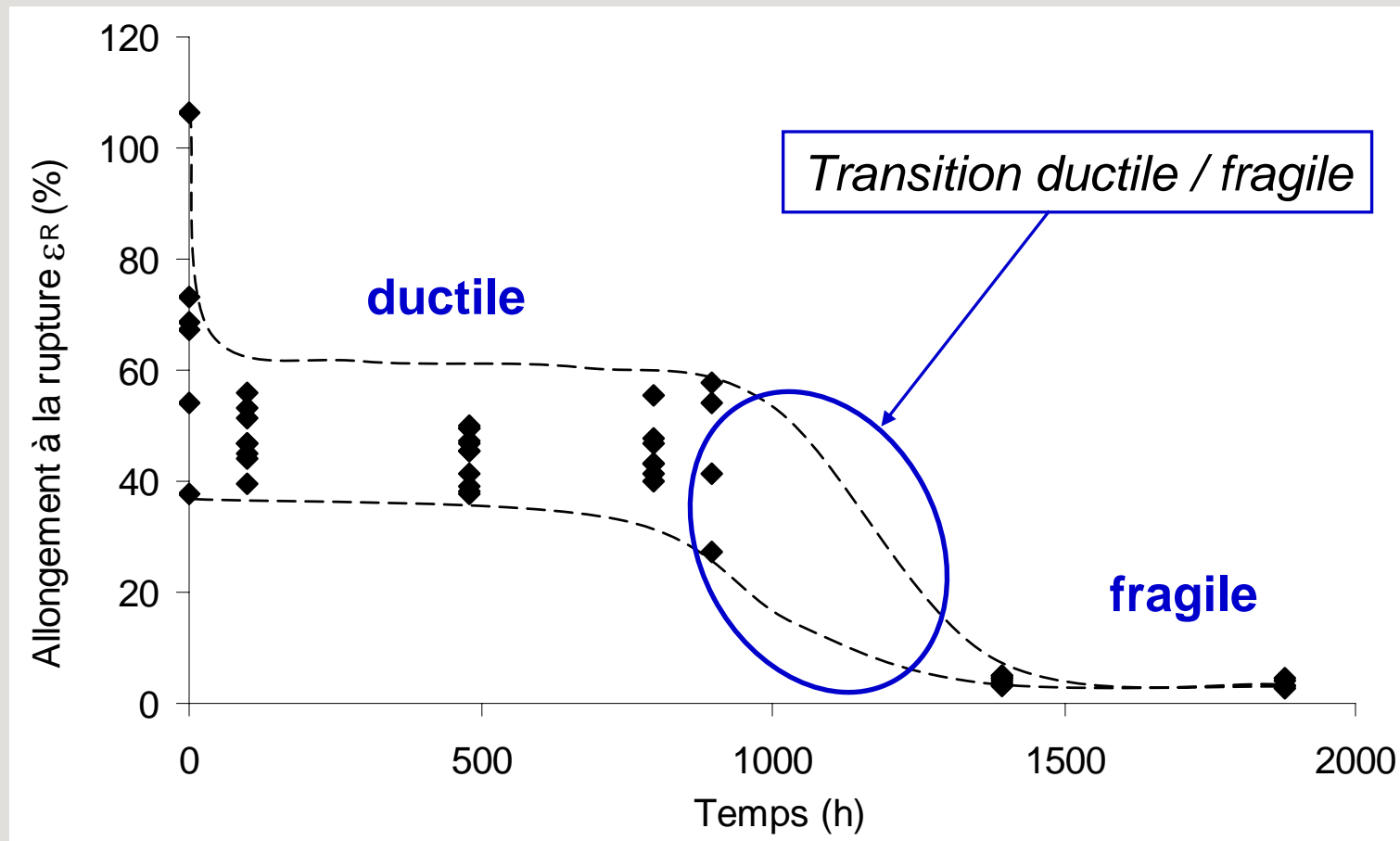
[Méthodes expériment.](#)

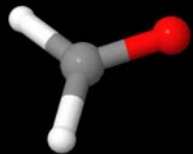
Vieillessement du D100

Produits Ox.
Masses
Viscosité
Distribution masse molaire
Couplage
Fragilisation

[Prédiction de la durée de vie](#)

[Conclusions](#)
[Perspectives](#)





Critère de fin de vie

Delrin 100

[Introduction](#)

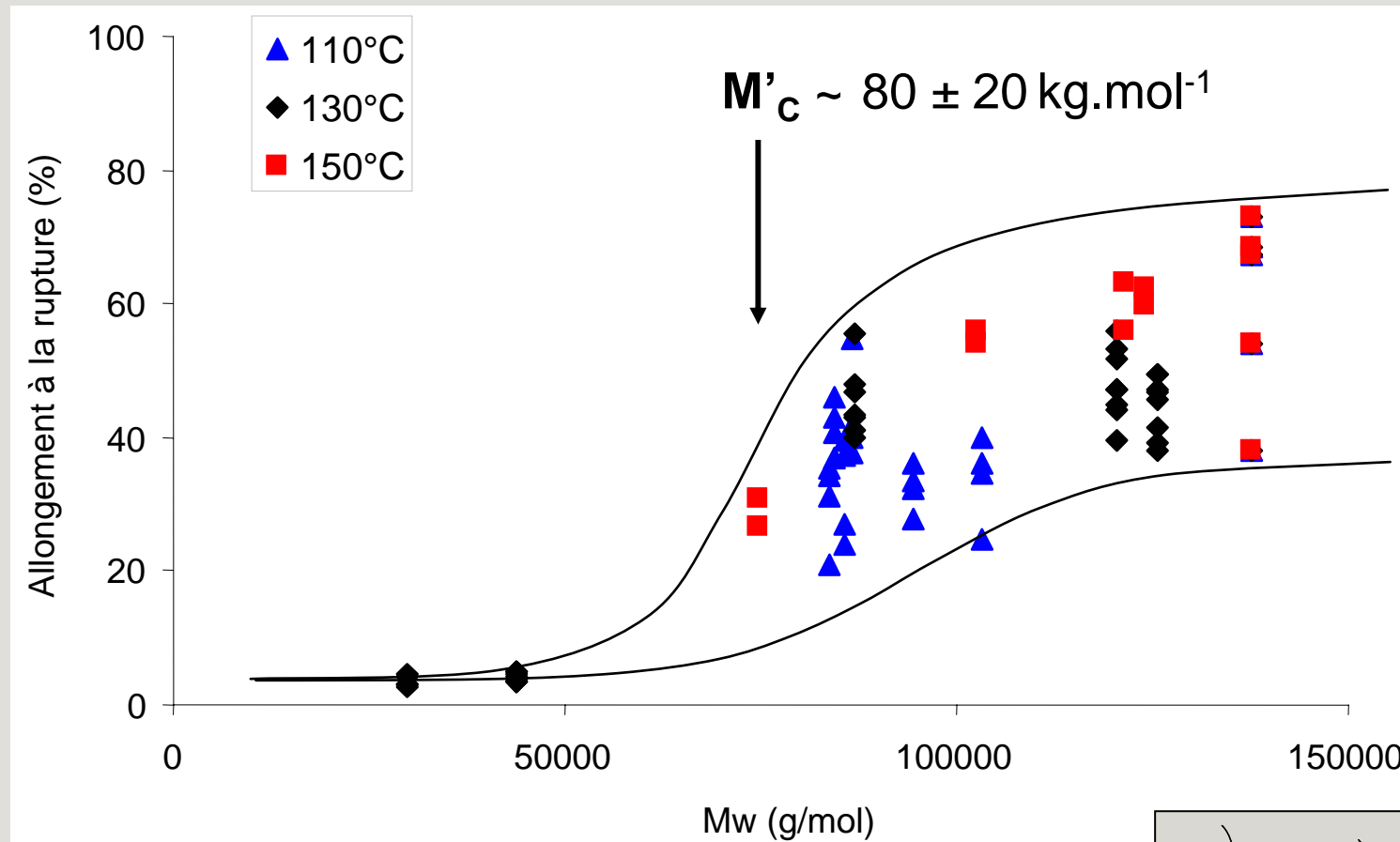
[Méthodes expériment.](#)

Vieillessement du D100

Produits Ox.
Masses
Viscosité
Distribution masse molaire
Couplage
Fragilisation

[Prédiction de la durée de vie](#)

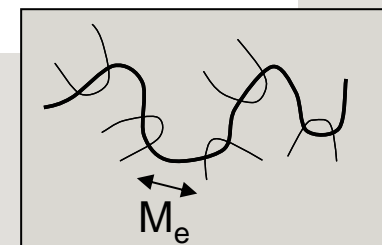
[Conclusions](#)
[Perspectives](#)



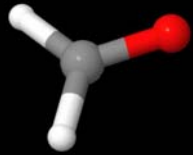
$$M_e \sim 2 \text{ kg.mol}^{-1} (*)$$

→

$$M'_c \sim 40 M_e$$



Référence * : Mark (2001)



Introduction

Méthodes
expériment.

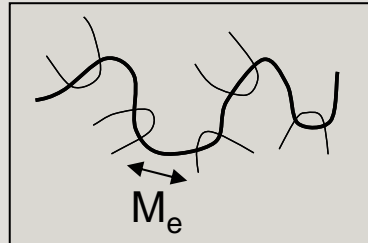
**Vieillessement
du D100**

Produits Ox.
Masses
Viscosité
Distribution
masse molaire
Couplage

Fragilisation

Prédiction
de la durée
de vie

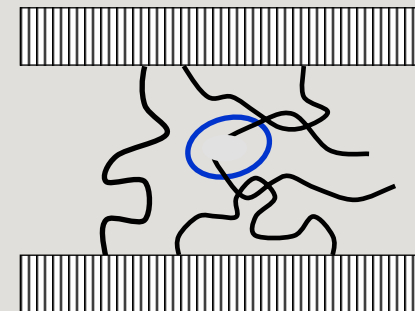
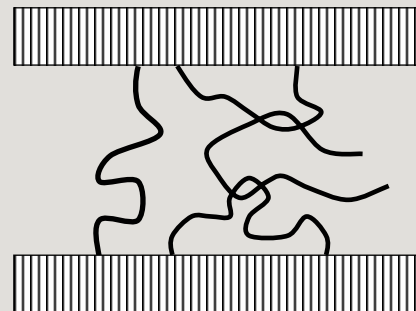
Conclusions
Perspectives



$[s]$ Fragilisation $\sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$



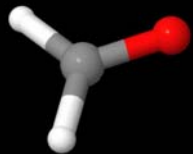
Très faible endommagement du réseau d'enchevêtrement



→ coupure

Causes de la fragilisation ?

- Une voie : Sensibilité du réseau aux coupures
- Une autre voie : augmentation du taux de cristallinité par chimicristallisation



Chimicristallisation ?

Delrin 100 - 130°C

[Introduction](#)

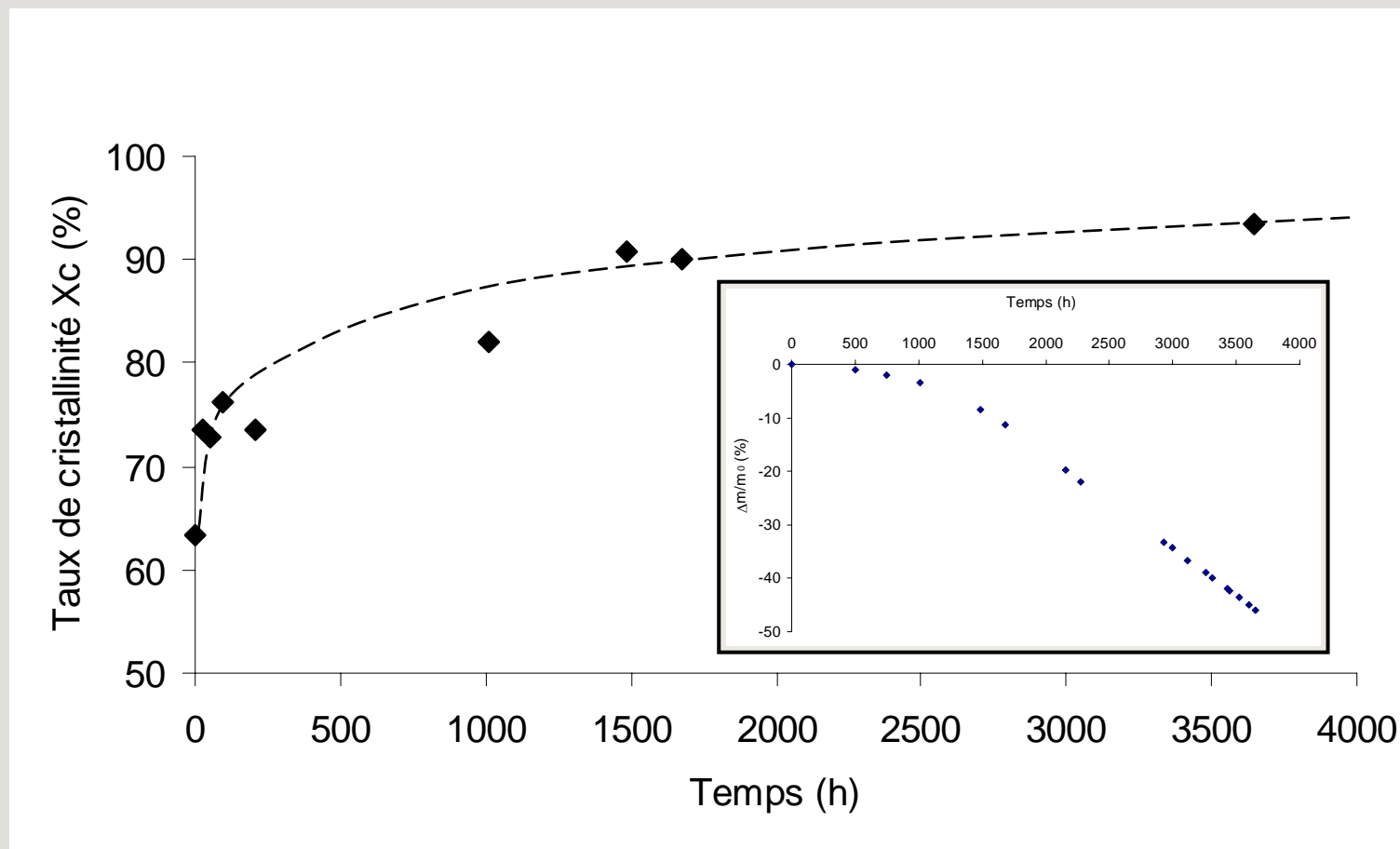
[Méthodes
expériment.](#)

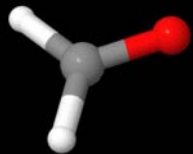
**Vieillessement
du D100**

Produits Ox.
Masses
Viscosité
Distribution
masse molaire
Couplage
Fragilisation

[Prédiction
de la durée
de vie](#)

[Conclusions
Perspectives](#)





[Introduction](#)

[Méthodes expériment.](#)

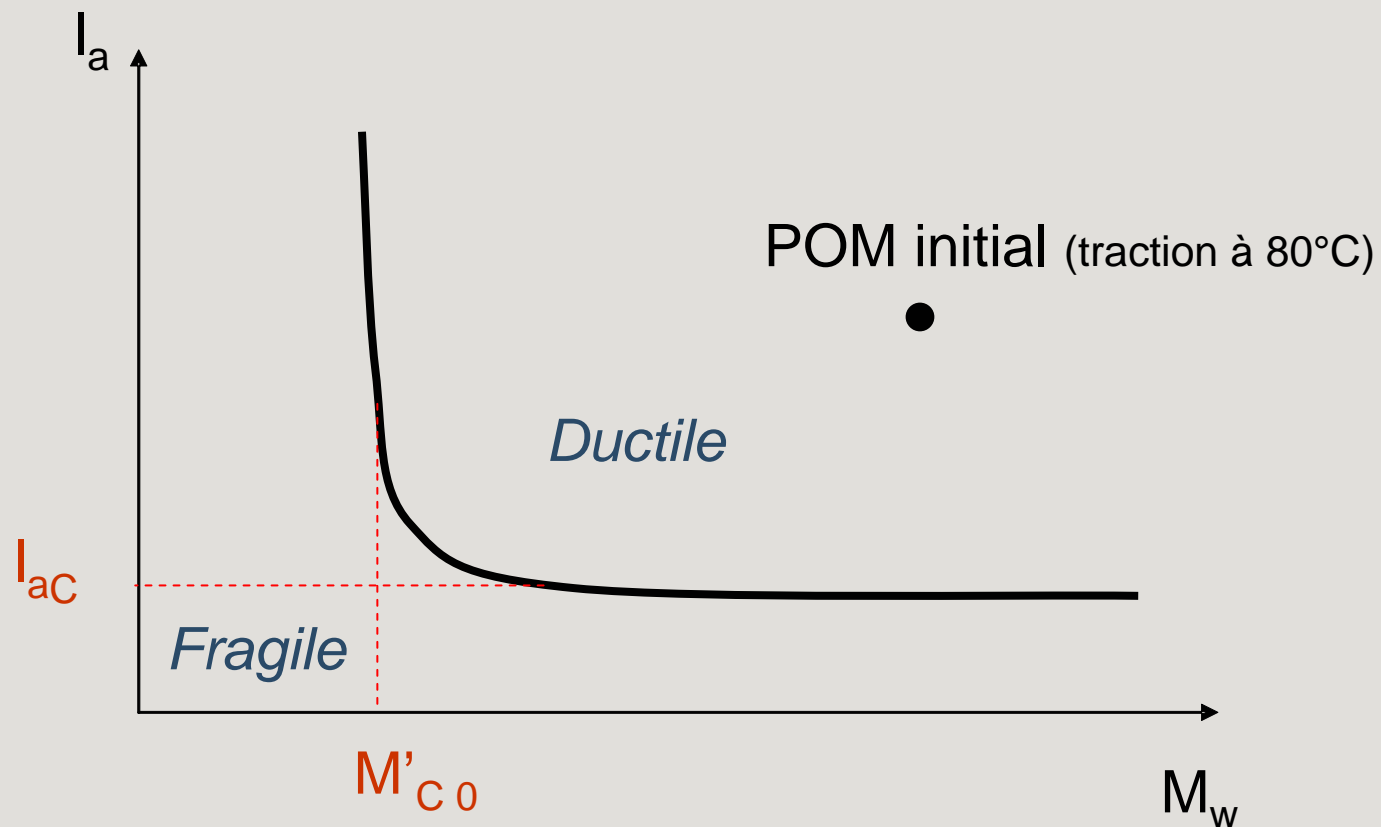
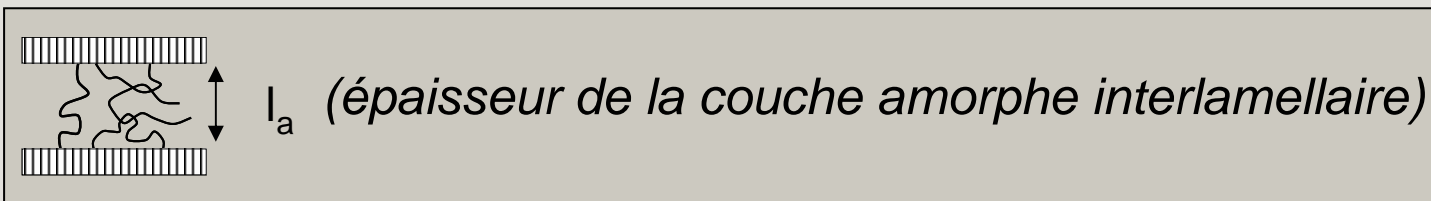
Vieillessement du D100

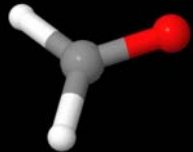
Produits Ox.
Masses
Viscosité
Distribution
masse molaire
Couplage

Fragilisation

[Prédiction de la durée de vie](#)

[Conclusions](#)
[Perspectives](#)





Introduction

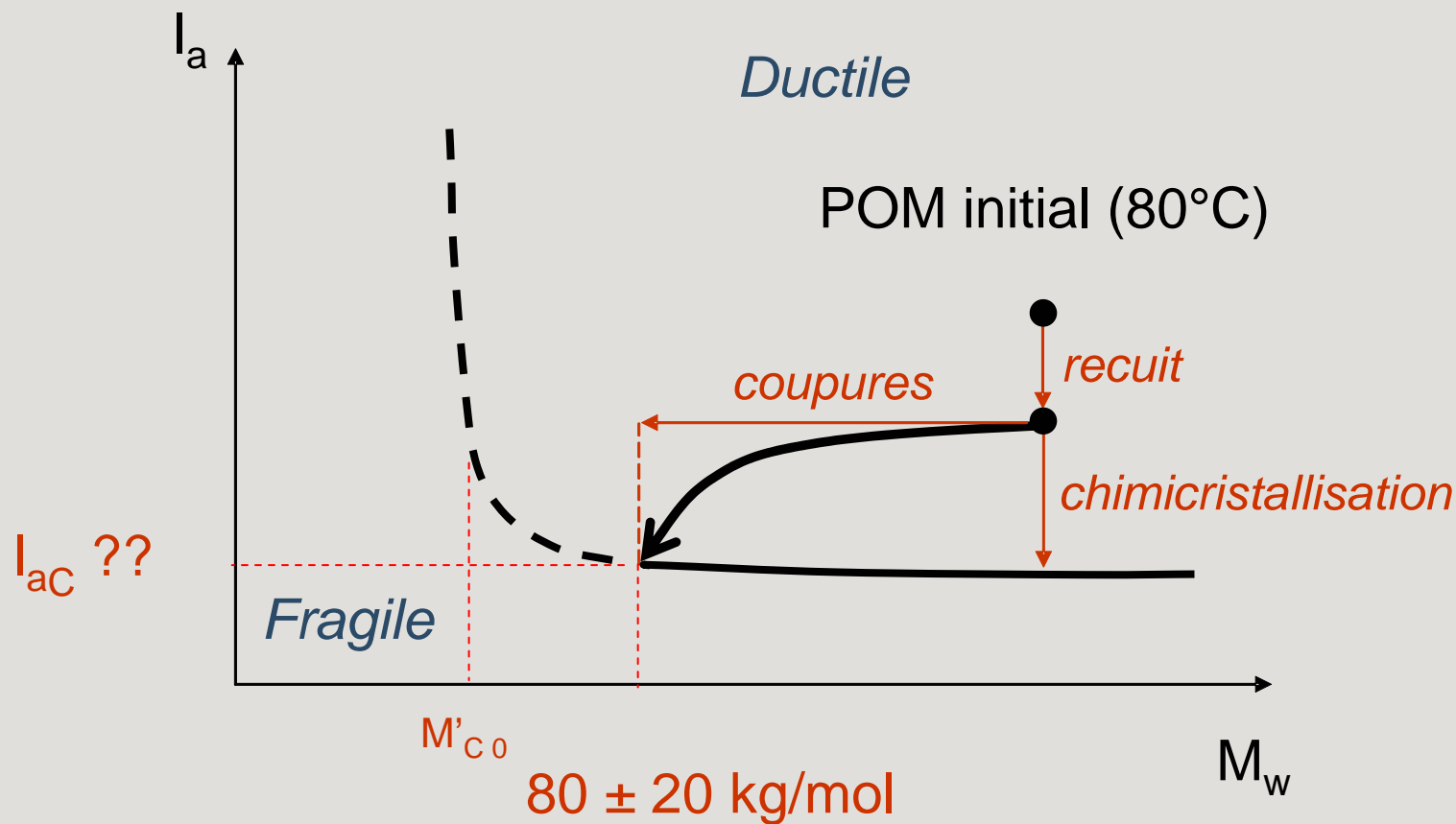
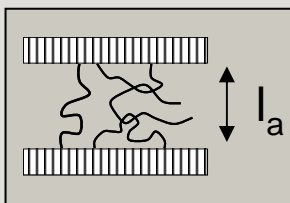
Méthodes expériment.

Vieillessement du D100

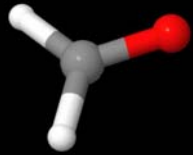
- Produits Ox.
- Masses
- Viscosité
- Distribution masse molaire
- Couplage
- Fragilisation**

Prédiction de la durée de vie

Conclusions Perspectives



Méthodologie de prédiction de la durée de vie



Introduction

Thématique
Choix matière
Matériau
Les acquis
L'objectif

Méthodes exp

Vieillessement
du D100

Prédiction
de la durée
de vie

Conclusions
Perspectives

Échelle moléculaire



atural
(/)

Produits
d'oxydation

Échelle macromoléculaire

Évolution des masses molaires
(rhéologie à l'état fondu)

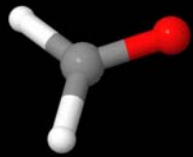
Coupure de chaînes
⇒ $M_w(t)$

Échelle macroscopique

Si $M_w(t) < M'_c$

Évolution des propriétés mécaniques

Détermination du temps à la fragilisation t_f



Construction du modèle

[Introduction](#)

[Méthodes exp](#)

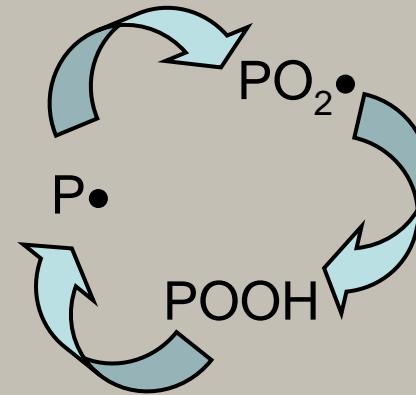
[Vieillessement
du D100](#)

**[Prédiction
de la durée
de vie
Schéma](#)**

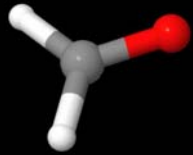
Paramètres
POM extrait
Comparaison
de modèles
Réflexions
POM stabilisé

[Conclusions](#)
[Perspectives](#)

Schéma mécanistique en boucle fermée standard :



- **Amorçage**
avec décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes
- **Propagation**
- **Terminaison**
*sans la réaction : $P\bullet + P\bullet \rightarrow$ produits inactifs, car
pas de réticulation observée*



Construction du modèle

Introduction

Méthodes exp

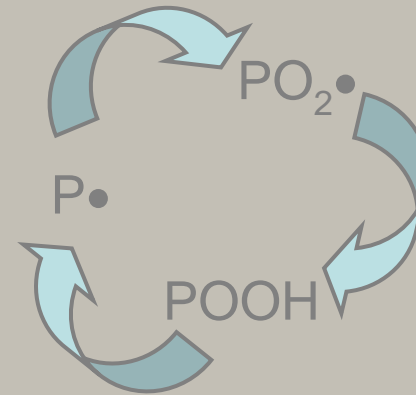
Vieillessement
du D100

**Prédiction
de la durée
de vie
Schéma**

Paramètres
POM extrait
Comparaison
de modèles
Réflexions
POM stabilisé

Conclusions
Perspectives

Schéma mécanistique en boucle fermée standard :

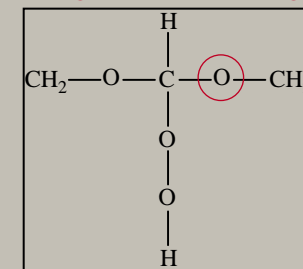


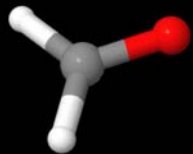
- **Amorçage**
avec *décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes*

- *Propagation*

- *Terminaison*

*sans la réaction : $P\bullet + P\bullet \rightarrow$ produits inactifs, car
pas de réticulation observée*





La décomposition des POOH

[Introduction](#)

[Méthodes exp](#)

[Vieillessement
du D100](#)

**[Prédiction
de la durée
de vie
Schéma](#)**

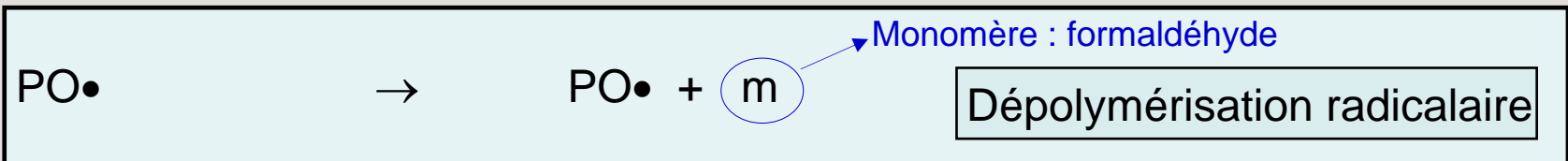
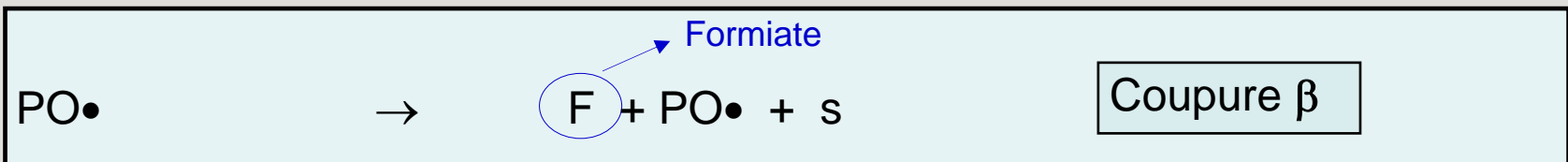
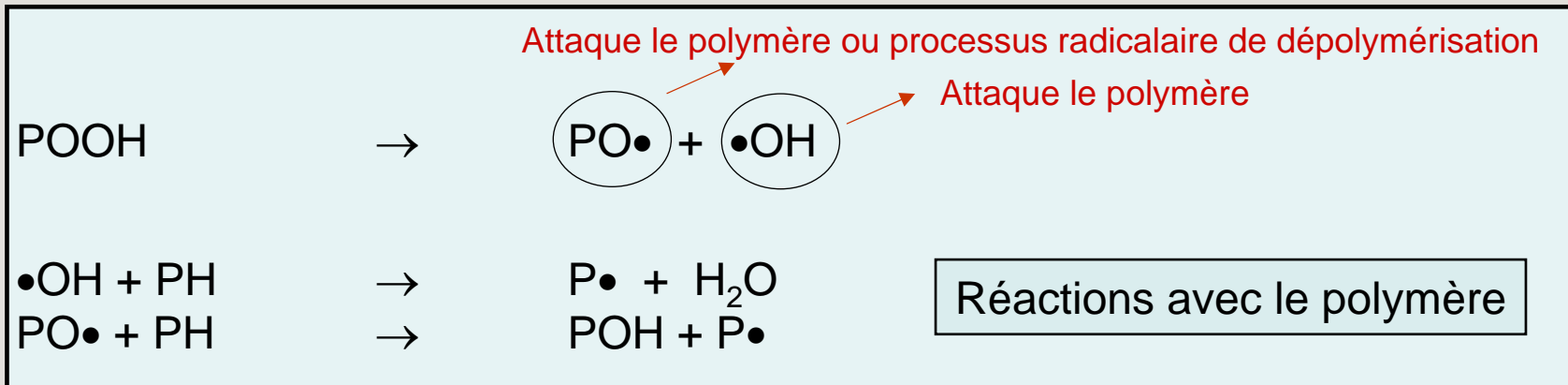
[Paramètres
POM extrait](#)

[Comparaison
de modèles](#)

[Réflexions
POM stabilisé](#)

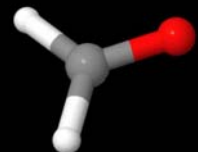
[Conclusions](#)

[Perspectives](#)



Réaction bilan :





Amorçage

[Introduction](#)

[Méthodes exp](#)

[Vieillessement du D100](#)

Prédiction de la durée de vie
Schéma

Paramètres

POM extrait

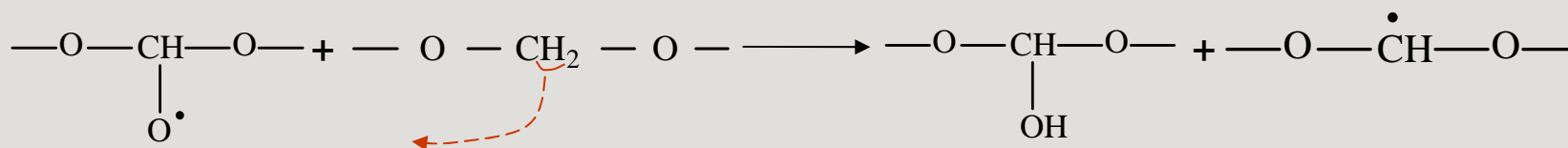
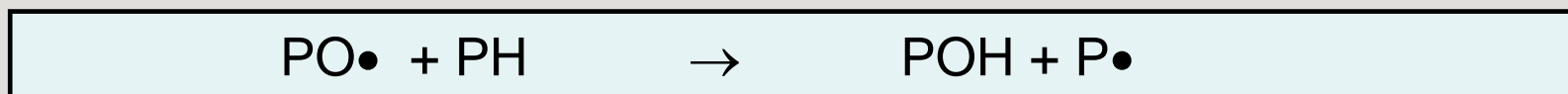
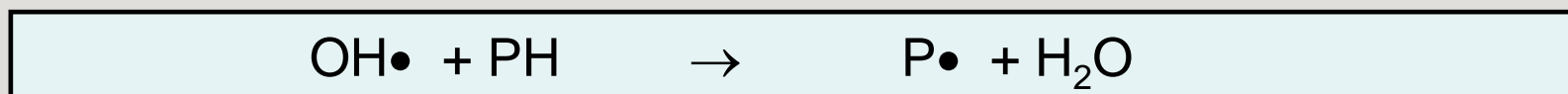
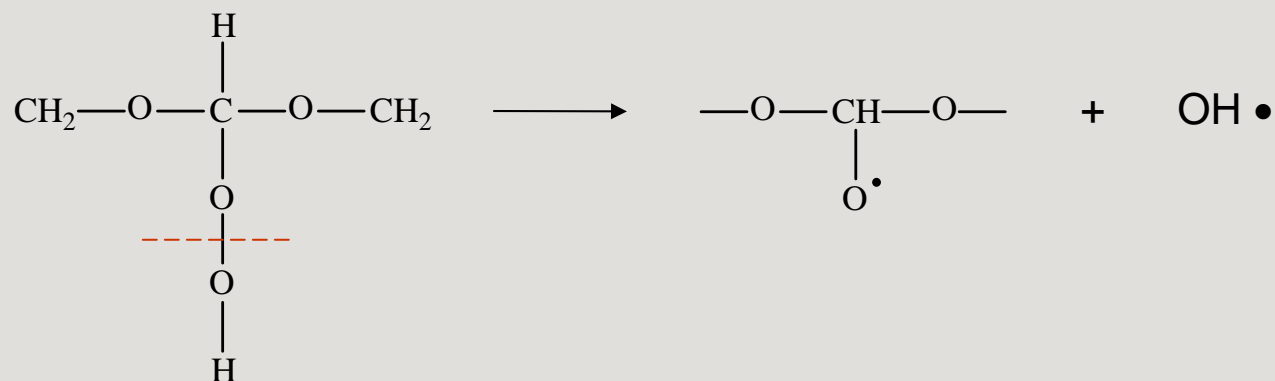
Comparaison de modèles

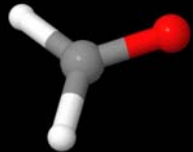
Réflexions

POM stabilisé

[Conclusions](#)

[Perspectives](#)





[Introduction](#)

[Méthodes exp](#)

[Vieillessement
du D100](#)

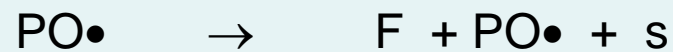
**Prédiction
de la durée
de vie**
Schéma

Paramètres
POM extrait

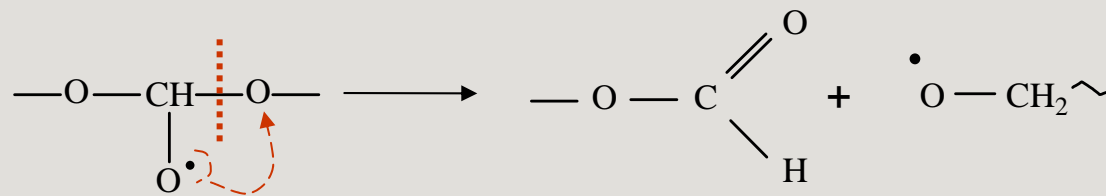
Comparaison
de modèles

Réflexions
POM stabilisé

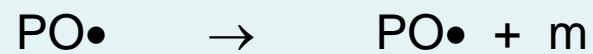
[Conclusions](#)
[Perspectives](#)



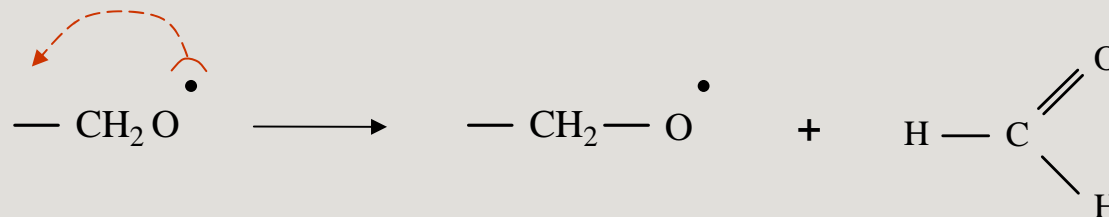
Coupure β



Formiate



Dépolymérisation radicalaire





Modélisation cinétique

Introduction

Méthodes exp

Vieillessement
du D100

**Prédiction
de la durée
de vie
Schéma**

Paramètres
POM extrait

Comparaison
de modèles

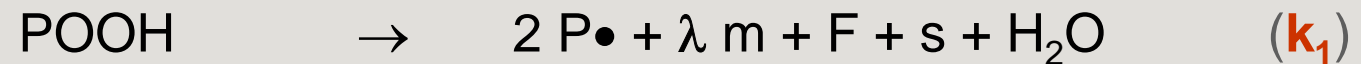
Réflexions

POM stabilisé

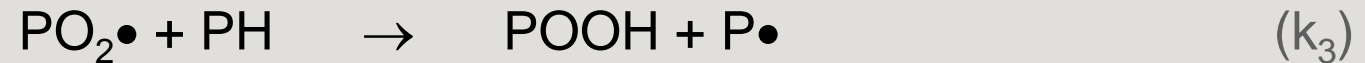
Conclusions

Perspectives

Amorçage

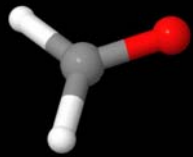


Propagation



Terminaison





Systeme d'equations differentielles

[Introduction](#)

[Methodes exp](#)

[Vieillessement
du D100](#)

**[Prediction
de la duree
de vie
Schema](#)**

Parametres
POM extrait
Comparaison
de modeles
Reflexions
POM stabilise

[Conclusions](#)
[Perspectives](#)

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

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

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

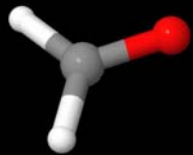
$$\frac{d[\text{F}]}{dt} = k_1 [\text{POOH}]$$

$$\frac{d[\text{PH}]}{dt} = k_3 [\text{PO}_2\bullet] [\text{PH}]$$



Résolution numérique par Matlab

Détermination des paramètres (POM extrait)



Détermination des paramètres

[Introduction](#)

[Méthodes exp](#)

[Vieillessement
du D100](#)

**[Prédiction
de la durée
de vie](#)**

Schéma

**Paramètres
POM extrait**

Comparaison
de modèles

Réflexions
POM stabilisé

[Conclusions](#)

[Perspectives](#)

Paramètres connus :

$$[O_2] = S \cdot P_{O_2} \quad - \quad S = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$$

$$k_2 = 1 \cdot 10^9 \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{littérature})$$

$$k_3 = 0,3 \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (130^\circ\text{C}) \quad (\text{littérature})$$

$$\lambda = 100$$

Conditions initiales :

$$[P\bullet]_0 = [PO_2\bullet]_0 = 0 \text{ mol.l}^{-1}$$

Paramètres inconnus :

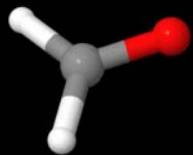
$$[POOH]_0 < 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$k_1$$

$$k_5$$

$$k_6$$

Références : Bolland et Gee (1946), Brown et Fish (1969), Reich et Stivala (1969)



Détermination des paramètres

Delrin 100 extrait – 130°C

[Introduction](#)

[Méthodes exp](#)

[Vieillessement
du D100](#)

**[Prédiction
de la durée
de vie](#)**

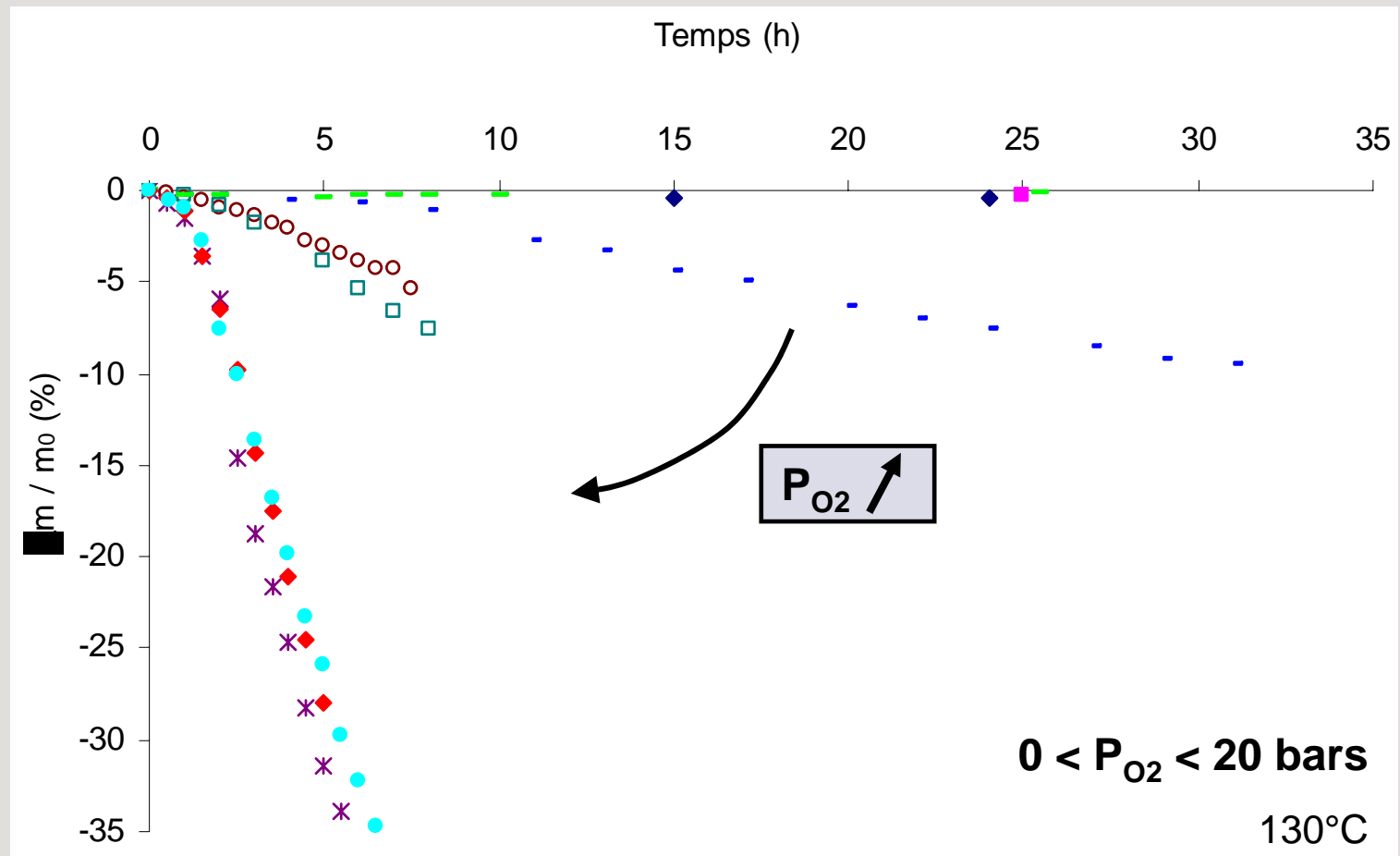
Schéma

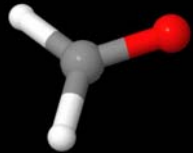
**Paramètres
POM extrait**



Comparaison
de modèles
Réflexions
POM stabilisé

[Conclusions](#)
[Perspectives](#)





Détermination des paramètres

Introduction

Méthodes exp

Vieillessement
du D100

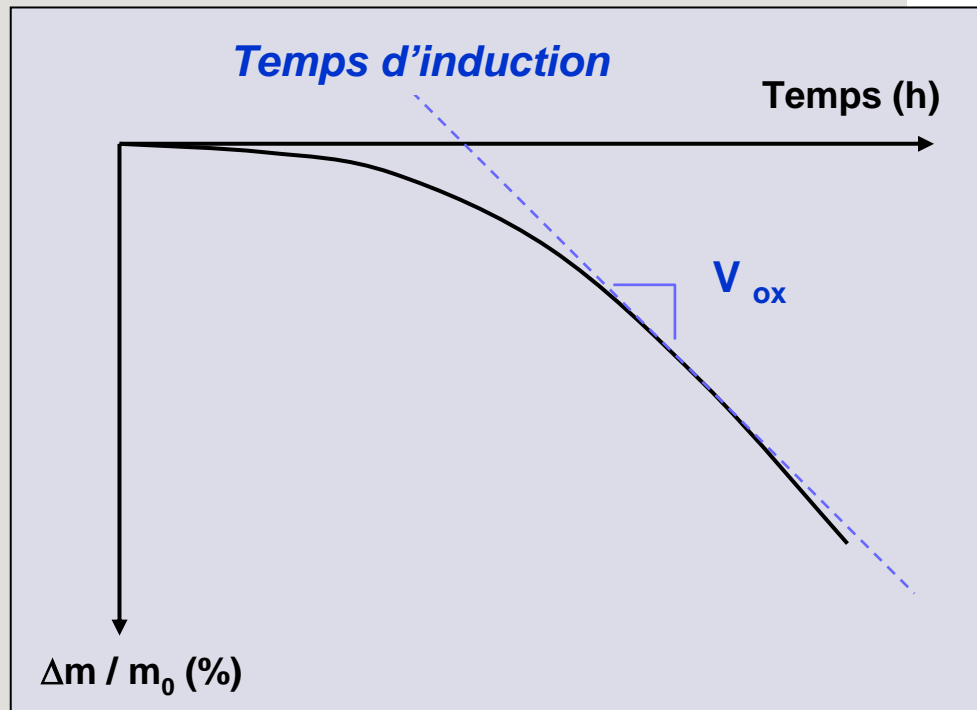
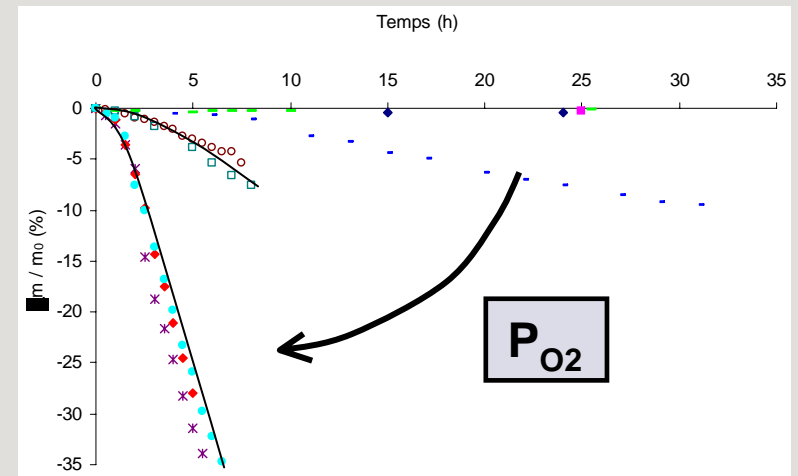
**Prédiction
de la durée
de vie**

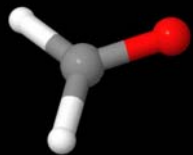
Schéma

**Paramètres
POM extrait**

Comparaison
de modèles
Réflexions
POM stabilisé

Conclusions
Perspectives





Détermination des paramètres

Delrin 100 extrait – 130°C

[Introduction](#)

[Méthodes exp](#)

[Vieillessement
du D100](#)

**Prédiction
de la durée
de vie**

Schéma

**Paramètres
POM extrait**

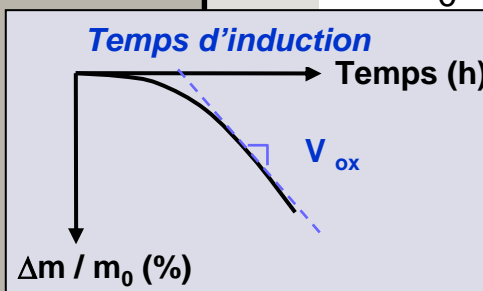
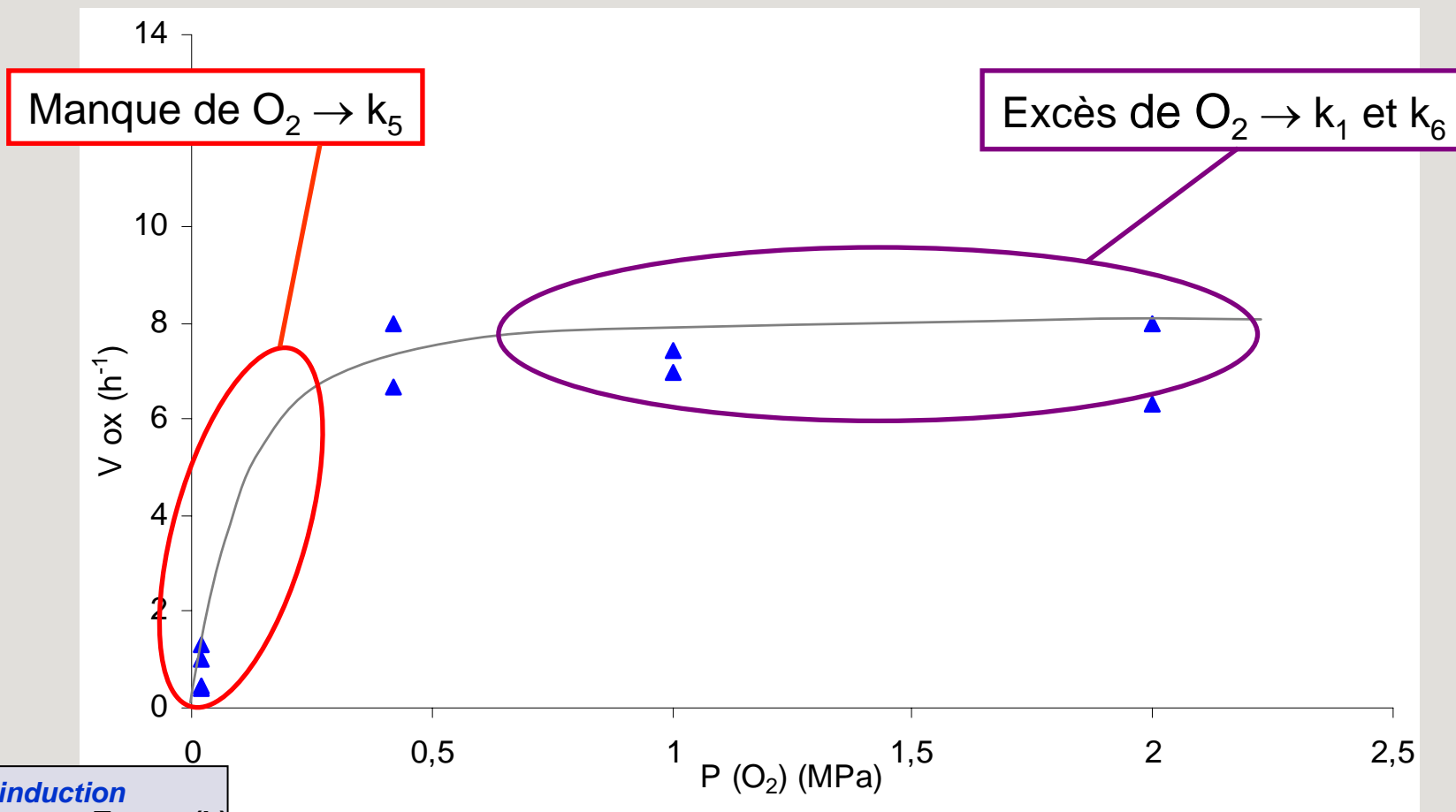
Comparaison
de modèles

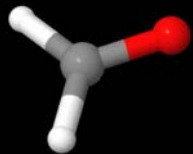
Réflexions

POM stabilisé

[Conclusions](#)

[Perspectives](#)





Excès d'oxygène → k_1 et k_6

Delrin 100 extrait – 130°C

[Introduction](#)

[Méthodes exp](#)

[Vieillessement
du D100](#)

**[Prédiction
de la durée
de vie](#)**

[Schéma](#)

**Paramètres
POM extrait**

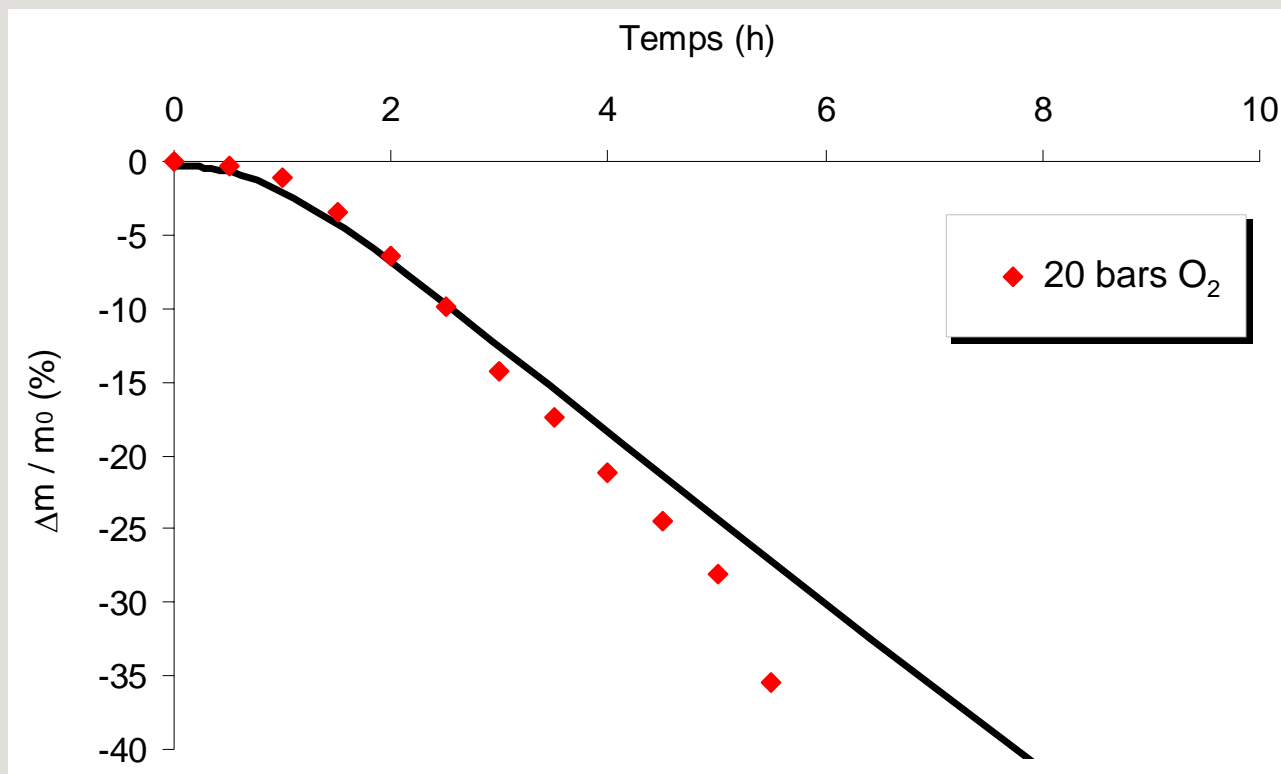
[Comparaison
de modèles](#)

[Réflexions](#)

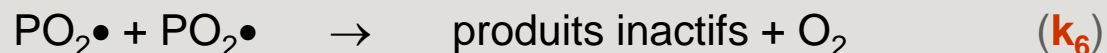
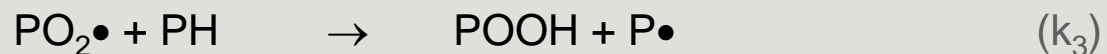
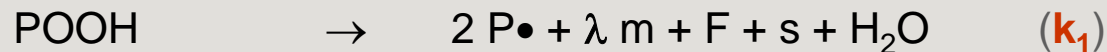
[POM stabilisé](#)

[Conclusions](#)

[Perspectives](#)



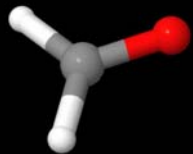
$$[\text{POOH}]_0 = 1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$



130°C :

$$k_1 \sim 8.10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

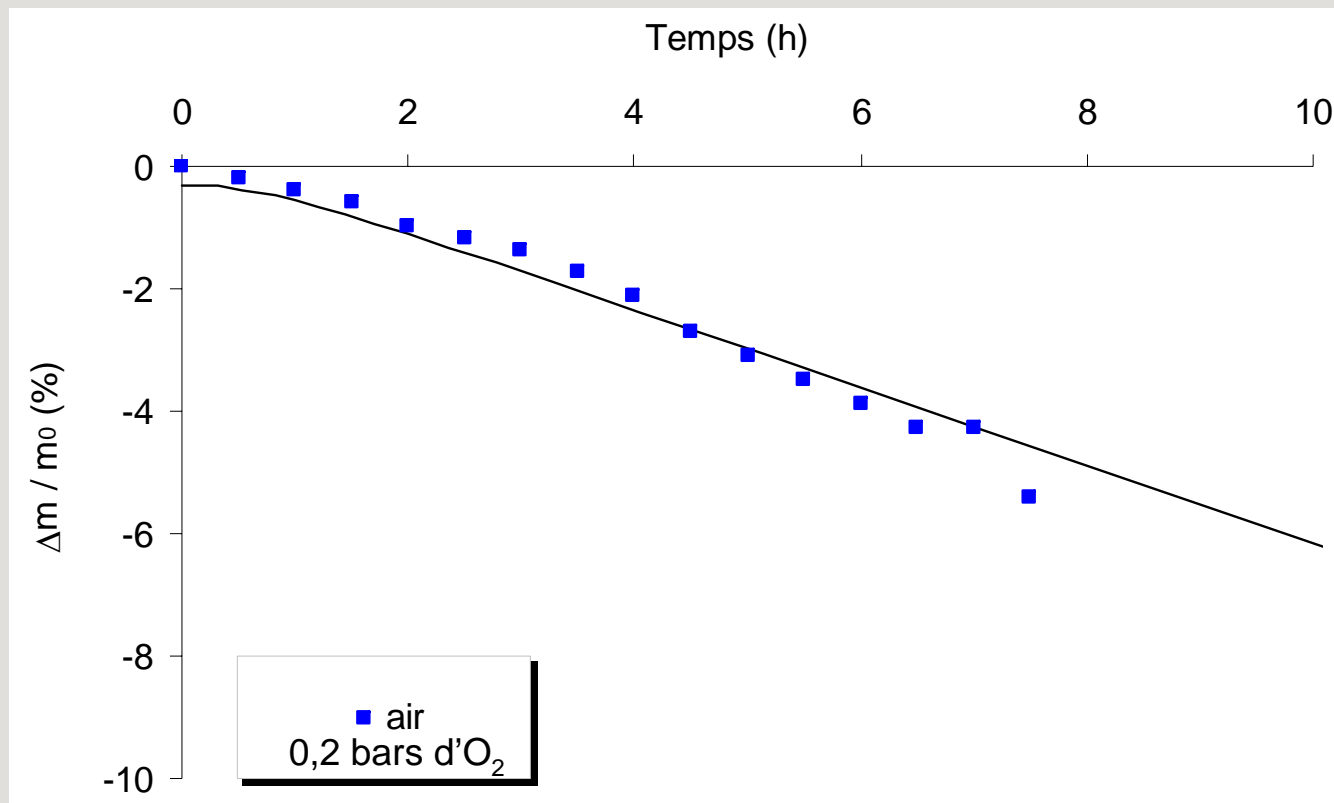
$$k_6 \sim 1,5.10^6 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$



Manque d'oxygène → k_5

Delrin 100 extrait – 130°C

k_1 et k_6 fixés



[Introduction](#)

[Méthodes exp](#)

[Vieillessement du D100](#)

Prédiction de la durée de vie

Schéma

Paramètres POM extrait

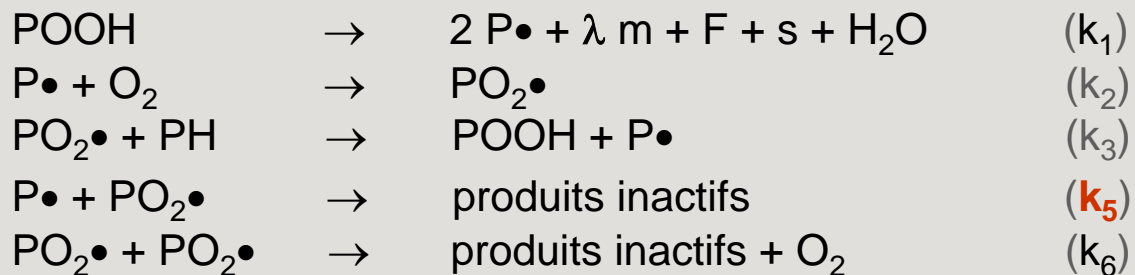
Comparaison de modèles

Réflexions

POM stabilisé

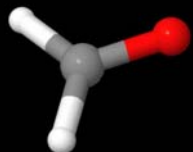
[Conclusions](#)

[Perspectives](#)



130°C :

$$k_5 \sim 5 \cdot 10^{11} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



Validation du modèle

Delrin 100 extrait – 130°C

[Introduction](#)

[Méthodes exp](#)

[Vieillessement
du D100](#)

**[Prédiction
de la durée
de vie](#)**

[Schéma](#)

**Paramètres
POM extrait**

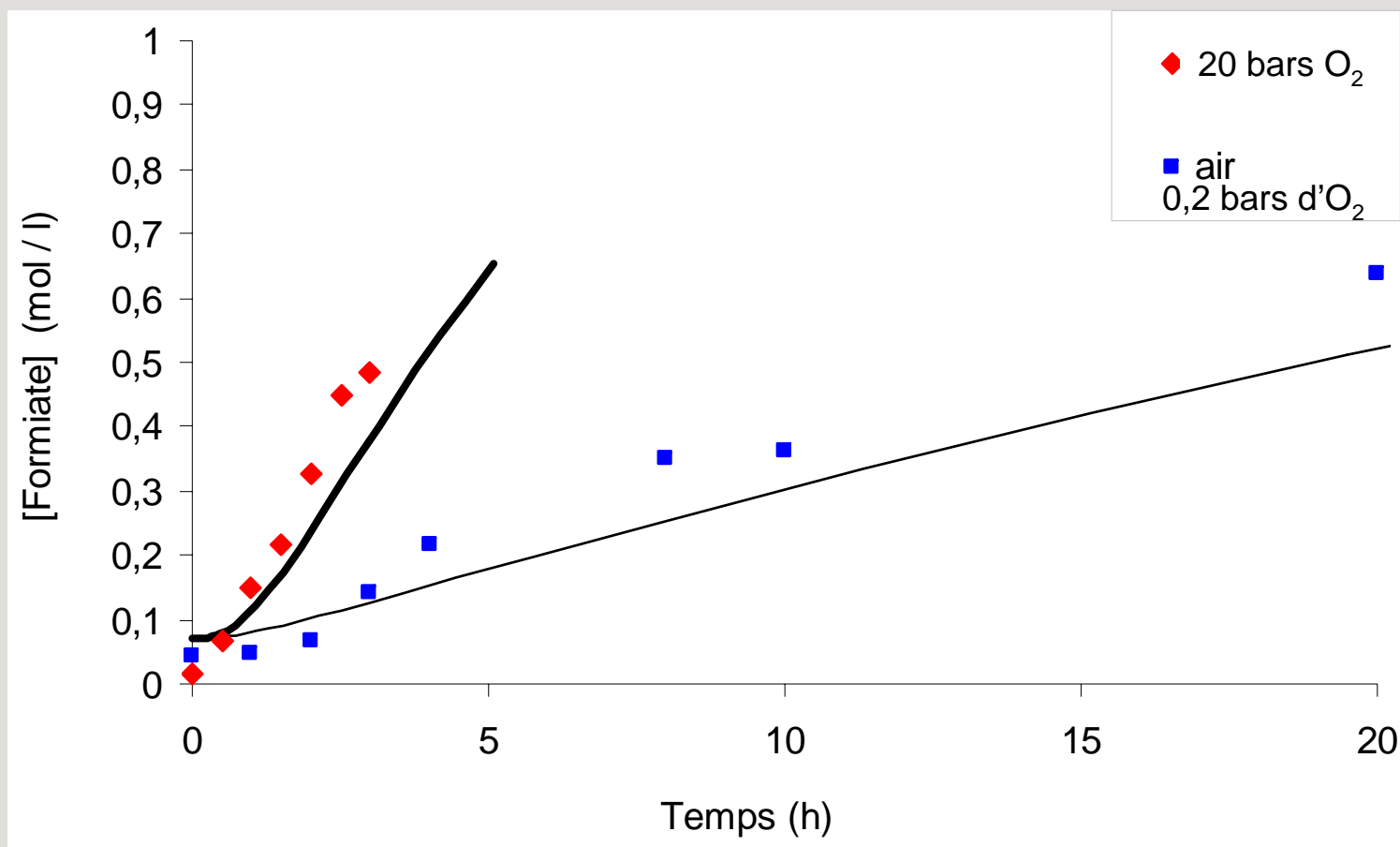
[Comparaison
de modèles](#)

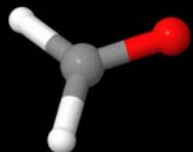
[Réflexions
POM stabilisé](#)

[Conclusions](#)

[Perspectives](#)

Formiates



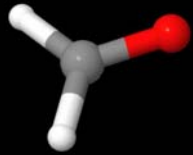


Paramètres $f(T)$ du modèle

k_1	90 °C 110°C 130 °C	$5 \cdot 10^{-6}$ $4 \cdot 10^{-5}$ $8 \cdot 10^{-4}$	s^{-1}	$E_{A1} \sim 103 \text{ kJ.mol}^{-1}$
k_2	$\forall T$	10^7	$\text{l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{A2} \sim 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$
k_3	90 °C 110°C 130 °C	0,01 0,1 0,3	$\text{l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{A3} \sim 60 \text{ kJ.mol}^{-1}$
k_5	$\forall T$	$5 \cdot 10^{11}$	$\text{l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{A5} \sim 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$
k_6	90 °C 110°C 130 °C	$2 \cdot 10^5$ $6 \cdot 10^5$ $1,5 \cdot 10^6$	$\text{l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{A6} \sim 60 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Passage à la durée de vie

(Delrin 100 extrait)



Introduction

Thématique
Choix matière
Matériau
Les acquis
L'objectif

Méthodes exp

Vieillessement
du D100

Prédiction de la durée de vie

Conclusions
Perspectives

Échelle moléculaire

Temps d'exposition →

Modélisation cinétique

Produits
d'oxydation

Échelle macromoléculaire

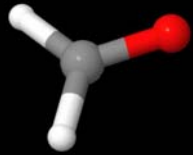
Évolution des masses molaires
(rhéologie à l'état fondu)

Coupure de chaînes

Échelle macroscopique

Évolution des propriétés mécaniques
(traction uniaxiale)

M'_c



Introduction

Thématique
Choix matière
Matériau
Les acquis
L'objectif

Méthodes exp

Vieillessement
du D100

**Prédiction
de la durée
de vie**

Conclusions
Perspectives

Échelle moléculaire

Modélisation cinétique

Temps → Position →

Produits
d'oxydation

Échelle macromoléculaire

Évolution des masses molaires
(rhéologie à l'état fondu)

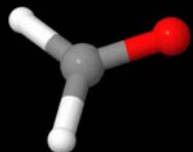
Coupure de chaînes
⇒ $M_w(t)$

Échelle macroscopique

Si $M_w(t) < M'_c$

Évolution des propriétés mécaniques

Détermination du temps à la fragilisation t_f



Comparaison divers extrapolations

Delrin 100 extrait

[Introduction](#)

[Méthodes exp](#)

[Vieillessement
du D100](#)

**[Prédiction
de la durée
de vie](#)**

Schéma

Paramètres

POM extrait

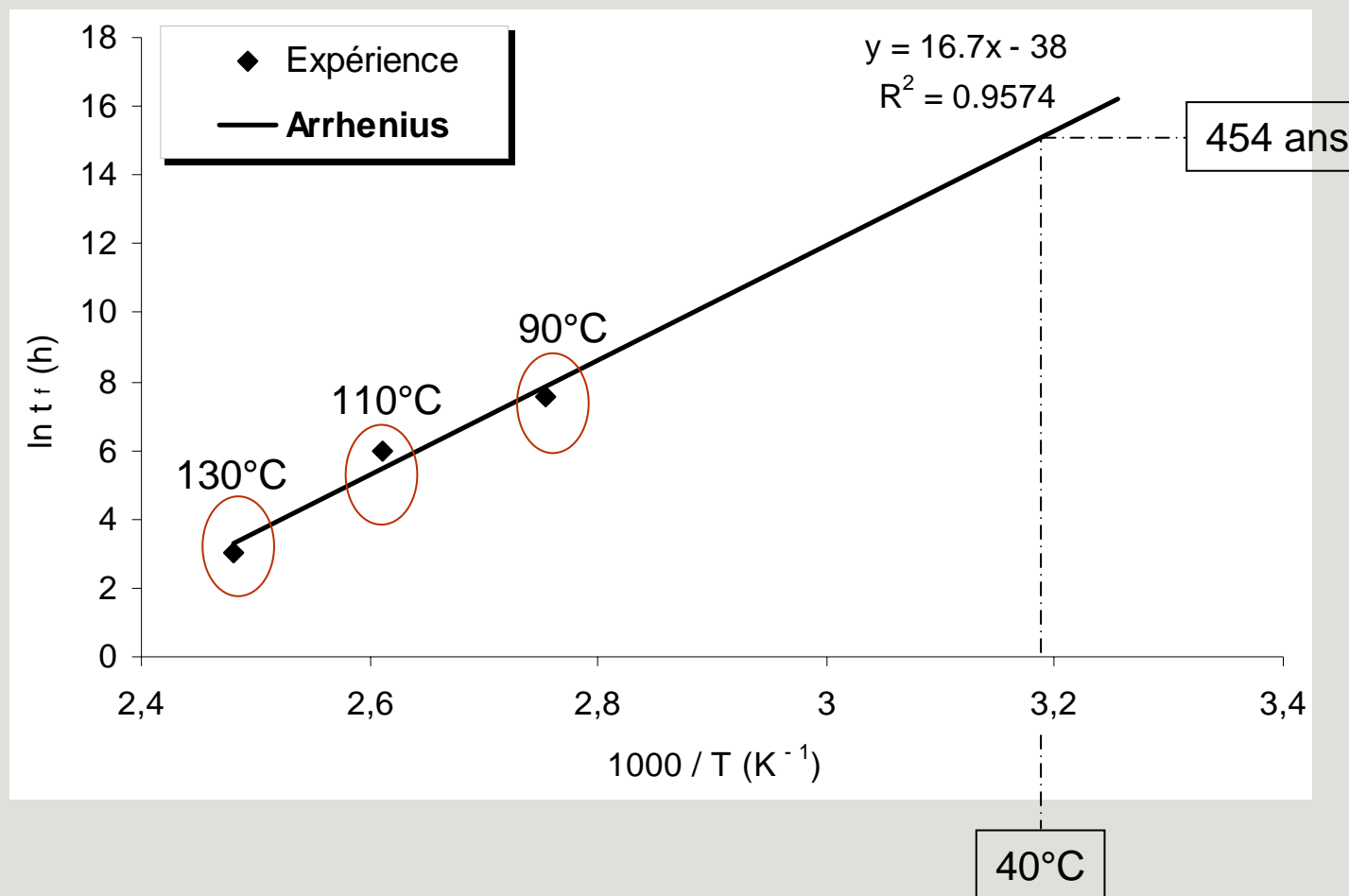
**Comparaison
de modèles**

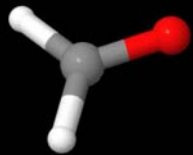
Réflexions

POM stabilisé

[Conclusions](#)

[Perspectives](#)





Comparaison divers extrapolations

Delrin 100 extrait

[Introduction](#)

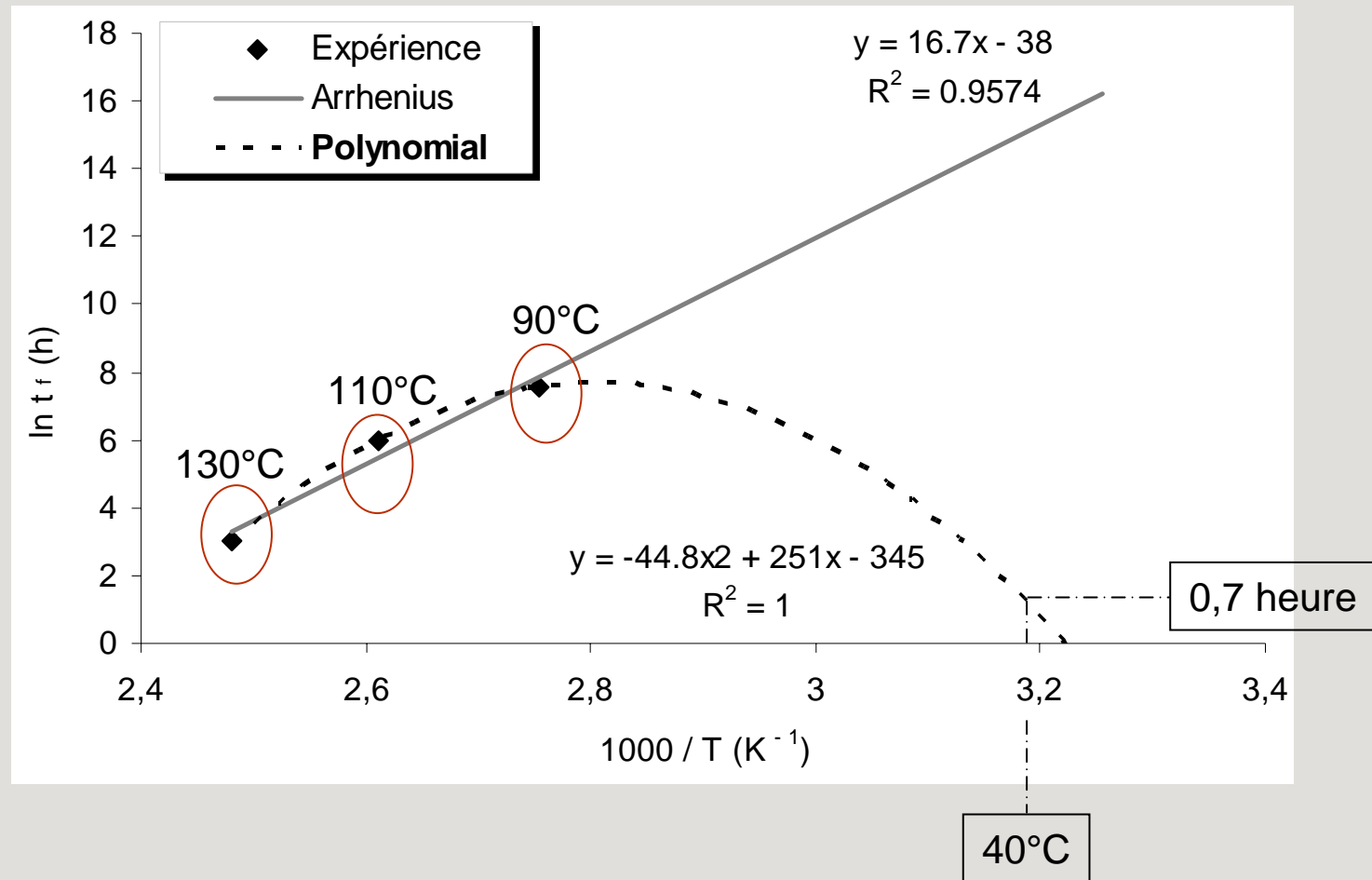
[Méthodes exp](#)

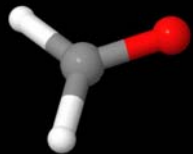
[Vieillessement
du D100](#)

**[Prédiction
de la durée
de vie](#)**

[Schéma](#)
[Paramètres](#)
[POM extrait](#)
**Comparaison
de modèles**
[Réflexions](#)
[POM stabilisé](#)

[Conclusions](#)
[Perspectives](#)

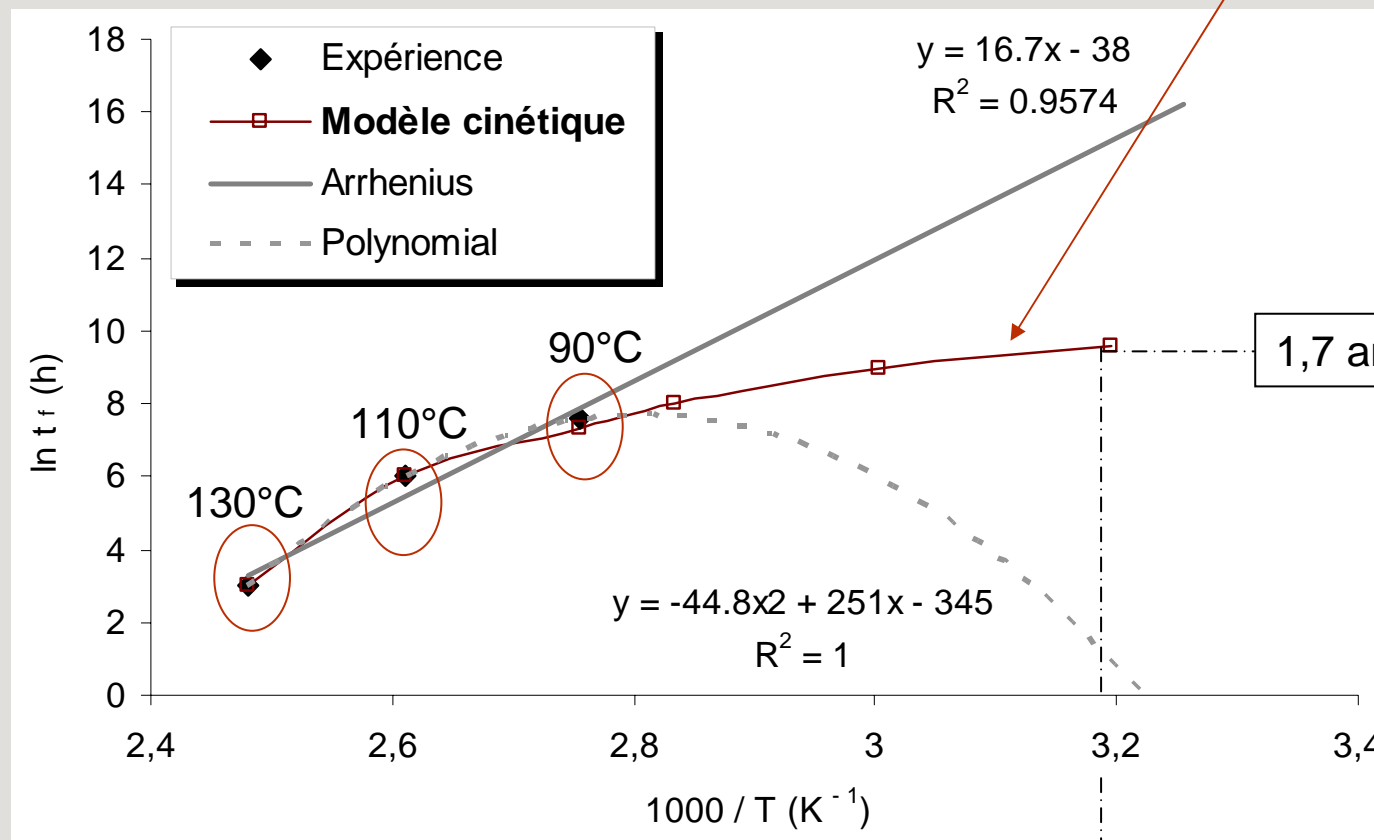




Comparaison modèle

Delrin 100 extrait

modèle

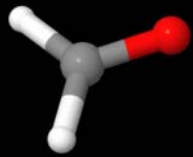


40°C : durée de vie 1,7 ans

- [Introduction](#)
- [Méthodes exp](#)
- [Vieillessement du D100](#)
- [Prédiction de la durée de vie](#)**
- [Schéma](#)
- [Paramètres](#)
- [POM extrait](#)
- [Comparaison de modèles](#)**
- [Réflexions](#)
- [POM stabilisé](#)
- [Conclusions](#)
- [Perspectives](#)

Le POM stabilisé

(réflexion en cours ...)



Modélisation cinétique (POM stabilisé)

[Introduction](#)

[Méthodes exp](#)

[Vieillessement
du D100](#)

**Prédiction
de la durée
de vie**

Schéma
Paramètres
POM extrait
Comparaison
de modèles

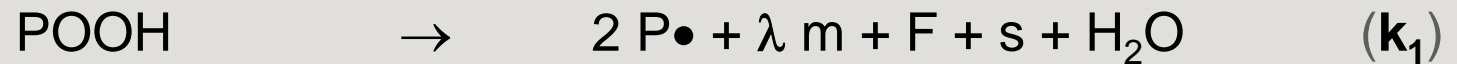
**Réflexions
POM stab.**

[Conclusions](#)

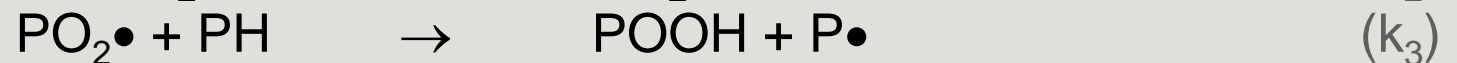
[Perspectives](#)



Amorçage



Propagation

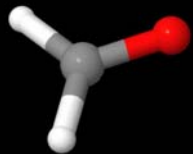


Terminaison



Stabilisation





L'influence de k_{S1}

[Introduction](#)

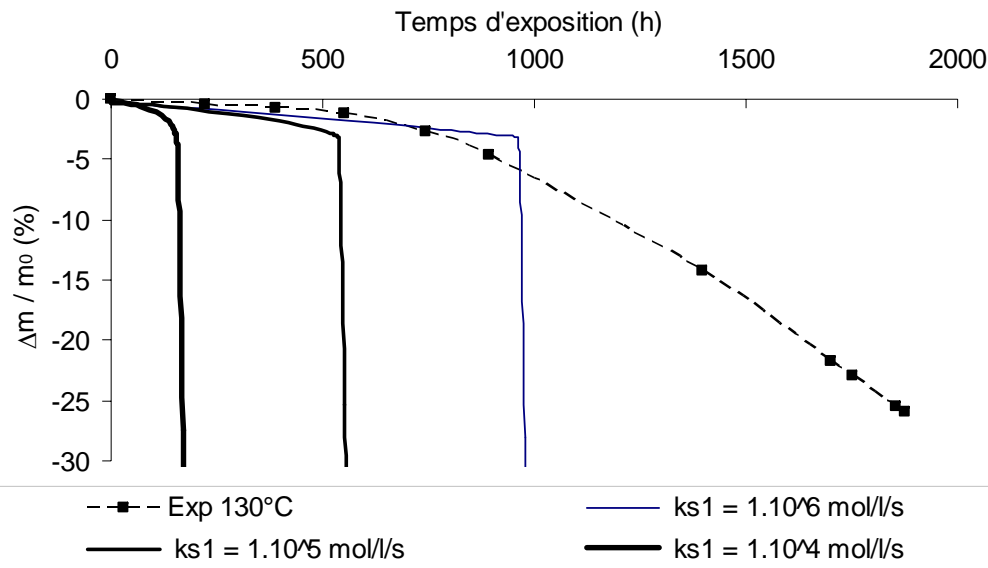
[Méthodes exp](#)

[Vieillessement du D100](#)

Prédiction de la durée de vie

Schéma
Paramètres
POM extrait
Comparaison de modèles
Réflexions POM stab.

[Conclusions](#)
[Perspectives](#)



$$[AH]_0 = 0,01 \text{ mol.l}^{-1}$$

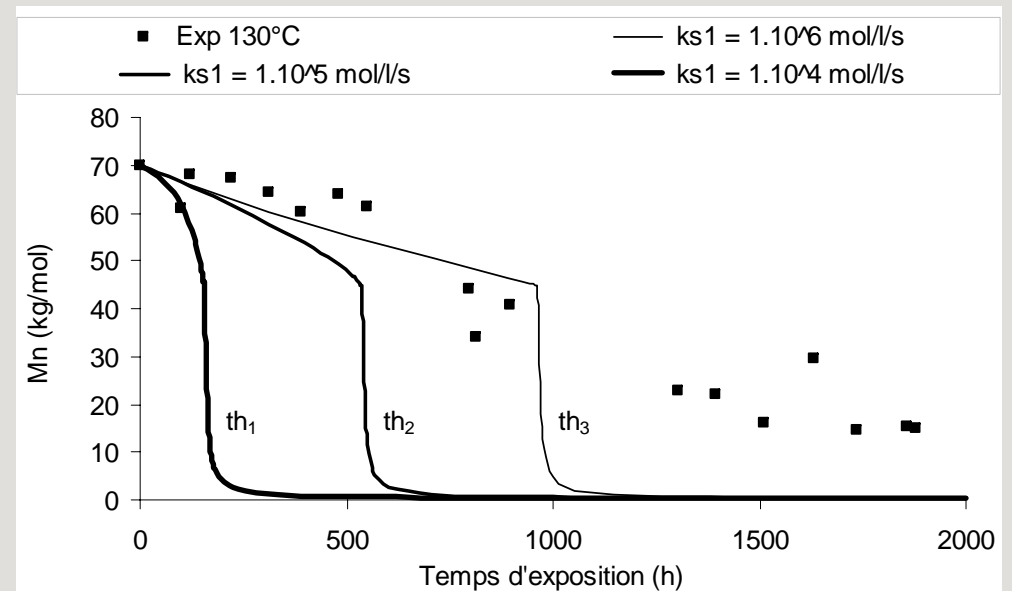
$$k_{S2} = 5.10^{11} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

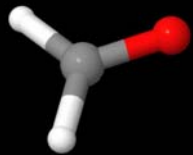
Diverses valeurs de k_{S1} :

$$k_{S1} = 10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$k_{S1} = 10^5 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$k_{S1} = 10^6 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$





Modélisation cinétique (POM stabilisé)

[Introduction](#)

[Méthodes exp](#)

[Vieillessement
du D100](#)

**[Prédiction
de la durée
de vie](#)**

[Schéma
Paramètres
POM extrait
Comparaison
de modèles](#)

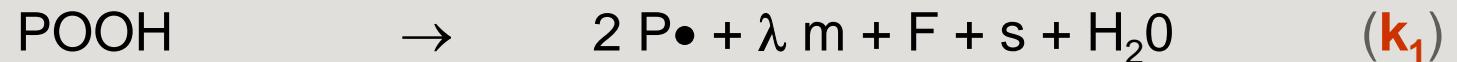
**[Réflexions
POM stab.](#)**

[Conclusions
Perspectives](#)

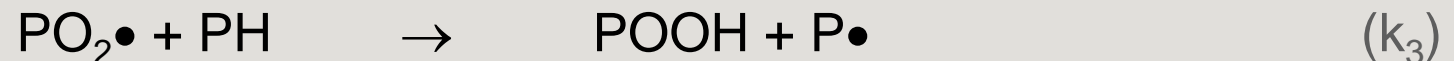
Autre piste :

Ralentissement de la vitesse de décomposition des POOH

Amorçage

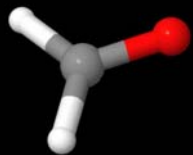


Propagation



Terminaison





Diminution de k_1

[Introduction](#)

[Méthodes exp](#)

[Vieillessement
du D100](#)

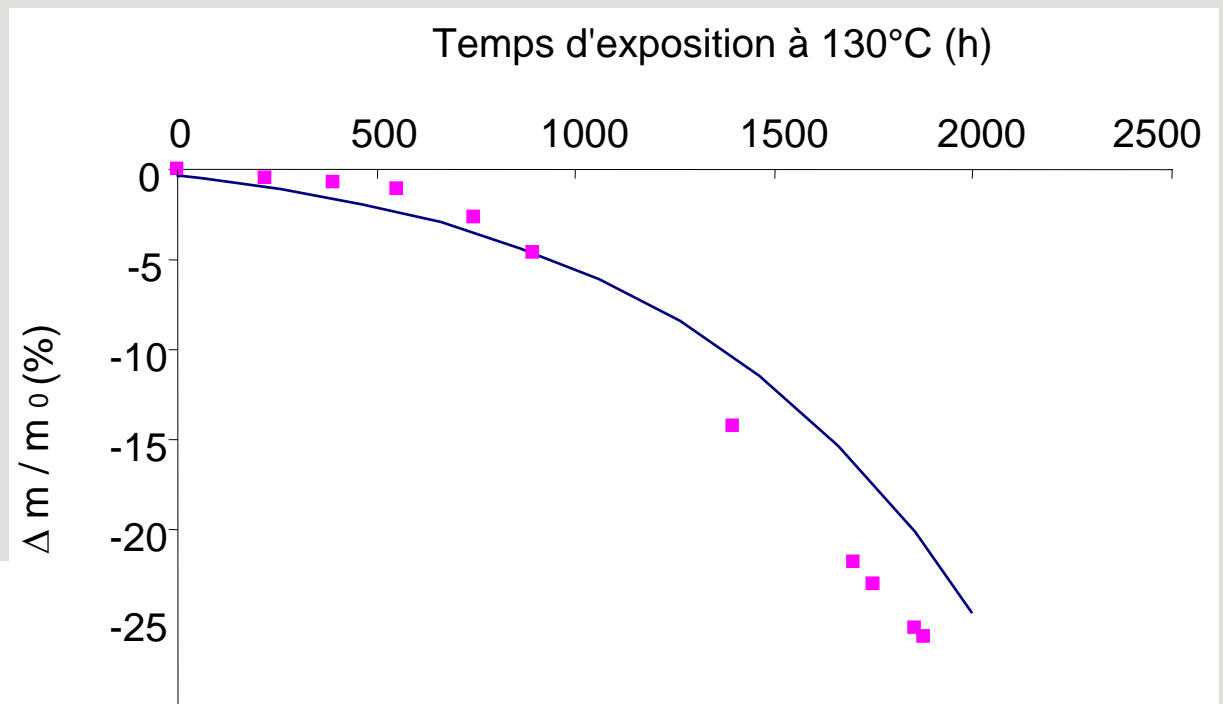
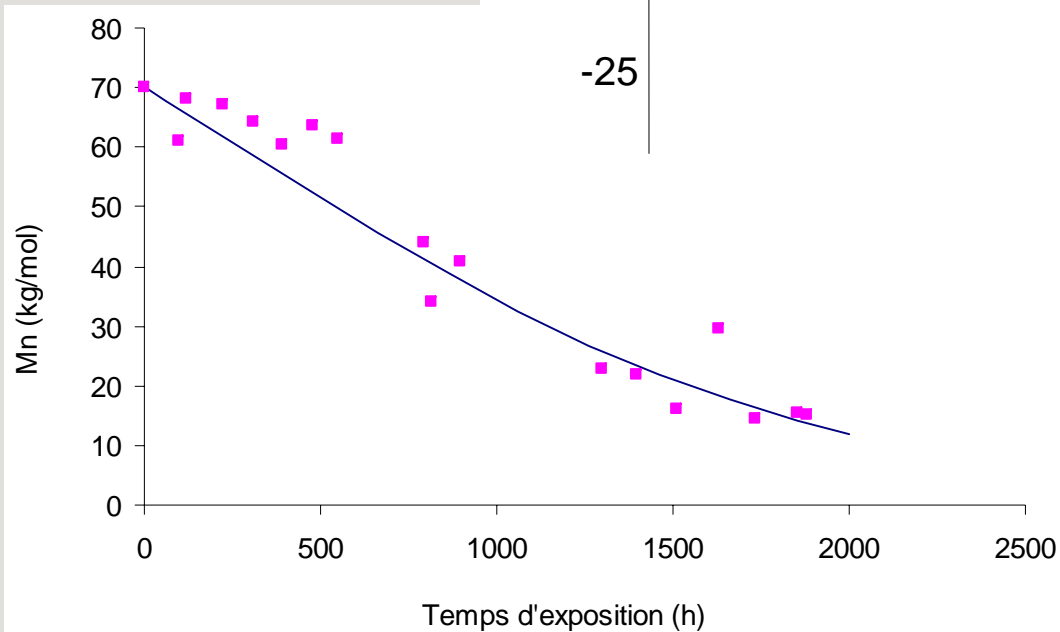
**Prédiction
de la durée
de vie**

[Schéma](#)
[Paramètres](#)
[POM extrait](#)
[Comparaison
de modèles](#)

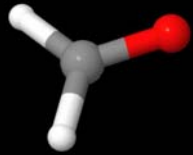
**Réflexions
POM stab.**

[Conclusions](#)
[Perspectives](#)

$$k_1 = 10^{-8} \text{ s}^{-1} (130^\circ\text{C})$$



Conclusions



Méthodologie adoptée

[Introduction](#)

[Méthodes exp](#)

[Vieillissement
du D100](#)

[Prédiction
de la durée
de vie](#)

[Conclusions](#)
[Perspectives](#)

Échelle moléculaire

Temps d'exposition →

Évolution de l'état structural

Échelle macromoléculaire

Évolution des masses molaires

Échelle macroscopique

Évolution des propriétés mécaniques



Méthodologie adoptée

Introduction

Méthodes exp

Vieillessement
du D100

Prédiction
de la durée
de vie

Conclusions
Perspectives

Échelle moléculaire

————— Temps d'exposition —————>

Évolution de l'état structural

Produits
d'oxydation

Échelle macromoléculaire

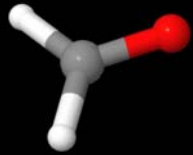
Évolution des masses molaires

Coupure de chaînes

Échelle macroscopique

Évolution des propriétés mécaniques

Fragilisation



Méthodologie adoptée

Introduction

Méthodes exp

Vieillessement
du D100

Prédiction
de la durée
de vie

Conclusions
Perspectives

Échelle moléculaire

Temps d'exposition →

Modélisation cinétique

tural

Produits
d'oxydation

Échelle macromoléculaire

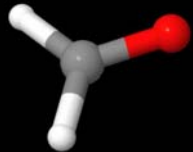
Évolution des masses molaires

Coupure de chaînes

Échelle macroscopique

Évolution des propriétés mécaniques

Fragilisation



[Introduction](#)

[Méthodes exp](#)

[Vieillissement
du D100](#)

[Prédiction
de la durée
de vie](#)

Conclusions

[Perspectives](#)

Échelle moléculaire

Modélisation cinétique

Temps → Position →

Produits
d'oxydation

Échelle macromoléculaire

Évolution des masses molaires
(rhéologie à l'état fondu)

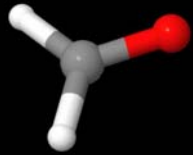
Coupure de chaînes
⇒ $M_w(t)$

Échelle macroscopique

Évolution des propriétés mécaniques

Détermination du temps à la fragilisation t_f

Si $M_w(t) < M'_c$



Conclusions / Perspectives

Introduction

Méthodes exp

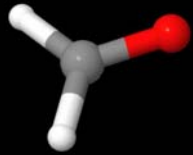
Vieillessement
du D100

Prédiction
de la durée
de vie

Conclusions
Perspectives

Élaboration d'un modèle

Pertes de
masse



Conclusions / Perspectives

Introduction

Méthodes exp

Vieillessement
du D100

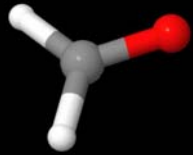
Prédiction
de la durée
de vie

Conclusions
Perspectives

Élaboration d'un modèle

Pertes de
masse

Diminution des
masses molaires



Conclusions / Perspectives

Introduction

Méthodes exp

Vieillessement
du D100

Prédiction
de la durée
de vie

Conclusions
Perspectives

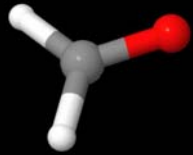
Élaboration d'un modèle

```
graph LR; A(Élaboration d'un modèle) --> B(Pertes de masse); A --> C(Diminution des masses molaires); A --> D(Formation des formiates);
```

**Pertes de
masse**

**Diminution des
masses molaires**

**Formation des
formiates**



Conclusions / Perspectives

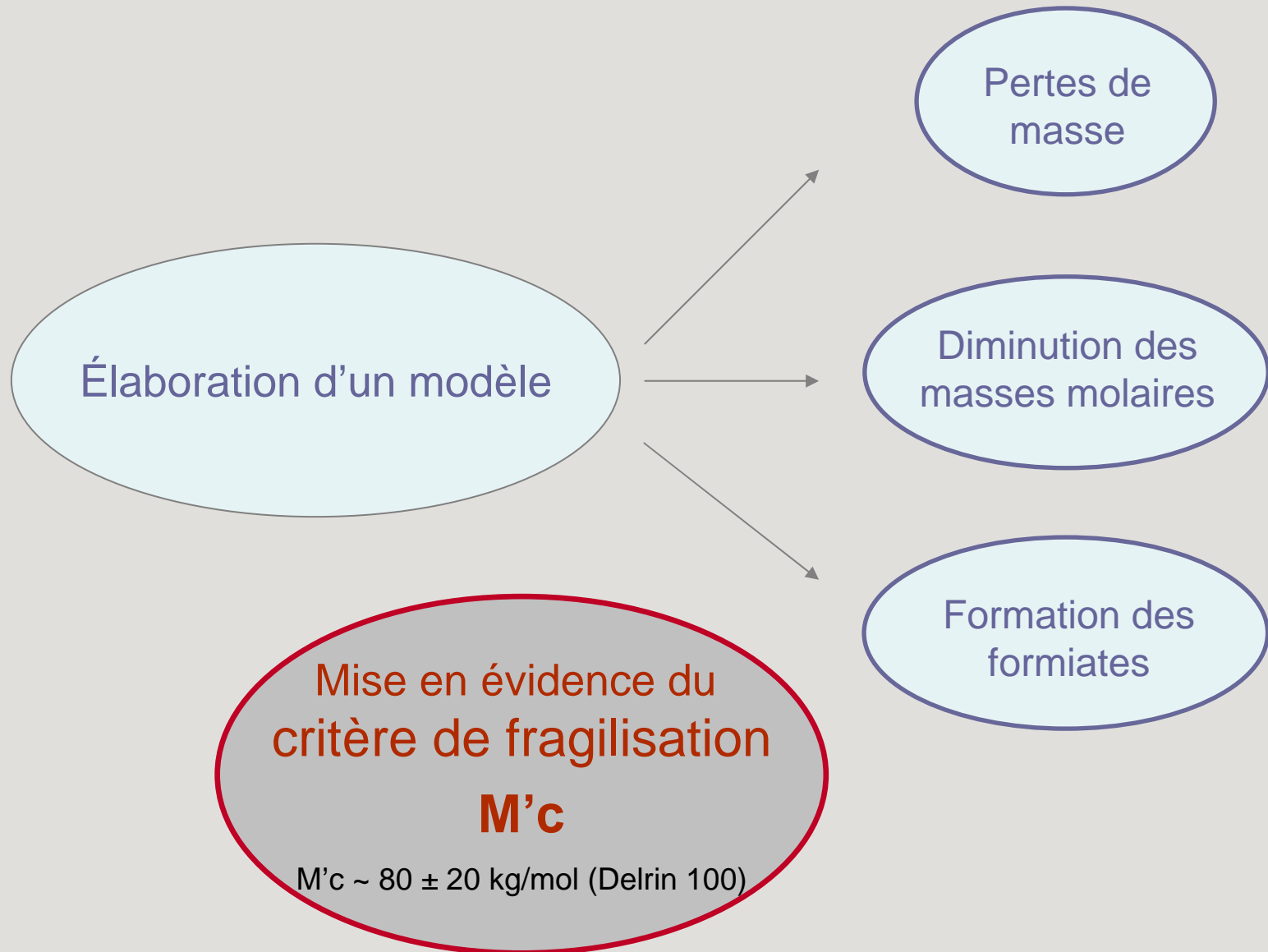
Introduction

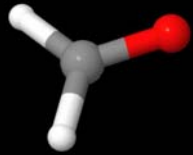
Méthodes exp

Vieillessement
du D100

Prédiction
de la durée
de vie

Conclusions
Perspectives





Conclusions / Perspectives

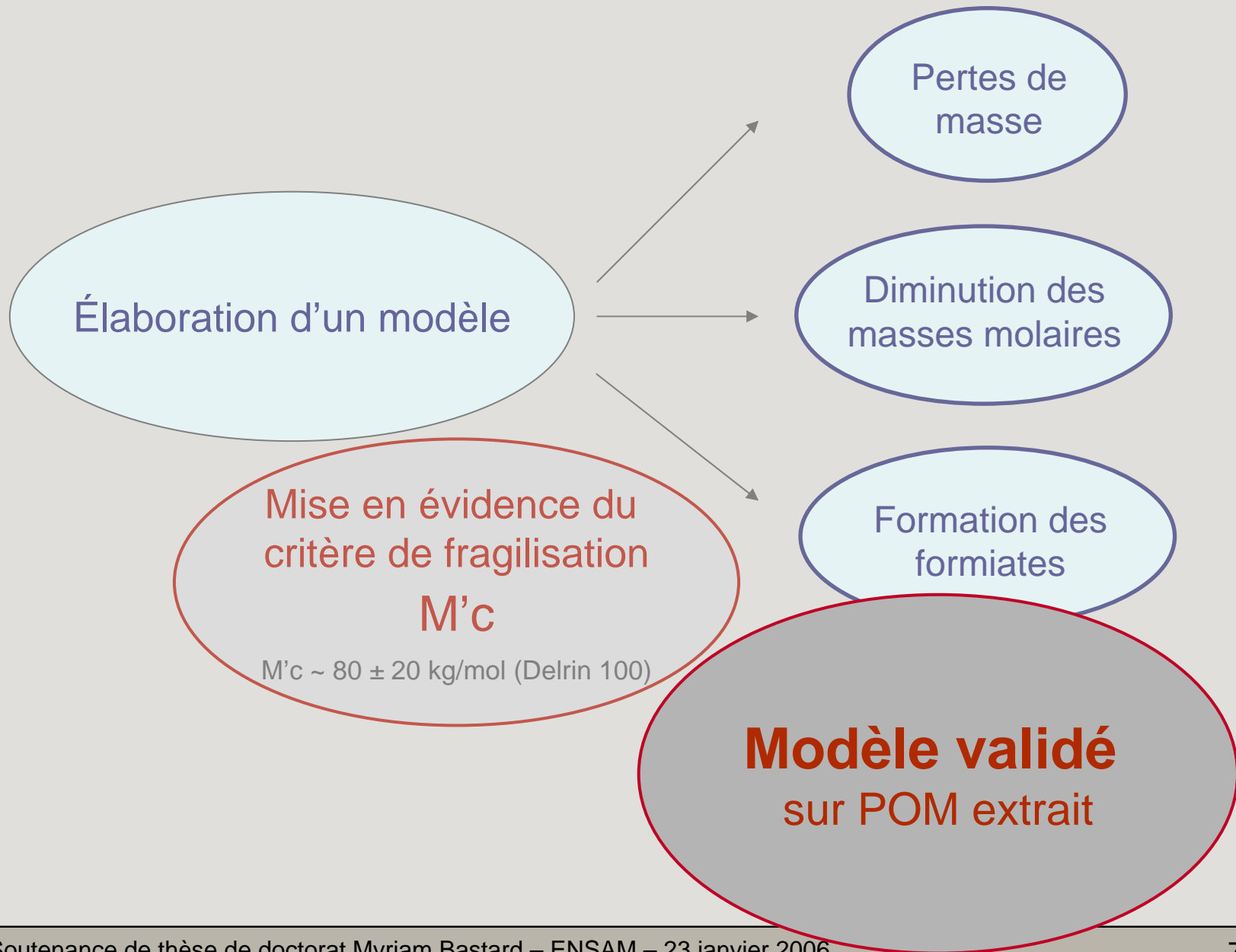
Introduction

Méthodes exp

Vieillessement
du D100

Prédiction
de la durée
de vie

Conclusions
Perspectives





Conclusions / Perspectives

Introduction

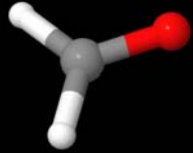
Méthodes exp

Vieillissement
du D100

Prédiction
de la durée
de vie

Conclusions
Perspectives

Modèle à améliorer
sur POM stabilisé



Conclusions / Perspectives

Introduction

Méthodes exp

Vieillessement
du D100

Prédiction
de la durée
de vie

Conclusions
Perspectives

Modèle à améliorer
sur POM stabilisé

Passage au
Delrin 100 ST
avec PU



Conclusions / Perspectives

Introduction

Méthodes exp

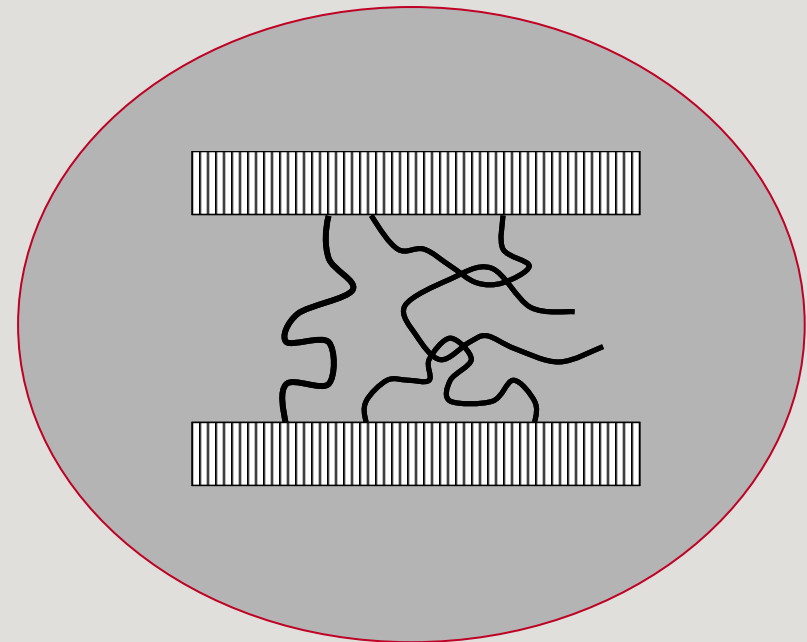
Vieillessement
du D100

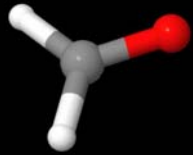
Prédiction
de la durée
de vie

Conclusions
Perspectives

**Modèle à améliorer
sur POM stabilisé**

**Passage au Delrin 100ST
avec PU**





Conclusions / Perspectives

Introduction

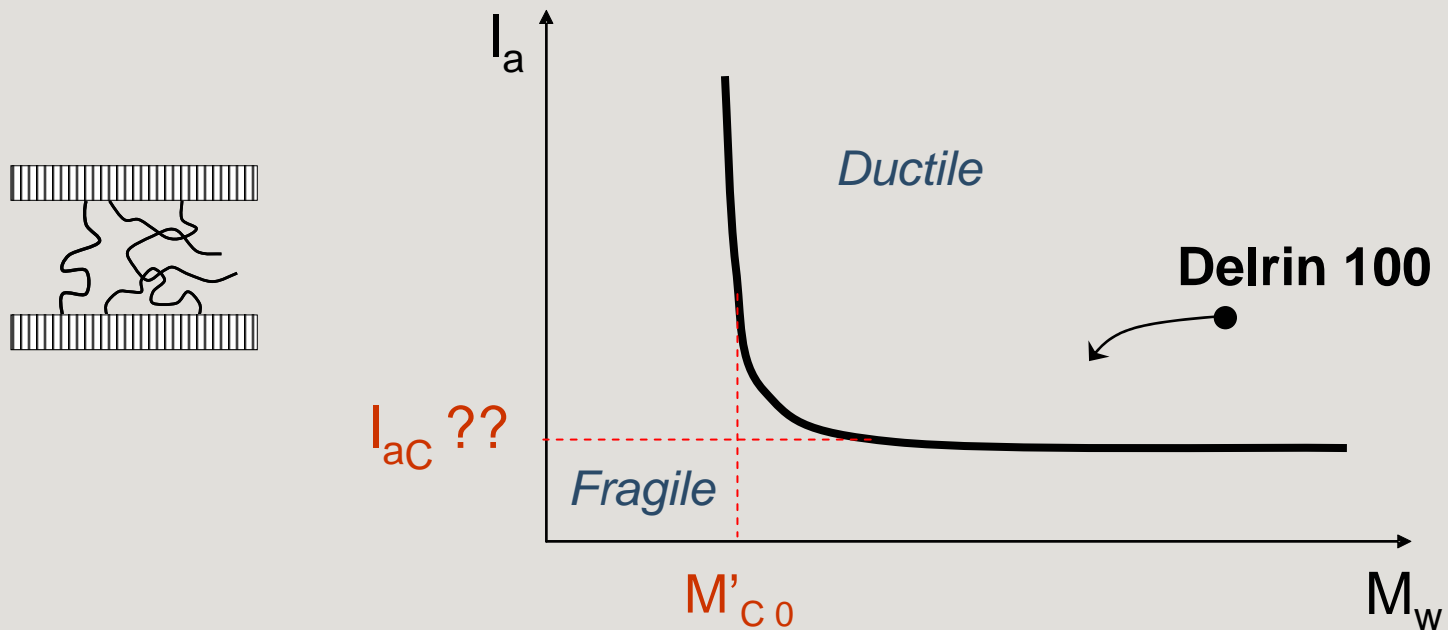
Méthodes exp

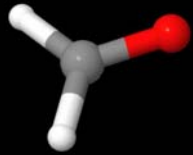
Vieillessement
du D100

Prédiction
de la durée
de vie

**Conclusions
Perspectives**

Influence de la morphologie cristalline (I_a)
sur la transition ductile / fragile ?





Conclusions / Perspectives

[Introduction](#)

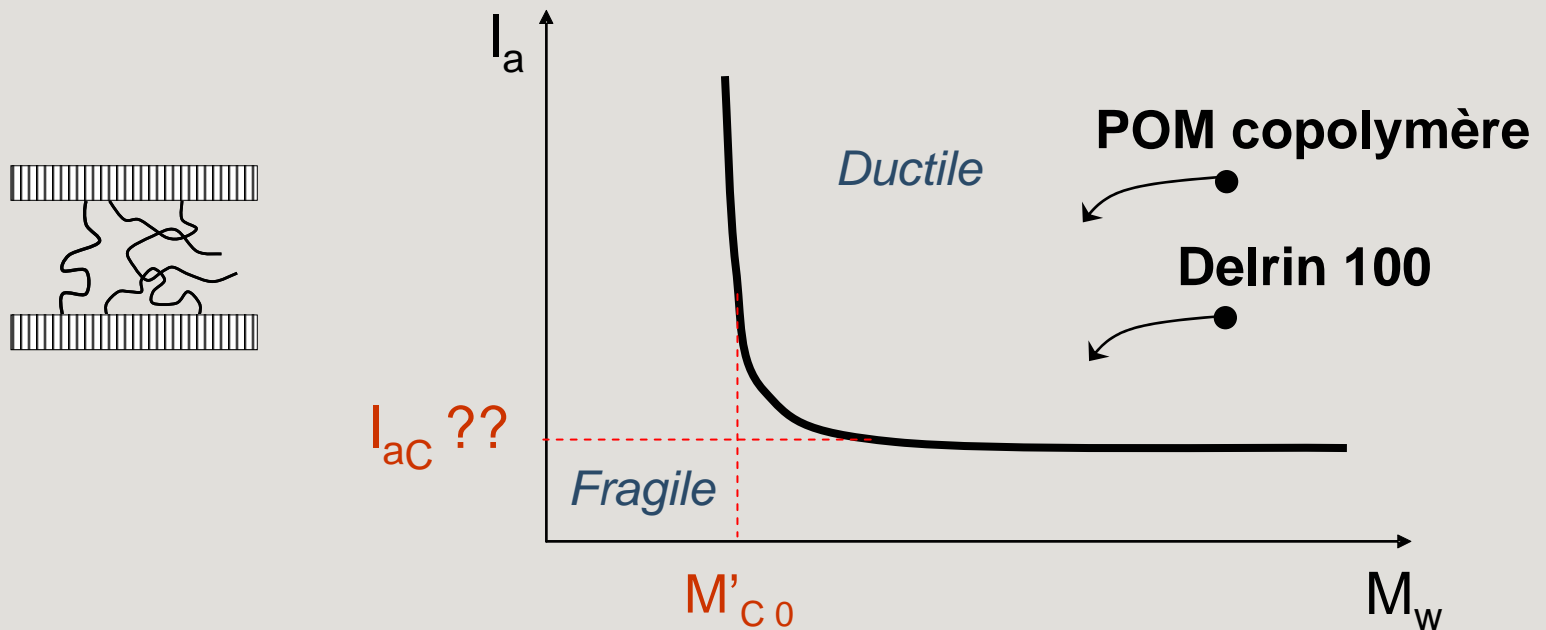
[Méthodes exp](#)

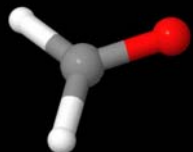
[Vieillessement
du D100](#)

[Prédiction
de la durée
de vie](#)

[Conclusions](#)
[Perspectives](#)

Influence de la morphologie cristalline (I_a)
sur la transition ductile / fragile ?

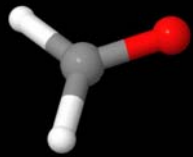




Suppléments

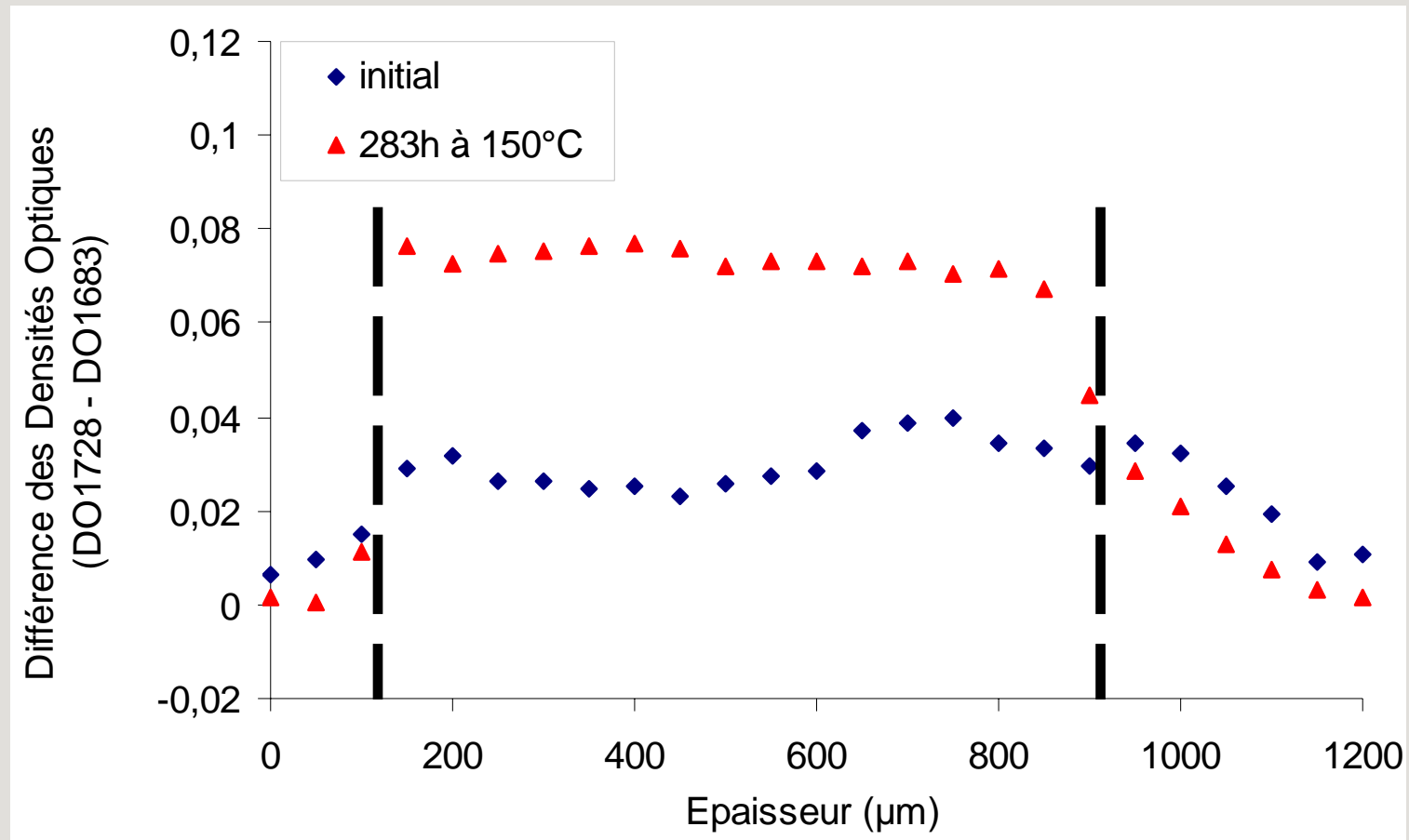
Delrin 100

Échelle moléculaire

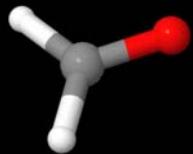


Mapping IR sur plaque de 1 mm d'épaisseur

Delrin 100 – 150°C



Homogénéité de la dégradation dans l'épaisseur

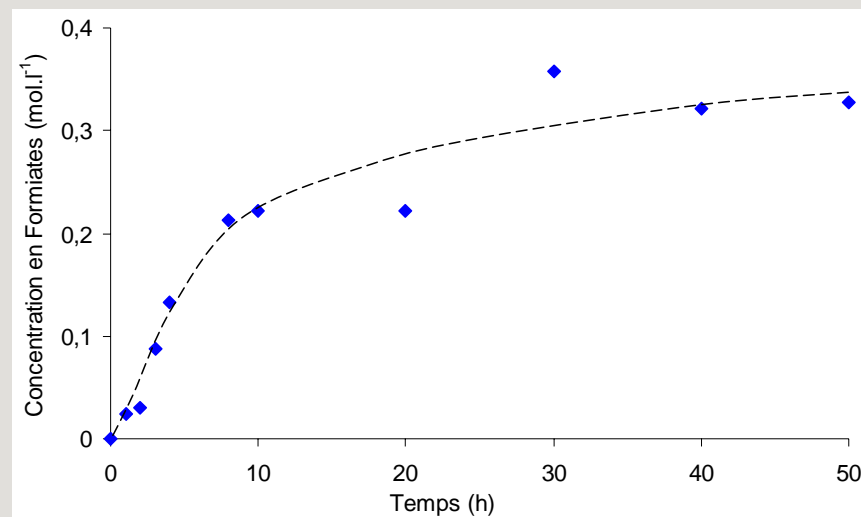
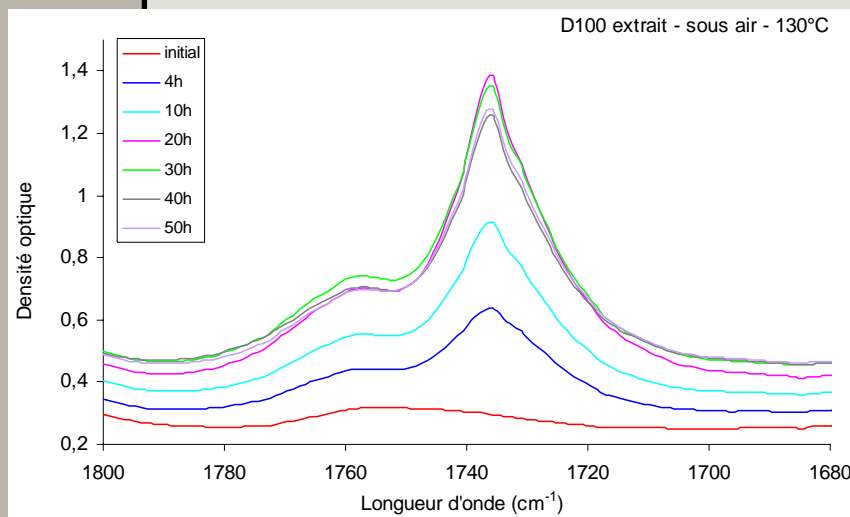


Spectrophotométrie IR

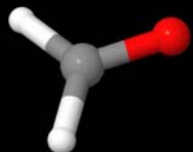
Loi de Beer-Lambert :

$$[\text{Produit d'oxydation}] = \frac{\text{Densité Optique}}{\varepsilon \cdot \text{épaisseur de l'échantillon}}$$

ε : coefficient d'extinction molaire ($\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), épaisseur (cm)

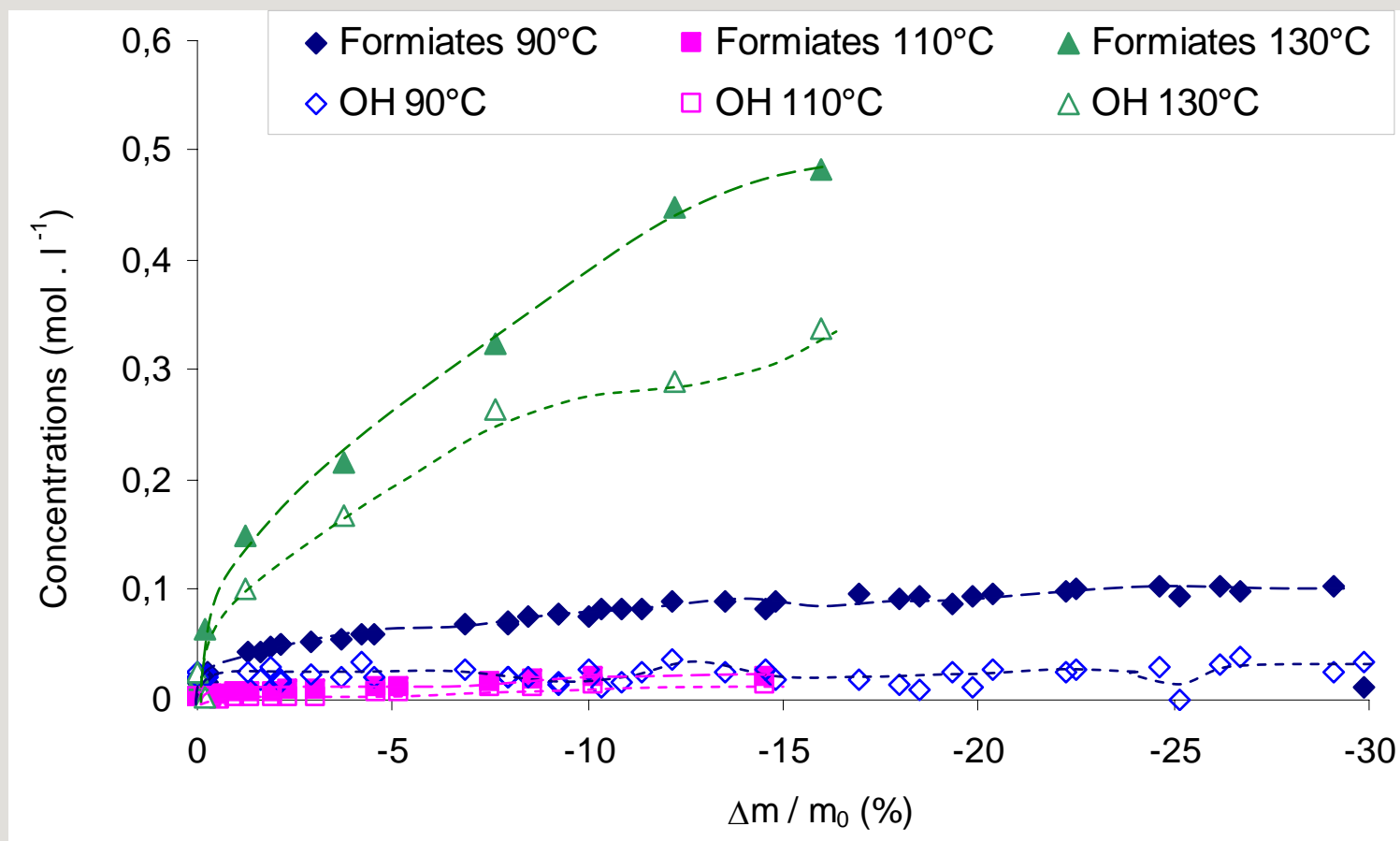


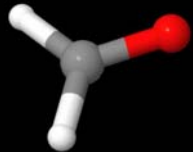
$$\varepsilon = 500 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$$



Concentration des produits d'oxydation en fonction des pertes de masse

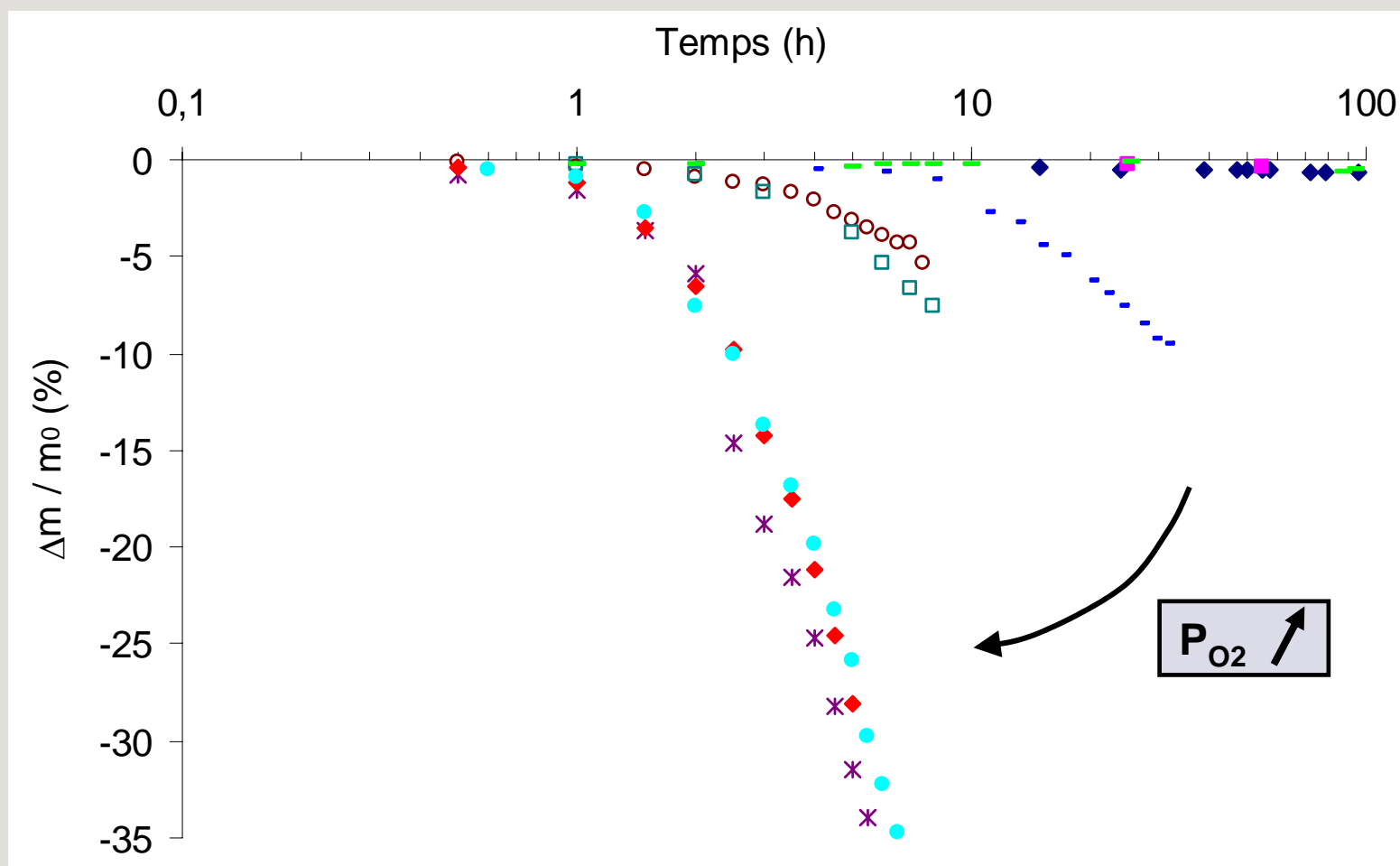
Delrin 100 extrait

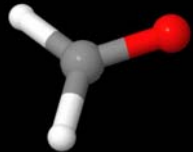




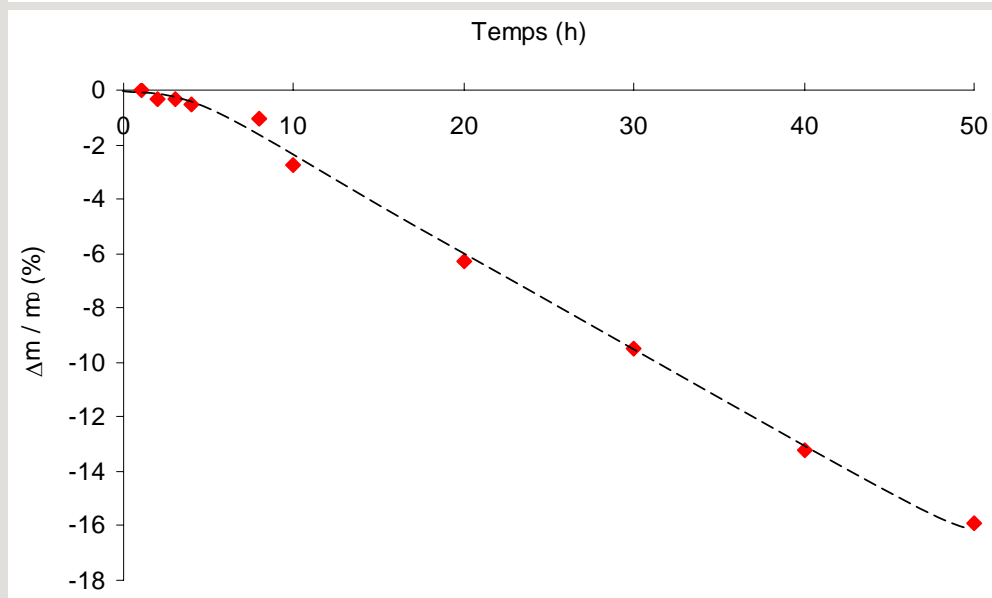
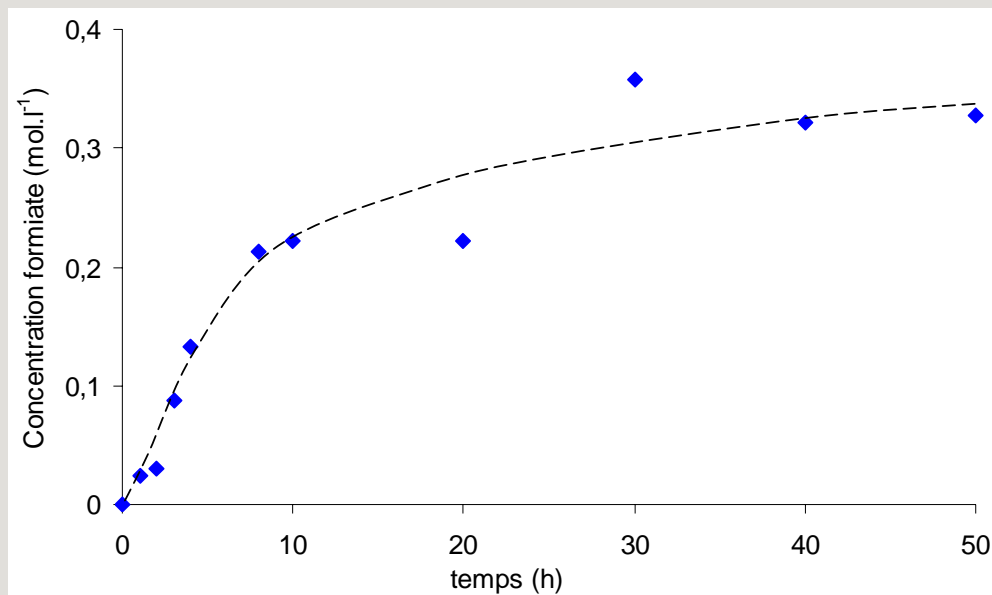
Pertes de masse en échelle logarithmique

Delrin 100 extrait – 130°C

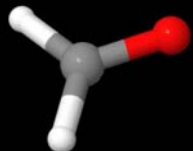




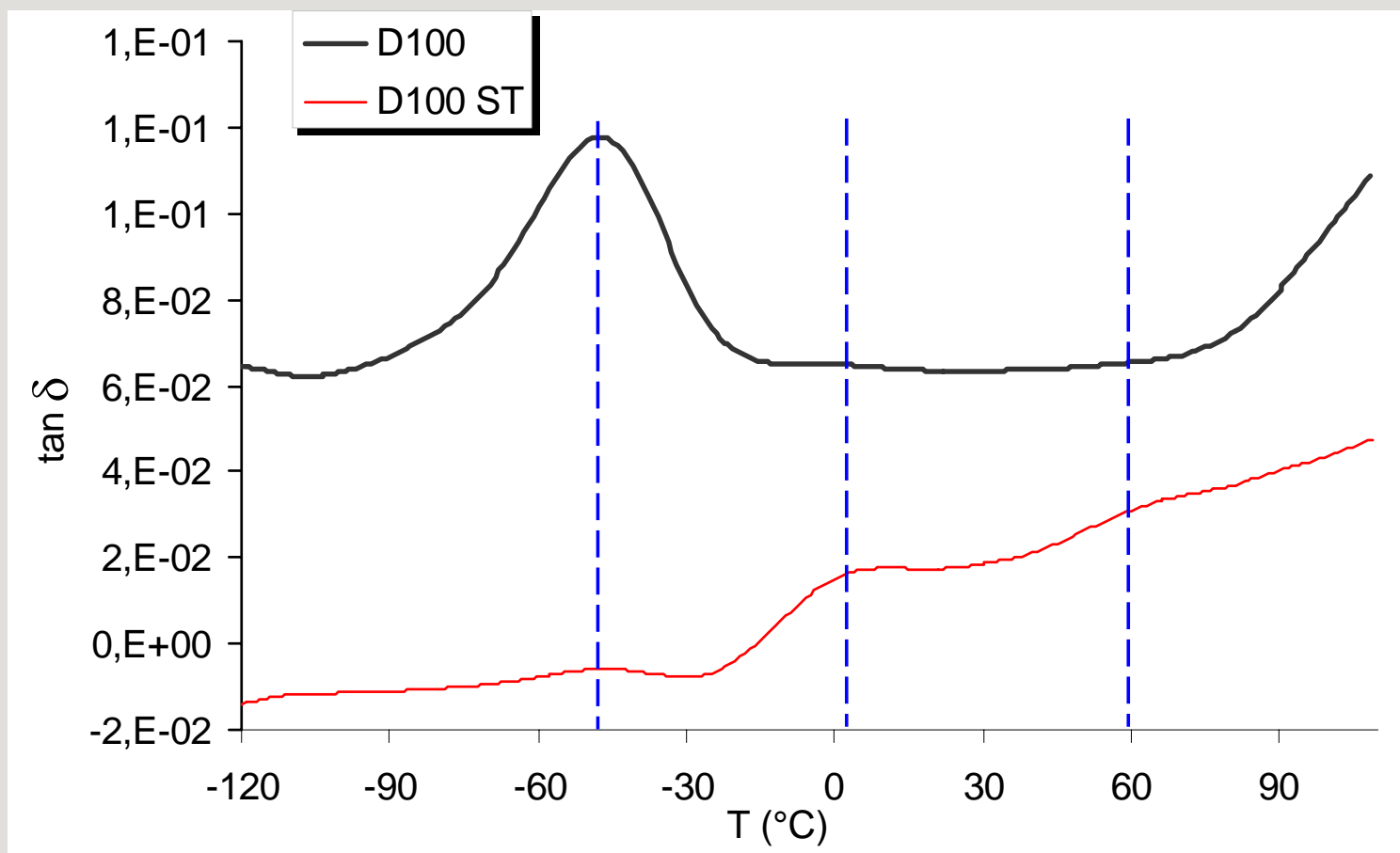
Pertes de masse et produits d'oxydation

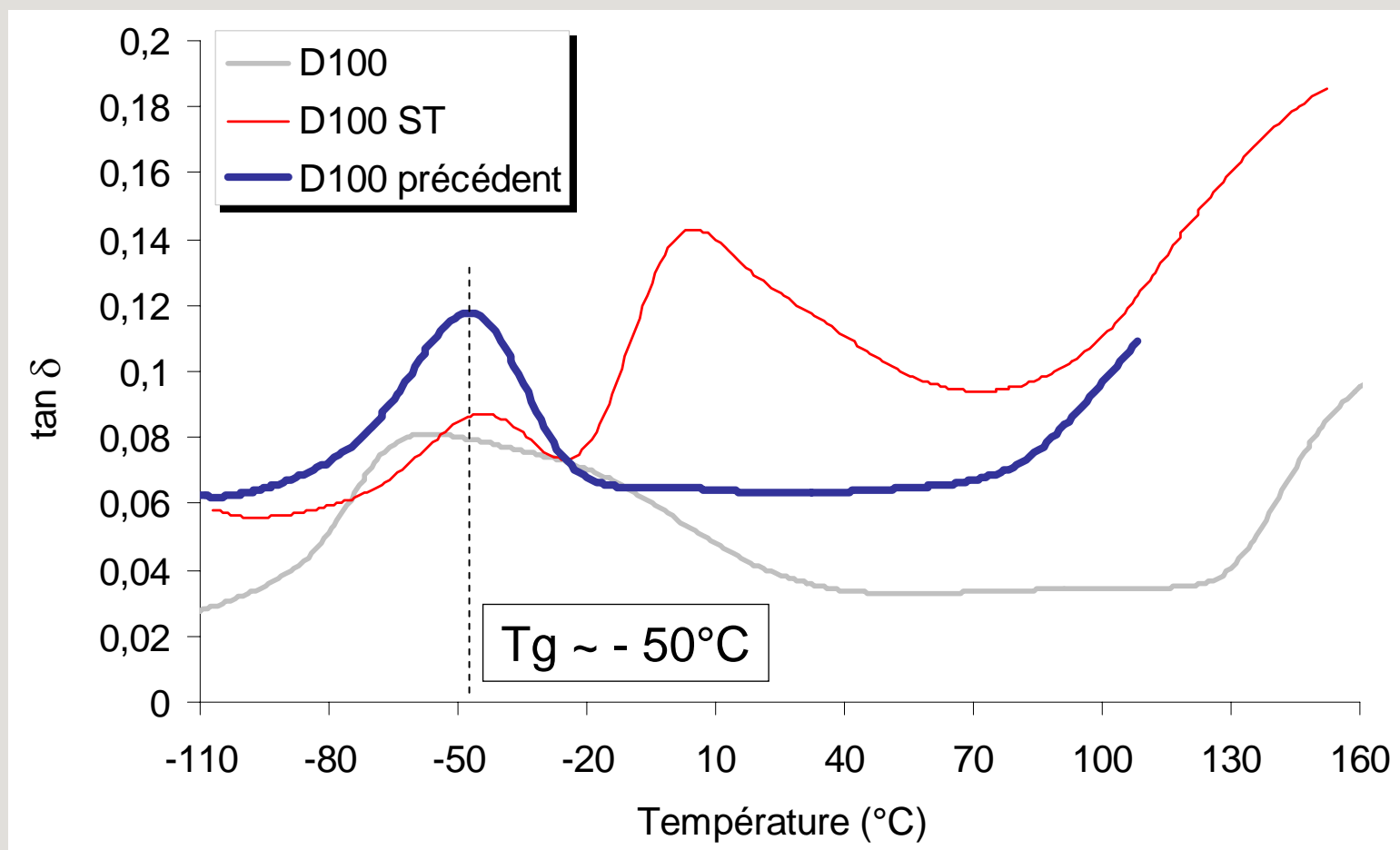
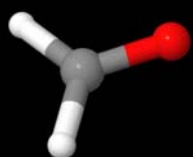


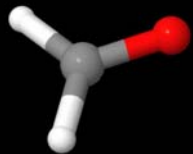
Échelle macromoléculaire



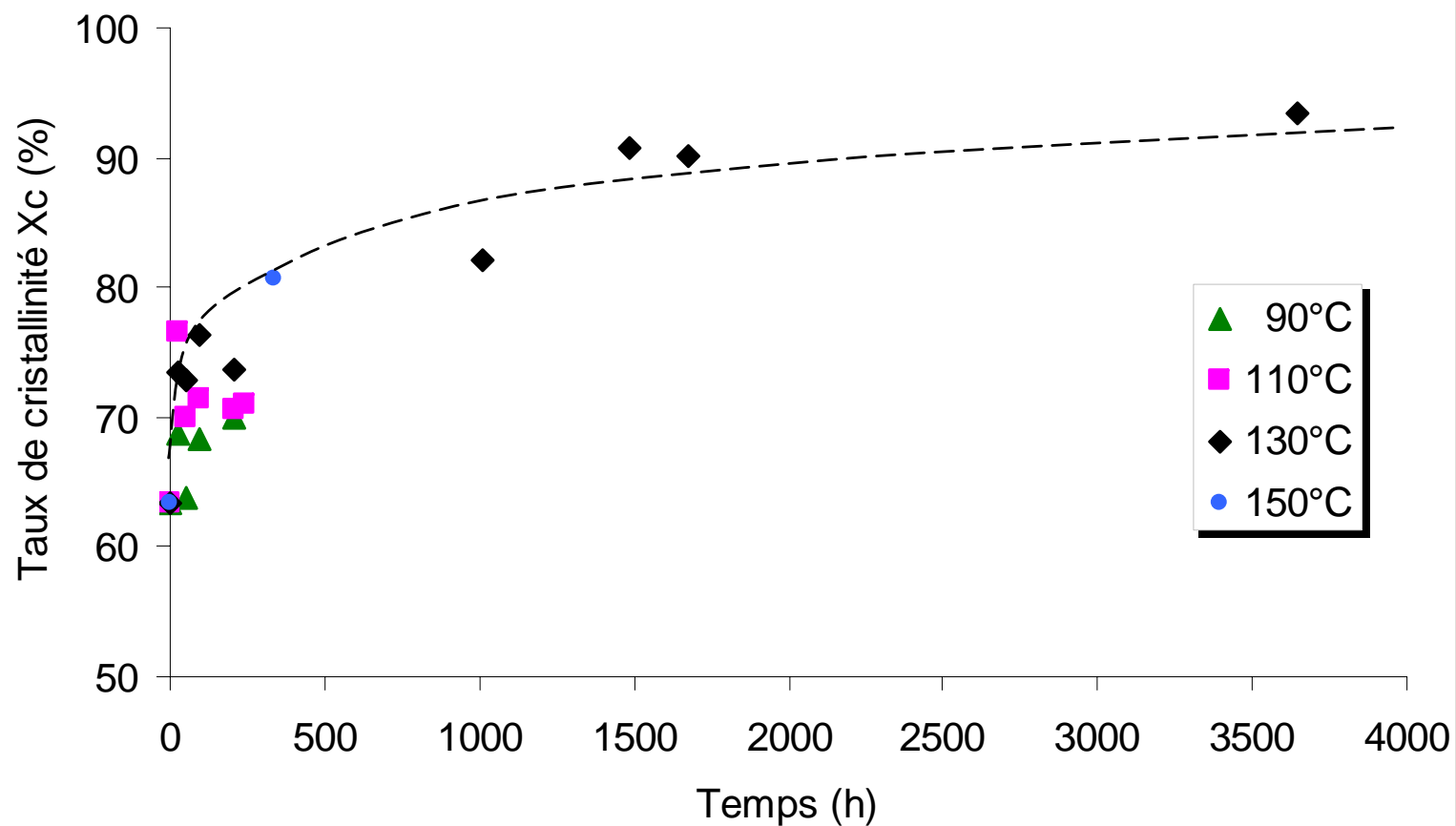
DMA

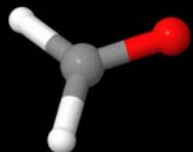




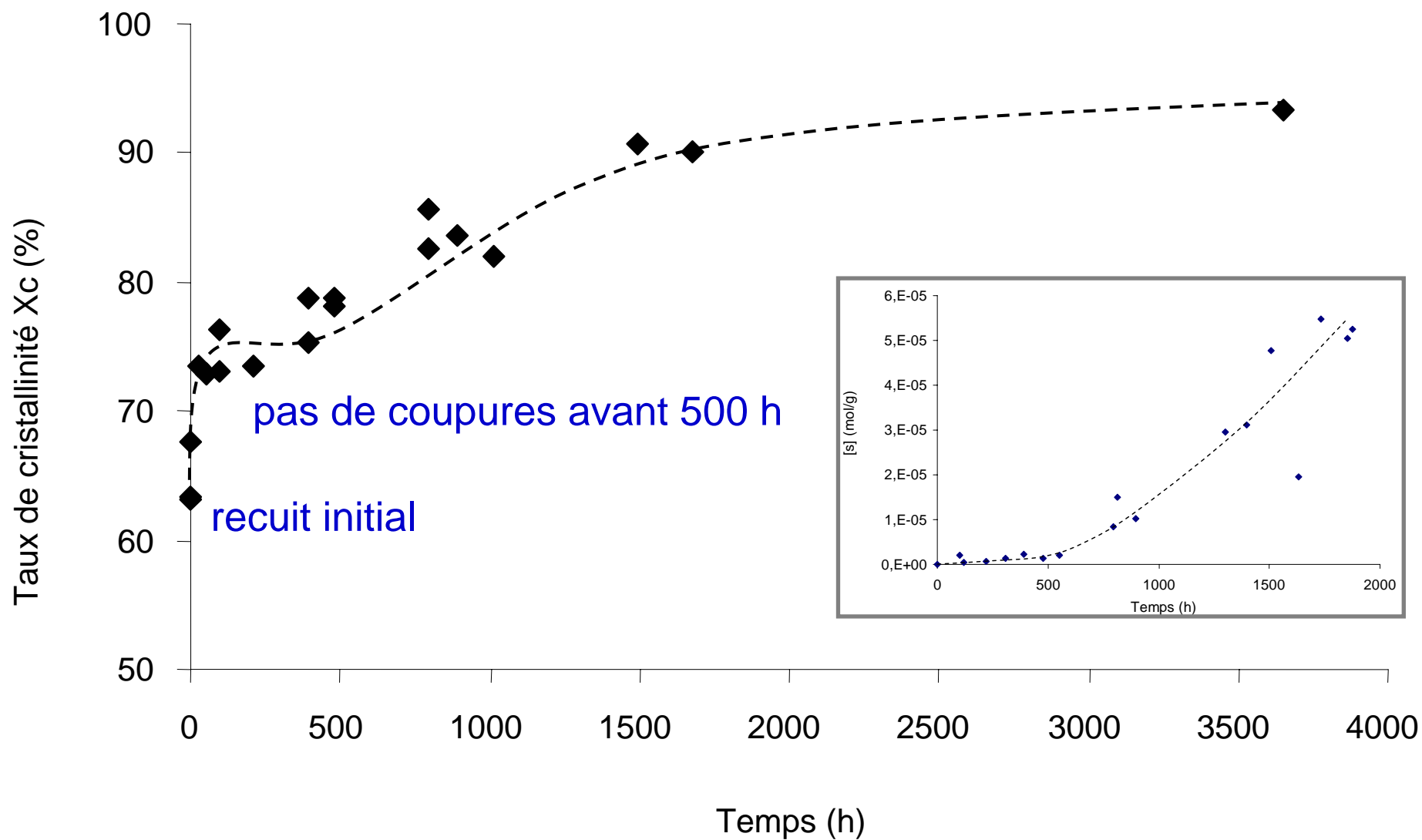


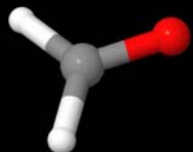
Taux de cristallinité du Delrin 100



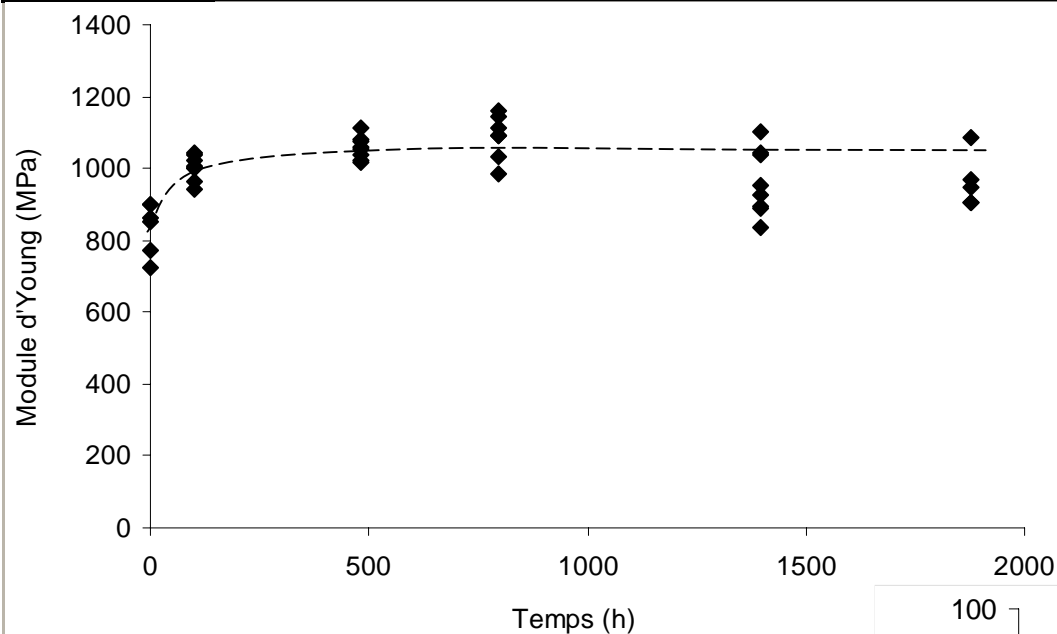


Taux de cristallinité du D100 - 130°C

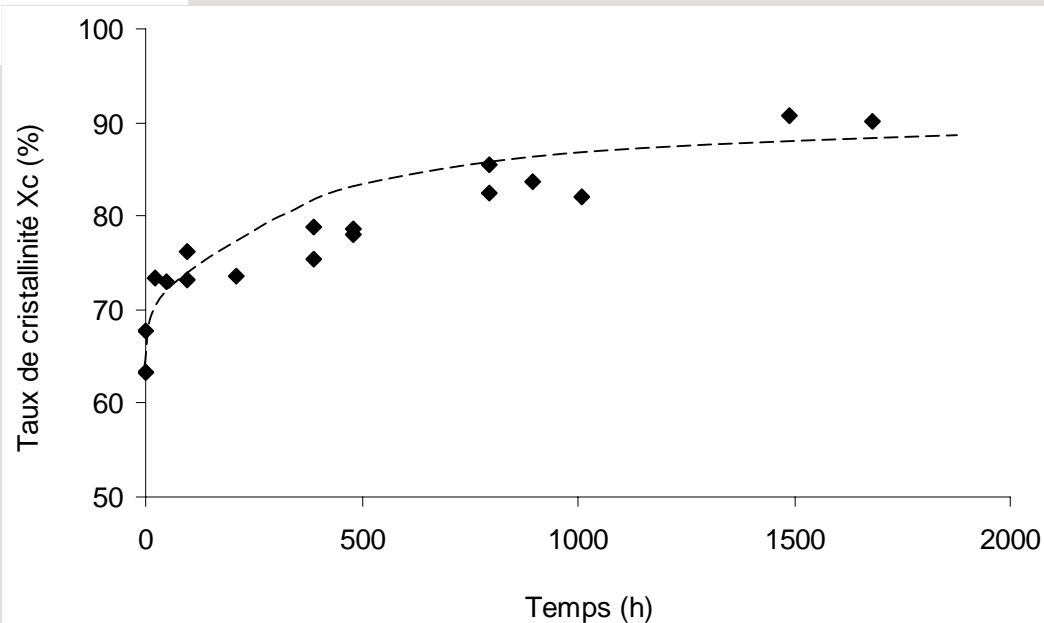




Taux de cristallinité et module d'Young



Manque de précision dans la mesure de E
→ nécessiterait l'utilisation d'un extensomètre





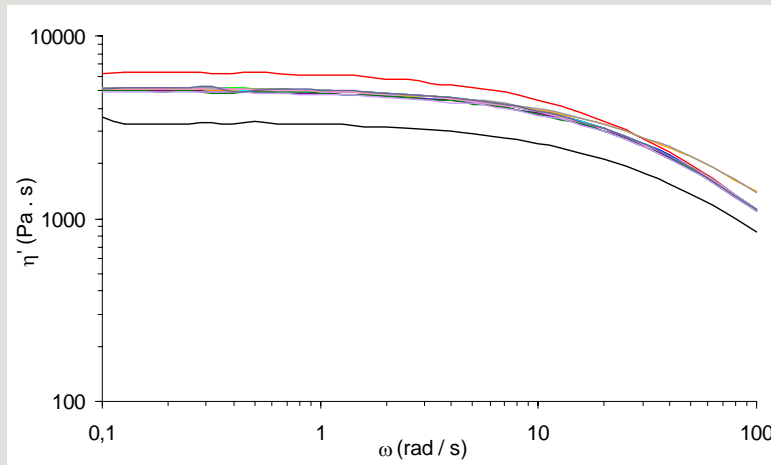
Rhéologie à l'état fondu

Conditions expérimentales : 190°C sous N₂, gap 0,5 mm

$$G_N^0 = 1,7 - 1,9 \cdot 10^6 \text{ Pa (réf : Fetters), choix de } 1,8 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

$$K = k / G_N^0 \text{ avec } k = \eta_0 / M_w^\alpha, K = 8,9 \cdot 10^{-21}$$

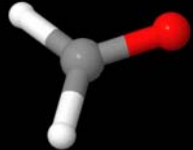
Dispersion :



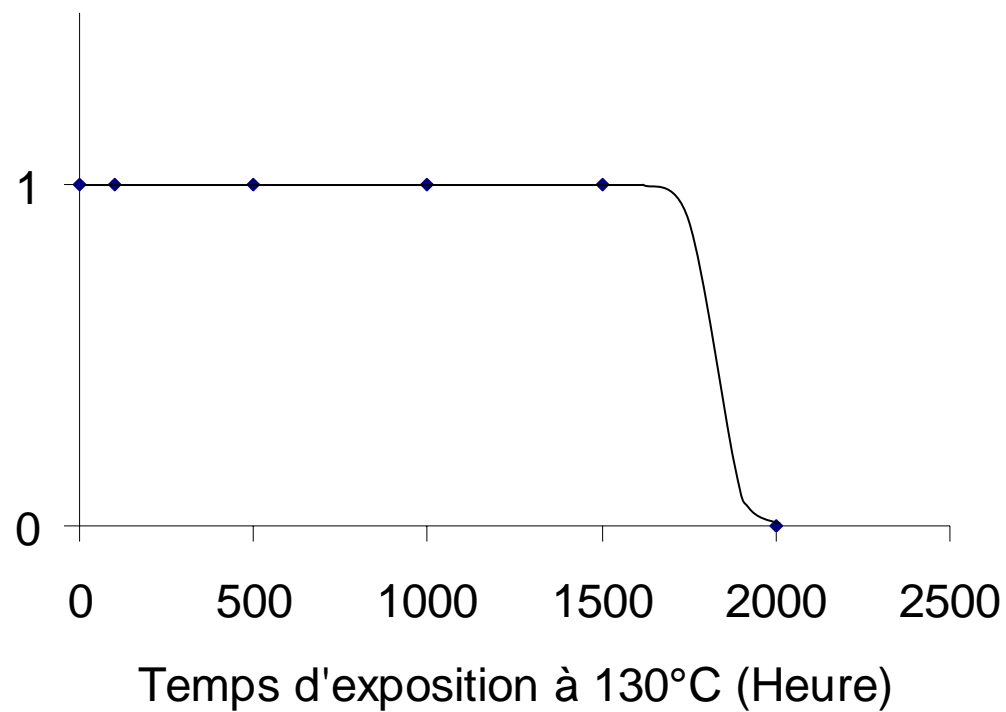
Delrin 100 non vieilli

$\eta_0 \sim 5\,700 \pm 520 \text{ rad.s}^{-1}$ (soit $\pm 10\%$)
c'est-à-dire $\pm 3\%$ sur M_w

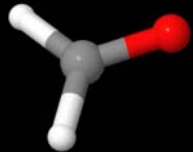
Échelle macroscopique



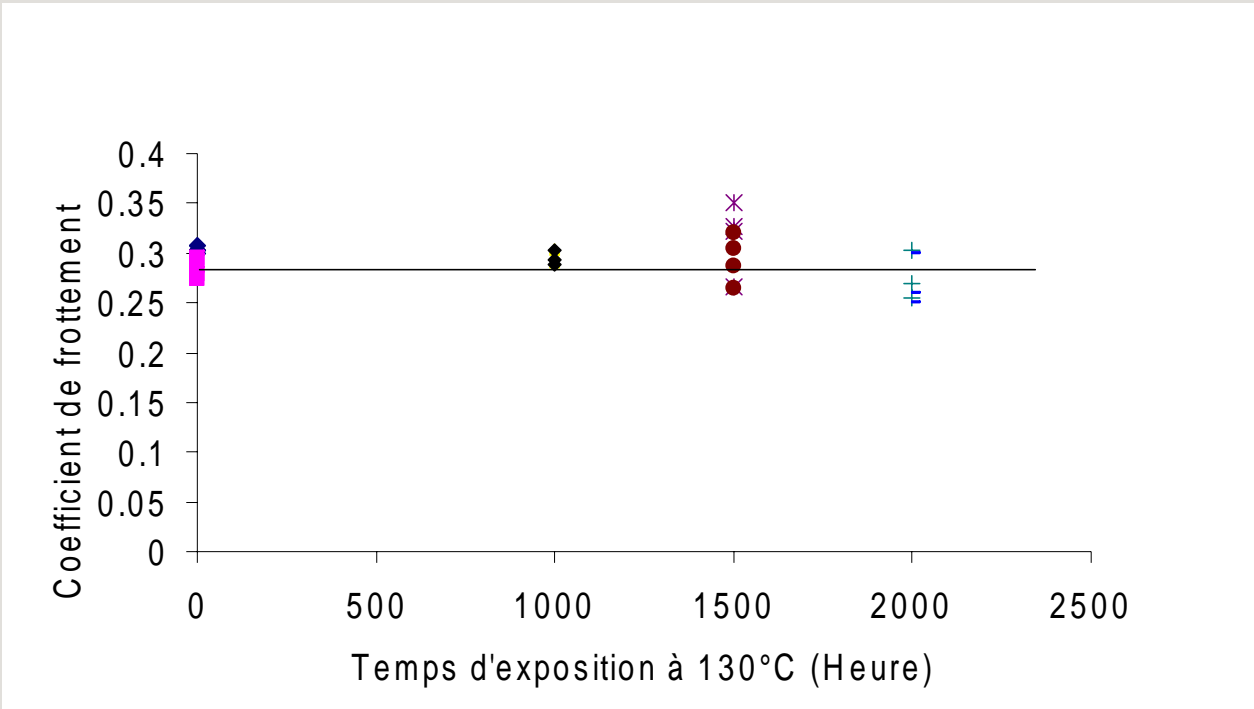
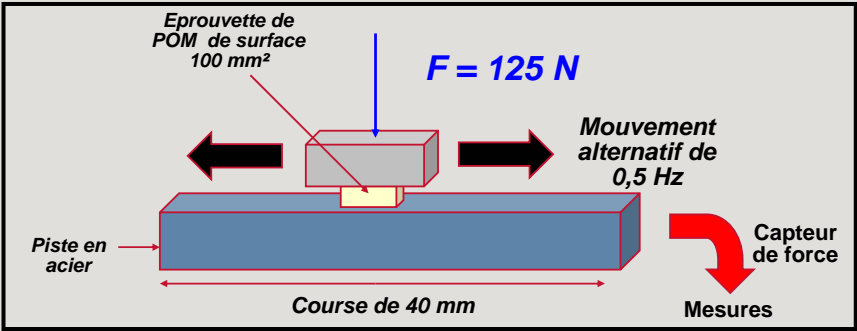
Résultats des essais de chocs



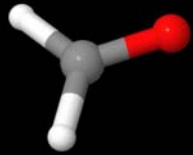
Excellente résistance aux chocs (300 J)



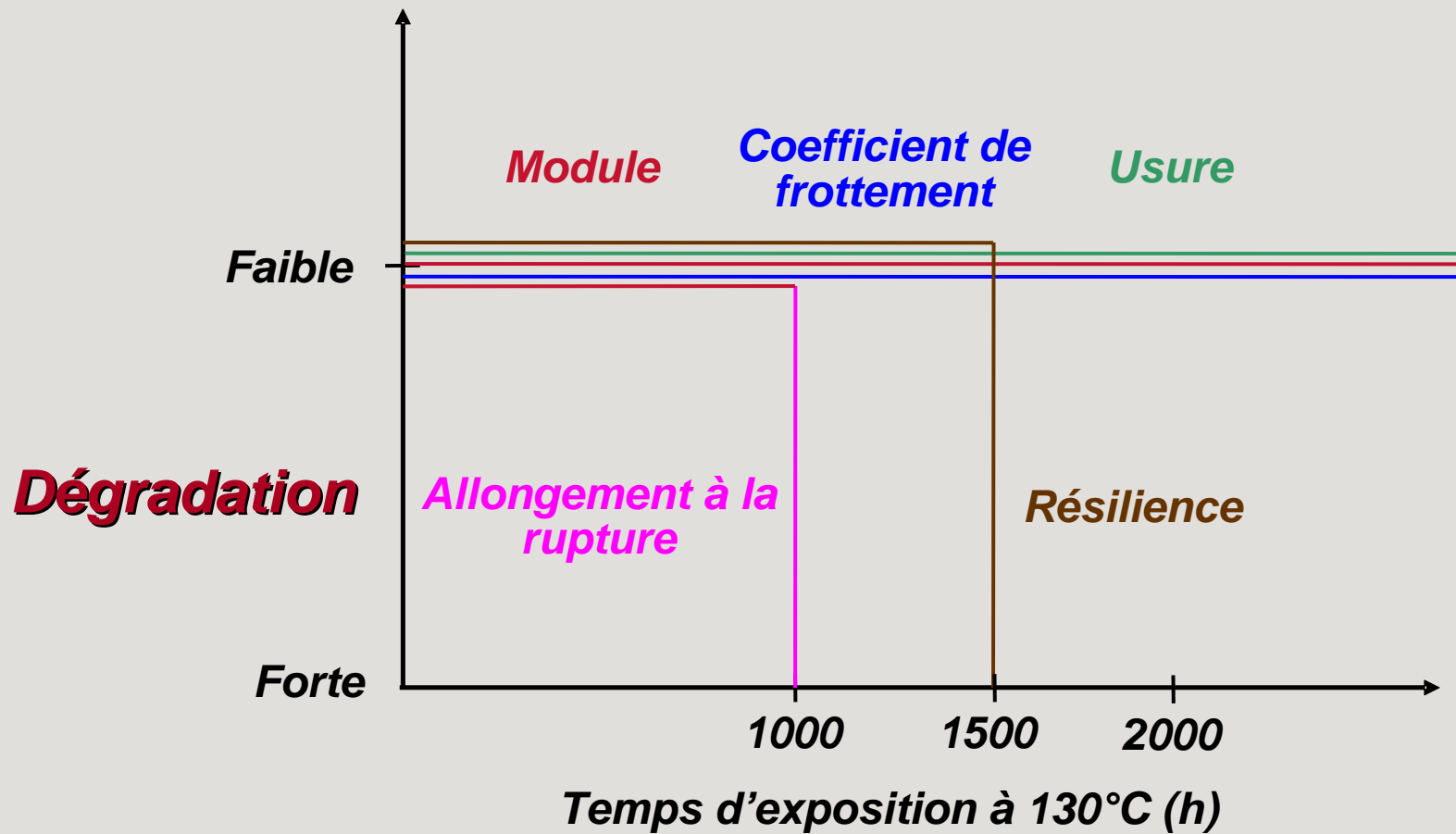
Tribologie



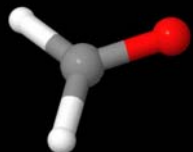
Peu de sensibilité à l'usure



Choix d'un critère de fin de vie pertinent



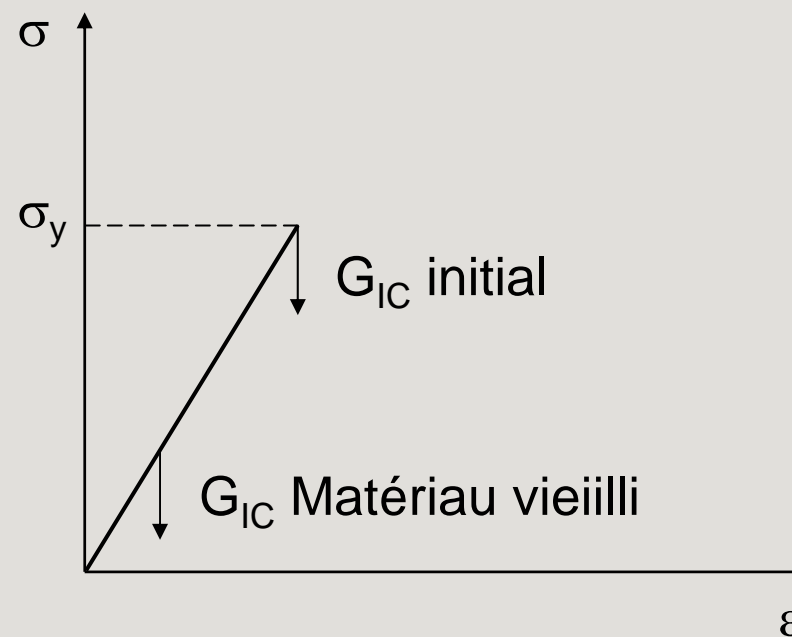
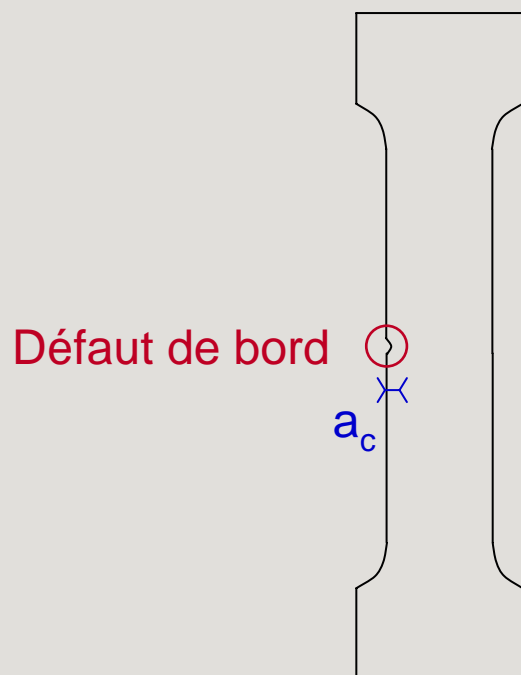
L'allongement à la rupture est le critère le plus contraignant

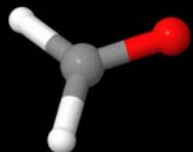


Formule de Griffith :

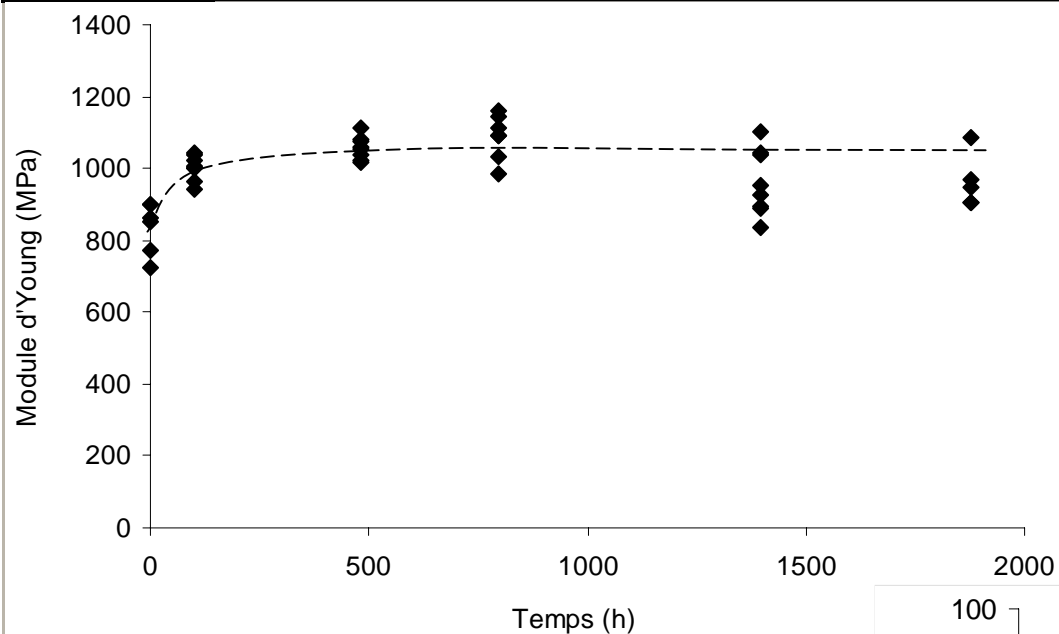
$$a_c = \frac{E G_{IC}}{2 \nu \pi \sigma_y^2}$$

Pendant le vieillissement : a_c constant
 G_{IC} diminue

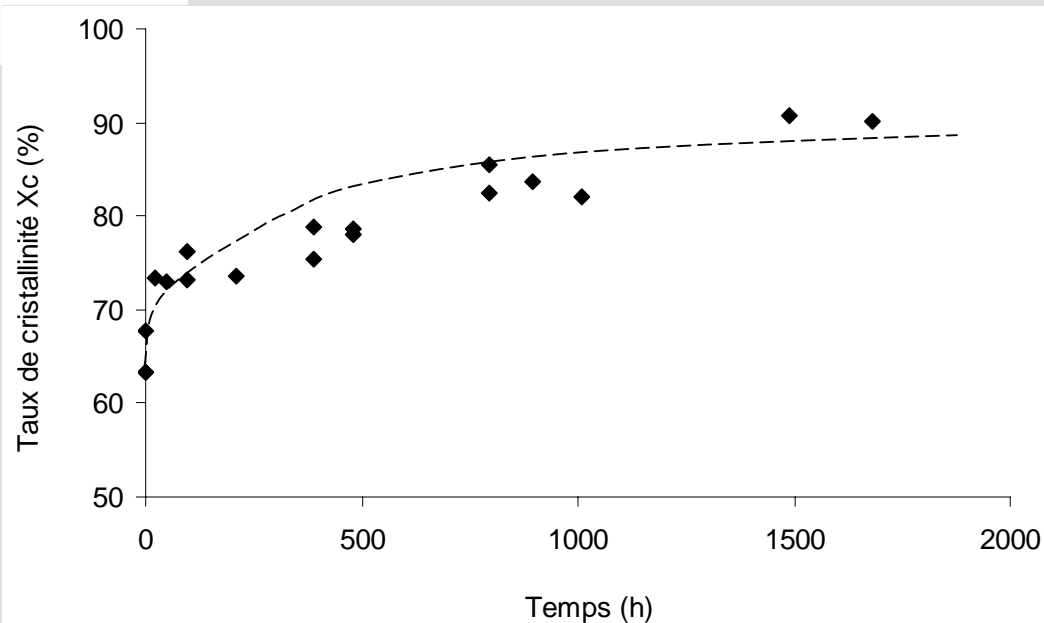


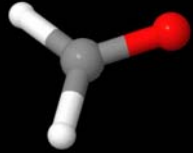


Taux de cristallinité et module d'Young



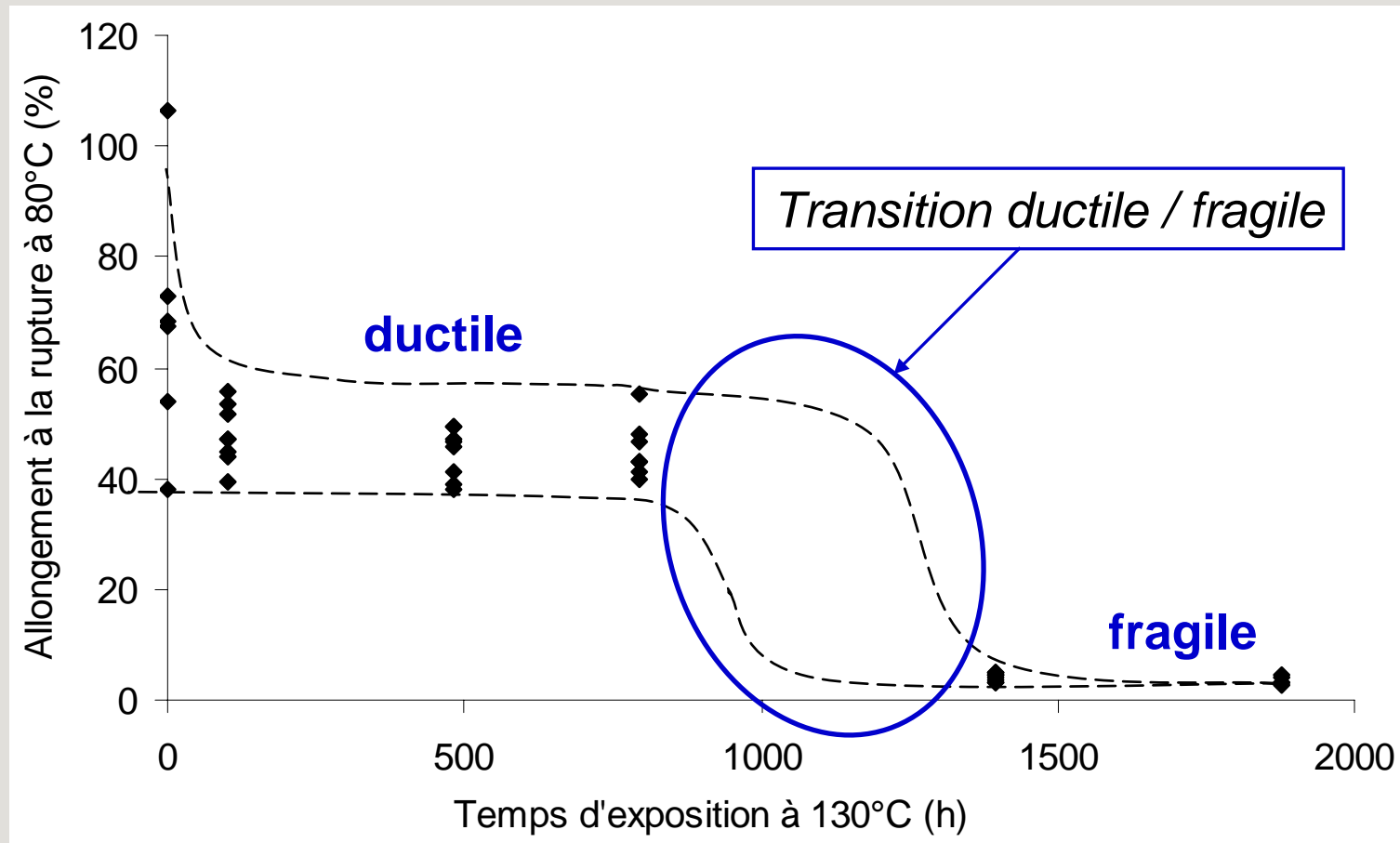
Manque de précision dans la mesure de E
→ nécessiterait l'utilisation d'un extensomètre

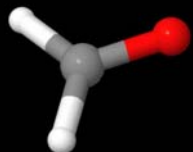




Processus de fragilisation

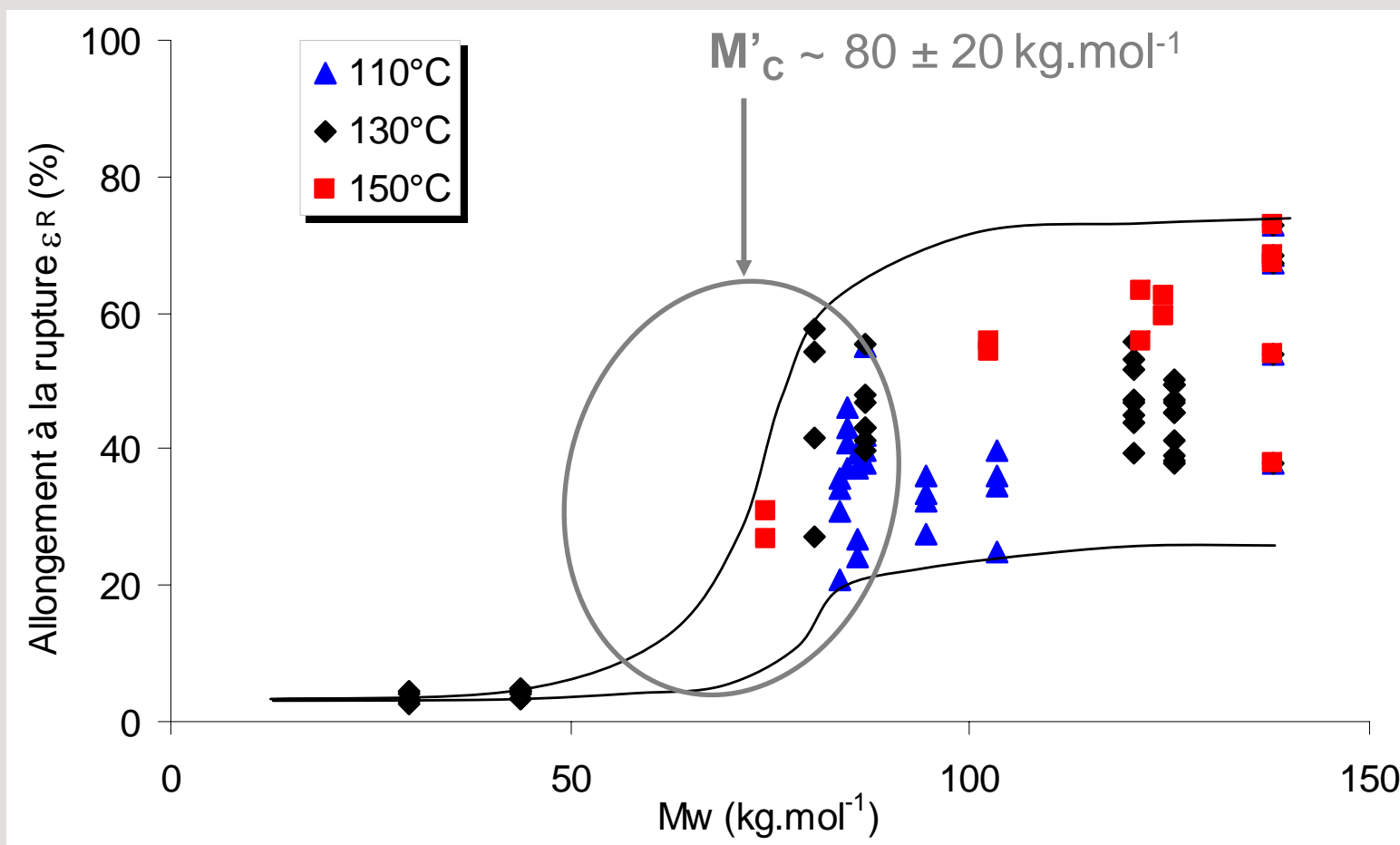
Delrin 100 - 130°C



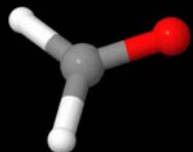


Critère de fin de vie

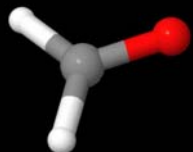
Delrin 100



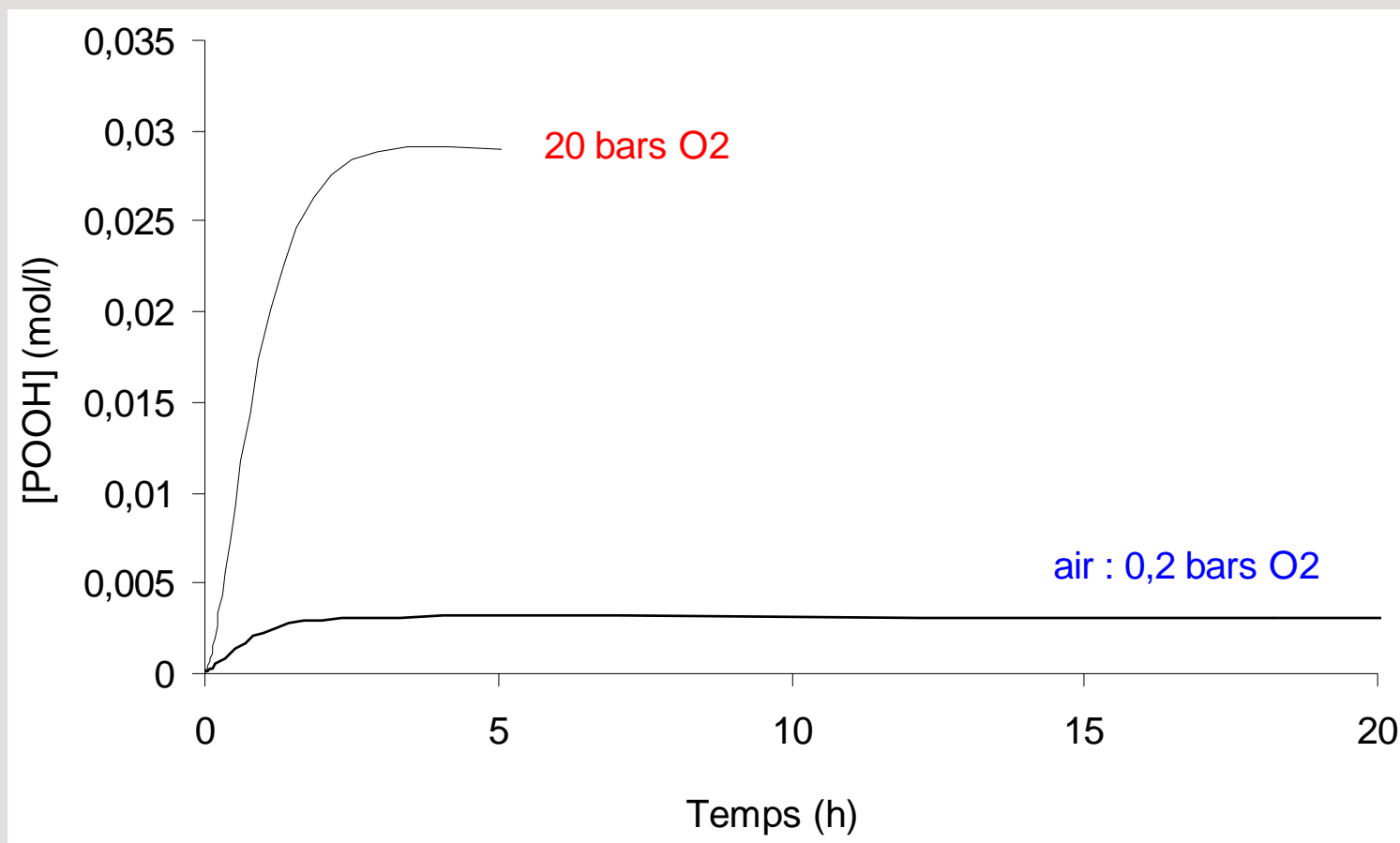
Modélisation

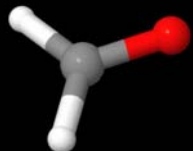


m	Formaldéhyde	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Déterminé avec les pertes de masse.
PH	Polymère, chaîne macromoléculaire	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$	
P•	Radical alkyle	$-\text{O}-\overset{\bullet}{\text{C}}\text{H}-\text{O}-$	Résulte de l'arrachement d'un H au polymère PH. Radical libre réagissant facilement avec O ₂ pour donner PO ₂ •
PO•	Radical alkoxyde	$\begin{array}{c} -\text{O}-\text{CH}-\text{O}- \\ \\ \text{O}\cdot \end{array}$	
PO ₂ •	Radical peroxyde	$\begin{array}{c} -\text{O}-\text{CH}-\text{O}- \\ \\ \text{OO}\cdot \end{array}$	Résulte de la réaction de O ₂ sur P•
POOH	Hydroperoxydes	$\begin{array}{c} -\text{O}-\text{CH}-\text{O} \\ \\ \text{OOH} \end{array}$	
F	Formiate	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Déterminé avec l'IR. Hydrogène très arrachable.
s	Coupures de chaînes		Déterminé grâce aux masses molaires (rhéologie).
λ	Longueur de chaîne cinétique	λ = 100	Déterminé grâce aux pertes de masse.

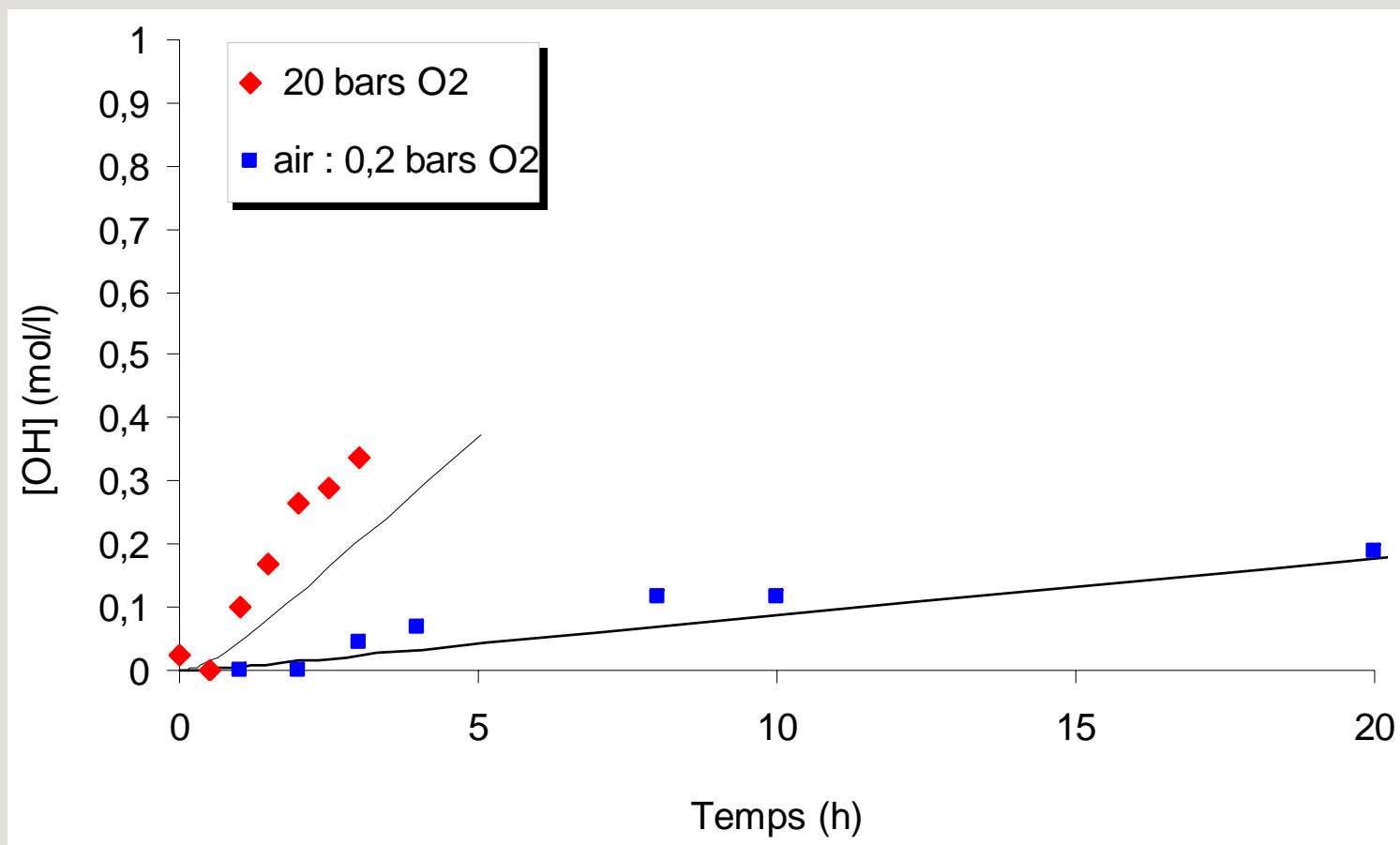


Courbe modèle des POOH

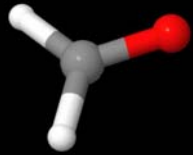




Courbe des OH

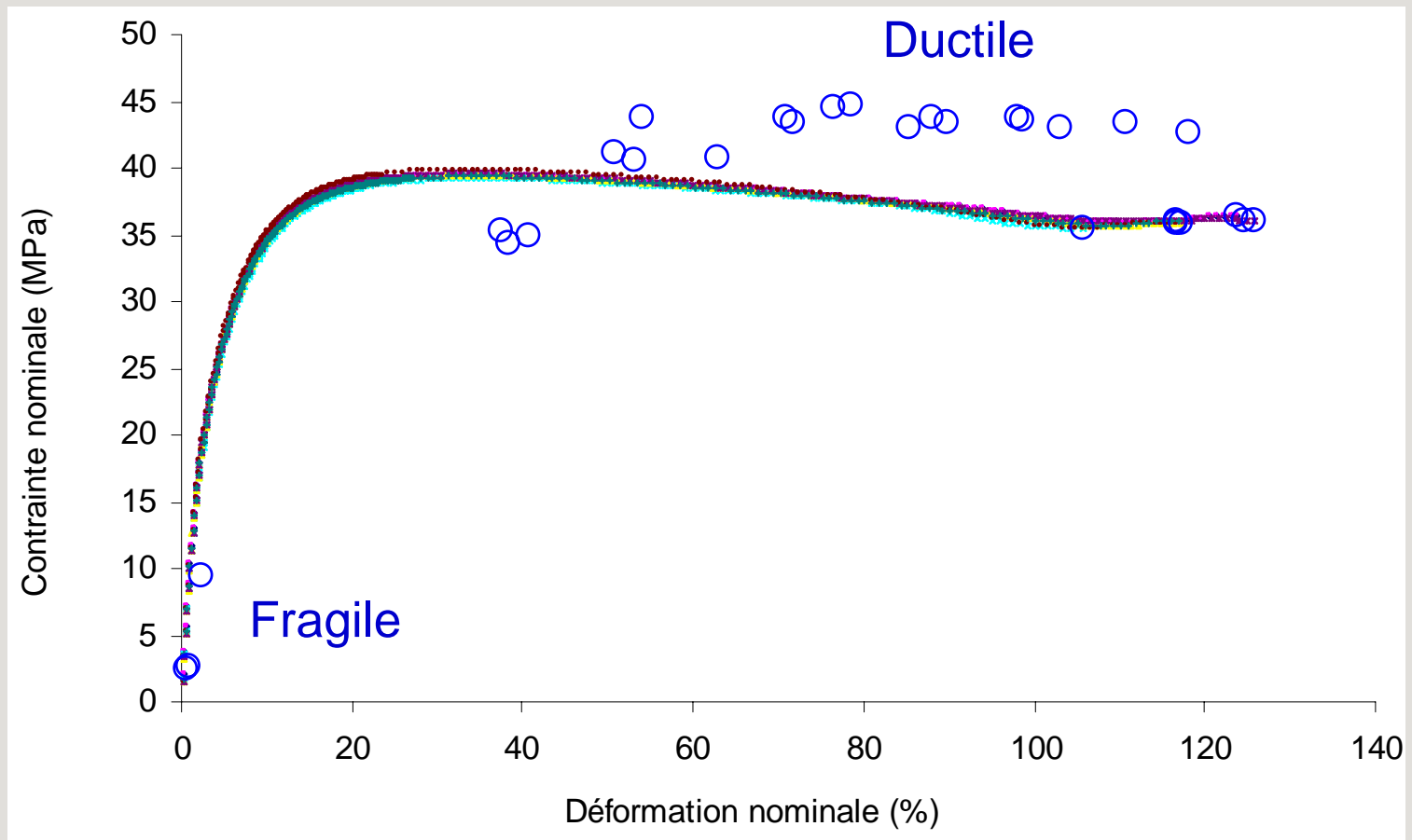


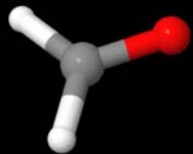
Delrin 100 ST



Courbe enveloppe D100 ST – 130°C

Delrin 100 ST – 130°C





Courbe Arrhenius D100 ST

Delrin 100 ST

