HAL
open science

Étude du comportement à long terme d'accessoires en polyamide 66 utilisés dans les réseaux d'eau intérieurs

Julie Dausseins

To cite this version:

Julie Dausseins. Étude du comportement à long terme d'accessoires en polyamide 66 utilisés dans les réseaux d'eau intérieurs. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2015. Français. NNT : 2015ENAM0017 . tel-01195652

HAL Id: tel-01195652

https://pastel.hal.science/tel-01195652

Submitted on 8 Sep 2015

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.

2015-ENAM-0017

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

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité " Mécanique - Matériaux "

présentée et soutenue publiquement par

Julie DAUSSEINS

le 29 juin 2015

Étude du comportement à long terme d'accessoires en polyamide 66 utilisés dans les réseaux d'eau intérieurs

Directeur de thèse : **Xavier COLIN**

Jury

Mme Isabelle ROYAUD, Professeur, Institut Jean Lamour, Université de Lorraine	Présidente
M. Jean-François CHAILAN, Professeur, MAPIEM, Université du Sud Toulon-Var	Rapporteur
M. Sébastien TOUZAIN, Professeur, LASIE, Université de La Rochelle	Rapporteur
M. Xavier COLIN, Professeur, PIMM, ENSAM ParisTech	Examinateur
M. Olivier CORREC, Docteur, Ingénieur Recherche et Expertise, CSTB Nantes	Examinateur
M. Thomas BARRAUD, Docteur, Project Leader, SOLVAY	Invité

T H È S E

Arts et Métiers ParisTech - Centre de Paris
Laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux – UMR CNRS 8006

« Un pessimiste voit la difficulté dans chaque opportunité, un optimiste voit l'opportunité dans chaque difficulté. »

Winston Churchill

Remerciements

Je tiens d'abord à remercier mon directeur de thèse Xavier Colin, qui y est pour beaucoup dans la réussite de cette thèse. Merci de m'avoir fait découvrir cet univers, autant passionnant qu'inédit pour moi, qu'est le vieillissement des matériaux polymères, et surtout, merci pour ton aide précieuse et ta disponibilité (jours, nuits, samedi et dimanche inclus !).

J'adresse ensuite mes remerciements à l'ensemble des membres du jury. Merci à Isabelle Royaud d'avoir accepté d'en être la Présidente, ainsi qu'à Jean-François Chailan et à Sébastien Touzain d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail de thèse. Merci à Thomas Barraud pour l'intérêt porté à cette étude, ce qui est extrêmement gratifiant. Je vous remercie tous les quatre pour la pertinence de vos remarques le jour de la soutenance.

Cette thèse a été réalisée en collaboration entre le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) et le laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux (PIMM). Je remercie Jean-Michel Axès, directeur du CSTB de Nantes de m'avoir accueillie pendant ces trois années au sein de son établissement, mais aussi Philippe Humeau, responsable de la thématique « Eau et Assainissement» de m'avoir intégrée au sein de cette chaleureuse équipe. Je tiens à remercier Olivier Correc, Ingénieur de Recherche CSTB et co-encadrant de cette thèse, qui est à l'initiative de cette étude. Merci de m'avoir fait confiance sur cet ambitieux projet et de m'avoir permis de le mener en autonomie, je ressors grandie de cette expérience professionnelle.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude envers tout le personnel du CSTB de Nantes. Ce fut un réel plaisir de travailler à vos côtés pendant trois ans, votre bienveillance fût un réel moteur. J'en profite aussi pour remercier Dominique Orditz pour nos discussions enrichissantes, ainsi que Marie-Cécile Trouilhé et Fabrice De Oliveira dont je garderai le souvenir de leur très grande sympathie.

Merci aux thésards d'AQUASIM pour tous ces bons moments, et plus particulièrement à mes collègues de bureau : Chen, Gwénaëlle, et Mathias, merci pour nos innombrables fous-rires. Je n'oublie pas les « *anciens »,* Émilie, Jaime et Pierre-Luc et envoie tous mes encouragements à Coline, Mathias, Pierre et Siyu pour la dernière ligne droite.

Je tiens à adresser un merci particulier aux personnes que l'on ne remerciera jamais assez : les techniciens. Merci à Catherine, Mickaël et Olivier pour votre accueil très chaleureux au *labo méca'*, nos discussions et votre bonne humeur. Merci à Marina, notre chimiste, et merci à ceux qui ont été impliqués de façon directe dans ce projet et qui sont indispensables au bon fonctionnement d'AQUASIM : Marc et Patrice. Merci pour votre professionnalisme mais surtout pour votre bonne humeur quotidienne, vous avez contribué pleinement au succès de cette « *thèse avec des vrais morceaux de vraie blonde dedans »* !

Je garderai un excellent souvenir de mes visites au PIMM à Paris où j'ai toujours été accueillie avec la plus grande sympathie. Je tiens à remercier plus particulièrement Alain

Guinault pour sa disponibilité lors de mes essais au CNAM. Je tiens à adresser un clin d'œil aux *Colinettes* Émilie, Manuela, et plus personnellement à Tetiana pour son soutien, mais aussi aux *designers* Paula et Pathum *: « Ciel mon doctorat ! ».*

Je souhaite à présent exprimer toute ma reconnaissance à mes professeurs d'École d'Ingénieur qui ont suscité en moi un vif intérêt pour la recherche, et plus particulièrement à Guy Louarn pour m'avoir encouragée à me lancer dans cette expérience unique, et pour tout son soutien au cours de ces trois années.

Je profite de ces quelques lignes pour adresser une pensée à Aurélie et à Sandra, ainsi qu'à Driss et aux « Nantais », Clément, Maxime et Gaëtan. Merci à vous pour tous les moments précieux et inoubliables que nous avons passés ensemble (dont un fameux week-end en Belgique, qui a dopé ma « *créativité »* en fin de rédaction !).

Je remercie également ma belle-famille pour tout son soutien et plus particulièrement Céline, qui de par son expérience, a toujours su trouver les mots justes pour m'encourager.

Merci à mon grand-frère, Jean-François, pour m'avoir donnée la plus gentille et la plus adorable des petites nièces, mon rayon de soleil ! Je dédie ce manuscrit à mes parents : à mon Papa, parti trop tôt, et à ma Maman, qui en plus de m'avoir toujours donné énormément d'amour, a su m'encourager et m'inculquer des valeurs qui ont été déterminantes dans cette expérience : humilité et persévérance. Je vous suis entièrement reconnaissante de tout ce que vous avez fait pour moi et ne vous remercierai jamais assez.

Enfin, *mon* Mickaël… La distance est celle qui fait comprendre quand une personne est essentielle dans sa vie, c'est pourquoi je te remercie pour ton soutien inconditionnel mais aussi pour ton intarissable patience. Tout simplement merci, je ne saurai trouver les mots pour exprimer tout ce que je ressens pour toi…

Table des matières

TABLE DES MATIERES ..... **I**

Liste des figures ..... **vi**

Liste des tableaux ..... **xiv**

GLOSSAIRE **1**

INTRODUCTION GENERALE **5**

Références **9**

CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE **11**

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE **15**

1. Principaux désinfectants chlorés de l'eau potable **16**
1.1 Contexte réglementaire *16*
1.2 La désinfection *17*
1.2.1 La désinfection au chlore 17
1.2.2 La désinfection au dioxyde de chlore 20
1.3 Retours d'expérience sur le comportement des matériaux organiques en présence de désinfectants chlorés *20*

2. Matériau d'étude : matrice PA66 stabilisée et chargée de fibres de verre **22**
2.1 Synthèse du PA66 ..... *22*
2.2 Structure et morphologie *23*
2.2.1 La phase cristalline 23
2.2.2 La phase amorphe 25
2.2.3 Le renfort : la fibre de verre 27
2.3 Caractéristiques physico-chimiques *28*
2.4 Stabilisation de la matrice PA66 ..... *28*
2.4.1 Généralités 28
2.4.2 Solubilité des antioxydants dans les matrices polymères 29
2.4.3 Cas particulier de la stabilisation des matrices PAs 30

3. Vieillissement des polyamides au contact des désinfectants chlorés de l'eau potable **33**
3.1 Phénomènes physiques *33*
3.1.1 Absorption d'eau et ses conséquences 34
3.1.2 Transport de l'oxygène 40
3.1.3 Transport du dioxyde de chlore 40
3.1.4 Perte physique de l'antioxydant 44
3.2 Phénomènes chimiques *46*
3.2.1 Hydrolyse 46

3.2.2 Oxydation 52
3.2.3 Influence du désinfectant 59
3.2.4 Stabilisation 62
3.2.5 Disparition de l'antioxydant 64

4. Fragilisation des matériaux polymères 67
4.1 Mécanismes de fragilisation 67
4.1.1 Les coupures de chaînes 67
4.1.2 Effet du renfort 68
4.2 Plasticité et rupture 69
4.2.1 Généralités 69
4.2.2 Fissuration (ou « crazing ») 72
4.3 Effet de la pression interne de l'eau 76

5. Méthodes de prédiction de la durée de vie d'un matériau polymère 78
5.1 Approche arrhénienne 78
5.1.1 Postulats 78
5.1.2 Limites du modèle 79
5.2 Approche mécanistique 80

6. Stratégie d'étude 81
6.1 Problématique 81
6.2 Méthodologie 81
6.3 Hypothèses initiales 82
6.4 Objectifs 82

Conclusions 84

Plan du mémoire 85

Références 87

CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES 101

MATERIAUX ET METHODES 103

1. Matériaux étudiés et géométries 103

2. Conditions de mise en forme 104
2.1 Films minces 104
2.2 Tuyaux 105

3. Conditions d'exposition 105
3.1 Vieillissement humide 105
3.2 Vieillissement thermo-oxydatif 105
3.3 Vieillissement au dioxyde de chlore 106

4. Techniques de caractérisation 108
4.1 Spectrophotométrie infrarouge 109
4.2 Spectrophotométrie UV-Visible 113

4.3 Spectrométrie de masse ... 113
4.4 Calorimétrie différentielle à balayage ... 114
4.5 Analyse thermogravimétrique ... 116
4.6 Chromatographie d'exclusion stérique ... 117
4.7 Chromatographie en phase liquide à haute performance ... 119
4.8 Microscopie électronique à balayage ... 120
4.9 Essai de traction uni-axiale ... 122
4.10 Essai de pression hydrostatique ... 123

Références ... 127

CHAPITRE III : SUIVI ANALYTIQUE DU VIEILLISSEMENT ... 131

SUIVI ANALYTIQUE DU VIEILLISSEMENT ... 133

1. Caractérisation initiale ... 133
1.1 Spectrophotométrie infrarouge ... 133
1.1.1 Identification des antioxydants ... 134
1.1.2 Quantification des antioxydants ... 136
1.2 Calorimétrie différentielle à balayage ... 140
1.3 Chromatographie d'exclusion stérique ... 141
1.4 Traction uniaxiale ... 142

2. Perte de l'antioxydant ... 142
2.1 Cas de la thermo-oxydation ... 143
2.1.1 Suivi par spectrophotométrie infrarouge ATR ... 143
2.1.2 Suivi par analyse thermogravimétrique ... 147
2.2 Cas du vieillissement humide ... 148
2.2.1 Suivi par spectrophotométrie infrarouge ... 148
2.2.2 Suivi par analyse thermogravimétrique ... 150
2.3 Cas du vieillissement au dioxyde de chlore ... 151
2.3.1 Suivi par spectrophotométrie infrarouge ... 151
2.3.2 Suivi par analyse thermogravimétrique ... 151
2.4 Comparaison spectrophotométrie IR et analyse thermogravimétrique ... 153
2.5 Conclusion partielle ... 154

3. Dégradation de la matrice PA66 stabilisée chargée ... 155
3.1 Cas de la thermo-oxydation ... 155
3.1.1 Conséquences à l'échelle moléculaire : suivi par spectrophotométrie infrarouge ... 155
3.1.2 Conséquences à l'échelle macromoléculaire : évolution de la masse molaire en nombre 160
3.1.3 Conséquences à l'échelle morphologique : évolution de la cristallinité ... 161
3.2 Cas de l'attaque au dioxyde de chlore ... 163
3.2.1 Conséquences à l'échelle moléculaire : suivi par spectrophotométrie infrarouge ... 163
3.2.2 Greffage du chlore ... 166
3.2.3 Conséquences à l'échelle macromoléculaire : évolution de la masse molaire en nombre 167
3.2.4 Conséquences à l'échelle morphologique : évolution de la cristallinité ... 169

Conclusions **171**

Références **173**

CHAPITRE IV : MODELISATION CINETIQUE DU VIEILLISSEMENT **177**

MODELISATION CINETIQUE DU VIEILLISSEMENT **179**

1. Vieillissement oxydant de la matrice de PA66 pure **180**
1.1 Mécanismes *180*
1.1.1 Mécanismes de thermo-oxydation 180
1.1.2 Action du dioxyde de chlore 182
1.2 Modélisation cinétique *183*
1.2.1 Équations différentielles 183
1.2.2 Simulation numérique 186

2. Vieillissement oxydant de la matrice de PA66 stabilisée et chargée par des fibres de verre .. **189**
2.1 Mécanismes *189*
2.1.1 Mécanismes d'action des antioxydants 189
2.1.2 Action du dioxyde de chlore sur les antioxydants 191
2.2 Modélisation cinétique *191*
2.2.1 Équations différentielles 191
2.2.2 Simulations numériques 194

Conclusions **201**

Références **203**

CHAPITRE V : FRAGILISATION DE LA MATRICE PA66 STABILISEE CHARGEE SOUS L'ACTION COMBINEE DU DIOXYDE DE CHLORE ET DE LA PRESSION HYDROSTATIQUE **205**

FRAGILISATION DE LA MATRICE PA66 STABILISEE CHARGEE SOUS L'ACTION COMBINEE DU DIOXYDE DE CHLORE ET DE LA PRESSION HYDROSTATIQUE **207**

1. Cas d'un essai de fluage sur pièce massive **207**

2. Effets de la plastification sur les propriétés mécaniques **209**

3. Régimes de rupture de la matrice PA66 stabilisée chargée **213**
3.1 Tuyaux non vieillis *213*
3.2 Tuyaux vieillis au dioxyde de chlore *215*
3.2.1 Essais de pression hydrostatique 215
3.2.2 Faciès de rupture 218

Conclusions **223**

Références **225**

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 229

ANNEXES.....233

Annexe 1 : Détermination du coefficient d'extinction molaire à 1468 cm^{-1}..... 233

Annexe 2 : Système de dosage ProMinent Bello Zon ® CDVc 20g/h 234

LISTE DES FIGURES

Figure 1 - Exemple d'organisation type de réseau avec réseau stagnant (CSTB, 2003) 5
Figure 2 - Clapet antipollution de type EA (source : www.cedeo.fr) 6
Figure 3 - Les différentes espèces chlorées dans l'eau (Cimetière, 2009) 18
Figure 4 - Diagramme de répartition des espèces de l'hypochlorite de sodium à 100 ppm à 25, 50 et 70°C (Castillo Montes, 2011) 19
Figure 5 - Sous-produits de désinfection du chlore. En violet : sous catégories de sous-produits ; En gris : exemples de composés (Devilliers, 2011) 19
Figure 6 - Tube fissuré provenant d'un site désinfecté au DOC (Devilliers, 2011) 21
Figure 7 - Unité monomère du PA66 22
Figure 8 - Arborescence de la chimie du Nylon (Mollard, 1997) 22
Figure 9 - Synthèse par polycondensation de l'hexaméthylène diamine avec l'acide adipique du PA 66 23
Figure 10 - Liaisons hydrogène fortes, responsables de la forte cristallinité du PA66 24
Figure 11 - Arrangement des plans moléculaires dans les structures cristallines α et β du PA66 24
Figure 12 - Structures monoclinique, triclinique et hexagonale (respectivement de gauche à droite) 25
Figure 13 - Molécule d'eau s'intercalant entre les deux groupements polaires CO et NH 26
Figure 14 - Mécanisme réactionnel des phénols stériquement encombrés (El-Mazry, 2013) 31
Figure 15 - Formule chimique de l'Irganox 1098 de masse molaire moléculaire 637 $g.mol^{-1}$. 31
Figure 16 - Mécanisme de stabilisation des polyamides par un sel Cu/I dans les polyamides. 1) Décomposition des hydroperoxydes catalysés par un métal de transition; 2) Coupures de chaînes 32
Figure 17 - Formule chimique de l'Irgafos 168 de masse molaire moléculaire 646 g/mol^{-1} 32
Figure 18 - Réduction d'un hydroperoxyde par l'Irgafos168 32
Figure 19 - Allure schématique d'une courbe gravimétrique d'absorption d'eau (Verdu, 2006) 33
Figure 20 - Principaux isothermes de sorption (Fayolle *et al.*, 2002) 34
Figure 21 - Comparaison de courbes cinétiques de la sorption d'eau de deux matrices A et B du polymère pur et de deux systèmes composites A et B (Thomason, 2009) 36
Figure 22 - Différents modes de remplissage d'eau d'un échantillon polymère 37
Figure 23 - Profils de courbes de sorption à travers une plaque composite de 2mm d'épaisseur soumise à des conditions hydrothermales non symétriques : à gauche, 20°C et HR=50% et à droite, 50°C et HR=100%. Simulation effectuée avec un maillage uniforme et un facteur d'échelle de 0,5 sur la figure du bas. (Joannès *et al.*, 2014) 38
Figure 24 - Évolution des états structuraux de remplissage d' eau à différents temps d'un matériau composite (Joannès *et al.*, 2014) 38
Figure 25 - Simulation par éléments finis de la diffusion de l'eau dans un tuyau (Joannès *et al.*, 2014) 38
Figure 26 - Plastification par l'eau d'un polymère (Verdu, 2006) 39
Figure 27 - Migration de l'antioxydant à travers l'épaisseur de l'échantillon (Dausseins *et al.*, 2013) 44

Figure 28 - Perte d'additif contrôlée par la diffusion. À gauche, profil dans l'épaisseur, à droite perte de masse en fonction de la racine du temps (Fayolle *et al.*, 2002) 45
Figure 29 - Perte d'additif contrôlée par l'évaporation. À gauche, profil dans l'épaisseur, à droite perte massique en fonction du temps 45
Figure 30 - Modélisation de l'évolution de la masse molaire moyenne en nombre de la matrice PA66 pure dans le cas de l'hydrolyse à 60°C (haut) et 70°C (bas). Résultats expérimentaux (points) et modélisés (ligne continue) (El-Mazry *et al.*, 2012) 49
Figure 31 - Évolution de la déformation à la rupture en fonction de la masse molaire moyenne en nombre de la matrice PA66 pure dans le cas de l'hydrolyse et de la thermo-oxydation. Détermination d'une masse molaire à fragilisation de 17±3 kg.mol^{-1} (El-Mazry *et al.*, 2013) 49
Figure 32 - Modélisation de l'évolution du taux de cristallinité de la matrice PA66 pure à 80°C (en haut) et 90°C (en bas) dans l'eau distillée. Résultats expérimentaux (points) et modélisés (ligne continue) (El-Mazry *et al.*, 2012)..... 51
Figure 33 - Unité monomère du PA 66 52
Figure 34 - Mécanisme d'oxydation en boucle fermée 52
Figure 35 - Processus de coupure de chaînes oxydantes dans les PAs. En haut : Coupure β des radicaux alcoxyles. En bas : Décomposition des amides hydroxylés. 54
Figure 36 - Recombinaison bimoléculaire des radicaux P° (El-Mazry *et al.*, 2013)..... 56
Figure 37 - Recombinaison bimoléculaire des radicaux PO_2° (El-Mazry *et al.*, 2013)..... 57
Figure 38 - Diagramme de prédominance des espèces Cl_2, HClO et ClO^- en fonction du pH dans l'eau (Zebger *et al.*, 2005)..... 59
Figure 39 - Pourcentage de dégradation du PA66, du PS, du polystyrène-co-butadiène et du PPS en fonction du pH de l'eau chlorée (Zebger *et al.*, 2005) 60
Figure 40 - Attaque des PAs aliphatiques au DOC (Dausseins *et al.*, 2014)..... 61
Figure 41 - Évolution de la masse molaire moyenne en poids du PE non stabilisé au cours de son immersion dans une solution de 80-90 ppm de DOC à 20 et 40°C. Comparaison entre l'expérience (points) et la simulation (ligne continue) (Colin *et al.*, 2009a)..... 62
Figure 42 - Diminution de la masse molaire moyenne en nombre de la matrice PA66 pure au cours de son immersion dans des solutions à 2, 5 et 10 ppm de DOC à 17°C. Comparaison entre l'expérience (points) et la simulation (ligne continue) (Dausseins *et al.*, 2014) 62
Figure 43 - Mésomérie du radical phénoxyle 65
Figure 44 - Hydrolyse des phosphites aromatiques (Billingham *et al.*, 2001) 66
Figure 45 - Visualisation par tomographie X de la rupture fragile d'un échantillon chargé par 30% en masse de fibres de kraft (Joffre *et al.*, 2014) 68
Figure 46 - Allure d'une courbe de traction (Christmann *et al.*, 2011)..... 69
Figure 47 - Représentation schématique d'un polymère semi-cristallin avant (a) et après l'amorçage d'une fissure (b). (C) : fissure (A, B) : plans de cisaillement ; (SB) : frontière entre sphérolites (Friedrich, 1983) 70
Figure 48 - Exemple de fissure dans un PP (Friedrich, 1983)..... 70
Figure 49 - Représentation de la striction et de la rupture ductile d'une éprouvette entaillée (Devilliers, 2011) 70
Figure 50 - Dispositif d'acquisition vidéo lors de l'essai de traction (G'sell *et al.*, 2002)..... 71

Figure 51 - Comportement mécanique du PET sous traction à température ambiante : a) courbe contrainte-déformation à vitesse constante ; b) évolution de la variation du volume en fonction de la déformation uniaxiale (G'sell *et al.*, 2002) 71
Figure 52 - Analyse par traction uniaxiale d'un échantillon PET à température ambiante : a) courbe contrainte/déformation à vitesse de sollicitation constante de 2 mm/min ; b) photographies de l'échantillon (les marqueurs noirs sont initialement distants de 10 mm) (G'sell *et al.*, 2002) 72
Figure 53 - Mécanismes d'endommagement observés sur un composite PA66 chargé de fibres de verre. Cas a) décohésion fibre/matrice. Cas b) vides en bout de fibres. Cas c) Rupture de fibres (Arif *et al.*, 2014) 72
Figure 54 - Évènements entraînant la nucléation de microfissures. a) Formation d'une concentration de contraintes dans une zone plastique b) cavitation de la zone plastique c) déformation de ligaments polymères entre les vides et fusion entre les vides (Kramer, 1983) 73
Figure 55 - Images AFM de fibrilles dans le polybutadiène (Thomas *et al.*, 2007) 74
Figure 56 - Amorçage et propagation de fissures 74
Figure 57 - Exemple d'analyse de mapping infrarouge à l'intensité à 1713 cm^{-1} pour un tube de PE vieilli 333 jours dans une solution au chlore à 70 ppm et 40°C (Devilliers, 2011) 75
Figure 58 - Dispositif Nol-Ring. Sur les images : porte éprouvette sans et avec éprouvette entaillées. Sur la photographie : dispositif réel avec éprouvette entaillée monté sur machine de traction. Exemple du montage CSTB de Nantes 76
Figure 59 - Évolution de la contrainte maximale en fonction de la profondeur relative de fissure pour différentes vitesses de sollicitations (Laiarinandrasana *et al.*, 2014b) 77
Figure 60 - Comparaison entre les essais de pression hydrostatique classique (Atofina, 2002a) et la méthode alternative de Broutman *et al.* (Broutman *et al.*, 2001) 77
Figure 61 - Schématisation d'une extrapolation à basse température à partir d'essais réalisés à haute température selon l'approche arrhénienne (Koerner *et al.*, 1992) 79
Figure 62 - Comparaison des courbes maîtresses obtenues par modélisation arrhénienne du comportement mécanique d'une gomme chloroprène vieillie de manière accélérée avec les résultats du vieillissement naturel : (a) déformation à la rupture, (b) contrainte à la rupture et (c) module d'Young (Le Saux *et al.*, 2014) 80
Figure 63 - Méthodologie pour étudier l'influence du désinfectant sur la matrice PA66 stabilisée et chargée 82
Figure 64 - Différentes échelles de caractérisation de la dégradation de la matrice PA66 et de ses conséquences aux échelles structurales supérieures 83
Figure 65 - Disques de matrices PA66 stabilisée chargée 104
Figure 66 - Haltère de matrice PA66 stabilisée chargée 104
Figure 67 - Procédé d'injection d'un polymère thermoplastique 105
Figure 68 - Banc de vieillissement au DOC, CSTB Nantes 107
Figure 69 - Vue 2D porte-échantillons sous forme de tuyaux (CSTB©) 107
Figure 70 - Spectres ATR des matrices PA66 pure, stabilisée et stabilisée chargée avant vieillissement 110
Figure 71 - Éléments constitutifs d'un spectromètre de masse (Bouchoux *et al.*, 2005) 113
Figure 72 - Exemple de spectre de masse de faible ionisation pour l'indentification de l'antioxydant du matériau étudié 114

Figure 73 - Thermogrammes DSC des matrices PA66 pure et stabilisée chargée avant vieillissement 115
Figure 74 - Thermogrammes ATG sous oxygène à 270°C des matrices PA66 pure et chargée stabilisée avant vieillissement 116
Figure 75 - Exemple de courbe de calibration étroite en PMMA (cette étude) 118
Figure 76 - Exemple d'un élugramme de la matrice PA66 stabilisée chargée avant vieillissement 118
Figure 77 - Exemple d'élugramme HLPC de la matrice PA66 stabilisée chargée avant vieillissement 119
Figure 78 - Principe d'un microscope électronique à balayage (Ruste *et al.*, 2006)..... 120
Figure 79 - Interactions faisceau / échantillon en microscopie électronique (Ruste *et al.*, 2006) 121
Figure 80 - Clichés MEB en électrons secondaires (à gauche) et en électrons rétrodiffusés (à droite) de la même surface de matrice PA66 stabilisée chargée 121
Figure 81 - Histogramme de microanalyse X du matériau d'étude matrice PA66 stabilisée chargée..... 122
Figure 82 - Montage des essais de traction UA des films minces réalisés au CSTB de Nantes 123
Figure 83 - Comportements en traction de matériaux polymères 123
Figure 84 - Schéma de principe du montage (CSTB Nantes®) 124
Figure 85 - Raccordement des tuyaux à la pompe de mise sous pression (CSTB Nantes®) .. 124
Figure 86 - Réserve d'eau distillée et pompe de mise sous pression au CSTB de Nantes 125
Figure 87 - Montage de l'essai de pression hydrostatique au CSTB de Nantes..... 125
Figure 88 - Spectres infrarouges ATR avant vieillissement de la matrice PA66 pure, stabilisée non chargée, et stabilisée chargé 133
Figure 89 - Chromatogramme HPLC de la matrice PA66 stabilisée chargée. En rouge : PA66 30% GF ; en bleu : Irgafos168 ; en noir : Irganox1098 ; vert : euricamide. Bandes attribuées selon une base de données interne. 134
Figure 90 - Structure de l'Irganox1098 135
Figure 91 - Structure de la forme dégradée de l'Irganox1098..... 135
Figure 92 - Structure de l'Irgafos168 135
Figure 93 - Spectre ATR du mélange commercial BNX®B1171. Pic ester de l'Irganox 1098 dégradé : flèche bleue ; pic phosphite de l'Irgafos 168 : flèche verte..... 136
Figure 94 - Pertes de masse sous oxygène à 270°C des « matériaux modèles » et de la matrice PA66 stabilisée chargée..... 137
Figure 95 - Vitesse maximale de perte en masse maximale r_p en fonction du pourcentage massique d'antioxydants 137
Figure 96 - Spectres IR en transmission des « matériaux modèles » contenant 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 et 1% massique de mélange BNX®B1171 138
Figure 97 - Concentration de la forme dégradée de l'Irganox1098 en fonction de la concentration totale en Irganox1098 dans les « matériaux modèles » 139
Figure 98 - Thermogramme DSC de la matrice PA66 stabilisée chargée avant vieillissement 141
Figure 99 - Chromatogramme GPC de la matrice PA66 stabilisée chargée avant vieillissement 141

Figure 100 - Courbe de traction uni-axiale d'un film de matrice PA66 chargée stabilisée avant vieillissement 142
Figure 101 - Principales modifications du spectre IR de la matrice PA66 stabilisée chargée entre 0 à 31 jours dans l'air 160°C 143
Figure 102 - Concentration surfacique en Irgafos168 en fonction de la concentration en Irgafos168 dans l'épaisseur des « matériaux modèles ». Comparaison des résultats après normalisation par le pic amide à 1630 cm^{-1} (à gauche) et par le pic méthylène à 1465 cm^{-1} (à droite). 144
Figure 103 - Exemple de déconvolution du massif des carbonyles entre 1700 et 1770 cm^{-1} pour un film de matrice PA66 stabilisée chargée thermo-oxydée 145
Figure 104 - Évolution de la concentration en Irganox1098 dégradé en surface des films de matrice PA66 stabilisée chargée dans l'air à 90, 140, 150 et 160°C 146
Figure 105 - Évolution de la concentration en Irgafos168 en surface des films de matrice PA66 stabilisée chargée dans l'air à 90, 140, 150 et 160°C 146
Figure 106 - Perte de masse sous oxygène à 270°C des films de matrice PA66 stabilisée chargée après différentes durées de thermo-oxydation dans l'air à 160°C 147
Figure 107 - Évolution du pourcentage de mélange BNX®B1171 dans les films de matrice PA66 stabilisée et chargée dans l'air à 140, 150, 160 et 180°C 148
Figure 108 - Principales modifications du spectre ATR de la matrice PA66 stabilisée chargée entre 0 et 21 jours dans l'eau distillée 90°C 149
Figure 109 - Évolution de la concentration surfacique en Irganox 1098 en fonction du temps d'immersion dans de l'eau distillée à 60°C et 90°C 149
Figure 110 - Évolution de la concentration en Irgafos168 en surface des films de matrice PA66 stabilisée chargée dans de l'eau distillée à 60°C et 90°C 150
Figure 111 - Évolution du pourcentage de mélange BNX®B1171 dans les films de matrice PA66 stabilisée chargée dans l'eau distillée à 60 et 90°C. 150
Figure 112 - Évolution de la concentration en Irganox1098 dégradé en surface des films de matrice de PA66 stabilisée chargée dans l'eau désinfectée par 0, 2, 5 et 10 ppm de DOC à 17°C 151
Figure 113 - Perte de masse sous oxygène à 270°C des films de matrice PA66 stabilisée chargée après différentes durées d'immersion dans une eau désinfectée par 10 ppm de DOC à 17°C 152
Figure 114 - Évolution du pourcentage de mélange BNX®B1171 dans les films de matrice PA66 stabilisée chargée dans l'eau désinfectée par 2, 5 et 10 ppm de DOC à 17°C 152
Figure 115 - Films minces de matrice PA66 stabilisée chargée avant vieillissement (à gauche), après 31 jours d'immersion dans une solution de 10 ppm de DOC (à droite) 153
Figure 116 - Comparaison des évolutions de la concentration en Irganox1098 totale (bleu) et de sa forme dégradée (rouge) mesurées par ATG et spectrophotométrie IR après vieillissement dans l'air à 140, 150 et 160°C 154
Figure 117 - Exemple de déconvolution du pic « composite » entre 3000 et 3140 cm^{-1} pour un film de matrice PA66 stabilisée chargée thermo-oxydée 155
Figure 118 - Recombinaison bi-moléculaire des radicaux $PO_2°$ 156
Figure 119 - Évolution de la concentration des acides carboxyliques en surface des films de matrice de PA66 stabilisée et chargée dans l'air à 90, 140, 150 et 160°C 157

Figure 120 - Évolution de la concentration des aldéhydes en surface des films de matrice de PA66 stabilisée et chargée dans l'air à 90, 140, 150 et 160°C 157
Figure 121 - Modification du spectre ATR de la matrice PA66 stabilisée chargée entre 0 et 31 jours dans l'air à 160° 158
Figure 122 - Évolution de la concentration en liaisons C-N rompues en surface des films de matrice PA66 stabilisée chargée à 90, 140, 150 et 160°C..... 159
Figure 123 - Concentration des groupes aldéhydes en fonction de la concentration des coupures de chaînes dans l'air entre 90 et 160°C 159
Figure 124 - Évolution de la masse molaire en nombre des films de matrice PA66 stabilisée chargée dans l'air à 90, 140 et 160°C. La valeur critique de Mn établie par El Mazry (El-Mazry, 2013) est indiquée par des pointillés noirs 160
Figure 125 - Nombre de nœuds de réticulation (x) en fonction du nombre de coupures de chaînes (s) à 140 et 160°C 161
Figure 126 - Modification des thermogrammes DSC entre 0 et 14 jours de la matrice PA66 stabilisée chargée dans l'air à 140°C..... 162
Figure 127 - Évolution du taux de cristallinité de la matrice PA66 stabilisée chargée dans l'air à 90, 140, 150 et 160°C. Simulation (trait continu) 162
Figure 128 - Modification du spectre ATR de la matrice PA66 stabilisée chargée entre 0 et 35 jours dans une eau désinfectée par 10 ppm de DOC à 17°C 164
Figure 129 - Évolution de la concentration en acides carboxyliques en surface des films de matrice PA66 stabilisée chargée dans une eau désinfectée par 2, 5 et 10 ppm de DOC à 17°C 164
Figure 130 - Évolution de la concentration en aldéhydes en surface des films de matrice PA66 stabilisée chargée dans une eau désinfectée par 2, 5 et 10 ppm de DOC à 17°C 165
Figure 131 - Évolution de la concentration en liaisons C-N rompues en surface des films de matrice PA66 stabilisée chargée dans une eau désinfectée à 2, 5 et 10 ppm de DOC à 17°C 165
Figure 132 - Concentration en aldéhydes en fonction de la concentration en liaisons C-N pour une eau désinfectée par 2, 5 et 10 ppm de DOC à 17°C..... 166
Figure 133 - Greffage du chlore dans les films de matrices PA66 stabilisée chargée dans une eau désinfectée par 2, 5 et 10 ppm de DOC à 17°C..... 167
Figure 134 - Évolution de la masse molaire moyenne en nombre des films de matrice PA66 stabilisée chargée dans une eau désinfectée par 0, 5 et 10 ppm de DOC à 17°C 167
Figure 135 - Allongement à la rupture en fonction de la masse molaire moyenne en nombre de films de matrice PA 66 pure exposés dans l'air entre 90 et 160°C (thermo-oxydation) ou immergés dans l'eau distillée entre 60 et 90°C (hydrolyse) ou dans des solutions de 2, 5 et 10 ppm de DOC à 17°C (oxydation amorcée par le DOC). 168
Figure 136 - Allongement à la rupture en fonction de la masse molaire en nombre de films matrice PA66 stabilisée chargée dans l'air à 90, 140 et 160°C ou dans une eau désinfectée par 0, 5 et 10 ppm de DOC à 17°C 169
Figure 137 - Évolution du taux de cristallinité des films de matrice PA66 stabilisée chargée dans l'eau désinfectée par 0, 5 et 10 ppm de DOC à 17°C 170
Figure 138 - Schéma d'un tuyau de matrice PA66 stabilisée chargée en service. Présentation des deux types d'environnements de vieillissement 179
Figure 139 - Dissociation de la liaison CN du radical alkyle 181

Figure 140 - Attaque des PAs aliphatiques par le DOC. En haut : Amorçage de l'oxydation. En bas : Greffage sur les chaînes macromoléculaires. 182
Figure 141 - Évolution de la masse molaire moyenne en nombre de la matrice PA66 pure dans l'air entre 90 et 17°C. Simulations effectuées à partir du modèle cinétique général de thermo-oxydation des PAs aliphatiques 186
Figure 142 - Diminution de la masse molaire moyenne en nombre de la matrice PA66 pure dans l'eau désinfectée par 2, 5 et 10 ppm de DOC à 17°C. Simulations effectuées à partir du modèle cinétique général cinétique d'oxydation des PAs aliphatiques amorcée par le DOC. 187
Figure 143 - Accumulation des aldéhydes au cours de l'immersion de la matrice PA66 pure dans l'eau désinfectée par 2, 5 et 10 ppm de DOC à 17°C. Simulation effectuée à partir du modèle cinétique général cinétique d'oxydation des PAs aliphatiques amorcée par le DOC. 187
Figure 144 - Formule chimique de l'Irgafos168 189
Figure 145 - Formule chimique de l'Irganox 1098 189
Figure 146 - Répartition des antioxydants dans la matrice de PA66 stabilisée avec $[AO]_{moy}$ tel que $[Irg168]_0$=5,4.10^{-3} mol.l^{-1} et $[Irg1098]_0$=5,5.10^{-3} mol.l^{-1} 194
Figure 147 - Évolution de la concentration en fonctions phosphites dans la matrice PA66 stabilisée chargée dans l'air à 90, 140 et 160°C. Comparaison entre théorie (traits) et expérience (points) 196
Figure 148 - Évolution de la concentration en fonctions esters dans la matrice PA66 stabilisée chargée dans l'air à 90, 140 et 160°C. Comparaison entre théorie (traits) et expérience (points) 196
Figure 149 - Évolution de la concentration en liaisons C-N rompues dans la matrice PA66 stabilisée chargée dans l'air à 90, 140 et 160°C. Comparaison entre théorie (traits) et expérience (points) 196
Figure 150 - Diminution de la masse molaire moyenne en nombre de la matrice PA66 stabilisée chargée dans l'air à 90, 140 et 160°C. Comparaison entre théorie (traits) et expérience (points) 197
Figure 151 - Évolution de la concentration en fonctions esters dans la matrice PA66 stabilisée chargée dans l'eau désinfectée à 0, 5 et 10ppm à 17°C. Comparaison entre théorie (traits) et expérience (points) 198
Figure 152 - Évolution de la concentration en liaisons C-N rompues dans la matrice PA66 stabilisée chargée dans l'eau désinfectée à 0, 5 et 10ppm à 17°C. Comparaison entre théorie (traits) et expérience (points) 198
Figure 153 - Diminution de la masse molaire moyenne en nombre de la matrice PA66 stabilisée chargée dans une eau désinfectée par 0, 5 et 10ppm de DOC à 17°C. Comparaison entre théorie (traits) et expérience (points) 198
Figure 154 - Graphes d'Arrhenius des paramètres k_7, k_8, k_{10}, $\beta_{(ArO)3P}$ et β_{AH} pour la matrice PA66 stabilisée chargée, entre 17 et 160°C 200
Figure 155 - Allure schématique des courbes de régression linéaire obtenues lors d'un essai de pression hydrostatique (Colin *et al.*, 2009b) 208
Figure 156 - Courbes de régression linéaire de la matrice non chargée du PA12 (GTI, 2005) 208

Figure 157 - Modification de la courbe de films de matrice PA66 stabilisée chargée entre 0 et 35 jours dans une eau désinfectée par 10 ppm de DOC à 17°C 209
Figure 158 - Évolution de l'allongement à la rupture des films de matrice PA66 stabilisée chargée dans une eau désinfectée par 0 et 10 ppm de DOC à 17°C 210
Figure 159 - Évolution du module d'Young des films de matrice PA66 stabilisée chargée dans une eau désinfectée par 0 et 10 ppm de DOC à 17°C..... 210
Figure 160 - Évolution de la contrainte à la rupture des films de matrice PA66 stabilisée chargée dans une eau désinfectée par 0 et 10 ppm de DOC à 17°C 211
Figure 161 - Variation de la température de transition vitreuse en fonction du temps d'immersion dans l'eau distillée entre 40 et 90°C (El-Mazry, 2013)..... 212
Figure 162 - Courbes de régression linéaire de la matrice PA66 stabilisée chargée (traits pleins), et des matrices PA11 (traits discontinus) (Atofina, 2002b), PA12 (pointillés) (GTI, 2005) et PA6 (tirets) (BASF, 2001)..... 213
Figure 163 - Amorçage et propagation de fissures dans une couche oxydée 215
Figure 164 - Courbes de régression linéaire de la matrice PA66 stabilisée chargée avant (traits pleins) et après 35 jours d'immersion (traits pointillés) dans une eau désinfectée par 10 ppm de DOC à 17°C 216
Figure 165 - Graphe d'Arrhenius de l'écart entre les temps de rupture des matériaux neufs et vieillis au DOC à 20, 60 et 80°C 217
Figure 166 - Détermination de la courbe de régression linéaire en régime fragile du matériau vieilli (Colin *et al.*, 2009b)..... 218
Figure 167 - Tuyau éclaté sous pression hydrostatique de 37 bars à 80°C 218
Figure 168 - Clichés MEB de faciès de rupture de tuyaux éclatés sous une pression hydrostatique de 37 bars à 20, 80 et 60°C (grossissement x40)..... 219
Figure 169 - Micro-mécanismes de rupture : A : Rupture de fibres ; B : Extraction de fibre ; C : décohésion fibre/matrice ; D : déformation de la matrice et rupture (Karger-Kocsis *et al.*, 1988) 219
Figure 170 - Clichés MEB d'un tuyau éclaté sous une pression hydrostatique de 37 bars et à 80°C (grossissement x500). Observation de la déformation de la matrice suivie de la décohésion fibre/matrice 220
Figure 171 - Cliché MEB du faciès de rupture d'un échantillon de matrice PA66 renforcée à 50% en masse de fibres de verre (Mouhmid *et al.*, 2006)..... 220
Figure 172 - Cliché MEB du faciès de rupture d'un échantillon de matrice PA66 renforcée par 30% en masse de fibres de verre après 4129 cycles de fatigue à 2 Hz et ε=0,024 (Bellenger *et al.*, 2006) 221
Figure 173 - Cliché MEB du faciès de rupture d'un échantillon de matrice PA66 renforcée de 30% en masse de fibres de verre après 200h de vieillissement à 135°C dans l'air a) sans traitement des fibres ; b) avec traitement des fibres (Bergeret *et al.*, 2001)..... 221
Figure 174 - Clichés MEB de faciès de rupture tuyaux éclatés sous une pression hydrostatique de 35 et 37 bars, (grossissement x500). À gauche : à 60°C. À droite : à 80°C. En haut : tuyaux non vieillis. En bas : vieillis dans une solution de 10 ppm de DOC à 17°C pendant 35 jours. 222
Figure 175 - ε_{1468} en fonction de l'épaisseur du film de matrice PA66 pure..... 233
Figure 176 - Système de dosage ProMinent Bello Zon® CDVc..... 234
Figure 177 - Chambre d'analyse 235

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 - Paramètres cristallins du PA66 25
Tableau 2 - Valeur à l'équilibre de la température de transition vitreuse en fonction du taux d'humidité relative 26
Tableau 3 - Valeurs de densités du PA66 en phase cristalline et amorphe (Mark, 1999) 28
Tableau 4 - Coefficients de diffusion, solubilité et enthalpie d'activation de l'Irganox 1098 dans la matrice PA6 entre 139 et 180°C (Dong *et al.*, 2010a) 30
Tableau 5 - Caractéristiques physiques du dioxyde de souffre et du DOC (Van Krevelen *et al.*, 1990) 40
Tableau 6 - Température et concentration en DOC dans l'eau pour correspondre à une pression partielle de DOC de 10^4 Pa dans la phase gazeuse en équilibre au-dessus de la solution d'eau entre 10 et 20°C 42
Tableau 7 - Masses molaires et diamètres moléculaires du diazote, du dioxyde de soufre et du DOC (Van Krevelen *et al.*, 1990) 43
Tableau 8 - Coefficients de diffusion du DOC dans la matrice PA66 à différentes températures 44
Tableau 9 - Valeurs de k_H, k_c et M_{ne} entre 60 et 90°C pour la matrice PA66 et entre 110 et 160°C pour les matrices PA11 à différentes températures. Les indices a et b désignent deux matrices de PA11 différentes (El-Mazry *et al.*, 2012) 50
Tableau 10 - Masses molaires critiques issues de la littérature pour différents PAs (Forsström *et al.*, 2000; Atofina, 2002b; Dong *et al.*, 2010b) 50
Tableau 11 - Structure chimique des espèces en présence pour la matrice PA66 53
Tableau 12 - Gamme de températures d'utilisation et d'efficacité des trois principales familles d'antioxydants 63
Tableau 13 - Principales familles d'antioxydants et leur mode d'action 63
Tableau 14 - Principales caractéristiques physico-chimiques des matrices PA66 étudiées .. 103
Tableau 15 - Conditions de vieillissement hydrolytique 105
Tableau 16 - Conditions de vieillissement thermo-oxydatif 106
Tableau 17 - Conditions de vieillissement au dioxyde de chlore 108
Tableau 18 - Informations obtenues par les différentes techniques de caractérisation 108
Tableau 19 - Bandes d'absorption IR des liaisons chimiques de la matrice PA66, de ses produits d'oxydation et de ses antioxydants phénolique et phosphite. Attribution et coefficients d'extinction molaire de la littérature 111
Tableau 20 - Propriétés macromoléculaires de la matrice PA66 stabilisée chargée avant vieillissement obtenues à partir du chromatogramme d'exclusion stérique 141
Tableau 21 - Modes possibles de disparition de l'antioxydant dans le cas de notre étude .. 143
Tableau 22 - Critère de fragilisation des PAs aliphatiques 168
Tableau 23 - Coefficient de corrélation (r) entre la masse molaire et l'allongement à la rupture pour les différentes conditions de vieillissement explorées dans cette étude ($p < 5\%$)* 169
Tableau 24 - Valeur des paramètres d'Arrhenius des constantes de vitesse utilisées pour résoudre l'oxydation amorcée par le DOC de la matrice PA66 pure. Comparaison avec le PE (Colin *et al.*, 2009a; 2009b) 188

Tableau 25 - Valeurs des nouveaux paramètres cinétiques utilisées pour simuler la perte des antioxydants au cours de la thermo-oxydation et l'oxydation amorcée par le DOC de la matrice PA66. Comparaison avec le PE (MKacher, 2012)..... 199
Tableau 26 - Paramètres d'Arrhenius des constantes de vitesse et des coefficients de transport du PA66..... 199
Tableau 27 - Critères de fragilisation des PAs aliphatiques..... 209
Tableau 28 - Temps de diffusion de l'eau dans un échantillon de matrice PA66 stabilisée chargée de 2 mm d'épaisseur..... 212
Tableau 29 - Valeurs des pentes m^{-1} des courbes de régression linéaire des matrices PA12, PA11, PA6 et PA66 avant et après vieillissement au DOC. I : régime ductile ; II : régime fragile 214
Tableau 30 - Valeurs des déformations à la rupture en traction uniaxiale des différentes matrices PAs aliphatiques..... 215
Tableau 31 - Écart entre les temps de rupture des matériaux neufs et vieillis au DOC à 20, 60 et 80°C..... 217
Tableau 32 - Calcul de ε_{1468} pour les différentes épaisseurs de films analysés 233
Tableau 33 - Conditions d'utilisation du système ProMinent Bello Zon®..... 235

Glossaire

%mol	Pourcentage molaire
-C=O	Groupements carbonyles
[AO]	Concentration en antioxydants dans le matériau polymère
[acides carboxyliques]	Concentration en acides carboxyliques
[aldéhydes]	Concentration en aldéhydes
[C=O]	Concentration en carbonyles
[C-N]	Concentration en liaisons C-N
[Ester]	Concentration en esters
[Irg168]	Concentration en antioxydants phosphites Irgafos168
[Irg1098]	Concentration en antioxydants phénoliques Irganox1098
[PO°°OP]cage	Radicaux alcoxyles dans une cage
[phosphites]	Concentration en phosphites
Δm	Variation de masse
ΔH_f	Enthalpie de fusion
ΔH_{f0}	Enthalpie de fusion standard de la phase cristalline
ΔP	Variation de pression
β_{AH}	Coefficient d'extraction de l'antioxydant phénol
$\beta_{(ArO)3P}$	Coefficient d'extraction de l'antioxydant phosphite
γ_i	Rendement en coupures β
δ	Paramètre de solubilité
ε	Coefficient d'extinction molaire ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)
ε_r	Allongement à la rupture
η	Viscosité du polymère
σ_r	Contrainte à la rupture
σ_θ	Contrainte circonférentielle
φ_m	Fraction massique
φ_v	Fraction volumique
A	Absorbance
AH	Antioxydant phénolique
AH_2	Antioxydant phénolique de fonctionnalité égale à 2
Ar	Groupement aromatique
$(ArO)_3P$	Antioxydant phosphite aromatique
ArOH	Phénol aromatique
ATG	**A**nalyse **T**hermo**G**ravimétrique
ATR	***A**ttenuated **T**otal **R**eflectance* (anglais) ou analyse infrarouge en mode réflexion
B°	Radical, produit de réaction de l'antioxydant phénolique AH
B°AH	Radical, produit de réaction de l'antioxydant phénolique AH_2
BNX®B1171	Nom commercial du mélange équimassique d'Irganox1098 et d'Irgafos168
C	Concentration
CSTB	**C**entre **S**cientifique et **T**echnique du **B**âtiment
ClO_2	Dioxyde de chlore
d	densité
D	Coefficient de diffusion/diffusivité
D_0	Facteur pré-exponentiel de la diffusion

DGS	**D**irection **G**énérale de la **S**anté
DHOS	**D**irection de l'**H**ospitalisation et de l'**O**rganisation des **S**oins
DOC	***DiOxyde de Chlore***
DSC	***D**ifferential **S**canning **C**alorimetry* (anglais) ou calorimétrie différentielle à balayage
E	Énergie
E_a	Énergie d'activation
ECFS	**E**au **C**haude et **F**roide **S**anitaire
EDCH	**E**au **D**estinée à la **C**onsommation **H**umaine
FTIR	***F**ourier **T**ransformed **I**nfra**R**ed* (anglais) ou spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier
GCMS	***G**az **C**hromatography **M**ass **S**pectroscopy* (anglais) ou chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
GPC	***G**el **P**ermeation **C**hromatography* (anglais) ou chromatographie sur gel perméable
H	Constante de Henry
H_f^0	Enthalpie de fusion standard de la phase cristalline
HALS	***H**indered **A**mide **L**ight **S**tabilizer* (anglais) ou stabilisant à amides encombrées contre le rayonnement lumineux
HCl	Acide Chlorhydrique
HFiP	**H**exa**f**luoro**i**so**p**ropanol
HPLC	***H**igh **P**erformance **L**iquid **C**hromatography* (anglais) ou chromatographie en phase liquide à haute performance
HR	Humidité relative
IRTF	Spectroscopie **I**nfra**R**ouge à **T**ransformée de **F**ourier
Irgafos168	Nom commercial d'un antioxydant phosphite de nom chimique Tris(2,4-ditert-butylphenyl)-phosphite, CAS : 31570-04-4
Irganox1098	Nom commercial d'un antioxydant phénolique de nom chimique N,N'-hexane-1,6-diylbis(3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionamide)), CAS : 23128-74-7
k_{1u}	Constante de vitesse d'amorçage unimoléculaire (1u)
k_{1b}	Constante de vitesse d'amorçage bimoléculaire (1b)
k_{1d}	Constante de vitesse d'amorçage par le DOC (1d)
k_2	Constante de vitesse de propagation (2)
k_{2c}	Constante de vitesse de réarrangement du radical alkyle (2c)
k_3	Constante de vitesse de propagation (3)
k_4	Constante de vitesse de terminaison (4)
k_{4d}	Constante de vitesse de greffage de chlore (4d)
k_5	Constante de vitesse de terminaison (5)
k_{6a}	Constante de vitesse de terminaison (6a)
k_{6b}	Constante de vitesse de terminaison (6b)
k_{6c}	Constante de vitesse de terminaison (6c)
k_{6d}	Constante de vitesse de recombinaison non terminante (6d)
k_7	Constante de vitesse de stabilisation (7)
k_8	Constante de vitesse de stabilisation (8)
k_{8d}	Constante de vitesse de la réaction du DOC sur l'antioxydant phénolique (8d)
k_9	Constante de vitesse de la réaction de stabilisation (9)
k_{10}	Constante de vitesse de dépiégeage du phénol (10)
l	Épaisseur de l'échantillon
L	Unité de volume (litre)
m	Masse
M	Masse molaire

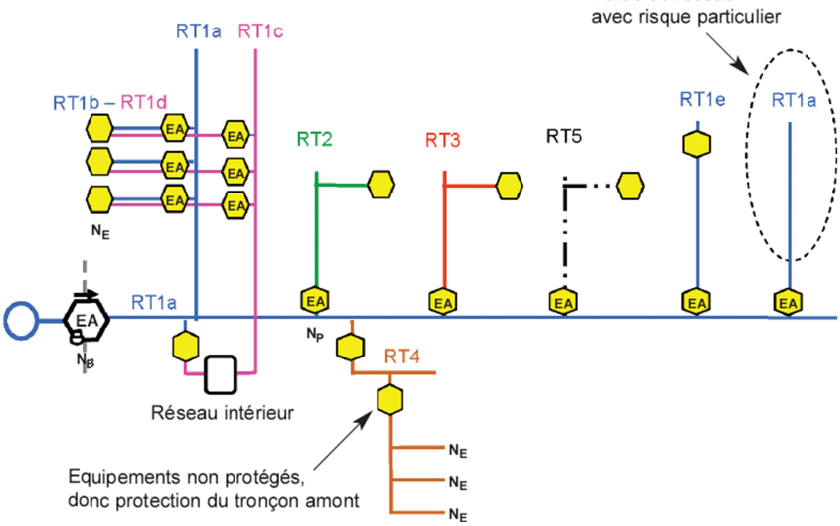
M_e	Masse molaire entre enchevêtrements
M_F	Masse molaire critique
M_n	Masse molaire moyenne en nombre
M_{ne}	Masse molaire moyenne en nombre entre enchevêtrements
M_{nF}	Masse molaire moyenne en nombre critique (à fragilisation)
M_w	Masse molaire moyenne en poids
MEB	**M**icroscopie **É**lectronique à **B**alayage
mol.	Abréviation de *molaire*
n	Nombre de moles
n_{AH}	Fonctionnalité de l'antioxydant phénolique
$NH(P=O)_2$	Groupement imide
$NaClO_2$	Chlorure de sodium
P	Pression
PA	**P**oly**A**mide
PE	**P**oly**E**thylene
PERT	**P**oly**E**thylene of **R**aised **T**emperature
$P(OAr)_3$	Phosphite
PIMM	Laboratoire **P**rocédés et **I**ngénierie en **M**écanique et **M**atériaux
ppm	Parties par millions, 1ppm=10^{-6}g.L^{-1}
R	Constante des gaz parfaits, R=8,32 J.mol^{-1}.K^{-1}
PH	Substrat polymérique, site préférentiel d'attaque radicalaire
P°	Radical alkyle
PNH_2	Groupement amide
PO°	Radical alcoxyles
PO_2°	Radical peroxy
POOAH	Produit de réaction de l'antioxydant phénolique
POOB°	Radical, produit de réaction de l'antioxydant phénolique
$POOB_2$	Produit inactif de réaction de l'antioxydant phénolique
POOH	Hydroperoxyde
PVC	**P**oly**C**hlorure de **V**inyle
PVCc	**P**oly**C**hlorure de **V**inyle surchloré
Q	Produit inactif
$O=PH(Ar)_3$	Phosphate généré par l'oxydation du phosphite aromatique
OIT	***O**xidation **I**nduction **T**ime* (anglais) ou temps d'induction à l'oxydation
S	*Scission* ou Coupure de chaîne macromoléculaire
S	Solubilité dans le polymère
S_0	Facteur de pré-exponentiel de la solubilité
S_a	Solubilité dans la phase amorphe
SEC	***S**ize **E**xclusion **C**hromatography* (anglais) ou chromatographie d'exclusion stérique
T	Température
T_f	Température de fusion
T_g	Température de transition vitreuse
t	Temps ou durée
t_f	Temps à la fragilisation
TIO	**T**emps d'**I**nduction à l'**O**xydation
UV	**U**ltra**V**iolet
V	Volume
Vf	Fraction massique de fibres de verre
X	*Crosslinking* ou acte de réticulation

X_c	Taux de cristallinité
z	Profondeur dans l'épaisseur de l'échantillon

Introduction générale

L'eau potable, que nous consommons chaque jour, est distribuée par un réseau très complexe de canalisations qui desservent à la fois des installations domestiques, urbaines, industrielles et agricoles. Les réseaux d'Eau Destinée à la Consommation Humaine (EDCH) représentent des enjeux à la fois économiques et sanitaires. En effet, la longévité de l'ouvrage dépendra du bon choix des matériaux, du dimensionnement de la structure, et des actions d'exploitation préventives mises en œuvre. Par ailleurs, le respect des directives sur la qualité de l'eau permettra de protéger la santé des populations. Le risque de contamination du réseau de distribution d'eau public est omniprésent, des contaminations ayant déjà eu lieu à plusieurs reprises (Wingender, 2004; Thomas *et al.*, 2006).

Le Code de la Santé Publique exige que les installations d'eau intérieures ne doivent pas être susceptibles de contaminer le réseau d'eau public par des phénomènes de retour d'eau. Le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment explicite les principales exigences réglementaires qui doivent être respectées au travers du *Guide Technique de Conception et de Mise en Œuvre des Réseaux d'Eau Destinée à la Consommation Humaine* (CSTB, 2003) et notamment comme le schématise la Figure 1 les règles d'organisation et de conception d'un réseau d'eau destinée à la consommation humaine.



Code		Définition	Observation
RT1		Réseau d'eau destinée à la consommation humaine, parfois appelé « réseau sanitaire »	
	RT1a	Réseau d'eau froide sanitaire – parte collective	Réseau-type partant du compteur
	RT1b	Réseau d'eau froide sanitaire – parte privative	Piqué sur RT1a
	RT1c	Réseau d'eau chaude sanitaire – parte collective	Piqué sur RT1a
	RT1d	Réseau d'eau chaude sanitaire – parte privative	Piqué sur RT1a ou RT1c
	RT1e	Réseau d'eau traitée pour des usages particuliers occasionnant une exposition humaine directe (ex. = piscine, dialyse) ou indirecte (ex. stérilisation, four vapeur).	Piqué sur RT1a ou b, ou c, ou d
RT2		Réseau d'eau destinée à des usages techniques (usages liés au remplissage des circuits de chauffage, à la climatsation (eau glacée), ainsi qu'au lavage et/ou à l'arrosage lorsqu'il est fait appel à des robinets de puisage	
RT3		Réseau d'eau destinée à la protection incendie	Un compteur et un branchement séparés sont recommandés
RT4		Réseau d'eau destinée à l'arrosage par hydrant sur le sol ou enterré	
RT5		Réseau d'eau destinée à des activités spécifiques (activités de type industriel, buanderies, portiques de lavage…)	

N_E=niveau équipement N_B=niveau branchement N_P=niveau piquage

Figure 1 - Exemple d'organisation type de réseau avec réseau stagnant (CSTB, 2003)

Sur les installations d'eau destinée à la consommation humaine, un dispositif de protection de type clapet EA (Figure 2) est suffisant au niveau du branchement si l'ensemble des règles

générales de protection au niveau des piquages et des équipements en aval du compteur sont respectées.

Figure 2 - Clapet antipollution de type EA (source : www.cedeo.fr)

Traditionnellement, les pièces de robinetterie sont en matériaux métalliques mais en raison des problèmes de corrosion, qui peuvent être aussi bien invalidants en termes de destruction d'ouvrage que favorisant la croissance microbienne, l'utilisation des matériaux de synthèse dans le domaine de la robinetterie croît depuis quelques années. L'autre point à prendre en considération justifiant l'utilisation des matières organiques est l'économie financière engendrée par rapport aux matériaux métalliques. En effet à titre d'exemple au moment de notre étude, les prix au kilogramme sont de 0,77 €/kg pour le polypropylène (PP) et 0,79 €/kg pour le polyéthylène haute densité (PEhd) contre 2,50 €/kg pour le laiton et 4 €/kg pour du cuivre (source : http://www.cookson-clal.com/cours/).

En revanche, depuis une cinquantaine d'années, les matériaux polymères (polyéthylène PE ou polychlorure de vinyle PVC principalement) sont largement utilisés dans le domaine des canalisations d'eau potable (conduites d'eau potable ou branchement). Depuis une dizaine d'années en France, des ruptures prématurées ont été constatées par Veolia sur des sites désinfectés au dioxyde de chlore (DOC) (Devilliers, 2011). Si de tels phénomènes ont été observés pour des canalisations transportant de l'eau désinfectée au DOC, il est légitime de se demander quel peut être le devenir des matériaux de synthèse utilisés pour une application plomberie où l'eau circulante serait désinfectée au DOC.

Notre étude s'inscrit dans une problématique de réseaux d'Eau Froide et Chaude Sanitaire (EFCS) traitée au DOC. D'une part, un résiduel de DOC, issu de la distribution publique, peut être présent en entrée de bâtiment. D'autre part, la circulaire DGS/DHOS n°2002-243 du 22 avril 2002 donne la possibilité d'utiliser le DOC en traitement continu à la concentration de 1 mg/L (soit 1ppm) dans les établissements de santé publique. Ainsi, les matériaux polymères constitutifs des équipements des installations d'eau à l'intérieur du bâtiment peuvent être en contact permanent avec de faibles concentrations en DOC (0,1 – 0,3 ppm) sur le réseau d'eau froide, et avec de plus fortes concentrations (jusqu'à 1 ppm) sur le réseau d'eau chaude.

Outre le contact permanent avec des désinfectants, ces matériaux sont aussi continuellement sollicités mécaniquement. Les effets combinés de l'attaque chimique et de la pression hydrostatique peuvent ainsi causer une dégradation prématurée des pièces polymères utilisées dans les réseaux d'eau, et plus particulièrement dans le cadre de notre étude, le polyamide 66 (PA66) stabilisé et chargé de fibres de verre.

Différentes études ont déjà été menées pour estimer la durabilité des matériaux polymères utilisés sur les réseaux d'EFCS. Des équipes de recherche ont mené des essais de pression hydrostatique sur des canalisations en PE transportant de l'eau chlorée et ont adopté une approche arrhénienne pour extrapoler leurs résultats à plus basse température et ainsi, estimer la durée de vie du produit en service (Viebke *et al.*, 1994; Vibien *et al.*, 2001; Brogden, 2004; Hassinen *et al.*, 2004; Chung *et al.*, 2006). D'autres équipes ont réalisé des essais de vieillissement de canalisations en PE au contact de l'eau chlorée mais en absence de pression hydrostatique (Castagnetti *et al.*, 2008; Colin *et al.*, 2009a; Rozental-Evesque *et al.*, 2010; Colin *et al.*, 2011; Gaudichet-Maurin *et al.*, 2011) et PERT (Castillo Montes *et al.*, 2012) mais en s'intéressant cette fois-ci aux changements de structure du matériau aux échelles moléculaire et macromoléculaire. Que ce soit d'un point de vue chimique ou mécanique, ces différents auteurs ont montré que la présence de désinfectants chlorés a un réel impact sur le comportement à long terme des matériaux de synthèse utilisés pour le transport de l'eau. Ces résultats justifient la pertinence et la nécessité d'étudier la dégradation de ces matériaux au contact du DOC afin de rendre compte de l'impact du traitement au DOC sur leurs propriétés d'emploi (en particulier mécaniques) dans l'objectif d'anticiper une éventuelle rupture de ces matériaux.

Cette thèse est le résultat d'une seconde collaboration entre le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) et le Laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux (PIMM) des Arts et Métiers ParisTech. Une première étude (El-Mazry, 2013) a été menée pour élucider les effets de la température de l'eau et de la concentration en désinfectant (ici, le DOC) sur la matrice de PA66 pure par une approche mécanistique. Deux modèles généraux d'hydrolyse réversible non contrôlée par la diffusion de l'eau et d'oxydation non contrôlée par la diffusion de l'oxygène dans les polyamides (PAs) aliphatiques ont été développés et vérifiés avec succès. Cette première étude a aussi permis de mettre en évidence l'existence d'une masse molaire moyenne en nombre critique de 17 $kg.mol^{-1}$ indépendante du mode de vieillissement. Elle a apporté des nombreux éléments de réponse sur la dégradation chimique de la matrice de PA66 pure mais demeure insuffisante pour appréhender le problème sur une pièce industrielle. En effet, cette matrice n'était pas stabilisée et l'effet de la pression interne de l'eau n'a pas été abordé.

L'originalité de cette nouvelle étude est de proposer une extension du modèle d'oxydation à une matrice de PA66 de formulation industrielle (stabilisée et chargée par des fibres de verre). L'objectif visé est de prédire la durée de vie d'une pièce industrielle sous les effets combinés de la concentration en DOC, de la température et de la pression interne de l'eau.

Ce manuscrit sera divisé en cinq chapitres. Le premier sera une synthèse bibliographique présentant les principaux désinfectants chlorés de l'eau potable, le matériau d'étude (la matrice PA66) et son système de stabilisation, ainsi que les mécanismes de vieillissement des PAs au contact des désinfectants chlorés entrainant leur fragilisation à long terme. Les différentes méthodes de prédiction de la durée de vie des matériaux polymères seront aussi discutées. Ainsi, ce chapitre permettra une meilleure compréhension du contexte industriel de cette thèse, mais mettra aussi en lumière les limites des connaissances actuelles sur ce sujet et proposera une esquisse de la stratégie utilisée pour réaliser cette étude.

Le second chapitre présentera les différentes conditions de vieillissement et les techniques de caractérisation utilisées pour cette étude. Un soin sera porté à la description des différents

moyens analytiques employés pour réaliser la caractérisation physico-chimique des matériaux, mais aussi à la présentation des moyens expérimentaux de vieillissement développés à l'échelle laboratoire pour réaliser les essais de vieillissement.

Le troisième chapitre sera consacré à la caractérisation du matériau avant et après vieillissement. On tentera d'élucider tour à tour les mécanismes de stabilisation, de thermo-oxydation et d'oxydation amorcée par l'attaque du DOC. On portera une attention particulière à la perte des antioxydants. L'analyse sera menée aux échelles moléculaires et macromoléculaires. L'originalité de cette partie est la présentation d'une technique inédite et alternative à la mesure du temps d'induction à l'oxydation pour les PAs afin de mesurer la quantité d'antioxydants présente dans le matériau. Les limites des techniques de chimie analytique utilisées seront aussi discutées.

Le quatrième chapitre s'attachera à comprendre et décrire les processus de vieillissement chimique dus aux conditions de désinfection au DOC et mettra en évidence que le matériau étudié n'est pas homogénement stabilisé. Ce chapitre enrichira alors le modèle d'oxydation établi dans l'étude précédente en prenant en compte les nouveaux mécanismes de vieillissement identifiés au Chapitre III pour la matrice de PA66 stabilisée et chargée. Ce modèle cinétique permettra de calculer des durées de vie pour des conditions de vieillissement (température de l'eau et concentration en DOC) données.

Enfin, le cinquième chapitre portera sur l'effet de la pression interne de l'eau sur le comportement mécanique à long terme (fluage) de tuyaux préalablement vieillis au DOC et on cherchera à identifier les mécanismes de rupture du matériau, de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique. Des essais de pression hydrostatique sur des tuyaux neufs et vieillis au DOC seront réalisés. À partir des observations réalisées, un régime de rupture pourra alors être proposé.

Enfin, nous dresserons un bilan de cette étude en regard des objectifs initiaux, à savoir la compréhension des mécanismes de vieillissement d'une matrice PA66 stabilisée et chargée avec des fibres de verre au contact d'une eau désinfectée au DOC et nous proposerons quelques axes susceptibles d'assurer une continuité à ces travaux.

RÉFÉRENCES

Brogden, S. (2004) The lifetimes of PE and PVC materials for use in sodium hypochlorite and hydrogen peroxide environments. *Proceeding of Plastic Pipe XII (CD Rom)*.

Castagnetti, D., Dragoni, E., Scirè Mammano, G., Fontani, N., Nuccini, I. et Sartori, V. (2008) Effect of sodium hypochlorite on the structural integrity of polyethylene pipes for potable water conveyance. *Proceedings of Plastic Pipes XIV, Budapest, Hungary (CD Rom)*.

Castillo Montes, J., Cadoux, D., Creus, J., Touzain, S., Gaudichet-Maurin, E. et Correc, O. (2012) Ageing of polyethylene at raised temperature in contact with chlorinated sanitary hot water. Part I – Chemical aspects. *Polymer Degradation and Stability*, **97**, 149-157.

Chung, S., Oliphant, K., Vibien, P. et Zhang, J. (2006) An Examination of the Relative Impact of Common Potable Water Disinfectants (Chlorine, Chloramines and Chlorine Dioxide) on Plastic Piping System Components. *Plastics Pipes XIII*, 5.

Colin, X., Audouin, L., Verdu, J., Rozental-Evesque, M., Rabaud, B., Martin, F. et Bourgine, F. (2009a) Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. I. Chemical aspects. *Polymer Engineering and Science*, **49**, 1429-1437.

Colin, X., Verdu, J. et Rabaud, B. (2011) Stabilizer thickness profiles in polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by bleach. *Polymer Engineering and Science*, **51**, 1541-1549.

CSTB (2003) Partie I : Guide technique de conception et de mise en oeuvre dans *Bâtiment et Santé : Réseau d'eau destinée à la consommation humaine à l'intérieur des bâtiments*. CSTB Editions, Paris, France.

Devilliers, C. (2011) Dégradation chimique du PE et influence sur le comportement, l'endommagement et la rupture en fluage: application à la durabilité des canalisations sous pression. Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure des Mines ParisTech, Paris, France.

El-Mazry, C. (2013) Durabilité de produits innovants de robinetterie en polyamide 66. Thèse de Doctorat, Arts et Métiers ParisTech, Paris, France.

Gaudichet-Maurin, E., Devilliers, C., Fernandes, P., Oberti, S., Lucatelli, J., Cambrezy, M., Trottier, S., Laiarinandrasana, L. et Fayolle, B. (2011) Interactions chimiques des tubes en polyéthylène avec le chlore en eau potable. *Techniques Sciences et Méthodes*, **Septembre 2011**, 28-38.

Hassinen, J., Lundbäck, M., Ifwarson, M. et Gedde, U. (2004) Deterioration of polyethylene pipes exposed to chlorinated water. *Polymer Degradation and Stability*, **84**, 261-267.

Rozental-Evesque, M., Rabaud, B., Geoffray, D. et Boulanger, G. (2010) Le cycle de vie du polyéthylène. *Techniques Sciences et Méthodes*, **Juillet-Août 2010**, 57-65.

Thomas, V., Herrera-Rimann, K., Blanc, D.S. et Greub, G. (2006) Biodiversity of amoebae and amoeba-resisting bacteria in a hospital water network. *Applied and Environmental Microbiology*, **72**, 2428-2438.

Vibien, P., Couch, J., Oliphant, K., Zhou, W., Zhang, B. et Chudnovsky, A. (2001) Assessing material performance in chlorinated potable water applications. *Institute of Materials*, **759**, 863-872.

Viebke, J., Elble, E., Ifwarson, M. et Gedde, U. (1994) Degradation of unstabilized medium-density polyethylene pipes in hot-water applications. *Polymer Engineering and Science*, **34**, 1354-1361.

Wingender, J. (2004) Contamination potential of drinking water distribution network biofilms. *Water Science and Technology*, **49**, 277-286.

Chapitre I : Étude bibliographique

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE **15**

1. PRINCIPAUX DESINFECTANTS CHLORES DE L'EAU POTABLE **16**

1.1 Contexte réglementaire **16**

1.2 La désinfection **17**

1.2.1 La désinfection au chlore *17*

1.2.2 La désinfection au dioxyde de chlore *20*

1.3 Retours d'expérience sur le comportement des matériaux organiques en présence de désinfectants chlorés 20

2. MATERIAU D'ETUDE : MATRICE PA66 STABILISEE ET CHARGEE DE FIBRES DE VERRE.. **22**

2.1 Synthèse du PA66 ..... **22**

2.2 Structure et morphologie **23**

2.2.1 La phase cristalline *23*

2.2.2 La phase amorphe *25*

2.2.3 Le renfort : la fibre de verre *27*

2.3 Caractéristiques physico-chimiques **28**

2.4 Stabilisation de la matrice PA66 ..... **28**

2.4.1 Généralités *28*

2.4.2 Solubilité des antioxydants dans les matrices polymères *29*

2.4.3 Cas particulier de la stabilisation des matrices PAs *30*

3. VIEILLISSEMENT DES POLYAMIDES AU CONTACT DES DESINFECTANTS CHLORES DE L'EAU POTABLE **33**

3.1 Phénomènes physiques **33**

3.1.1 Absorption d'eau et ses conséquences *34*

3.1.1.1 Interactions polymère/eau 34

3.1.1.1.1 Modes de fixation des molécules d'eau – Mécanisme de sorption 34

3.1.1.1.2 Diffusion de l'eau 37

3.1.1.1.3 Conséquences de l'absorption d'eau 39

3.1.2 Transport de l'oxygène *40*

3.1.2.1 Perméation de l'oxygène 40

3.1.2.2 Diffusion de l'oxygène 40

3.1.3 Transport du dioxyde de chlore *40*

3.1.4 Perte physique de l'antioxydant *44*

3.2 Phénomènes chimiques **46**

3.2.1 Hydrolyse *46*
3.2.1.1 Cinétique d'hydrolyse 46
3.2.1.2 Conséquences de l'hydrolyse à différentes échelles 48
3.2.1.2.1 Échelle macromoléculaire 48
3.2.1.2.2 Échelle morphologique 50
3.2.1.2.3 Échelle macroscopique 51
3.2.2 Oxydation *52*
3.2.3 Influence du désinfectant *59*
3.2.3.1 Réactifs chimiques dans les solutions au chlore 59
3.2.3.2 Solution au dioxyde de chlore 61
3.2.4 Stabilisation *62*
3.2.5 Disparition de l'antioxydant *64*
3.2.5.1 Consommation chimique de l'antioxydant 64
3.2.5.1.1 Cas du phosphite 64
3.2.5.1.2 Cas du phénol encombré 64
3.2.5.2 Perte hydrolytique de l'antioxydant 65

4. FRAGILISATION DES MATERIAUX POLYMERES 67

4.1 Mécanismes de fragilisation 67
4.1.1 Les coupures de chaînes *67*
4.1.2 Effet du renfort *68*

4.2 Plasticité et rupture 69
4.2.1 Généralités *69*
4.2.2 Fissuration (ou « crazing ») *72*

4.3 Effet de la pression interne de l'eau 76

5. METHODES DE PREDICTION DE LA DUREE DE VIE D'UN MATERIAU POLYMERE 78

5.1 Approche arrhénienne 78
5.1.1 Postulats *78*
5.1.2 Limites du modèle *79*

5.2 Approche mécanistique 80

6. STRATEGIE D'ETUDE 81

6.1 Problématique 81

6.2 Méthodologie 81

6.3 Hypothèses initiales 82

6.4 Objectifs 82

CONCLUSIONS 84

PLAN DU MEMOIRE 85

REFERENCES..... 87

Étude bibliographique

Pour étudier la durabilité d'un matériau, il est nécessaire de connaître les différents facteurs environnementaux auxquels il sera soumis en service. La matrice PA66 stabilisée et chargée de fibres de verre, utilisée comme matériau dans les dispositifs anti-pollution des réseaux d'eau potable, est soumise aux effets combinés de la température et de la pression interne de l'eau du réseau, mais aussi à ceux des désinfectants chlorés. Après une brève description de la chimie des principaux désinfectants chlorés de l'eau potable et du matériau d'étude (première et deuxième parties), l'étude bibliographique portera plus particulièrement sur les mécanismes de vieillissement des matrices PAs au contact des désinfectants chlorés (troisième partie). Une attention particulière sera portée aux processus de perte physique et de consommation chimique des antioxydants impliqués dans la stabilisation du matériau. Ensuite, les mécanismes de fragilisation des matériaux polymères seront analysés (quatrième partie). Les différentes méthodes de prédiction de la durée de vie d'un matériau polymère seront détaillées (cinquième partie) pour justifier les choix faits pour mener à bien cette étude. Pour finir, la stratégie et les objectifs de cette étude seront brièvement rappelés (sixième partie).

1. PRINCIPAUX DESINFECTANTS CHLORES DE L'EAU POTABLE

L'eau destinée à la consommation humaine doit être exempte de toute sorte de contamination, d'origine humaine ou animale. Sans vouloir être exhaustifs, amibes, parasites, champignons, bactéries Legionella pneumophila, germes, moisissures et algues sont les micro-organismes les plus fréquemment rencontrés.

La désinfection de ces différents agents pathogènes implique l'usage de réactifs chimiques tels que l'hypochlorite de sodium ou eau de Javel (NaOCl), qui en contact avec l'eau, donne le véritable agent de désinfection, l'acide hypochloreux, se dissociant lui-même en ions hypochlorites. On peut aussi recenser d'autres réactifs chimiques tels que les chloramines, le DOC et l'ozone (Arnac, 2005). Chacun de ces désinfectants a ses avantages et ses inconvénients en termes de coûts, d'efficacité et de sous-produits de désinfection pouvant créer des désordres chez l'Homme (Boorman, 1999). La désinfection au chlore est la méthode la plus répandue à travers le monde (Galal-Gorchev, 1996).

1.1 Contexte réglementaire

Comme cela a été mentionné en introduction générale, les réseaux d'eau destinée à la consommation humaine (EDCH) constituent à la fois des enjeux à la fois économiques et sanitaires, ce qui justifie l'encadrement par un contexte réglementaire strict.

Les articles L. 1321-1 et R. 1321-1 du Code de la Santé Publique décrivent les impératifs à suivre pour lutter contre la prolifération de micro-organismes dans les réseaux d'eau sanitaire. En particulier l'article R 1321-57 mentionne *"Les réseaux intérieurs […] ne doivent pas pouvoir, du fait des conditions de leur utilisation, notamment à l'occasion de phénomènes de retours d'eau, perturber le fonctionnement du réseau auquel ils sont raccordés ou engendrer une contamination de l'eau distribuée dans les installations privées de distribution"*. Par ailleurs, une croissance excessive du biofilm et des conditions hydrauliques favorables peuvent provoquer la contamination microbienne de l'eau notamment en légionelles (CSTB, 2012). Les établissements de santé publique doivent suivre les recommandations mentionnées dans la circulaire DGS/DHOS n°2002-243 du 22 avril 2002 qui prévoit un plan d'action de prévention contre la légionelle. Cette dernière liste également les types de désinfections et de désinfectants utilisables en France dans les réseaux d'eau chaude sanitaire. Ils sont de nature thermique, physique ou chimique, destinés à prévenir les risques de développement microbien ou à éliminer les contaminations présentes.

De plus, l'interaction des matériaux avec l'EDCH (à travers la migration de molécules organiques dans l'eau) est strictement encadrée par la réglementation en France. En effet, les articles R.1321-48 et 49 du code de la santé publique définissent les dispositions réglementaires à suivre pour la mise sur le marché des matériaux et objets destinés à entrer en contact avec l'EDCH. En outre, l'arrêté du 29 mai 1997 modifié (Circulaires du 12 avril 1999, du 27 avril 2000, du 21 août et 25 novembre 2006) pris en application du Code de la Santé Publique fixe les modalités de vérification de la conformité sanitaire des matériaux et objets organiques. À ce titre, l'obtention d'une attestation de conformité sanitaire est nécessaire pour la mise sur le marché d'une pièce en matériau polymère. De plus, selon le Règlement Sanitaire Type, Article 16 *« Les installations d'eau ne doivent pas être susceptibles du fait de leur conception ou de leur réalisation, de permettre à l'occasion de phénomène*

de retour d'eau, la pollution du réseau public d'eau potable ou du réseau intérieur de caractère privé, par des matières résiduelles ou des eaux nocives ou toute substance non désirable ». Pour cette raison, des outils sont à la disposition des professionnels, tel que le Document Technique Unifié 60.1 *Plomberie Sanitaire pour Bâtiments* (AFNOR, 2012a), le Guide Technique CSTB *Conception et Mise en Œuvre des Réseaux Intérieurs* (CSTB, 2003) et la norme NF EN 1717 *Protection contre la pollution de l'eau potable dans les réseaux intérieurs et exigences générales des dispositifs de protection contre la pollution par retour* (AFNOR, 2001).

Comme précisé en introduction générale, cette étude s'inscrit dans une problématique de réseaux d'Eau Chaude et Froide Sanitaire (ECFS) traitée au DOC et pour rappel, la circulaire DGS/DHOS n°2002-243 du 22 avril 2002 permet d'utiliser le DOC en traitement continu sur le réseau d'eau chaude sanitaire à la concentration de 1 mg/L dans les établissements de santé publique. Dans le réseau d'eau froide les concentrations en DOC sont relativement faibles (0,1 à 0,3 ppm) et peuvent attendre 1 ppm dans le réseau d'eau chaude, voire d'avantage en pratique.

1.2 La désinfection

1.2.1 La désinfection au chlore

Le chlore est oxydant fort, largement employé pour la désinfection des eaux potables. Le chlore gazeux (Cl_2) est un gaz jaune-vert soluble dans l'eau qui s'hydrolyse presque instantanément dans l'eau pour former l'acide hypochloreux (HOCl) selon la réaction équilibrée ci-dessous :

- ***Dismutation du chlore :***

Réaction 1

$$Cl_2 + H_2O \leftrightarrow H^+ + HOCl + Cl^- \quad (K_1 = 1{,}46.10^{-4} \text{ à } 6{,}05.10^{-4}\ mol.l^{-1}\ de\ 0 \text{ à } 45°C)$$

Le chlore peut aussi former l'ion trichlorure ($Cl_3{}^-$) par réaction avec les ions chlorures selon la réaction ci-dessous (Sherrill *et al.*, 1931; Zimmerman *et al.*, 1957).

- ***Formation de l'ion trichlorure*** (Zimmerman *et al.*, 1957):

Réaction 2

$$Cl_2 + Cl^- \rightarrow Cl_3{}^- \quad (K_2 = 1{,}91.10^{-1}\ mol.l^{-1} \text{ à } 25°C)$$

L'acide hypochloreux est un acide faible qui est transformé en ion hypochlorite (ClO^-) selon la réaction suivante (Gaudichet-Maurin, 2005) :

- ***Dissociation de l'acide hypochloreux :***

Réaction 3

$$HClO + H_2O \rightarrow H_3O^+ + ClO^- \quad (K_3 = 1{,}6.10^{-8} \text{ à } 3{,}2.10^{-8}\ mol.l^{-1}\ de\ 0 \text{ à } 25°C)$$

Les espèces (Cl_2, $HOCl$, $Cl_3{}^-$, ClO^-) sont communément appelées chlore libre (par opposition au chlore combiné). Le chlore total est la somme du chlore libre et du chlore combiné. La Figure 3 présente le diagramme des différentes espèces chlorées en équilibre, ainsi que les

différentes réactions chimiques correspondantes l'eau. Il est alors remarquable que la dissociation du chlore dépend du pH de l'eau.

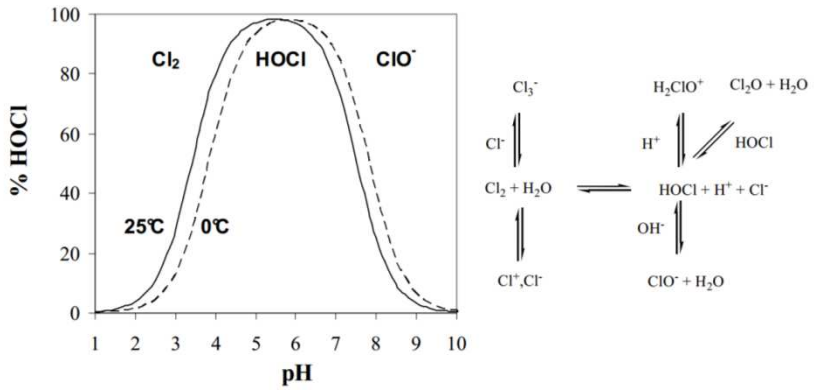


Figure 3 - Les différentes espèces chlorées dans l'eau (Cimetière, 2009)

Dans la gamme de pH de l'eau destinée à la consommation humaine (6,5 à 8,5), les deux espèces principales sont l'acide hypochloreux/ion hypochlorite. Or, les solutions acide hypochloreux/ion hypochlorite sont instables à fortes concentrations et à une température supérieure à 40°C (Castillo Montes, 2011; Devilliers, 2011). En effet, ces produits peuvent dismuter et se dégrader pour former des ions chlorates ClO_3^- et du dioxygène :

Réaction 4

$$3ClO^- \rightarrow ClO_3^- + 2\,Cl^-$$

Réaction 5

$$2ClO^- \rightarrow 2\,Cl^- + O_2$$

Dans sa thèse, Castillo Montes a montré que l'augmentation de la température diminuait l'efficacité des traitements à base d'hypochlorite de sodium, car à pH supposé constant, l'équilibre est déplacé vers les ions chlorates, cent fois moins bactéricides que l'acide hypochloreux (Durliat *et al.*, 1997) mais qui peuvent avoir un effet néfaste sur la santé (Gordon *et al.*, 1997; Adam *et al.*, 1999). Cette cinétique de dégradation de l'eau de Javel peut aussi être catalysée par la mise en contact avec des matériaux, par exemple le cuivre (Durliat *et al.*, 1997; Gordon *et al.*, 1997; Castillo Montes, 2011).

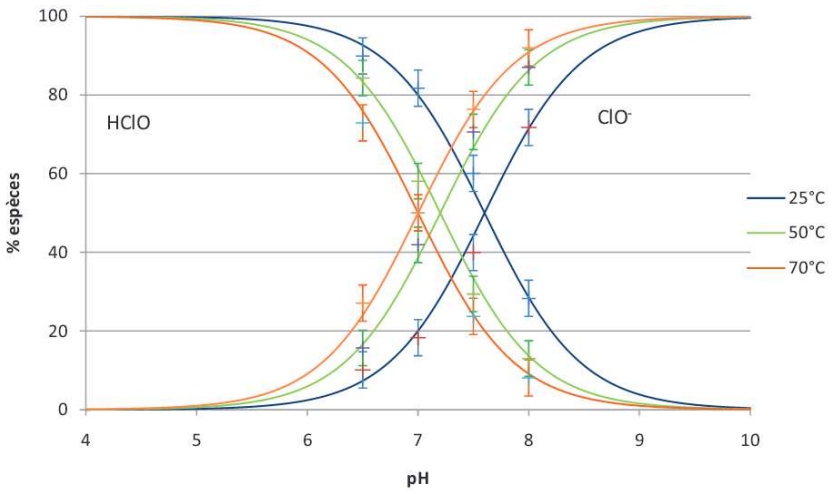


Figure 4 - Diagramme de répartition des espèces de l'hypochlorite de sodium à 100 ppm à 25, 50 et 70°C (Castillo Montes, 2011)

Outre le fait de réagir avec les matériaux lors de mise en contact, le chlore génère aussi des sous-produits de désinfection en réagissant avec les matières organiques (Von Gunten, 2003). Une liste de ces différents sous-produits est donnée Figure 5.

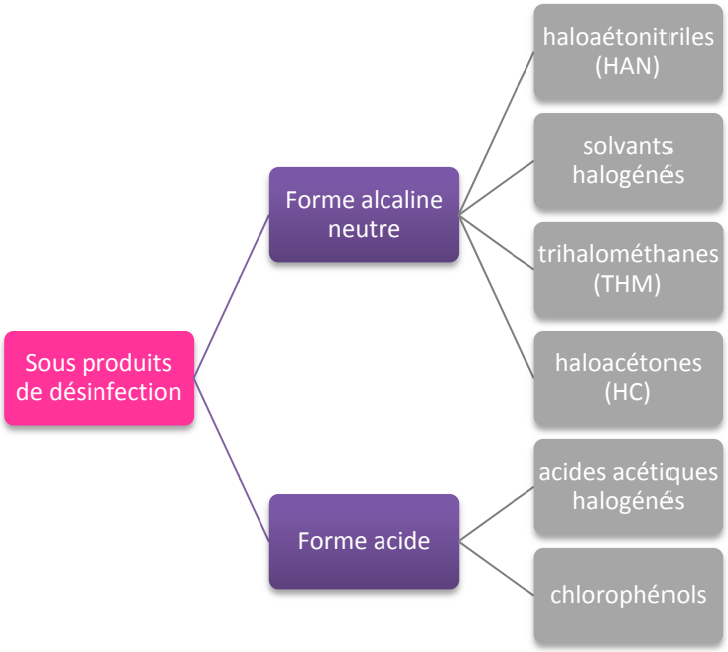


Figure 5 - Sous-produits de désinfection du chlore. En violet : sous catégories de sous-produits ; En gris : exemples de composés (Devilliers, 2011)

Ces sous-produits de désinfection peuvent donner un goût et une odeur à l'eau (principalement les trihalométhanes et acides acétiques halogénés) (Maillet, 2011). Ils peuvent aussi conduire à des intoxications. Par exemple, les THM sont suspectés d'être cancérigènes pour l'Homme (Boorman, 1999; Richardson *et al.*, 2012) .

1.2.2 La désinfection au dioxyde de chlore

Le DOC est une très bonne alternative au chlore. Tout comme l'ozone et le chlore, le DOC est un biocide oxydant de par sa structure radicalaire $O = Cl - O°$ et de par son degré d'oxydation qui est de +4 contre un degré +1 pour le chlore (Doré, 1989). Au cours de la dernière décennie, l'utilisation du DOC pour la désinfection de l'eau potable s'est fortement accélérée en raison des avantages qu'elle présente par rapport à celle du chlore. En effet, des valeurs de pH comprises entre 4 et 10 n'affectent pas l'efficacité du DOC et il est nettement plus efficace que le chlore pour la destruction des spores, bactéries, virus et autres organismes pathogènes (Junli *et al.*, 1997).

Très soluble dans l'eau (8 $g.L^{-1}$ à 20°C (Inchem, 1999)), le DOC se dissout en formant des ions chlorites ClO_2^- et des ions chlorates ClO_3^- (White, 1999) selon la réaction suivante:

Réaction 6

$$2\,ClO_2 + H_2O \leftrightarrow ClO_2^- + ClO_3^- + 2H^+ \quad K = 1{,}2.10^7\ mol.l^{-1} \text{ à } 20°C$$

Lors de la fabrication du DOC, du dichlore $Cl_{2(g)}$ gazeux est généré, mais aussi des sous-produits de désinfection en plus faibles concentrations que dans le cas du chlore. De plus, le DOC ne produit pas de THM (Montiel, 2004).

1.3 Retours d'expérience sur le comportement des matériaux organiques en présence de désinfectants chlorés

Des matériaux comme le PVC ou le PE sont utilisés depuis des décennies pour le transport de l'eau et leur comportement en présence de désinfectants chlorés a largement été étudié.

Fumire a caractérisé des canalisations en PVCc ayant transporté une eau contenant 8 $mg.l^{-1}$ de désinfectant à 40°C par traction, déshydrochloruration (*i.e.* le chlore labile part sous forme d'acide chlorhydrique) et viscosimétrie. Il a ainsi montré que le PVCc est insensible au vieillissement (Fumire, 2008). Brogden a comparé les états de dégradation du PVC non plastifié et du PEHD après vieillissement dans une eau désinfectée par NaClO à 40°C et sous une pression hydrostatique de 4 bars. Il a conclu que le PVC est plus résistant que le PEHD (Brogden, 2004).

Des équipes de recherche se sont intéressées au comportement mécanique de canalisations en PE en contact avec de l'eau chlorée en réalisant des essais de pression hydrostatique jusqu'à 115°C en adoptant une approche arrhénienne pour extrapoler leurs résultats à basse température et ainsi estimer la durée de vie de la pièce (Viebke *et al.*, 1994; Vibien *et al.*, 2001; Brogden, 2004; Hassinen *et al.*, 2004; Chung *et al.*, 2006). De ces différents travaux il ressort que même une faible concentration en DOC réduit significativement la durée de vie du matériau et qu'il n'y a pas de corrélation linéaire entre la durée de vie du matériau et la concentration en désinfectant.

D'autres équipes ont réalisé des essais de vieillissement de canalisations en PE au contact de l'eau chlorée mais en absence de pression hydrostatique (Castagnetti *et al.*, 2008; Colin *et al.*, 2009a; Rozental-Evesque *et al.*, 2010; Colin *et al.*, 2011; Gaudichet-Maurin *et al.*, 2011) et PERT (Castillo Montes *et al.*, 2012) mais en s'intéressant cette fois-ci aux changements de structure du matériau

aux échelles moléculaire et macromoléculaire. L'état de dégradation de ces canalisations a été comparé à celui de canalisations vieillies sur le réseau de distribution d'eau potable en France pour évaluer l'impact de la pression interne de l'eau. Ces différents auteurs ont montré que la dégradation se déroule en quatre stades : la consommation de l'antioxydant (caractérisée par une diminution du temps d'induction à l'oxydation), l'oxydation de la paroi interne du tube (caractérisée par l'apparition de groupements carbonyles), la micro-fissuration de la paroi interne du tuyau et enfin, la propagation des fissures à travers toute la paroi du tuyau (Figure 6). Pour le PE, l'épaisseur critique de couche oxydée et de l'ordre de 100µm (Audoin *et al.*, 1991).

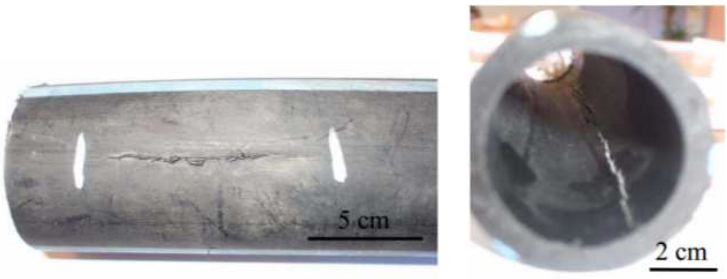


Figure 6 - Tube fissuré provenant d'un site désinfecté au DOC (Devilliers, 2011)

Que ce soit d'un point de vue chimique ou mécanique, il ressort que l'utilisation de désinfectants chlorés accentue réellement le comportement à long terme de canalisations en matériaux organiques. Il est alors nécessaire d'étudier la dégradation de ces matériaux au contact du DOC afin de rendre compte et de comprendre l'impact du traitement au DOC sur les propriétés d'emploi de ces produits, dans l'objectif d'anticiper une défaillance prématurée.

2. MATERIAU D'ETUDE : MATRICE PA66 STABILISEE ET CHARGEE DE FIBRES DE VERRE

2.1 Synthèse du PA66

Le PA66 est un polymère linéaire (*i.e.* thermoplastique) semi-cristallin thermoplastique contenant la fonction amide dans sa chaîne squelettique (Figure 7).

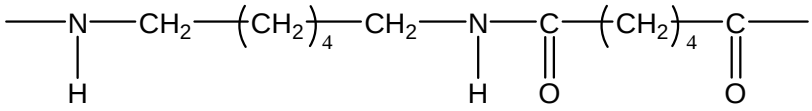


Figure 7 - Unité monomère du PA66

Dans la dénomination PA66, les chiffres font référence aux deux unités monomères intermédiaires comprenant 6 atomes de carbone chacunes.

Dans les années 1930-1940, Carothers a réussi à synthétiser, pour la marque DuPont, le Nylon qui est le nom commercial du PA66 (Mark, 1940) et constitua dès lors le premier polymère de synthèse mis sur le marché. Il a été, pour la première fois, synthétisé à partir de l'acide adipique et de l'hexaméthylène diamine. D'abord utilisé en tant que filament textile synthétique, il a été par la suite utilisé et commercialisé sous forme de poudre à mouler dans la plasturgie. Au fil des études menées sur ce matériau, les scientifiques ont mis en avant ses meilleures processabilité, propriétés mécaniques et tenue thermique que les deux polymères amorphes les plus employés industriellement à cette époque: le polystyrène (PS) et le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA).

Le PA66 est synthétisé en deux étapes : tout d'abord la synthèse des monomères intermédiaires à partir de produits pétroliers (cyclohexane, butadiène), qui aboutit à la formation de l'hexaméthylène adipamide ou « sel de Nylon », ensuite, la polycondensation de ce composé. La Figure 8 présente une arborescence couramment utilisée pour retracer le cycle de fabrication du sel de Nylon (Mollard) :

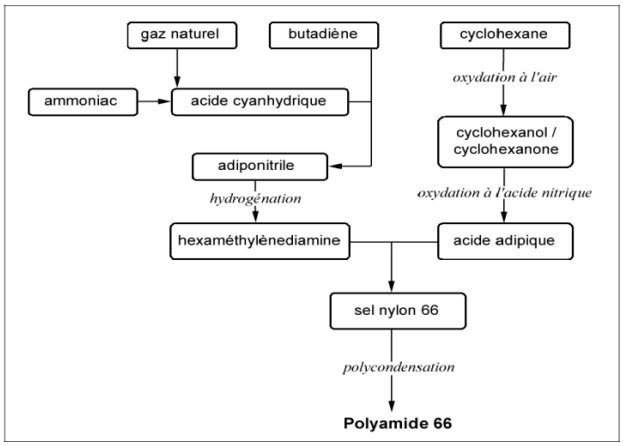


Figure 8 - Arborescence de la chimie du Nylon (Mollard, 1997)

Ainsi l'acide adipique est issu d'un mélange cyclohexanone/cyclohexanol oxydé par l'acide nitrique, alors que l'hexaméthylène diamine est synthétisé par hydrogénation d'un adiponitrile. Le

mélange hexaméthylène diamine/acide adipique permet d'obtenir le sel de Nylon (ou l'adipate d'hexaméthylène diamine). La synthèse du PA66 se fait par polycondensation du sel de Nylon accompagnée de la libération de molécules d'eau comme suit (Figure 9):

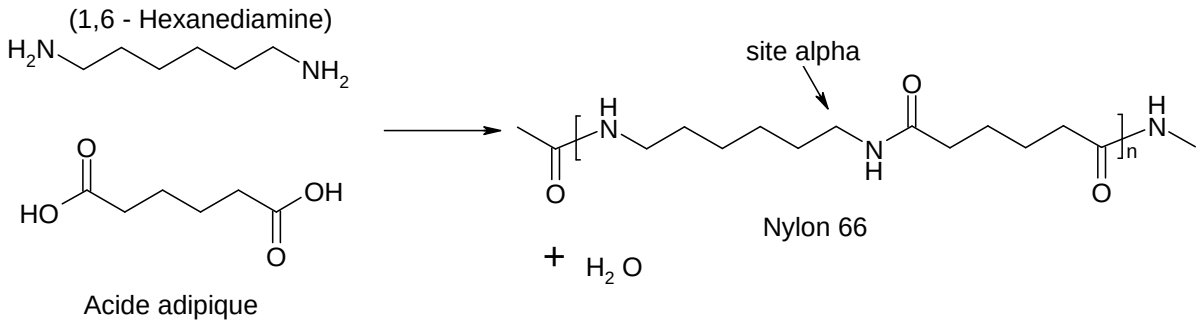


Figure 9 - Synthèse par polycondensation de l'hexaméthylène diamine avec l'acide adipique du PA 66

Aucun catalyseur n'intervient dans la synthèse du PA 66 décrite ci-dessus. Cependant, Kohan (Kohan, 1973) rapporte la possibilité d'utiliser certains types de catalyseur tels que des carbonates, des acides forts, ou encore des oxydes.

2.2 Structure et morphologie

2.2.1 La phase cristalline

Par définition, un réseau cristallin dans un matériau polymère est un arrangement régulier des chaînes macromoléculaires. La structure cristalline du PA66 est connue depuis plusieurs décennies : d'abord mise en évidence par Bunn et Garner, elle consiste en une conformation des macromolécules en zigzag planaire (Bunn *et al.*, 1947). Les chaînes macromoléculaires forment des plans reliés les uns aux autres par des ponts hydrogène. Ces ponts hydrogène sont des liaisons inter-chaînes qui se créent entre les groupements polaires C=O (électronégatif) et N—H (électropositif) de deux chaînes macromoléculaires voisines. La régularité spatiale des fonctions amides réparties sur la chaîne macromoléculaire et leur nombre important permettent la création de nombreuses liaisons hydrogène entre les chaînes (Figure 10).

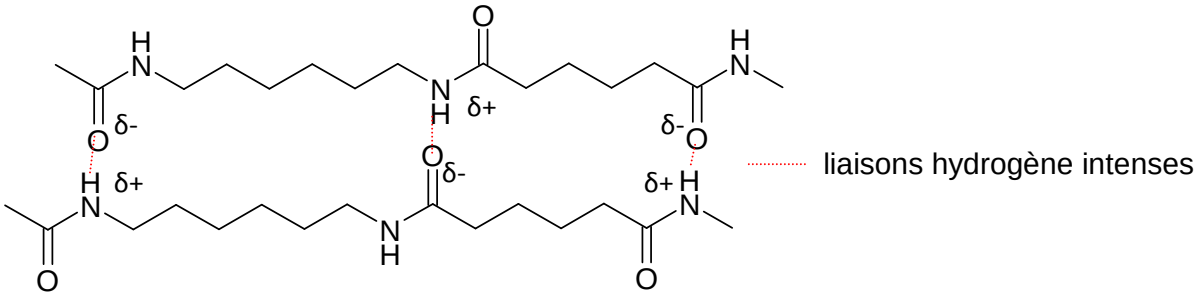


Figure 10 - Liaisons hydrogène fortes, responsables de la forte cristallinité du PA66

La microstructure des régions cristallines du PA66 est caractérisée par l'existence de deux principaux polymorphismes : la structure α et la structure β (Figure 11).

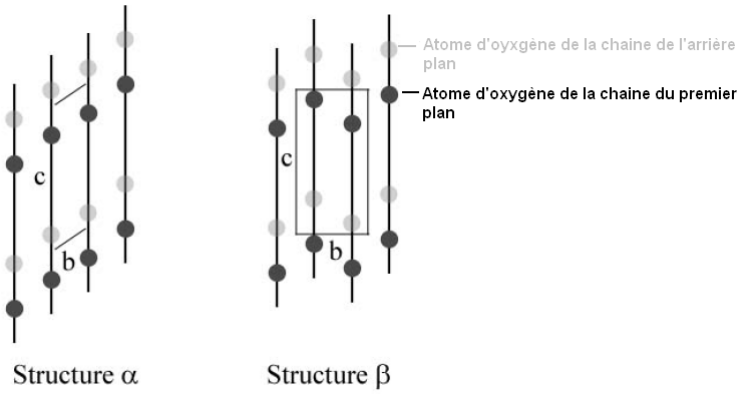


Figure 11 - Arrangement des plans moléculaires dans les structures cristallines α et β du PA66

Il faut savoir que la tendance naturelle d'une structure est de rechercher sa conformation la plus stable énergétiquement, c'est-à-dire la conformation pour laquelle l'organisation des macromolécules permet d'atteindre le niveau d'énergie minimal. Dans le PA66, la phase la plus stable est la phase α qui est majoritaire (conformation parallèle). Bunn et Garner l'assimilent à une structure triclinique contenant une chaîne par maille (Bunn *et al.*, 1947). Korshak et Frunze. ont montré qu'elle serait plutôt de structure monoclinique, avec 9 chaînes par maille (Korshak *et al.*, 1964). Par ailleurs, Bunn *et al.* ont aussi établi l'existence d'une seconde phase stable, la phase β (conformation antiparallèle) de structure également monoclinique mais contenant deux chaînes par maille. Elle se différencie peu de la maille α : le déplacement et l'alternance des plans est de sens opposé, mais ils sont toujours espacés de la même distance.

Cependant, d'autres formes de structures cristallines coexistent avec la phase α : Starkweater a mis en évidence l'existence d'une maille γ pseudo hexagonale qui apparait après un recuit à 175°C (Starkweather Jr *et al.*, 1984). Par ailleurs, Haberkorn a distingué deux types de phases α notées α_I et α_{II}, apparaissant suite à des traitements thermiques et possédant une organisation différente (Haberkorn *et al.*, 1979). La Figure 12 schématise les différentes structures cristallines du PA66 et le Tableau 1 donne leur différents paramètres cristallins.

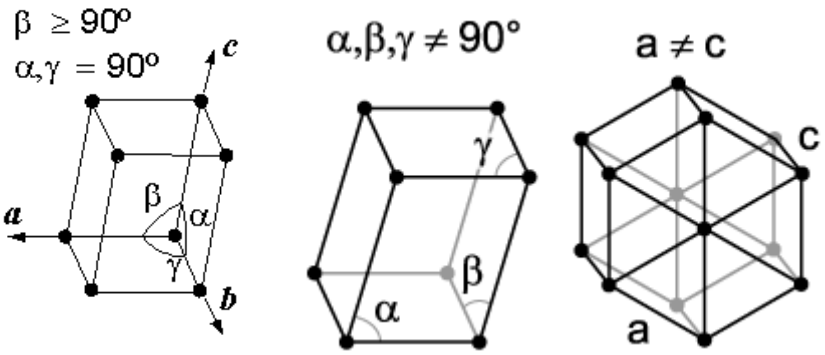


Figure 12 - Structures monoclinique, triclinique et hexagonale (respectivement de gauche à droite)

Tableau 1 - Paramètres cristallins du PA66

Phase cristalline	Paramètres de maille						Référence
	a (A°)	b (A°)	c (A°)	α (°)	β (°)	γ (°)	
α_I **monoclinique**	15.7	10.5	17.3	-	73	-	(Korshak *et al.*, 1964)
α_I **triclinique**	4.97	5.47	17.29	48	77	62	(Starkweather *et al.*, 1984)
α_{II} **triclinique**	4.95	5.45	17.12	52	80	63	(Starkweather *et al.*, 1984)
β **monoclinique**	4.9	8.0	17.2	90	77	67	(Bunn, *et al.* 1947)
γ **pseudo-heaxagonale**	5	5.9	16.23	57	80	60	(Colclough *et al.*, 1978)

En raison de cet arrangement compact et régulier, la phase cristalline est connue pour assurer la dureté du matériau, mais aussi sa résistance mécanique et chimique (elle est considérée imperméable à l'eau ou aux gaz), et sa stabilité thermique (il faut dépenser plus d'énergie pour briser un réseau cristallin). Le taux de cristallinité dans les PAs se situe entre 40 à 60% (Mark, 1999). La température de fusion du PA66 dépend elle du nombre de liaisons hydrogènes établies entre les groupements polaires C=O et N-H de deux chaînes voisines et de leur intensité.

2.2.2 La phase amorphe

Contrairement à la phase cristalline, la phase amorphe est définie comme un ensemble de macromolécules enchevêtrées, sous forme de pelotes statistiques non ordonnées.

Rappelons que les polyamides ont tendance à créer un sous-réseau inter-chaînes par des ponts hydrogène entre les groupes polaires C=O et N-H de deux chaînes voisines. Malheureusement en raison de cette forte polarité, la phase amorphe du PA66 est très sensible à l'humidité.

D'un point de vue morphologique, Puffr explique que la nature de la liaison établie au niveau des groupes amides disponibles et accessibles dépend de la quantité d'eau absorbée (Puffr, 1967). La molécule d'eau présente dans la matrice polymère provoque son gonflement, entrainant l'étirement des pontages inter-chaînes jusqu'à la rupture des liaisons hydrogène.

La molécule d'eau s'intercale alors entre deux groupements CO et NH voisins (Figure 13).

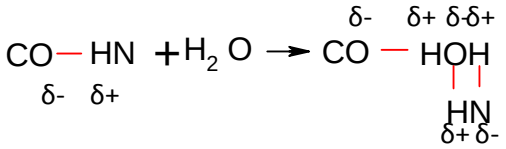


Figure 13 - Molécule d'eau s'intercalant entre les deux groupements polaires CO et NH

Lorsque tous les ponts hydrogène sont substitués, la molécule d'eau se regroupe sous forme d'agrégats (Puffr, 1967). Cette absorption d'eau se produit exclusivement dans la phase amorphe. L'eau peut agir comme un plastifiant (cf §3.1.1).

La température de transition vitreuse (Tg) représente un évènement cinétique comme le démontre Kovacs en s'appuyant sur la théorie du volume libre. Selon lui, la Tg d'un polymère va dépendre de sa vitesse de refroidissement (Kovacs, 2003). Elle marque la transition (en température) entre un état dit « vitreux » et un état dit « caoutchoutique ». L'humidité affecte sévèrement les propriétés des PAs surtout au voisinage de la température de transition vitreuse (Okajima *et al.*, 1996). Des travaux menés sur le PA66 ont permis de tracer la variation de Tg avec le taux d'humidité relative (HR) (Tableau 2).

Tableau 2 - Valeur à l'équilibre de la température de transition vitreuse en fonction du taux d'humidité relative

Conditions d'exposition	Tg (°C)	Références
Air ambiant	47 – 57	**(Zimmerman *et al.*, 1988)**
Après séchage four à 78°C	40	**(Okajima *et al.*, 1996)**
Dans 50% HR	35	**(Okajima *et al.*, 1996)**
Dans 100% HR	**-65**	**(Okajima *et al.*, 1996)**

L'apport d'énergie thermique par élévation de température active le mouvement des chaînes macromoléculaires et provoque un repliement des chaînes, entrainant une cristallisation partielle du polymère. Il est possible de réorganiser de manière régulière les chaînes macromoléculaires par traitement thermique. On forme ainsi de nouveaux domaines cristallins : les chaînes se regroupent localement et se lient entre elles par des ponts hydrogène comme décrit précédemment.

Comme la chaîne macromoléculaire du PA66 ne possède pas de groupements latéraux volumineux (faible encombrement stérique), elle est très flexible.

2.2.3 Le renfort : la fibre de verre

Dans cette étude, la matrice de PA66 est renforcée de fibres de verre. Les composites chargés fibres de verre représentent plus de 90% des composites actuellement fabriqués dans le monde (Thomason *et al.*, 2014).

Le verre est constitué d'oxydes (SiO_2, CaO, Al_2O_3, MgO) issus de matières premières naturelles ou synthétiques. Pour des raisons économiques, les matières premières naturelles sont le plus souvent utilisées malgré la présence éventuelle d'impuretés.

La fibre de verre est fabriquée selon un procédé comportant plusieurs étapes. Un chauffage à 1550°C permet de fondre le mélange de matières premières solides. Ensuite, l'étape de fibrage consiste à étirer le verre fondu à grande vitesse pour former une fibre de diamètre constant en passant dans une filière en alliage platine-rhodium ayant un fond percé d'orifices. Après refroidissement, l'ensimage est appliqué à la surface des fibres. Son rôle est de protéger de l'abrasion la fibre de verre, mais aussi d'assurer une cohésion entre les nombreux filaments constituant le fil de base et la compatibilité du verre avec la résine. Le plus souvent, l'ensimage est composé d'agent filmogènes pour assurer la cohésion des filaments entre eux, de lubrifiants pour la répartition de l'ensimage à la surface du verre, mais aussi d'agents de pontage pour assurer la liaison chimique entre le verre et la matrice (Berthereau *et al.*, 2008). À titre d'exemple, la formulation d'un ensimage pour un composite PA/fibres de verre est le suivant (Delvaux *et al.*, 2013):

- Liant : filmogène à base de PA ou coPA
- Lubrifiant : tensioactifs d'amonium, amines
- Agent antistatique : sulfonate d'alkylaryls
- Agent couplant : organosilane

2.3 Caractéristiques physico-chimiques

Les polyamides sont des polymères techniques. La plupart d'entre eux sont semi-cristallins. La première application des polyamides est le filage des fibres textiles, vient ensuite la fabrication d'objets par injection. Le procédé d'extrusion demande l'emploi de hautes masses molaires pour une meilleure tenue de la matière visqueuse. Les objets fabriqués en polyamide sont souvent opaques.

Le point de fusion d'un PA66 est d'environ 260°C, la température de transition vitreuse se situe vers 40°C, mais chute de plusieurs dizaines de degrés à cause de la reprise en humidité. La masse volumique d'un PA66 vierge est de 1,14 g/cm^3, la présence de certains additifs élastomériques (renforceurs de choc) peut la faire baisser jusqu'à 1,10 g/cm^3, alors que l'addition de charges minérales tend à la faire augmenter (Carrega, 2000). Le Tableau 3 présente les valeurs de densités des phases cristalline et amorphe du PA66 (Mark, 1999).

Tableau 3 - Valeurs de densités du PA66 en phase cristalline et amorphe (Mark, 1999)

Densité (g/cm^3)	Phase cristalline	Phase amorphe
α_I triclinique	1,22	1,09
α_{II} triclinique	1,15	1,095
β triclinique	1,25	1,09

La fonction amide est connue pour être hydrophile ce qui engendre une reprise en eau ainsi qu'une baisse de la masse volumique du matériau, de son module d'Young et de la température de transition vitreuse.

La présence de charges (particules, plaquettes, fibres courtes) modifie les propriétés mécaniques du matériau. La cristallinité et la nature des charges influent aussi sur la stabilité dimensionnelle. Les fibres de verre tendent à élever la valeur du module en traction et en flexion, les charges minérales améliorent la stabilité dimensionnelle dans le temps et en température (Mollard, 1997).

Du point de vue de la stabilité chimique, le PA66 résiste bien aux fluides couramment utilisés dans l'automobile (carburant, fluides hydrauliques, graisse, huile, liquide de refroidissement). En revanche, les acides minéraux, les solvants chlorés et les acides légers organiques attaquent les polyamides (Carrega, 2000).

2.4 Stabilisation de la matrice PA66

2.4.1 Généralités

Des antioxydants sont souvent ajoutés en petite quantité (moins de 2% en masse) pendant la synthèse ou la mise en forme des PAs afin d'inhiber leur oxydation précoce.

Les résiniers associent souvent plusieurs types d'antioxydants qui interagissent de différentes façons avec la boucle d'oxydation. En vieillissement thermique, on en distingue deux types :

- Les décomposeurs d'hydroperoxydes par voir radicalaire qui diminuent la vitesse d'amorçage (antioxydants "secondaires" type phosphite),
- Les capteurs de radicaux libres (les radicaux peroxy PO_2°) qui diminuent la vitesse de propagation et augmentent la vitesse de terminaison (antioxydants "primaires" type phénol).

2.4.2 Solubilité des antioxydants dans les matrices polymères

La solubilité des antioxydants dans une matrice polymère est une valeur difficile à appréhender car elle dépend de nombreux facteurs extrinsèques (par exemple, température) et intrinsèques au polymère et à l'antioxydant (par exemple masse molaire de l'antioxydant et cristallinité du polymère) (Billingham *et al.*, 1991). De plus, de nombreux polymères, tels que les polyoléfines, sont très peu polaires ce qui pose un problème de compatibilité avec les petites molécules possédant la fonction stabilisante qui est en général très polaire (Billingham *et al.*, 1981; Malik *et al.*, 1997). Greffer une fonction stabilisante (polaire) sur une très longue chaîne aliphatique (peu polaire) permet d'obtenir une structure proche de celle du polymère (peu polaire) et d'en assurer une meilleure compatibilité (Billingham *et al.*, 1981; Billingham, 2000).

Généralement, la solubilité obéit à une loi d'Arrhenius dans un domaine physique donné (vitreux ou caoutchoutique) (Van Krevelen *et al.*, 1990) :

Équation 1

$$S = S_0 e^{-\frac{\Delta H_s}{RT}}$$

Avec S_0 le facteur pré-exponentiel et ΔH_sl'enthalpie de dissolution de l'antioxydant dans la matrice polymère.

Les valeurs de solubilité des antioxydants à l'équilibre dans les matrices polyoléfines à température ambiante sont extrêmement faibles car leur température de fusion est bien plus élevée. Ainsi, leur solubilité augmentera avec l'augmentation de la température. Ils seront miscibles à l'état fondu (Billingham *et al.*, 1991).

Dans ses travaux sur le PE, Moisan a montré que la solubilité de l'antioxydant est inversement proportionnelle à la densité du polymère (Moisan, 1980b) et qu'il y existe une discontinuité de sa loi d'Arrhenius au passage de la température de fusion du polymère (Moisan, 1980a).

Les antioxydants phénoliques sont moins solubles dans les PAs que dans les polyoléfines. C'est notamment le cas de l'Irganox 1010 (Janssen *et al.*, 1995). Des antioxydants phénoliques contenant des groupes amides ont été développés pour augmenter leur solubilité dans les matrices PAs. On peut citer, par exemple, l'Irganox 1098 (cf §2.4.3).

Dans ses travaux, Dong a déterminé par spectroscopie UV les propriétés de transport de l'Irganox 1098 dans la matrice PA6, dont les propriétés physico-chimique sont très proches de celles de notre matériau d'étude (Dong *et al.*, 2010a).

Tableau 4 - Coefficients de diffusion, solubilité et enthalpie d'activation de l'Irganox 1098 dans la matrice PA6 entre 139 et 180°C (Dong *et al.*, 2010a)

T(°C)	D (cm²/s)	E_d (kJ/mol)	S (%w/w)	ΔH_s (kJ/mol)
139	$2{,}0\ 10^{-11}$	178	1,28	63
146	$5{,}7.10^{-11}$	-	1,69	-
156	$1{,}6.10^{-10}$	-	2,69	-
160	$2{,}1.10^{-10}$	81	3,15	16
170	$3{,}5.10^{-10}$	-	3,55	-
180	$5{,}7.10^{-10}$	-	3,82	-

2.4.3 Cas particulier de la stabilisation des matrices PAs

Les matrices PAs sont connues pour leur médiocre stabilité thermique et aux UV, ce qui justifie l'emploi de mélanges de plusieurs types d'antioxydants. Comme elles sont particulièrement sensibles à l'hydrolyse (cf §3.2.1), il est nécessaire de les sécher méticuleusement avant leur mise en œuvre à très haute température (généralement, 250-300°C). L'emploi de hautes températures de mise en œuvre conduit à privilégier les antioxydants de masse molaire relativement élevée, c'est-à-dire peu volatils.

Les trois principaux types d'antioxydants utilisés dans les matrices PAs sont les phénols encombrés, les sels de cuivre/iode et les phosphites aromatiques. Leur principal rôle est d'augmenter la durée de vie en limitant la dégradation de la matrice PA lors de sa mise en œuvre, son stockage et de son utilisation en service.

Les phénols sont des capteurs de radicaux libres. La Figure 14 résume leur mécanisme d'action. La première étape est la formation d'un hydroperoxyde par arrachement de l'hydrogène labile du groupe phénol (AH) accompagné de la formation d'un radical phénoxyle stable (A°). En effet ce radical phénoxyle (A°) s'isomérise très rapidement en un nouveau radical (B°) qui n'est pas capable d'amorcer de nouvelles chaînes d'oxydation, mais qui peut participer à un nouvel acte de stabilisation en capturant un nouveau radical peroxy. Les phénols encombrés sont moins efficaces dans les matrices PAs que dans les matrices polyoléfines, principalement en raison de l'établissement de liaisons hydrogène entre le groupe phénol et le groupe amide (Janssen *et al.*, 1995).

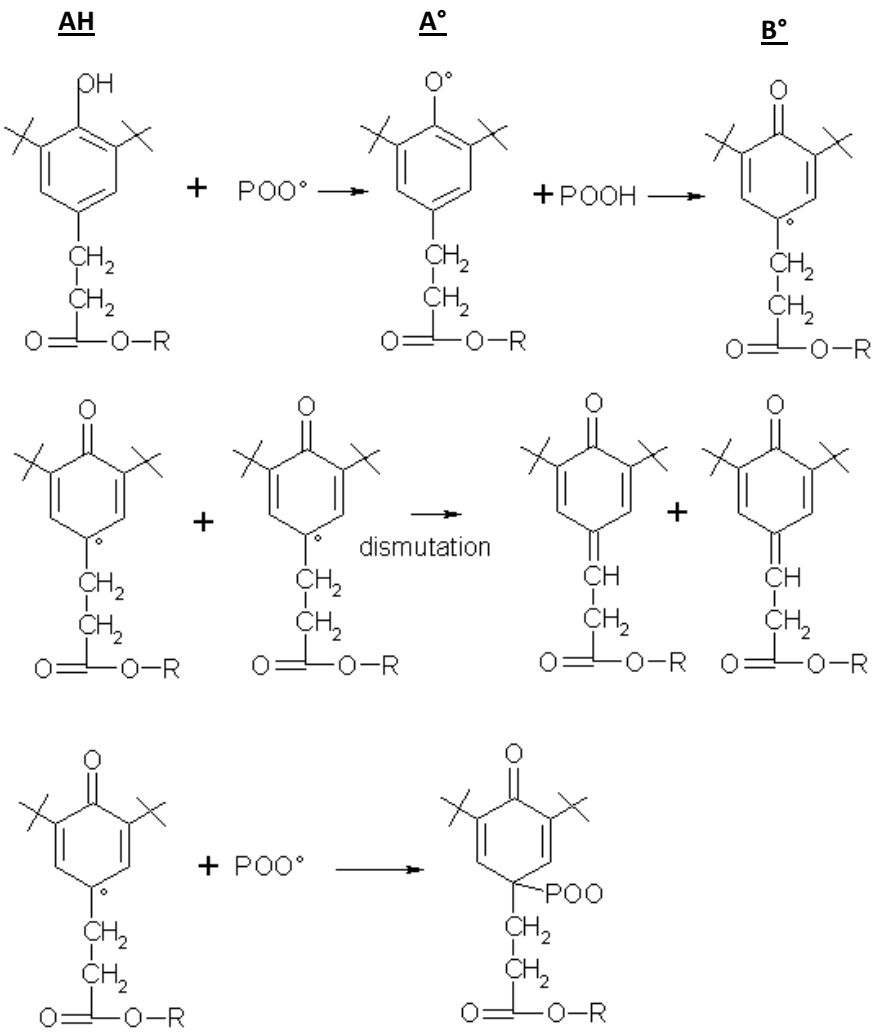


Figure 14 - Mécanisme réactionnel des phénols stériquement encombrés (El-Mazry, 2013)

L'Irganox 1098 d'appellation chimique N,N'-hexane-1,6-diylbis(3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionamide)), et de masse molaire 637 g.mol^{-1}, est un des stabilisants phénoliques les plus utilisés pour la stabilisation des matrices PAs (Figure 15).

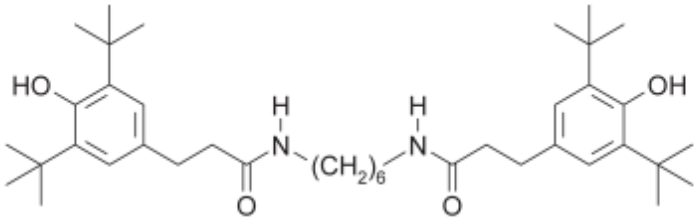


Figure 15 - Formule chimique de l'Irganox 1098 de masse molaire moléculaire 637 g.mol^{-1}

Le mélange d'acétate de cuivre et d'iodure de potassium constitue un des meilleurs système de stabilisation des matrices polyamides (Gugumus *et al.*, 1990). Cependant, ce mélange est à l'origine de problèmes de décoloration des polymères, ce qui limite leurs possibilités d'emploi. Le mécanisme d'action se déroule en deux étapes, comme le montre la Figure 16. La première étape est la réduction par voie non radicalaire du groupe hydroperoxyde (en groupe alcool) par l'ion iodure en milieu acide. Cette réaction est couramment utilisée pour titrer les hydroperoxydes. Elle serait

catalysée par la présence de métaux de transition. L'alcool formé est ensuite susceptible de se décomposer par coupure de chaînes pour former des extrémités de chaînes de type amine et aldéhyde (Gijsman *et al.*, 1995) .

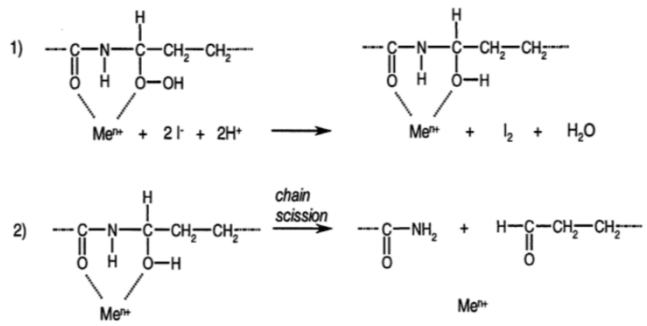


Figure 16 - Mécanisme de stabilisation des polyamides par un sel Cu/I dans les polyamides. 1) Décomposition des hydroperoxydes catalysés par un métal de transition; 2) Coupures de chaînes

Enfin, les phosphites organiques, tels que l'Irgafos 168 d'appellation chimique Tris(2,4-ditert-butylphenyl)phosphite et de masse molaire de 647 g.mol^{-1}, sont utilisés pour empêcher l'oxydation de la matrice polymère pendant la mise en forme car ils sont principalement efficaces à haute température (Figure 17).

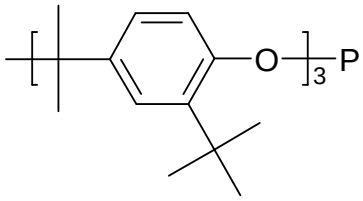


Figure 17 - Formule chimique de l'Irgafos 168 de masse molaire moléculaire 646 g/mol^{-1}

Ils décomposent aussi les hydroperoxydes en produits non radicalaires (Figure 18). Ils empêchent ainsi l'amorçage de l'oxydation par voie thermique (Konig *et al.*, 1986).

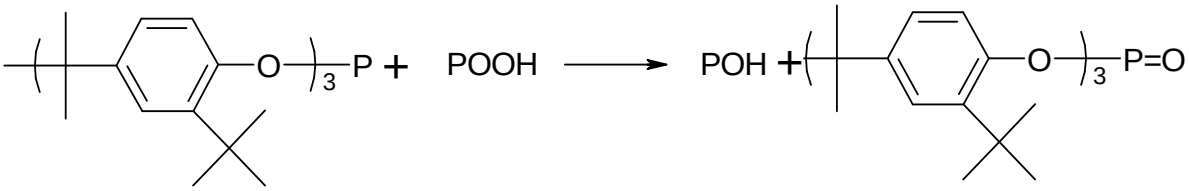


Figure 18 - Réduction d'un hydroperoxyde par l'Irgafos168

Le principal inconvénient des phosphites est leur sensibilité à l'hydrolyse. En effet l'eau les transforme en dérivés acides, totalement inefficaces pour la stabilisation. Cependant, les phosphites aromatiques comme l'Irgafos 168 possède une meilleure stabilité à l'hydrolyse que les phosphites aliphatiques (Tocháček *et al.*, 1993).

3. VIEILLISSEMENT DES POLYAMIDES AU CONTACT DES DESINFECTANTS CHLORES DE L'EAU POTABLE

La dégradation des matériaux polymères résulte de nombreux processus de vieillissement complexes, dépendant de facteurs environnementaux : humidité, oxygène, désinfectant chloré, température, sollicitations mécaniques, etc.

Ces processus de vieillissement peuvent être de nature physique et chimique.

Dans cette partie, nous porterons une attention particulière sur la perte physique, mais aussi sur la consommation chimique des antioxydants qui sont responsables de l'existence d'une longue période d'induction avant le démarrage de la dégradation du matériau.

3.1 Phénomènes physiques

De nombreux phénomènes physiques peuvent se superposer au vieillissement chimique de la matrice PA66. Les réactifs moléculaires (eau, oxygène, désinfectant chloré) vont d'abord migrer dans la matrice polymère avant de la dégrader. L'absorption d'eau peut être particulièrement importante et entrainer aussi une plastification du matériau, et ainsi modifier son comportement mécanique. Inversement, les adjuvants initialement présents dans la matrice polymère peuvent migrer dans l'environnement. Il en résulte ainsi une perte des propriétés que les adjuvants étaient censés apporter. Dans le cas des antioxydants, c'est la durabilité du polymère qui sera impactée.

Les propriétés de transport de l'eau sont facilement accessibles par gravimétrie (ou sorption) car les quantités d'eau absorbée sont importantes.

L'hypothèse est faite que l'eau n'entraîne pas la dissolution totale du polymère, mais s'insère entre les chaînes macromoléculaires pour seulement entrainer une augmentation de masse (Figure 19).

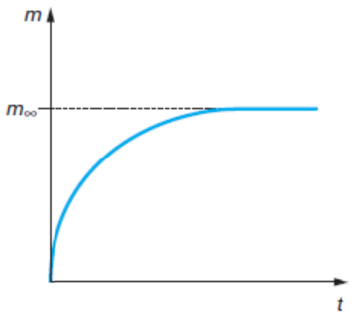


Figure 19 - Allure schématique d'une courbe gravimétrique d'absorption d'eau (Verdu, 2006)

Au bout d'un certain temps *t*, la courbe gravimétrique présente une asymptote synonyme d'une saturation en eau du matériau.

En revanche, dans le cas de réactifs moléculaires tels que l'oxygène ou le DOC, on utilise plutôt ici la technique de perméation.

3.1.1 Absorption d'eau et ses conséquences

3.1.1.1 *Interactions polymère/eau*

Le polyamide étant un polymère polaire, la molécule d'eau est capable d'établir des liaisons hydrogène fortes avec celui-ci. La quantité maximale d'eau (c'est-à-dire à l'équilibre) que le polymère est capable d'absorber dans une humidité relative donnée permet de quantifier l'hydrophilie du matériau.

3.1.1.1.1 Modes de fixation des molécules d'eau – Mécanisme de sorption

La sorption est un processus par lequel les molécules en contact avec un matériau solide adhèrent à sa surface (adsorption) ou s'incorporent dans la totalité de son volume (absorption). L'analyse de l'allure des isothermes de sorption donne accès aux principaux mécanismes impliqués. On distingue quatre cas de figure (Figure 20).

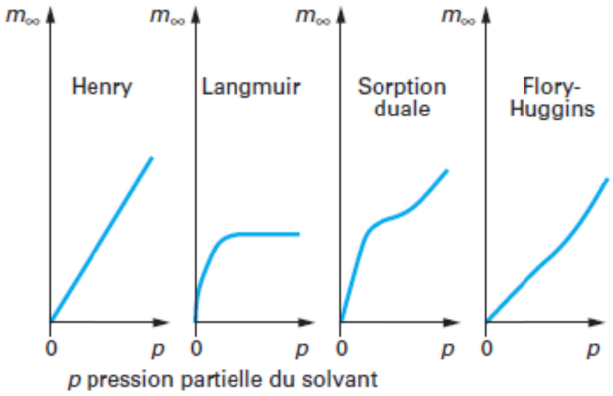


Figure 20 - Principaux isothermes de sorption (Fayolle *et al.*, 2002)

- La loi de Henry

La loi de Henry est applicable quand la concentration à l'équilibre C_∞ est assez faible et que le pénétrant ne modifie pas les propriétés physiques du matériau. Dans ce cas, le pénétrant est dispersé de manière homogène dans la matrice polymère. Les interactions pénétrant-pénétrant et pénétrant polymère restent faibles devant les interactions polymère-polymère. Cette loi s'écrit :

Équation 2

$$C_\infty = Sp_v$$

avec p_v la pression de vapeur dans l'atmosphère au-dessus de l'échantillon. Elle est liée à la pression de vapeur saturante par :

Équation 3

$$p_v = p_{vs} \times \frac{HR}{100}$$

Entre l'ambiante et 90°C, p_{vs} suit une loi d'Arrhenius :

Équation 4

$$p_{vs} = p_{vs0} e^{-\frac{H_V}{RT}}$$

Où p_{vs0} est un facteur pré-exponentiel, H_V l'enthalpie de vaporisation, *R* la constante des gaz parfaits (*R = 8,314 J.mol*$^{-1}$*.K*$^{-1}$) et T la température absolue.

C_∞ peut facilement s'exprimer en fonction de la fraction massique d'eau à l'équilibre :

Équation 5

$$C_\infty = \frac{\rho w_\infty}{M_s}$$

avec ρ la masse volumique du matériau, M_s la masse molaire du solvant et w_∞ tel que :

Équation 6

$$w_\infty = \frac{m_\infty}{1 + m_\infty}$$

où m_∞ est le gain de masse.

Le coefficient de solubilité S est défini par :

Équation 7

$$S = S_0 e^{-\frac{H_S}{RT}}$$

avec H_S l'enthalpie de dissolution.

Dès que les interactions pénétrant-polymère ou pénétrant-pénétrant deviennent prédominants sur les interactions polymère-polymère et entrainent une modification des propriétés physiques du matériau, l'allure des isothermes de sorption est modifiée (apparition d'une concavité négative ou positive pour les plus fortes valeurs de C_∞). On peut citer :

- La loi de Langmuir

Équation 8

$$C_\infty = \frac{A.bp_v}{1 + bp_v}$$

avec A et b deux constantes

- La sorption duale

Équation 9

$$C_\infty = Sp_v + \frac{A.bp_v}{1+bp_v}$$

- La loi de Flory-Huggins

Équation 10

$$\ln\frac{p_v}{p_{vs}} = \ln(\nu) + (1-\nu) + \chi(1-\nu)^2$$

où ν est la fraction volumique de pénétrant dans la matrice polymère et χ le paramètre d'interaction enthalpique.

La présence d'un renfort a un effet sur l'absorption de l'eau. Thomason a étudié la cinétique de sorption de différents composites à matrice PA66 renforcée par des fibres de verre (30%) au cours de leur immersion dans un mélange eau/glycol à 70°C (Thomason, 2009). La Figure 21 montre que la nature de la fibre n'a pas d'influence sur la prise de masse du matériau composite, mais que la présence de fibres empêche la matrice PA d'absorber la même quantité de fluide que si elle était non chargée.

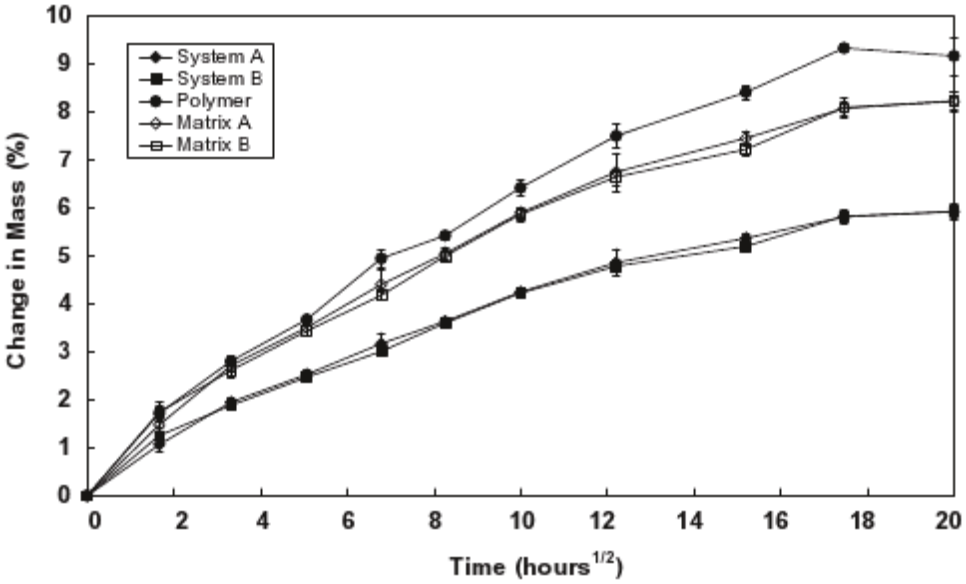


Figure 21 - Comparaison de courbes cinétiques de la sorption d'eau de deux matrices A et B du polymère pur et de deux systèmes composites A et B (Thomason, 2009)

Comme la fibre de verre n'absorbe pas l'eau, il se produit un phénomène de gonflement différentiel générant des contraintes résiduelles à l'interface fibre/matrice (Verdu, 2006). À terme, ces contraintes peuvent entrainer une décohésion interfaciale se traduisant par une augmentation de l'absorption d'eau.

3.1.1.1.2 Diffusion de l'eau

Pour un échantillon immergé dans l'eau, une molécule de solvant doit rompre les interactions qu'elle entretient avec les autres molécules de solvant pour pénétrer à la surface du polymère : cela revient à vaporiser le solvant. Par conséquent, c'est une vapeur de solvant qui migre dans le polymère, et non un liquide (Fayolle *et al.*, 2002). Les différents modes possibles de remplissage du polymère par le solvant sont présentés Figure 22. Dans le cas où la pénétration d'eau n'entraîne pas de changement d'état du polymère (gonflement, plastification, *etc.*), on peut considérer que la diffusion d'eau suit la loi de Fick telle que :

Équation 11

$$\frac{dm}{dt} = D\frac{\partial^2 m}{\partial z^2}$$

où m est la prise de masse, D le coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$) de l'eau qui ne dépend que de la température selon la loi d'Arrhenius et z la profondeur selon l'épaisseur de l'échantillon.

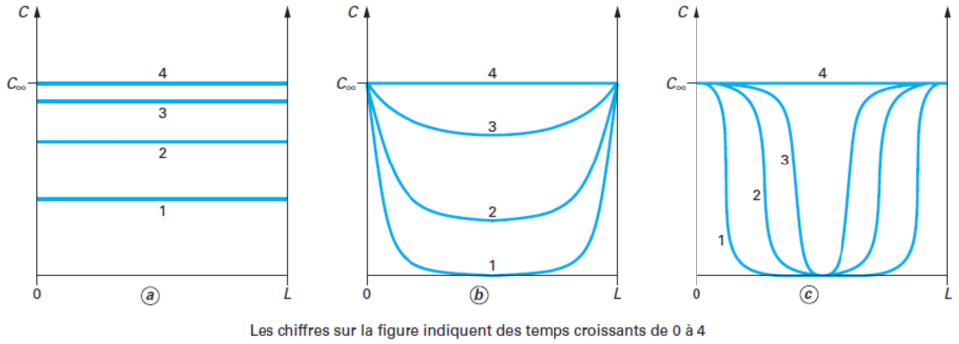


Figure 22 - Différents modes de remplissage d'eau d'un échantillon polymère

La quantité maximale d'eau est absorbée au bout de :

$$t = \frac{L^2}{5D}$$

L étant l'épaisseur de l'échantillon et D le coefficient de diffusion de l'eau dans le polymère. La teneur en eau, présentée plus haut, est le plus souvent mesurée par gravimétrie.

Des exemples de remplissage de pièces industrielles en matériaux composites sont rapportés sur la Figure 23, la Figure 24 et la Figure 25.

Le matériau passe graduellement par une série d'états structuraux avant d'atteindre l'équilibre.

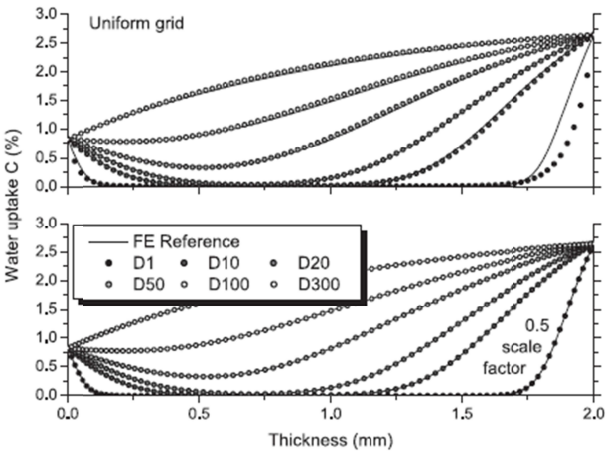


Figure 23 - Profils de courbes de sorption à travers une plaque composite de 2mm d'épaisseur soumise à des conditions hydrothermales non symétriques : à gauche, 20°C et HR=50% et à droite, 50°C et HR=100%. Simulation effectuée avec un maillage uniforme et un facteur d'échelle de 0,5 sur la figure du bas. (Joannès *et al.*, 2014)

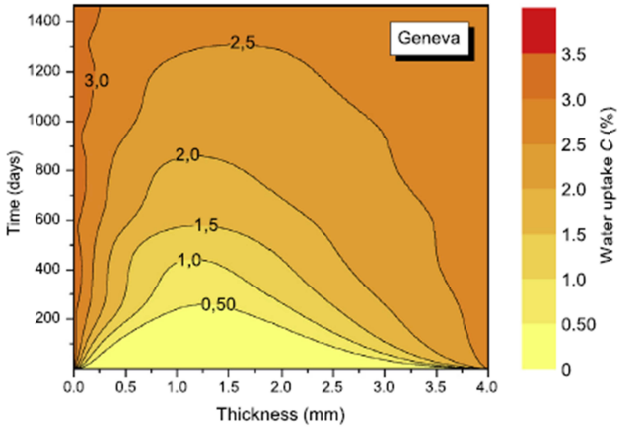


Figure 24 - Évolution des états structuraux de remplissage d' eau à différents temps d'un matériau composite (Joannès *et al.*, 2014)

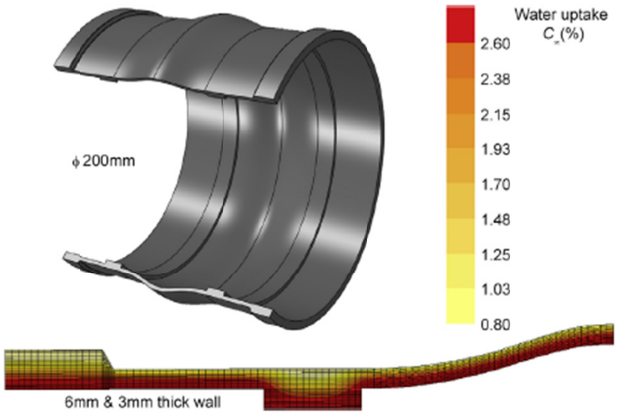


Figure 25 - Simulation par éléments finis de la diffusion de l'eau dans un tuyau (Joannès *et al.*, 2014)

3.1.1.1.3 Conséquences de l'absorption d'eau

Les deux principales conséquences de l'absorption d'eau sont la plastification et le gonflement du polymère. Le gonflement correspond à l'addition du volume du pénétrant au volume initial du polymère (Van Krevelen *et al.*, 1990). À noter que dans le cas d'un polymère semi-cristallin, seule la phase amorphe absorbe le solvant.

Les molécules d'eau s'insèrent entre les chaînes macromoléculaires et brisent les liaisons secondaires initialement établies entre les groupes polaires des macromolécules voisines (Figure 26).

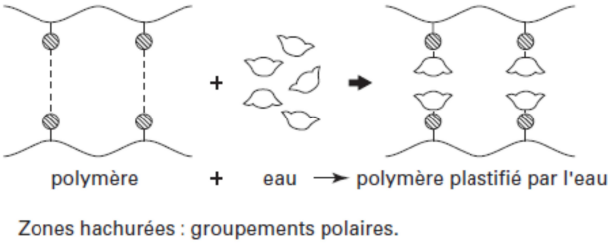


Figure 26 - Plastification par l'eau d'un polymère (Verdu, 2006)

L'eau et le polymère possèdent une température de transition vitreuse T_{gS} (T_{gS} = 120 K pour l'eau) et T_{gP} respectivement. Le mélange polymère-solvant est caractérisé par une température de transition vitreuse intermédiaire T_g telle que :

$$T_{gS} < T_g < T_{gP}$$

La valeur de T_g est donnée par une loi des mélanges :

Équation 12

$$T_g = \frac{\alpha_P(1-\nu)T_g + \alpha_S \nu T_{gS}}{\alpha_P(1-\nu) + \alpha_S \nu}$$

Avec ν la fraction volumique de solvant dans le mélange, et α_p et α_s les coefficients de dilatation du volume libre du polymère et du solvant respectivement (Fayolle *et al.*, 2002).

Par conséquent, l'eau abaisse la température de transition vitreuse du matériau : cet effet est appelé *plastification*.

3.1.2 Transport de l'oxygène

3.1.2.1 *Perméation de l'oxygène*

La perméation de l'oxygène est un processus se déroulant en trois étapes. L'oxygène est d'abord adsorbé à la surface du matériau puis se diffuse aléatoirement à travers son épaisseur, et finalement se désorbe à la surface opposée.

3.1.2.2 *Diffusion de l'oxygène*

La diffusion est un phénomène de transport qui se traduit par la migration d'espèces chimiques dans un milieu. Dans le cas d'un matériau non plastifié, la diffusion de l'oxygène obéit à la seconde loi de Fick (Van Krevelen *et al.*, 1990) :

Équation 13

$$J = -D\frac{\partial C(z,t)}{\partial z}$$

Où J est le flux de gaz, $C(z,t)$ est la concentration en molécules diffusantes à la profondeur z et au temps t, Dest le coefficient de diffusion.

3.1.3 Transport du dioxyde de chlore

Dans ses travaux, El-Mazry (El-Mazry, 2013) a déterminé propriétés de transport du DOC dans la matrice de PA66 pure par analogie avec celles du dioxyde de souffre. En effet, les propriétés de transport du DOC ne sont pas accessibles expérimentalement à basse température car cette espèce réagit instantanément avec le PA66.

L'analogie entre ces deux molécules est justifiée par le fait qu'elles ont une structure, une taille et des propriétés cohésives très proches (Tableau 5).

Tableau 5 - Caractéristiques physiques du dioxyde de souffre et du DOC (Van Krevelen *et al.*, 1990)

Espèce	M ($g.mol^{-1}$)	$T_{éb}$ (K)	T_{cr} (K)	ΔHv (kJ.mol-1)	$\Delta H_v/RT_{éb}$	T_{LJ} (K)	$T_{LJ}/\Delta H_v$
SO_2	64	263	431	24,8	11,3	335	13,5
ClO_2	67,5	284	426	27,3	11,5	-	-

M : masse molaire ; $T_{éb}$: température d'ébullition ; T_{cr} : température critique ; ΔHv : enthalpie de vaporisation ; T_{LJ} : température de Lennard-Jones

3.1.3.1 *Température de Lennard-Jones*

La température de Lennard-Jones est un paramètre important dans les relations structure/solubilité du gaz :

Équation 14

$$T_{LJ} = \frac{\varepsilon}{k}$$

Où ε est le pré-facteur de l'expression du potentiel intermoléculaire de Lennard-Jones, proportionnel à la densité d'énergie cohésive, environ égale à l'enthalpie de vaporisation, et k la constante de Boltzmann. Il vient alors :

Équation 15

$$T_{LJClO_2} = T_{LJSO_2} \frac{\Delta H_{vClO_2}}{\Delta H_{vSO_2}}$$

D'après les données du Tableau 5, nous obtenons numériquement $T_{LJClO2} = 369K$.

3.1.3.2 *Solubilité dans la matrice PA66*

La solubilité a été déterminée par la relation de Van Krevelen (Van Krevelen *et al.*, 1990) dans un polymère à l'état vitreux :

Équation 16

$$logS_a(298K) = -7{,}4 + 0{,}010T_{LJ}$$

Avec S_a le coefficient de solubilité dans la phase amorphe (en $cm^3STP.cm^{-3}.Pa^{-1}$).

Numériquement on obtient :

$$S_{aClO_2}(298K) = 2{,}0 \times 10^{-4}\ cm^3STP.cm^3.Pa^{-1}$$

Soit $S_{aClO_2}(298K) = 8{,}7 \times 10^{-6}\ mol.l^{-1}.Pa^{-1}$

Le coefficient de solubilité peut aussi s'exprimer en fonction de la chaleur de dissolution H_s (Van Krevelen *et al.*, 1990) :

Équation 17

$$S = S_{a0}exp\left(-\frac{H_s}{RT}\right)$$

Avec $\frac{H_s}{R} = \left(500 - 10T_{LJ}\right) \pm 1200K$

Dans le cas du DOC : $\frac{H_s}{R} = -3190 \pm 1200K$.

D'où $S_{a0\ ClO_2} = 2{,}0 \times 10^{-10}\ mol.l^{-1}.Pa^{-1}$.

En prenant en compte du taux de cristallinité X_c :

Équation 18

$$S = S_a(1 - X_c)$$

Il vient :

Équation 19

$$S_{ClO_2} = 2{,}0 \times 10^{-10}(1 - X_c)exp\left(\frac{3190}{R}\right)$$

Pour un taux de cristallinité d'environ 40%, on obtient : $S_{ClO_2}(298K) = 5{,}2 \times 10^{-6}\ mol.l^{-1}.Pa^{-1}$.

3.1.3.3 *Concentration dans la matrice PA66*

La concentration à l'équilibre du DOC dans la matrice de PA66 peut être déterminée par la loi de Henry telle que :

Équation 20

$$C_{ClO_2} = S_{ClO_2}.p_{ClO_2}$$

avec p_{ClO_2} la pression partielle de DOC dans la phase gazeuse en équilibre au-dessus de la solution d'eau.

Le diagramme eau-DOC a été établi dans la littérature (Anonyme, 2001). D'après ces auteurs, une pression partielle de 10^4 Pa serait obtenue entre 10 et 20°C quelle que soit la concentration en DOC dans l'eau.

Tableau 6 - Température et concentration en DOC dans l'eau pour correspondre à une pression partielle de DOC de 10^4 Pa dans la phase gazeuse en équilibre au-dessus de la solution d'eau entre 10 et 20°C

T° (C)	C_{ClO2w} (ppm)	p_{ClO2} (Pa)
10	13400	10^4
15	11000	
20	9000	

Ces données sont proches de celles rapportées dans la fiche toxicologique du DOC (INRS, 2011). En effet, à 25°C, on aurait $C_{ClO2w} = 3010\ ppm$ pour $p_{ClO2} = 4{,}47 \times 10^3\ Pa$.

El Mazry (El-Mazry, 2013) a montré que la concentration en DOC dans la matrice PA66 était donnée par l'expression ci-dessous :

Équation 21

$$C_{ClO_2} = 1{,}3 \times 10^{-5}(1 - X_c).C_{ClO_{2w}}exp\left(\frac{-293}{RT}\right)$$

Elle est quasiment indépendante de la température.

3.1.3.4 *Coefficient de diffusion*

D'après les relations empiriques établies par Van Krevelen (Van Krevelen *et al.*, 1990), la diffusivité moyenne dans un matériau semi-cristallin est donné par la relation :

Équation 22

$$D = D_a(1 - X_c)$$

Avec D_a le coefficient de diffusion dans la phase amorphe obéissant à une loi d'Arrhenius :

Équation 23

$$D_a = D_{a0}\exp(-\frac{E_D}{RT})$$

D'après ce même auteur, D_a serait caractérisé par l'existence d'un phénomène de compensation indépendant du pénétrant tel que :

Équation 24

$$\log(D_{a0}) = \frac{E_D}{R} \times 10^{-3} - 9{,}0$$

De plus l'énergie d'activation E_D serait liée à un paramètre A indépendant de la nature du polymère telle que :

Équation 25

$$\frac{E_D}{R} = 10^3 \left(\frac{\sigma_{ClO2}}{\sigma_{N2}}\right)^2 A$$

avec σ_{ClO2} et σ_{N2} les diamètres moléculaires du diazote et du DOC et

$$A = 6{,}4 \times 10^{-4}(298 - T_g)^2$$

et sachant que pour le PA66 $T_g = 323\ K$, il vient $A = 6{,}3$.

Par contre, le diamètre moléculaire du DOC n'étant pas connu, il faut de nouveau faire une analogie avec la molécule de dioxyde de souffre, de masse molaire voisine (Tableau 7).

Tableau 7 - Masses molaires et diamètres moléculaires du diazote, du dioxyde de soufre et du DOC (Van Krevelen *et al.*, 1990)

Espèce	M (g.mol-1)	σ (nm)	σ^2x100
N_2	28	0,38	14,4
SO_2	64	0,411	16,9
ClO_2	67,5	-	-

L'application numérique donne :

$$\left(\frac{\sigma_{ClO_2}}{\sigma_{N_2}}\right)^2 = 1{,}2$$

$$\frac{E_D}{R} = 7394\ K$$

$$\log(D_{a0}) = -0{,}23 \rightarrow D_{a0} = 5{,}8 \times 10^{-1}\ m^2.s^{-1}$$

Soit finalement :

$$D_{ClO2} = 5{,}8 \times 10^{-1}(1 - X_c)\exp\left(\frac{-7394}{T}\right)$$

En prenant $X_c = 40\%$, on obtient alors les valeurs du Tableau 8 à différentes températures :

Tableau 8 - Coefficients de diffusion du DOC dans la matrice PA66 à différentes températures

T(°C)	D_{ClO2} x 10^{-12} ($m^2.s^{-1}$)
10	1,6
20	3,8
40	1,9

3.1.4 Perte physique de l'antioxydant

La perte physique de l'antioxydant est la conséquence de deux actes simultanés dont la cinétique globale sera contrôlée par l'étape la plus lente (Fayolle *et al.*, 2002). Il s'agit d'une part de la diffusion depuis le cœur vers la surface du matériau, puis la traversée de l'interface polymère/milieu extérieur comme l'illustre la Figure 27.

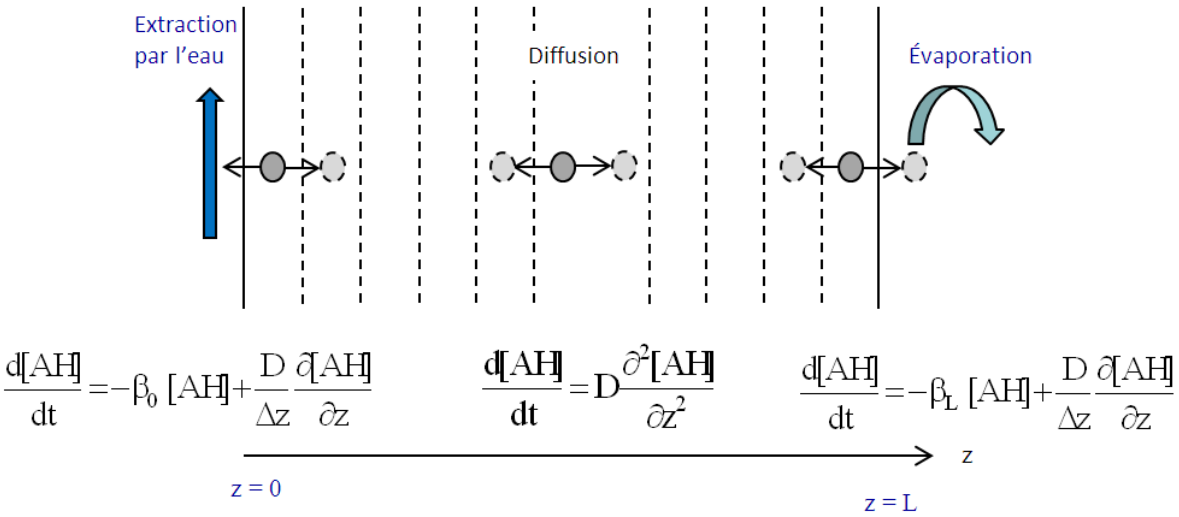


Figure 27 - Migration de l'antioxydant à travers l'épaisseur de l'échantillon (Dausseins *et al.*, 2013)

Les antioxydants étant introduits en très faible concentration, leur diffusion obéit à une loi de Fick (Équation 26) :

Équation 26

$$\frac{d[AH]}{dt} = D\frac{\partial^2[AH]}{\partial^2 z}$$

Cependant, la traversée de l'interface obéit à une loi cinétique de premier ordre (Équation 27) (Colin *et al.*, 2011). En z=0 et z=L, il faut donc écrire :

Équation 27

$$\frac{d[AH]}{dt} = -\beta[AH] + \frac{D}{\Delta z}\frac{\partial[AH]}{\partial z}$$

Dans le cas d'une perte d'additif contrôlée par la diffusion, la perte de masse est une fonction de la racine carrée du temps et le profil de concentration dans l'épaisseur est parabolique (Figure 28).

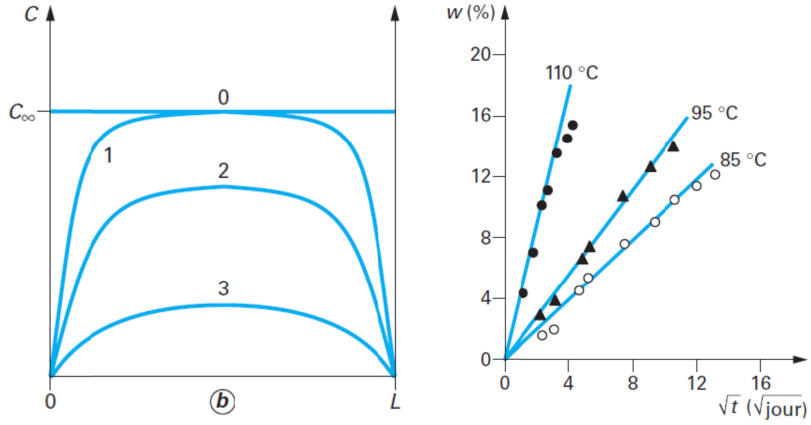


Figure 28 - Perte d'additif contrôlée par la diffusion. À gauche, profil dans l'épaisseur, à droite perte de masse en fonction de la racine du temps (Fayolle *et al.*, 2002)

En revanche, dans le cas d'une perte d'additif contrôlée par l'évaporation, la perte de masse est proportionnelle au temps et le profil de concentration dans l'épaisseur est plat (Figure 29).

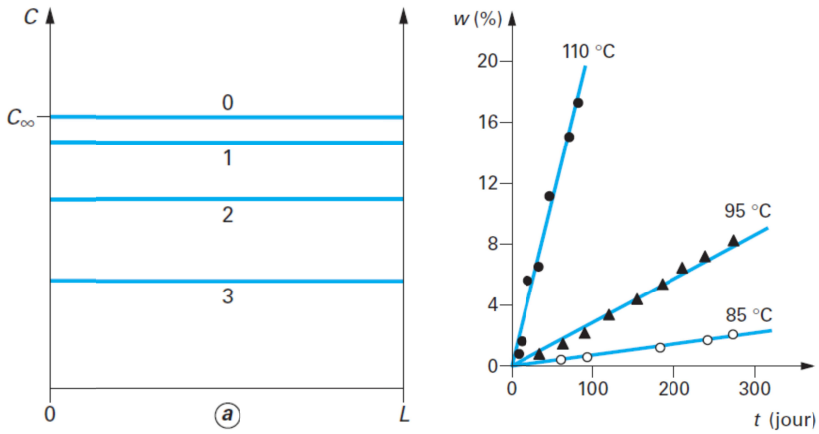


Figure 29 - Perte d'additif contrôlée par l'évaporation. À gauche, profil dans l'épaisseur, à droite perte massique en fonction du temps

La perte d'antioxydant conduit à une réduction de la durabilité du polymère, mais aussi une pollution progressive de l'environnement extérieur (Mar'in *et al.*, 1991).

3.2 Phénomènes chimiques

Le vieillissement chimique provoque une évolution lente et irréversible de la structure chimique du polymère sous l'influence de facteurs environnementaux. Dans cette partie nous décrirons les mécanismes de dégradation chimique des matrices PAs par hydrolyse, oxydation, et attaque chimique par les désinfectants chlorés et enfin, nous rappellerons les mécanismes de consommation chimique des antioxydants.

3.2.1 Hydrolyse

3.2.1.1 *Cinétique d'hydrolyse*

Dans le domaine de la robinetterie, la littérature sur la corrosion des matériaux métalliques est bien alimentée. En revanche, les effets d'un environnement humide sur les matériaux polymères sont moins bien connus car ils se manifestent à beaucoup plus long terme. Le phénomène d'hydrolyse (vieillissement chimique) se superpose toujours au vieillissement physique (plastification, gonflement différentiel cf §3.1.1).

L'hydrolyse est donc une réaction chimique. Les cinétiques d'hydrolyse peuvent être caractérisées par des mesures de masse moléculaire par viscosimétrie (à l'état fondu ou en solution dans un solvant), ou chromatographie d'exclusion stérique, ce qui permet d'en déduire le nombre de coupures de chaînes.

La cinétique d'hydrolyse d'une matrice PA peut être décrite de la manière suivante:

Réaction 7

$$Amide + eau \rightarrow acide + amine \qquad (k_H)$$

Réaction 8

$$Acide + amine \rightarrow amide + eau \qquad (k_c)$$

Avec k_H constante d'hydrolyse et k_c constante de condensation.

Un modèle cinétique d'hydrolyse réversible non contrôlée par la diffusion d'eau a été dérivé de deux réactions en prenant différentes hypothèses simplificatrices (El-Mazry *et al.*, 2012) :

Hypothèse 1 : la réactivité est la même pour tous les groupes amide,

Hypothèse 2 : l'attaque des groupes amide par l'eau est aléatoire,

Hypothèse 3 : dans le cas d'échantillons de faible épaisseur (typiquement inférieure à 100 µm), la concentration d'eau à l'équilibre est rapidement atteinte,

Hypothèse 4 : les concentrations des extrémités de chaînes acide et amine du polymère de départ sont égales : $[Amine]_0 = [Acide]_0 = {M_{n0}}^{-1} = b_0$

où M_{n0} *est la masse molaire moyenne en nombre du PA.*

Dans ce cas, l'évolution de la concentration des groupes amide est donnée par :

Équation 28

$$\frac{d[Amide]}{dt} = -k_H[Amide][eau] + k_C[Amine][Acide]$$

Chaque acte d'hydrolyse entraine la destruction d'un groupe amide par une coupure de chaîne. Ainsi, le nombre de coupures de chaînes est donné par :

Équation 29

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{d[Amide]}{dt} = k_H[Amide][eau] - k_C[Amine][Acide]$$

D'où :

Équation 30

$$[Amide] = [Amide]_0 - n$$

D'autre part, chaque coupure de chaîne crée une extrémité de chaîne amine et une extrémité de chaîne acide carboxylique :

Équation 31

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{d[Amide]}{dt} = \frac{d[Amine]}{dt} = \frac{d[Acide]}{dt}$$

D'où :

Équation 32

$$[Amine] = [Acide] = n + b_0$$

L'équation finale s'écrit donc :

Équation 33

$$\frac{dn}{dt} = k_H[[Amide]_0 - n][eau] - k_C(n + b_0)^2$$

De forme généralisée :

Équation 34

$$\frac{dn}{dt} = -k_C\left(n^2 + \frac{k_H[eau] + 2k_C{b_0}^2}{k_C}n - \frac{k_H[eau][Amide]_0 - k_c{b_0}^2}{k_C}\right)$$

Avec des racines de la forme

Équation 35

$$n_i = -\frac{k_H[eau] + 2k_C{b_0}^2}{2k_C} \pm \frac{1}{2}\sqrt{\left(\frac{k_H[eau] + 2k_C{b_0}^2}{k_C}\right)^2 + 4\frac{k_H[eau][Amide]_0 - k_c{b_0}^2}{k_C}}$$

La résolution complète de ce système d'équation est explicitée dans l'article *A new kinetic model for predicting polyamide 6-6 hydrolysis and its mechanical embrittlement* (El-Mazry *et al.*, 2012). Au final on obtient :

Équation 36

$$n = n_1 \frac{1 - \exp(-Kt)}{1 - \frac{n_1}{n_2}\exp(-Kt)}$$

avec n_1 et n_2 les racines positives et négatives de l'équation précédente et $K = k_C(n_1 - n_2)$.

Elle offre des résultats très satisfaisants en termes de description de la cinétique d'hydrolyse du PA66 et du PA11 dans une plage de températures allant de 60°C à 90°C pour le PA66 et de 110 à 160°C pour le PA11. En effet ce modèle universel confirme aussi les résultats des travaux précédents menés sur le PA11 par Jacques *et al.* (Jacques *et al.*, 2002)

3.2.1.2 *Conséquences de l'hydrolyse à différentes échelles*

3.2.1.2.1 Échelle macromoléculaire

Comme chaque acte d'hydrolyse crée une coupure de chaîne, la masse molaire moyenne du polymère décroit. Or, chaque coupure de chaîne crée une extrémité de chaîne amine et une extrémité de chaîne acide carboxylique. On peut donc écrire que :

Équation 37

$$[Amine] = [Acide] = b_0 + n = {M_n}^{-1}$$

D'où :

Équation 38

$$M_n = \frac{1}{b_0 + n}$$

Et

$$M_w = IP.M_n = \frac{IP}{b_0 + n}$$

Le modèle simulant l'hydrolyse des PAs décrit ci-dessus possède un caractère universel. En effet, comme le montre la Figure 30, l'évolution de la masse molaire moyenne en nombre a été modélisée avec succès à différentes températures.

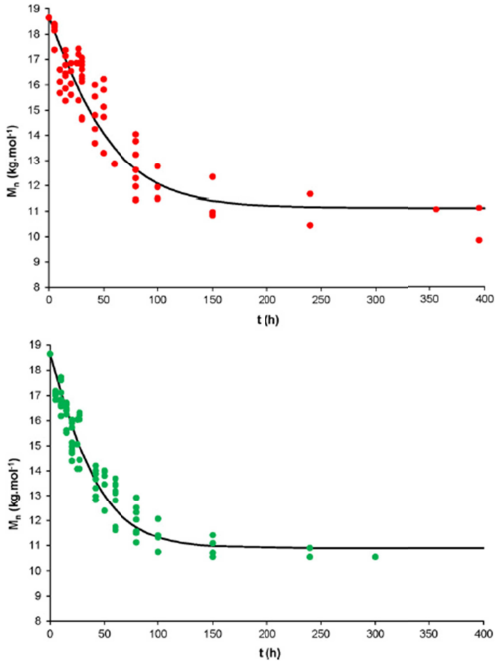


Figure 30 - Modélisation de l'évolution de la masse molaire moyenne en nombre de la matrice PA66 pure dans le cas de l'hydrolyse à 60°C (haut) et 70°C (bas). Résultats expérimentaux (points) et modélisés (ligne continue) (El-Mazry *et al.*, 2012)

On remarque alors que l'hydrolyse finit par se stabiliser, autour d'une masse molaire moyenne à l'équilibre :

$$Mn_e = \frac{1}{b_0 + n_1}$$

En parallèle, l'évolution de la déformation à la rupture chute brutalement dès les premiers instants d'exposition dans l'eau distillée entre 60 et 90°C (Figure 31).

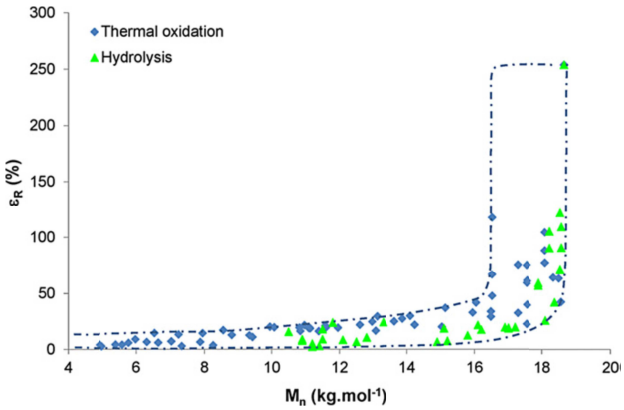


Figure 31 - Évolution de la déformation à la rupture en fonction de la masse molaire moyenne en nombre de la matrice PA66 pure dans le cas de l'hydrolyse et de la thermo-oxydation. Détermination d'une masse molaire à fragilisation de 17±3 kg.mol^{-1} (El-Mazry *et al.*, 2013)

Le critère de fin de vie traditionnellement utilisé dans l'industrie (perte de 50% des propriétés initiales) est atteint dès les premières heures d'exposition (Figure 30) pour une masse molaire moyenne en nombre, M_{nf} de 17±3 kg.mol^{-1}.

Le Tableau 9 résume les différentes valeurs de k_H et k_c pour les PA66 et PA11 à différentes températures.

Tableau 9 - Valeurs de k_H, k_c et M_{ne} entre 60 et 90°C pour la matrice PA66 et entre 110 et 160°C pour les matrices PA11 à différentes températures. Les indices a et b désignent deux matrices de PA11 différentes (El-Mazry *et al.*, 2012)

Polyamides	T°(C)	k_H (l.mol^{-1}.s^{-1})	k_C (l.mol^{-1}.s^{-1})	M_{ne} (kg.mol^{-1})
PA66	**60**	1,2 x10^{-8}	1,1 x10^{-4}	11,1
	70	1,6 x10^{-8}	1,4 x10^{-4}	10,9
	80	2,3 x10^{-8}	1,9 x10^{-4}	10,6
	90	3,0 x10^{-8}	2,2 x10^{-4}	9,9
PA11a	**110**	2,4 x10^{-8}	3,0 x10^{-5}	11,4
	120	4,8 x10^{-8}	3,0 x10^{-5}	8,5
	140	8,5 x10^{-8}	5,0 x10^{-5}	8,3
PA11b	**130**	1,9 x10^{-8}	5,3 x10^{-5}	16,3
	140	2,1 x10^{-8}	5,3 x10^{-5}	15,3
	160	3,2 x10^{-8}	6,8 x10^{-5}	142,3

Il semblerait que cette masse molaire critique M_{nf}=17 kg.mol^{-1} soit un critère de fin de vie généralisable à l'ensemble des matrices PAs aliphatiques, comme en témoigne les valeurs compilées dans la littérature et rapportées dans le Tableau 10 (Forsström *et al.*, 2000; Atofina, 2002b; Dong *et al.*, 2010b; El-Mazry *et al.*, 2012).

Tableau 10 - Masses molaires critiques issues de la littérature pour différents PAs (Forsström *et al.*, 2000; Atofina, 2002b; Dong *et al.*, 2010b)

Polyamide	M_{nf} (kg.mol^{-1})	M_{ne} (kg.mol^{-1})
PA66	17±1	10±1
PA6	17±3	-
PA11	17±2	12±4

3.2.1.2.2 Échelle morphologique

Les coupures de chaînes hydrolytiques détruisent le réseau d'enchevêtrement de la phase amorphe et libèrent des petits segments macromoléculaires qui se réarrangent localement et ainsi amorcent un phénomène de chimicristallisation. Fayolle *et al.* ont montré que, dans les polymères semi-cristallins ayant leur phase amorphe à l'état vitreux, la cristallinité peut être déterminée par l'équation suivante (Fayolle *et al.*, 2008) :

Équation 39

$$X_c = X_{C0} + \frac{1 - X_{C0}}{\left(\frac{M_{n0}}{M_e}\right)^{1/2} - 1}\left[\left(\frac{M_{n0}}{M_n}\right)^{1/2} - 1\right]$$

où X_{C0} est le taux de cristallinité initial et M_e est la masse molaire entre enchevêtrements.

L'application de l'Équation 39 est illustré sur la Figure 32 (El-Mazry *et al.*, 2012).

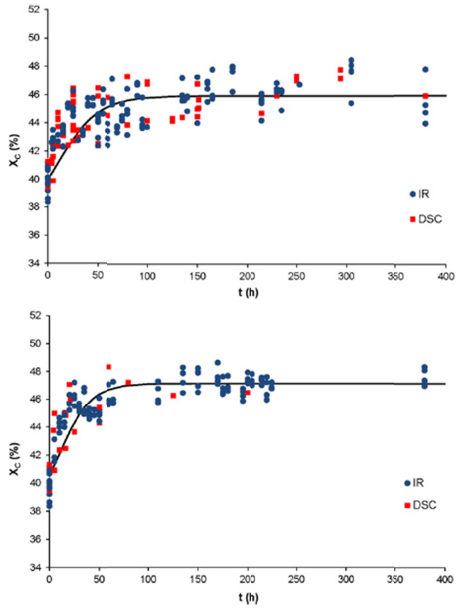


Figure 32 - Modélisation de l'évolution du taux de cristallinité de la matrice PA66 pure à 80°C (en haut) et 90°C (en bas) dans l'eau distillée. Résultats expérimentaux (points) et modélisés (ligne continue) (El-Mazry *et al.*, 2012)

3.2.1.2.3 Échelle macroscopique

Dans la littérature, il a été établi que pour les polymères amorphes et semi-cristallins, l'enchevêtrement des chaînes macromoléculaires a une influence primordiale sur leur tenue mécanique (Donald *et al.*, 1982). Il a été démontré qu'il existe une masse molaire critique M_{nF}, valeur en dessous de laquelle la résistance à la rupture chute. Dans ses travaux sur la détermination de la masse molaire critique séparant les régimes ductile et fragile, Fayolle a introduit un paramètre

$$q = \frac{M_{nF}}{M_{ne}}$$

où M_{ne} est la masse molaire moyenne en nombre entre enchevêtrements. Pour des polymères semi-cristallins à phase amorphe vitreuse comme le PA11 ou le poly(éthylène téréphtalate) (PET), ce rapport serait de l'ordre de 5. Cette valeur a été vérifiée par El-Mazry sur la matrice PA66 pure, puisqu'il a trouvé une masse molaire critique de M_{nF}= 17kg.mol^{-1} pour un seuil d'enchevêtrement M_{ne}=2kg.mol^{-1}. Une valeur élevée de q traduit le fait qu'un petit nombre de molécules-liens joue un rôle déterminant dans l'amorçage de la déformation plastique (Fayolle *et al.*, 2008).

Serpe a montré que des fissures apparaissent dans la matrice PA11 après une longue durée d'immersion en milieu acide pour des températures supérieures à 100°C. Ces fissures sont uniquement amorcées dans la couche superficielle (Serpe *et al.*, 1997). Il indique aussi que les fissures apparaissent plus tôt sur les échantillons sortis périodiquement de leur bain d'immersion pour mesurer leur variation de masse que sur ceux qui restent imergés en continu. Il a observé au moins trois types de fissures : le premier est le résultat des contraintes induites par gonflement dans l'eau, le deuxième est dû aux coupures de chaînes hydrolytiques et le troisième, appelé fissuration osmotique, est caractérisé par des fissures de forme circulaire. L'auteur émet deux hypothèses pour

tenter d'expliquer ce phénomène de fissuration osmotique : la première est une démixion rapide du système polymère-solvant due au changement brutal de température lors des retraits/réimmersion des échantillons. La seconde hypothèse formulée est une demixion lente des segments macromoléculaires très polaires formés par l'hydrolyse à température isotherme. Ces derniers sont initialement dissouts dans la matrice PA11 globalement moins polaire, mais leur seuil de solubilité est relativement bas. Dès que leur concentration dépasse une valeur critique, ces derniers démixent, créant des microcavités, ce qui accélère la propagation de fissures. Le PA11 ne se fragilise pas en dessous de 80°C car, à cette température, on est toujours dans le cas où $M_{ne} > M_{nF}$

3.2.2 Oxydation

L'unité monomère de la matrice PA66 est indiquée ci-dessous :

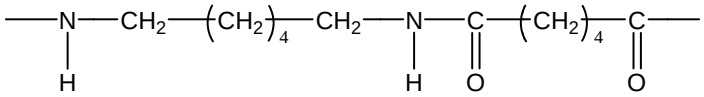


Figure 33 - Unité monomère du PA 66

Le mécanisme standard d'oxydation de Bolland et Gee (Bolland *et al.*, 1946) est toujours celui utilisé à ce jour. La Figure 34 présente le mécanisme d'oxydation en boucle fermée d'un polymère.

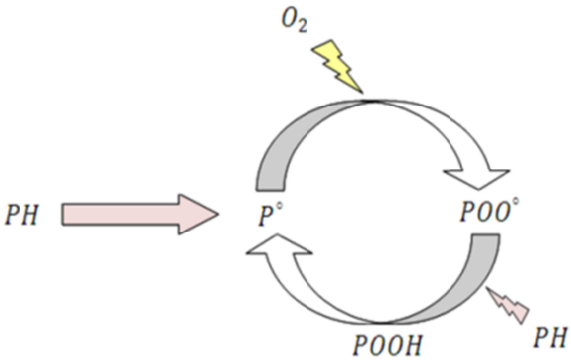
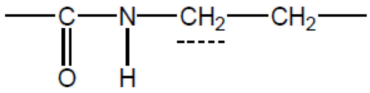
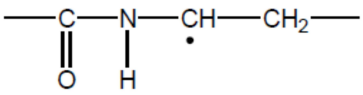
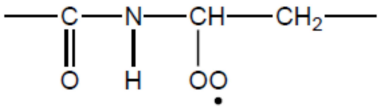
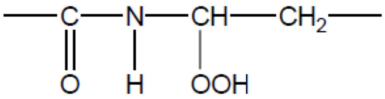


Figure 34 - Mécanisme d'oxydation en boucle fermée

Les différentes étapes de ce mécanisme, à savoir l'amorçage, la propagation et la terminaison nécessitent une brève explication. En termes de nomenclature, P°, HO°, PO°, PO_2°, PH et POOH désignent respectivement les radicaux alkyles, hydroxyles, alcoxyles et peroxy, le substrat polymère et les hydroperoxydes. Le Tableau 11 présente leur structure dans le cas de l'oxydation du PA66.

Tableau 11 - Structure chimique des espèces en présence pour la matrice PA66

Espèce	Notation	Structure chimique
Substrat polymère (Méthylène réactif)	PH	
Radical alkyle	P°	
Radical peroxy	$PO_2°$	
Hydroperoxyde	POOH	

- ***L'amorçage***

Il existe plusieurs sources d'amorçage de l'oxydation, à savoir la présence de résidus de catalyseurs sensibles à la chaleur ou aux ultra-violets (Tang *et al.*, 1982), la présence d'additifs susceptibles de se dégrader et l'existence de défauts de structure sur la chaîne macromoléculaire. La certitude de l'origine exacte de l'amorceur a fait l'objet de discussions dans le cas des PAs (Karstens, 1989; Gijsman *et al.*, 1995). Au final, en dessous de 200°C, l'oxydation des PAs serait amorcée par la décomposition thermique des hydroperoxydes, par voie unimoléculaire (Réaction 9) ou bimoléculaire (Réaction 10) (Richaud *et al.*, 2013).

Réaction 9

$$POOH \rightarrow PO^{\circ} + HO^{\circ} \ (\boldsymbol{k_{1u}})$$

Réaction 10

$$2POOH \rightarrow PO^{\circ} + PO_2^{\circ} + H_2O \ (\boldsymbol{k_{1b}})$$

où k_{1u} et k_{1b} sont les constantes de vitesse d'amorçage. Elles suivent une loi d'Arrhenius.

Équation 40

$$k_i = k_{i\,0} e^{-\frac{E_i}{RT}}$$

où :

- $k_{i\,0}$: facteur pré-exponentiel (en s^{-1} pour k_{1u} et $l.mol^{-1}.s^{-1}$ pour k_{1b})
- E_i : énergie d'activation ($J.mol^{-1}$)
- R : constante des gaz parfaits ($R = 8{,}314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$)

Les radicaux hydroxyles et alcoxyles étant très réactifs, ils ne sont pas observables par résonnance paramagnétique électronique (RPE). Les radicaux alcoxyles PO° peuvent arracher un hydrogène labile du substrat polymère ou se réarranger par coupure β. Dans le cas des PAs, comme l'énergie de dissociation de la liaison C-N est plus faible que celle de la liaison C-C (292 kJ.mol^{-1} contre 342 kJ.mol^{-1}), on s'attend à ce que la coupure de chaîne ait lieu au niveau de cette liaison et ainsi, mène à la formation d'un amide primaire et d'un aldéhyde (Figure 35).

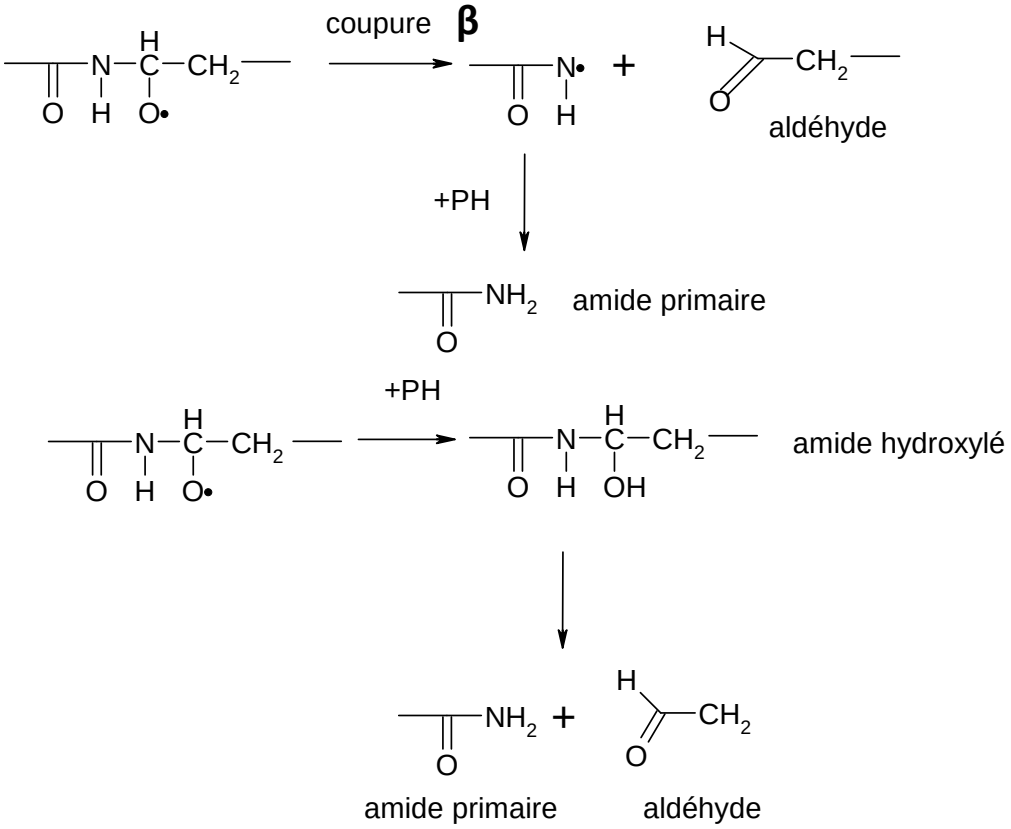


Figure 35 - Processus de coupure de chaînes oxydantes dans les PAs. En haut : Coupure β des radicaux alcoxyles. En bas : Décomposition des amides hydroxylés.

Les radicaux HO° ne peuvent arracher que les hydrogènes labiles du substrat polymère. L'ensemble de ces actes chimiques élémentaires est résumé dans la réaction bilan ci-dessous.

Réaction 9

$$POOH \rightarrow PO^{\circ} + HO^{\circ} \ (\boldsymbol{k_{1u}})$$

Coupure β :

Réaction 11

$$PO^{\circ} \rightarrow PNH_2 + PH = O + P^{\circ} + S$$

Arrachement d'hydrogène :

Réaction 12

$$PO^{\circ} + PH \rightarrow PNH_2 + PH = O + P^{\circ} + S$$

Réaction 13

$$HO^{\circ} + PH \rightarrow H_2O + P^{\circ}$$

<u>Réaction bilan :</u>

Réaction 14

$$POOH \rightarrow PNH_2 + PH = O + 2P^{\circ} + S + H_2O\ (\boldsymbol{k_{1u}})$$

Où PNH_2, $PH = O$ et S désignent respectivement des extrémités de chaînes amide et aldéhyde et une coupure de chaîne

De même, concernant la décomposition bimoléculaire :

Réaction 15

$$2POOH \rightarrow PO^{\circ} + PO_2^{\circ} + H_2O\ (\boldsymbol{k_{1b}})$$

Coupure β :

Réaction 16

$$PO^{\circ} \rightarrow PNH_2 + PH = O + P^{\circ} + S$$

Arrachement d'hydrogène

Réaction 17

$$PO^{\circ} + PH \rightarrow PNH_2 + PH = O + P^{\circ} + S$$

<u>Réaction bilan :</u>

Réaction 18

$$2POOH \rightarrow PO_2^{\circ} + PNH_2 + PH = O + P^{\circ} + S + H_2O\ (\boldsymbol{k_{1b}})$$

- ***La propagation***

La propagation se fait en deux étapes. La première est très rapides et quasiment indépendante de la température dans la mesure où l'énergie d'activation est très faible et que les radicaux produits pendant l'étape d'amorçage réagissent spontanément avec l'oxygène moléculaire pour former des radicaux peroxy (Miller *et al.*, 1956; Chien *et al.*, 1967). Les radicaux peroxy peuvent ensuite arracher les atomes d'hydrogène du substrat d'un polymère pour former des hydroperoxydes et des radicaux alkyles. Par contre cette seconde étape a une énergie d'activation élevée et est l'étape déterminante pour la vitesse d'oxydation (Kamiya *et al.*, 1978).

Réaction 19

$$P^{\circ} + O_2 \rightarrow PO_2^{\circ}\ (\boldsymbol{k_2})$$

où $k_2 = 10^8 - 10^9$ l.mol^{-1}.s^{-1}.

Réaction 20

$$PO_2^{\circ} + PH \rightarrow POOH + P^{\circ}\ (\boldsymbol{k_3})$$

Dans le PA66, on distingue deux types de liaison C-H : les liaisons appartenant aux méthylènes des chaînons tétraméthylénique pour lesquelles l'énergie de dissociation est E_D = 393 kg.mol^{-1}, et les liaisons C-H appartenant aux méthylènes situés en α des atomes d'azote pour lesquelles $E_D \leq$ 376 kJ.mol^{-1}. Les relations de Korcek *et al.* peuvent être utilisées pour calculer les valeurs de k_3 à 30°C. On trouve respectivement 4,0.10^{-3} l.mol^{-1}.s^{-1} et 2,5. 10^{-2} l.mol^{-1}.s^{-1} (Korcek *et al.*, 1972). Au vu de ces valeurs, il est évident que l'attaque oxydante sera préférentiellement localisée sur les C-H en α des atomes d'azote. On s'attend donc à ce que le PA66 subisse une attaque oxydante plus sévère que le PE.

- ***La terminaison***

La terminaison est l'étape où deux radicaux se recombinent pour former des produits inactifs (*i.e.* stables). Différents cas de figure se produisent (Mantell *et al.*, 1965) :

- La pression d'oxygène est élevée : il y a recombinaison des radicaux peroxys,
- La pression d'oxygène est basse : les radicaux peroxys se recombinent avec les radicaux alkyles pour former des ponts peroxydes,
- En absence d'oxygène : il y a recombinaison des radicaux alkyles.

Dans le cas du PA66, la recombinaison bimoléculaire de radicaux alkyles se produit par couplage ou dismutation (Figure 36).

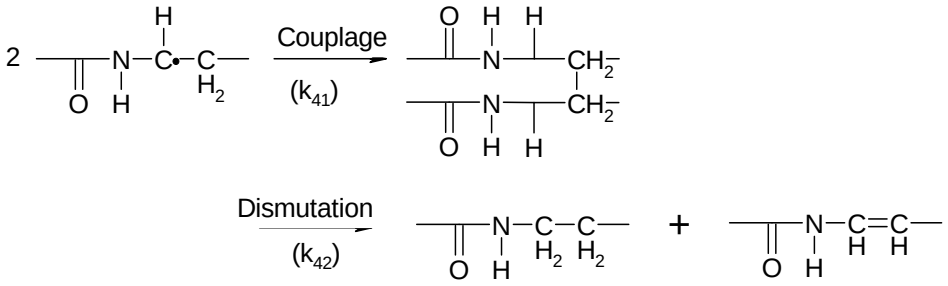


Figure 36 - Recombinaison bimoléculaire des radicaux P° (El-Mazry *et al.*, 2013)

La réaction bilan s'écrit comme suit :

Réaction 21

$$P^{\circ} + P^{\circ} \rightarrow \gamma_4 PP + (1-\gamma_4)PH + (1-\gamma_4)F + \gamma_4 X\ (\boldsymbol{k_4})$$

Où F et X désignent respectivement une double liaison et un nœud de réticulation. La constante globale k_4 et le rendement de réticulation γ_4 sont définis comme suit :

Équation 41

$$k_4 = k_{41} + k_{42}$$

Équation 42

$$\gamma_4 = \frac{k_{41}}{k_4}$$

De la même façon, la combinaison des radicaux alkyles avec les radicaux peroxys s'écrit :

Réaction 22

$$P^{\circ} + PO_2^{\circ} \rightarrow \gamma_5 POOP + (1-\gamma_5)POOH + (1-\gamma_5)F + \gamma_5 X \ (\boldsymbol{k_5})$$

Où γ_5 est le rendement de réticulation.

Dans le cas des radicaux peroxys, les réactions de couplage et de dismutation se produisent après formation d'un complexe dans une cage. La dismutation conduit alors à la formation d'un imide et d'un amide hydroxylé, puis d'un amide primaire et d'un aldéhyde (Figure 37).

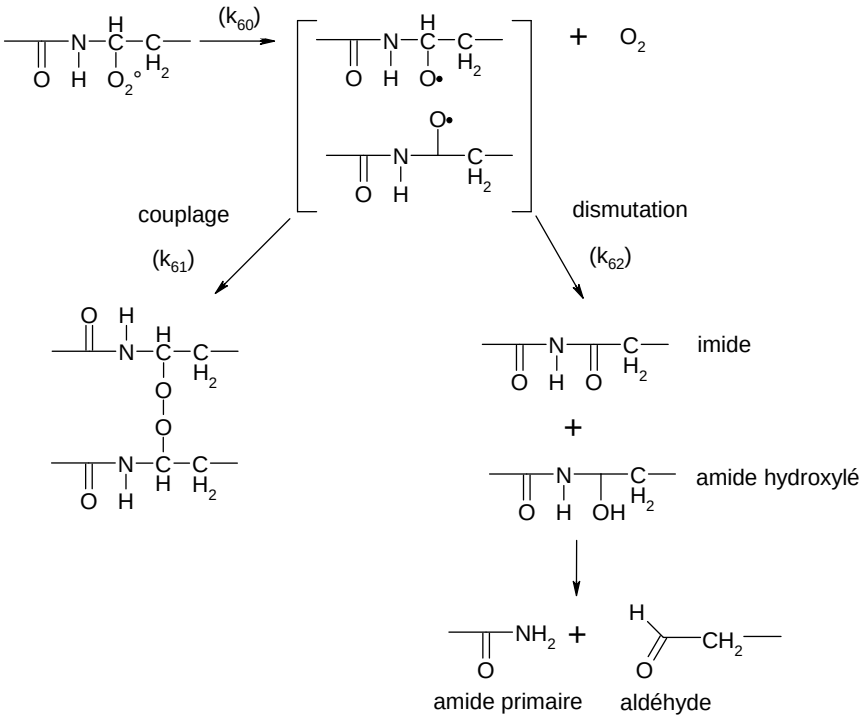


Figure 37 - Recombinaison bimoléculaire des radicaux $PO_2°$ (El-Mazry *et al.*, 2013)

Cependant, une partie des radicaux alcoxyles peuvent aussi s'échapper de la cage pour générer de nouvelles chaînes d'oxydation. Pour résumer, la recombinaison bimoléculaire des radicaux peroxys peut être décrite comme suit :

Réaction 23

$$PO_2^{\circ} + PO_2^{\circ} \rightarrow [PO^{\circ}\ {}^{\circ}PO]_{cage} + O_2 \ (\boldsymbol{k_{60}})$$

Réaction 24

$$[PO^{\circ}\ {}^{\circ}PO]_{cage} \rightarrow POOP + X \quad (\boldsymbol{k_{61}})$$

Réaction 25

$$[PO^{\circ}\ {}^{\circ}PO]_{cage} \rightarrow NH(P=O)_2 + PNH_2 + PH=O + S \quad (\boldsymbol{k_{62}})$$

Réaction 26

$$[PO^{\circ}\ {}^{\circ}PO]_{cage} \rightarrow 2P^{\circ} + 2\,PNH_2 + 2PH=O + 2S \quad (\boldsymbol{k_{63}})$$

Où $NH(P=O)_2$ est un groupe imide

Au final, le schéma de la thermo-oxydation d'une matrice PA66 non stabilisé est le suivant (El-Mazry *et al.*, 2013) :

Amorçage unimoléculaire et bimoléculaire

Réaction 27

$$POOH \rightarrow PNH_2 + PH=O + 2P^{\circ} + S + H_2O \quad (\boldsymbol{k_{1u}})$$

Réaction 28

$$2POOH \rightarrow PO_2^{\circ} + PNH_2 + PH=O + P^{\circ} + S + H_2O \quad (\boldsymbol{k_{1b}})$$

Propagation

Réaction 29

$$P^{\circ} + O_2 \rightarrow PO_2^{\circ} \quad (\boldsymbol{k_2})$$

Réaction 30

$$PO_2^{\circ} + PH \rightarrow POOH + P^{\circ} \quad (\boldsymbol{k_3})$$

Terminaison

Réaction 31

$$P^{\circ} + P^{\circ} \rightarrow \gamma_4 PP + (1-\gamma_4)PH + (1-\gamma_4)F + \gamma_4 X \quad (\boldsymbol{k_4})$$

Réaction 32

$$P^{\circ} + PO_2^{\circ} \rightarrow \gamma_5 POOP + (1-\gamma_5)POOH + (1-\gamma_5)F + \gamma_5 X \quad (\boldsymbol{k_5})$$

Réaction 33

$$PO_2^{\circ} + PO_2^{\circ} \rightarrow [PO^{\circ}\ {}^{\circ}PO]_{cage} + O_2 \quad (\boldsymbol{k_{60}})$$

Réaction 34

$$[PO^{\circ}\ {}^{\circ}PO]_{cage} \rightarrow POOP + X \quad (\boldsymbol{k_{61}})$$

Réaction 35

$$\left[PO^{\circ}\ {}^{\circ}PO\right]_{cage} \rightarrow NH(P=O)_2 + PNH_2 + PH=O + S\ (\boldsymbol{k_{62}})$$

Combinaison non terminante :

Réaction 36

$$\left[PO^{\circ}\ {}^{\circ}PO\right]_{cage} \rightarrow 2P^{\circ} + 2PNH_2 + 2PH=O + 2S\ (\boldsymbol{k_{63}})$$

Ainsi, comme énoncé dans l'introduction de ce chapitre, ce schéma réactionnel proche du schéma standard d'auto-oxydation de Bolland et Gee (Bolland *et al.*, 1946) diffère essentiellement par ses étapes d'amorçage et de terminaison.

3.2.3 Influence du désinfectant

Dans cette partie, nous allons étudier les effets sur la matrice polymère de désinfectants chlorés présent dans l'eau potable, à savoir le chlore et le DOC, et montrer comment leurs effets peuvent être introduits dans le modèle d'oxydation présenté au paragraphe 3.2.2. La dégradation du polyamide en milieu chloré a très peu été abordée dans la littérature, c'est pourquoi nous avons étendu nos recherches sur la dégradation d'autres thermoplastiques utilisés sur les réseaux de distribution d'eau potable.

3.2.3.1 *Réactifs chimiques dans les solutions au chlore*

Il n'existe pas de consensus sur les espèces réactives responsables de l'oxydation des matrices polymères, principalement en raison de la complexité de la chimie du chlore en milieu aqueux (Figure 38).

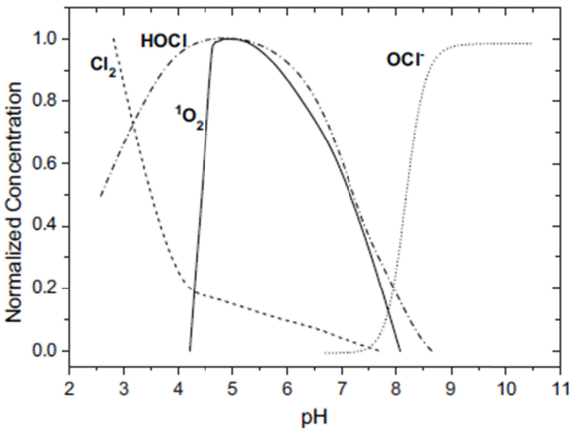


Figure 38 - Diagramme de prédominance des espèces Cl_2, HClO et ClO^- en fonction du pH dans l'eau (Zebger *et al.*, 2005)

Holst (Holst, 1954) propose un mécanisme radicalaire, repris ensuite par Devilliers (Devilliers *et al.*, 2011). Ce mécanisme provient d'une étude sur la dégradation de la cellulose. Il justifie la

formation d'espèces radicalaires réactives, dans l'eau de Javel (hypochlorite de sodium), lui conférant un caractère oxydant.

Réaction 37

$$HOCl + ClO^- \rightarrow ClO^\circ + Cl^- + HO^\circ$$

Réaction 38

$$HO^\circ + ClO^- \rightarrow ClO^\circ + HO^-$$

Réaction 39

$$ClO^\circ + ClO^- + HO^- \rightarrow 2\,Cl^- + O_2 + HO^\circ$$

Gill (Gill *et al.*, 1999) a proposé la formation d'oxygène actif selon le mécanisme suivant :

Réaction 40

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HClO + HCl$$

Réaction 41

$$2\,HClO \rightarrow 2\,HCl + O_2\ actif$$

Dans ses travaux de 2004, Hassinen (Hassinen *et al.*, 2004) suggère que seules des molécules non dissociées de type Cl_2 et Cl_2O sont capables de pénétrer à l'intérieur d'une matrice polymère apolaire comme le PE. En effet, les ions sont des espèces très polaires et les radicaux hydroxyles sont extrêmement réactifs. Ces espèces se décomposent ensuite dans la matrice polymère pour former des radicaux et amorcer l'oxydation.

De la même façon, Zebger *et al.* (Zebger *et al.*, 2005) ont considéré que les principales espèces responsables de la dégradation du PA66, PS, polystyrène-co-butadiène et PPS sont le Cl_2 et le HOCl (Figure 38) car l'acidité jouerait un rôle prédominant sur la dégradation (Figure 39).

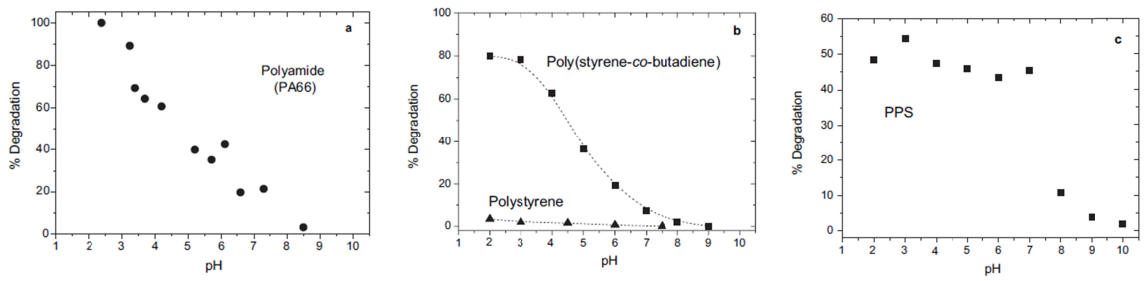


Figure 39 - Pourcentage de dégradation du PA66, du PS, du polystyrène-co-butadiène et du PPS en fonction du pH de l'eau chlorée (Zebger *et al.*, 2005)

3.2.3.2 *Solution au dioxyde de chlore*

Dans le cas d'une solution de DOC, le scénario est plus simple. En effet le DOC est déjà un radical à l'état fondamental (O=Cl–O°) (Colin *et al.*, 2009b; 2009a).

D'une part, il s'agit d'un puissant amorceur radicalaire : il attaque directement le substrat polymère et crée des macroradicaux qui, à leur tour, réagissent avec l'oxygène dissout dans l'eau potable pour initier des chaînes d'oxydation. D'autre part, il se recombine avec les radicaux alkyles pour se greffer sur les chaînes macromoléculaires. Ces deux réactions sont détaillées ci-après pour les PAs aliphatiques (Figure 40).

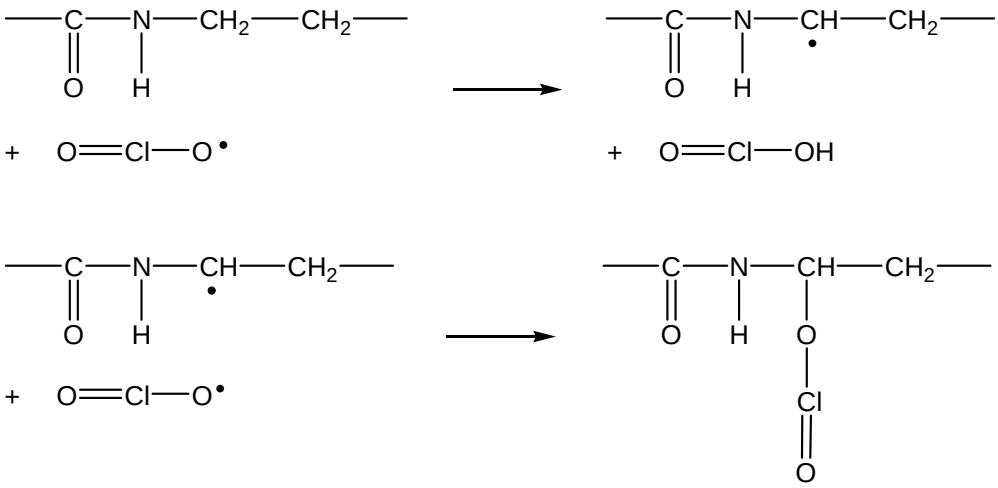


Figure 40 - Attaque des PAs aliphatiques au DOC (Dausseins *et al.*, 2014)

Des études récentes menées sur le PE (Colin *et al.*, 2009b; 2009a) et le PA66 non stabilisés (Dausseins *et al.*, 2014) ont montré que l'amorçage par le DOC est certes plus lent que par les radicaux peroxys (pour le PE, la constante de vitesse d'attaque par le DOC vaut $2{,}5.10^{-5}$ $l.mol^{-1}.s^{-1}$ contre 10^{-2} $l.mol^{-1}.s^{-1}$ pour l'arrachement de l'hydrogène par les peroxys) mais suffisant pour avoir de nombreuses coupures de chaînes et une chute dramatique de la masse molaire moyenne de ces deux polymères (Figure 41 et Figure 42).

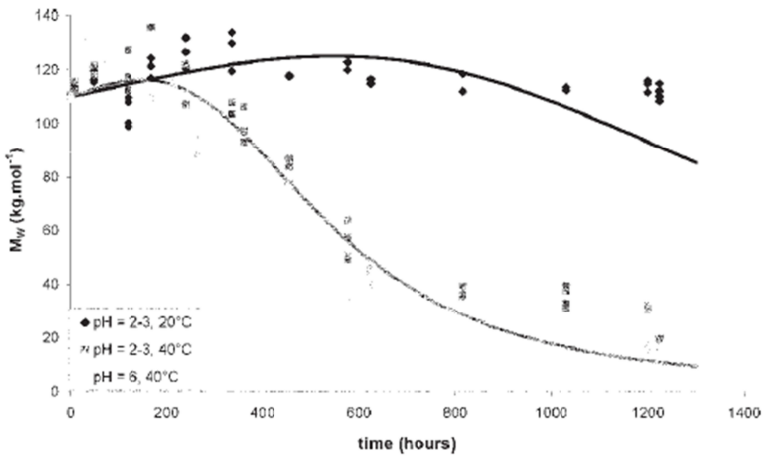


Figure 41 - Évolution de la masse molaire moyenne en poids du PE non stabilisé au cours de son immersion dans une solution de 80-90 ppm de DOC à 20 et 40°C. Comparaison entre l'expérience (points) et la simulation (ligne continue) (Colin *et al.*, 2009a)

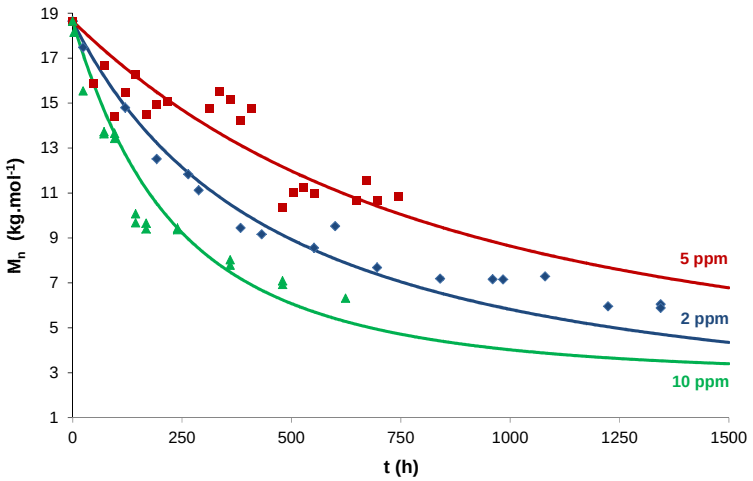


Figure 42 - Diminution de la masse molaire moyenne en nombre de la matrice PA66 pure au cours de son immersion dans des solutions à 2, 5 et 10 ppm de DOC à 17°C. Comparaison entre l'expérience (points) et la simulation (ligne continue) (Dausseins *et al.*, 2014)

Les résultats présentés Figure 42 et leur discussion font l'objet d'une partie distincte dans le quatrième chapitre de cette thèse.

3.2.4 Stabilisation

Les phénomènes d'oxydation peuvent être ralentis par l'utilisation d'antioxydants (cf §2.4). Les antioxydants peuvent être classés en fonction de leur mécanisme d'action ou de leur gamme de températures d'utilisation. Les principales familles rencontrées sont :

- Les antioxydants de mise en œuvre, agissant à très haute température. Il s'agit principalement des phosphites organiques,

- Les antioxydants de fonctionnement, couvrant une large gamme de température. Il s'agit des phénols encombrés et des amines aromatiques secondaires,
- Les antioxydants fonctionnant à basse température, essentiellement pour la protection UV. Il s'agit des amines encombrées souvent notées HALS (Hindered Amine Light Stabilizers).

Le Tableau 12 ci-dessous rappelle ces trois principales familles d'antioxydants ainsi que leur gamme de températures d'utilisation :

Tableau 12 - Gamme de températures d'utilisation et d'efficacité des trois principales familles d'antioxydants

Phosphites organiques				x	x	x	x
Phénols encombrés	x	x	x	x			
HALS	x	x	x				
T (°C)	**25**	**50**	**100**	**150**	**200**	**250**	**300**

Le Tableau 13 fait une synthèse les différentes familles d'antioxydants présentes sur le marché et de leur mode d'action.

Tableau 13 - Principales familles d'antioxydants et leur mode d'action

Espèce chimique impliquée	O_2	P°	POO°	POOH
Antioxydants	Revêtements imperméables	Noirs de carbone ***Amines encombrées (HALS*)*** (>NH) Radicaux nitroxydes (>NO°)	**Phénols encombrés** Amines aromatiques secondaires	**Phosphites organiques (mise en forme)** Sulfures organiques (usage) Thioester Ions métalliques
Mode d'action	Réduction de la concentration de O_2	Capture de radicaux	Capture de radicaux	Décomposeurs d'hydroperoxydes *(DEC)* Désactivateurs de métaux
Stade d'intervention	Propagation	Propagation	Propagation	Amorçage

Hindered Amide Light Stabilizer

Les antioxydants sont très peu solubles dans les matrices polymères, c'est pourquoi leur fraction massique est au maximum de 1% dans les matrices polymères totalement amorphes (exemples : élastomères). Leur fraction massique est une fonction décroissante du taux de cristallinité (Zweifel *et al.*, 2001).

3.2.5 Disparition de l'antioxydant

Il a été vu dans le paragraphe 3.2.2 la nécessité d'utiliser des antioxydants pour ralentir le processus d'oxydation, il s'agit à présent de s'intéresser à leur mécanisme d'action, et plus particulièrement à celui des phosphites organiques et des phénols encombrés, qui sont tous les deux utilisés dans cette étude.

3.2.5.1 *Consommation chimique de l'antioxydant*

3.2.5.1.1 Cas du phosphite

Le mécanisme d'action principal des phosphites organiques est la transformation des hydroperoxydes POOH en alcool en oxydant le phosphite $P(OR)_3$ en phosphate $O = P(OR)_3$ (Schwetlick, 1983; Billingham *et al.*, 2001) :

Réaction 42

$$P(OR)_3 + POOH \rightarrow O = P(OR)_3 + POH$$

Le phosphate qui en résulte est quant à lui inactif (Ray *et al.*, 1975).

Selon d'autres auteurs (Levin *et al.*, 1970; Pobedimskii *et al.*, 1980a; Pobedimskii *et al.*, 1980b), les phosphites aromatiques $P(OAr)_3$, où Ar est un groupe aromatique, peuvent être des piégeurs de radicaux libres. Différents mécanismes d'action ont été proposés, mais le plus réaliste serait une réaction de substitution (Schwetlick *et al.*, 1989) :

Réaction 43

$$P(OAr)_3 + PO^{\circ} \rightarrow ArO^{\circ} + POP(OAr)_2$$

3.2.5.1.2 Cas du phénol encombré

En 1953, Bickel a montré que les antioxydants phénoliques avaient la capacité de céder un hydrogène labile à un radical libre et ainsi d'interrompre efficacement une chaîne d'oxydation (Bickel *et al.*, 1953).

Réaction 44

$$AH + POO^{\circ} \rightarrow POOH + A^{\circ}$$

Le radical phénoxyle A°peut être considéré comme stable car il est stabilisé par mésomérie avec le radical B°(Figure 43), lui-même incapable d'amorcer une nouvelle chaîne d'oxydation, mais capable de réagir avec un second radical libre POO°.

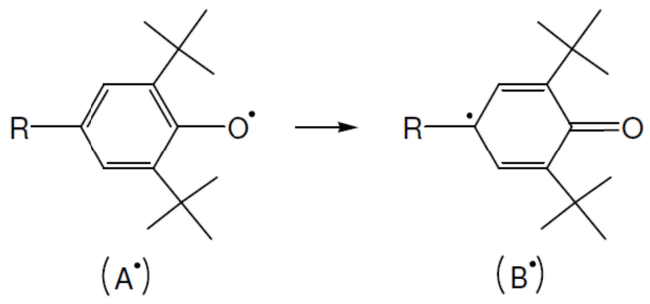


Figure 43 - Mésomérie du radical phénoxyle

La réactivité élevée de l'hydrogène du phénol rend le stabilisant vulnérable (Pospíšil, 1980; 1988). Il est sensible à l'attaque directe de l'oxygène dans le cas où l'oxygène est en forte concentration dans la matrice polymère (Richaud, 2006), mais surtout à l'attaque du DOC :

Réaction 45

$$AH + ClO_2 \rightarrow A^{\circ} + O = Cl - OH$$

Pour estimer l'efficacité de l'antioxydant au contact du DOC, il suffit de calculer le rapport des constantes de vitesse d'amorçage $\frac{k_{1sClO2}}{k_{1ClO2}}$ avec k_{1ClO2} la constante de vitesse d'attaque du substrat et k_{1sClO2} celle d'attaque du stabilisant par le DOC. À titre d'exemple, pour le PE, ce rapport vaut 2000, voulant dire que les antioxydants phénoliques sont 2000 fois plus réactifs vis-à-vis du DOC que le PE, ce qui signifie que les antioxydants phénoliques sont peu efficaces.

Azhdar (Azhdar *et al.*, 2009) a regardé l'efficacité d'un antioxydant phénolique fréquemment utilisé dans les matrices polyoléfines, l'Irganox1010. Pour cela, il a effectué une mise en contact de l'antioxydant avec une solution de 10 ppm de DOC à 70°C. Les deux principales conclusions qu'il en tire sont :

- La disparition de l'antioxydant est due à la réaction avec le DOC,
- La durée pour consommer totalement l'antioxydant est une fonction non-linéaire de sa concentration initiale.

3.2.5.2 *Perte hydrolytique de l'antioxydant*

Certains antioxydants peuvent voir leur efficacité diminuée à cause d'une hydrolyse partielle, le cas le plus souvent rencontré est l'hydrolyse des phosphites organiques (Schwetlick *et al.*, 1991; Haider *et al.*, 2002).

Dans ce cas, l'hydrolyse transforme la fonction phosphite stabilisante (phosphore trivalent P^{III}) en fonction phosphate inactive (phosphore pentavalent P^{V}) (Ray *et al.*, 1975). Dans l'équation ci-dessous, $P(OAr)_3$ est un phosphite aromatique et Ar, un groupe aromatique.

Réaction 46

$$P(OAr)_3 + H_2O \rightarrow O = PH(OAr)_2 + ArOH$$

Cependant cette remarque est à nuancer. En effet l'efficacité de la réduction des hydroperoxydes est diminuée, mais la formation du phénol ArOH augmente l'efficacité de la capture des radicaux peroxys.

Billingham a réalisé des essais d'hydrolyse sur l'Irgafos168 (i) dans une ambiance de 100% d'humidité relative pendant 96h à 70°C. Il a observé comme produit d'hydrolyse du phosphonate de diaryle (ii), du dihydrogène phosphite (iii) et de l'acide phosphorique (iv). Il a proposé le schéma réactionnel de la Figure 44 (Billingham *et al.*, 2001) :

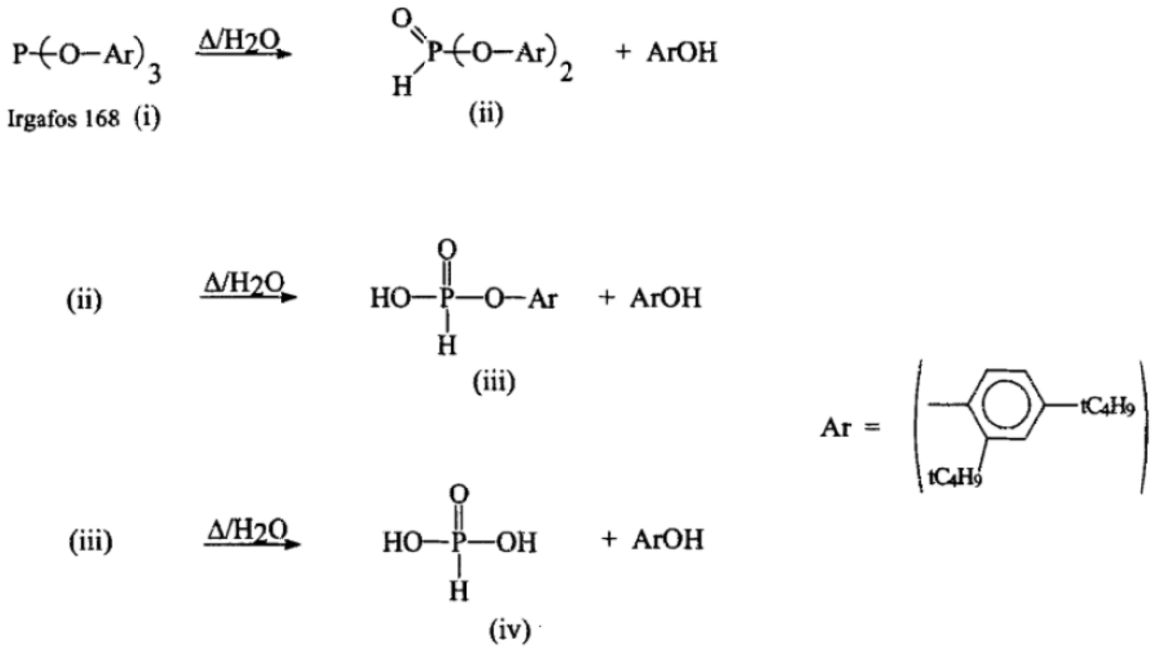


Figure 44 - Hydrolyse des phosphites aromatiques (Billingham *et al.*, 2001)

Ce phénomène d'hydrolyse peut être ralenti par des traitements de surface hydrophobes, par exemple l'application de cires polycristallines ou l'ajout de tripropylamine jouant un rôle de protection des phosphites (Girois, 2004).

4. FRAGILISATION DES MATERIAUX POLYMERES

Les processus de vieillissement évoqués dans la partie précédente entrainent une altération de la structure du matériau, ayant des conséquences à l'échelle macroscopique. C'est ce dont il est question dans cette nouvelle partie dédiée à la fragilisation des matériaux polymères.

L'objet de cette partie est de mettre en lumière les mécanismes responsables d'une rupture prématurée des matériaux polymères et de présenter des notions de plasticité et de fissuration.

4.1 Mécanismes de fragilisation

4.1.1 Les coupures de chaînes

Comme nous l'avons vu précédemment dans la troisième partie, les coupures de chaînes ont un rôle prédominant dans le processus de fragilisation du matériau.

Dans le cas d'une dégradation à l'état solide, la contrainte à la rupture se comporte d'une façon totalement aléatoire vis-à-vis de l'avancement du processus de dégradation, qui quant à lui, entraine une diminution monotone de la masse molaire. Par contre, l'allongement à la rupture diminue de manière monotone et cette diminution n'est pas liée de façon directe à la cinétique chimique de dégradation du matériau (Verdu, 1984).

Les extrémités de chaînes macromoléculaires peuvent être considérées comme des micro-amorces de fissures, alors que les enchevêtrements de chaînes peuvent être des freins à la propagation de fissures. Dans les deux cas, on constate que la masse molaire du polymère est intimement liée à la rupture, plus ou moins précoce, du matériau. En effet, un polymère de plus faible masse molaire moléculaire (chaînes courtes) aura un plus grand nombre d'extrémités de chaînes et un plus faible nombre d'enchevêtrements, et par conséquent aura une rupture plus précoce (Bucknall, 1977).

Le processus de coupures de chaînes a été observé pour des cas d'hydrolyse des PAs (Jacques *et al.*, 2002; El-Mazry *et al.*, 2012) ou de photo/thermo-oxydation des polymères linéaires hydrocarbonés, tels que le PP (Fayolle *et al.*, 2004) et le PET (Ballara *et al.*, 1989) .

Il est évident que la déformation plastique du matériau dépend de la structure du réseau d'enchevêtrements des chaînes polymères. Les coupures de chaînes ont lieu préférentiellement dans la phase amorphe du polymère (Viebke *et al.*, 1994), plus perméable à l'eau ou à l'oxygène, et ont tendance à détruire le réseau d'enchevêtrements, ce qui modifie la plasticité du polymère.

Certains auteurs s'accordent à dire qu'il existe une valeur de masse molaire critique (notée M_F) au-dessus de laquelle, le polymère présente un comportement ductile, c'est-à-dire qu'il est capable de se déformer sans rompre, alors que dans le cas contraire ($M<M_F$), le polymère subira une rupture fragile, c'est-à-dire brutale, sans déformation plastique (Greco *et al.*, 1987; Kausch, 1987; Fayolle *et al.*, 2007). À titre d'exemple, le poly(éthylène téréphtalate) (PET) a une masse molaire critique de de l'ordre M_F=15 kg.mol^{-1} (Wang *et al.*, 1998), c'est-à-dire proche de celle du PA6, PA66 et PA11 M_c=17

kg.mol^{-1} (El-Mazry, 2013). D'autres auteurs vont même plus loin en affirmant que ce n'est pas l'existence d'une masse molaire critique mais plutôt l'existence d'une masse molaire critique entre enchevêtrements qui joue un rôle sur la fragilisation du matériau polymère (Karger-Kocsis *et al.*, 2000).

À l'échelle microscopique, le processus de coupures de chaînes provoque un phénomène appelé chimicristallisation. En effet, dans le cas des matériaux polymères semi-cristallins, les coupures de chaînes dans la phase amorphe libèrent de nouveaux petits segments de chaînes qui vont pouvoir s'intégrer à la phase cristalline si la mobilité moléculaire est suffisante. En effet, ce phénomène est d'autant plus présent lorsque le matériau est dans un état caoutchoutique car les segments de chaînes voient leur mobilité augmentée. Il en résulte une augmentation globale du taux de cristallinité du matériau et une diminution de l'espace inter-lamellaire (Fayolle *et al.*, 2008; Hsu *et al.*, 2012; Gauthier *et al.*, 2013; Rasselet *et al.*, 2014). Ceci a été confirmé à l'échelle macroscopique par Flores *et al.*, par des mesures de dureté sur le PE (Flores *et al.*, 2000).

4.1.2 Effet du renfort

Les matériaux hétérogènes ont tendance à rompre plus facilement aux endroits où existent des hétérogénéités microstructurales ou des défauts.

Différents auteurs se sont intéressés à la relation entre la présence de vides et les propriétés mécaniques du matériau et en ont conclu que la taille du défaut influençait la probabilité d'avoir une rupture fragile (Shi *et al.*, 2004; Liu *et al.*, 2006). Les composites renforcés par des fibres sont un exemple de matériaux hétérogènes, où des agglomérats de fibres sont susceptibles d'amorcer une rupture sous sollicitations mécaniques (Figure 45). La technique de la tomographie X peut être utilisée pour quantifier l'endommagement des matériaux composites (Schilling *et al.*, 2005), mais aussi observer l'ouverture des fissures sous des essais de traction monotone (Moffat *et al.*, 2008; Joffre *et al.*, 2014).

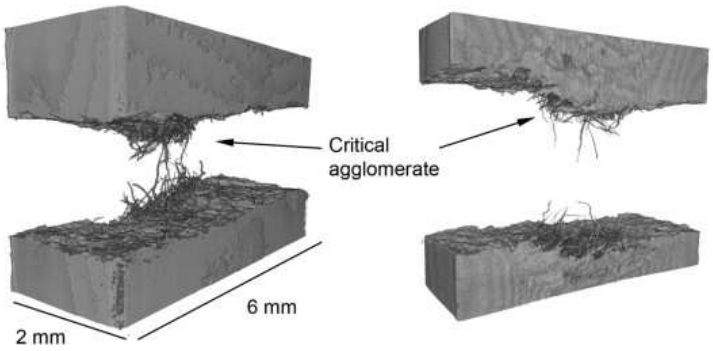


Figure 45 - Visualisation par tomographie X de la rupture fragile d'un échantillon chargé par 30% en masse de fibres de kraft (Joffre *et al.*, 2014)

4.2 Plasticité et rupture

4.2.1 Généralités

Considérons un essai de traction sur une éprouvette de section constante S_0 et de longueur initiale L_0. Sous l'action d'une force appliquée, F, l'éprouvette s'étire d'une longueur ΔL pour atteindre une longueur finale $L = L_0 + \Delta L$. La Figure 46 représente une courbe de traction typique.

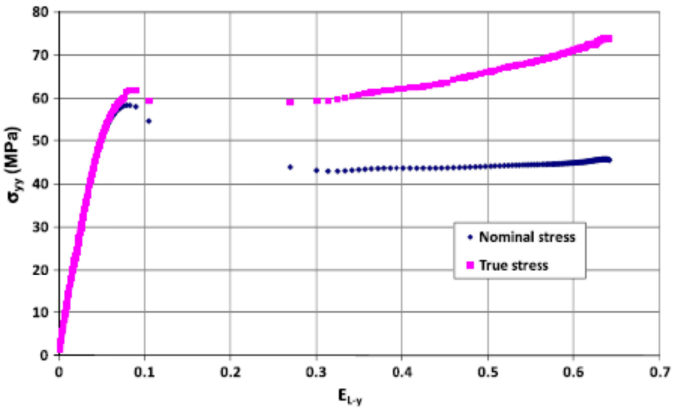


Figure 46 - Allure d'une courbe de traction (Christmann *et al.*, 2011)

Notons ε la déformation, la déformation instantanée est

$$d\varepsilon = \frac{dL}{L}$$

et la déformation totale réelle est :

$$\varepsilon = \int_0^{\varepsilon} d\varepsilon = \int_{L_0}^{L} \frac{dL}{L} = ln\frac{L}{L_0} = ln\left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right)$$

Par convention, elle est souvent écrite :

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$$

Cette approximation est vraie dans le domaine élastique.

La contrainte rationnelle en traction est :

$$\sigma = \frac{F}{S}$$

avec S la section de l'éprouvette. Au cours de l'essai, la section tend à diminuer, il faut donc distinguer σ de la contrainte conventionnelle notée *s*:

$$s = \frac{F}{S_0}$$

Mais, dans la mesure où la section varie très peu, il est souvent admis que $\sigma = s$ en élasticité.

Il est important de distinguer élasticité et plasticité : en élasticité les phénomènes sont réversibles, ce qui n'est pas le cas en plasticité.

Dans le domaine plastique, c'est-à-dire au-delà de la limite d'élasticité (R_e), la déformation est induite par cisaillement (Figure 47 et Figure 48) et devient irréversible (Keith *et al.*, 1964).

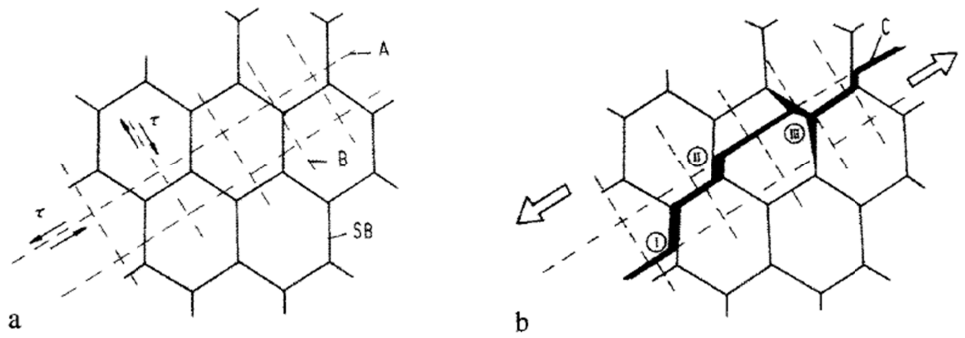


Figure 47 - Représentation schématique d'un polymère semi-cristallin avant (a) et après l'amorçage d'une fissure (b). (C) : fissure (A, B) : plans de cisaillement ; (SB) : frontière entre sphérolites (Friedrich, 1983)

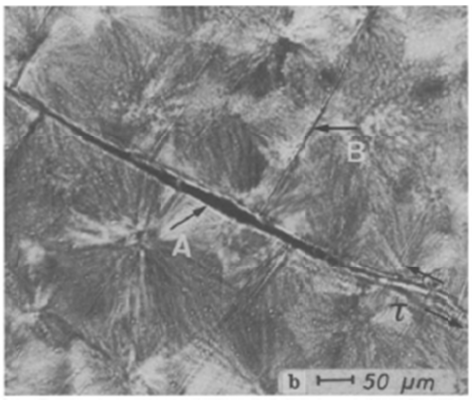


Figure 48 - Exemple de fissure dans un PP (Friedrich, 1983)

La rupture se produisant après déformation plastique est qualifiée de ductile (Figure 49).

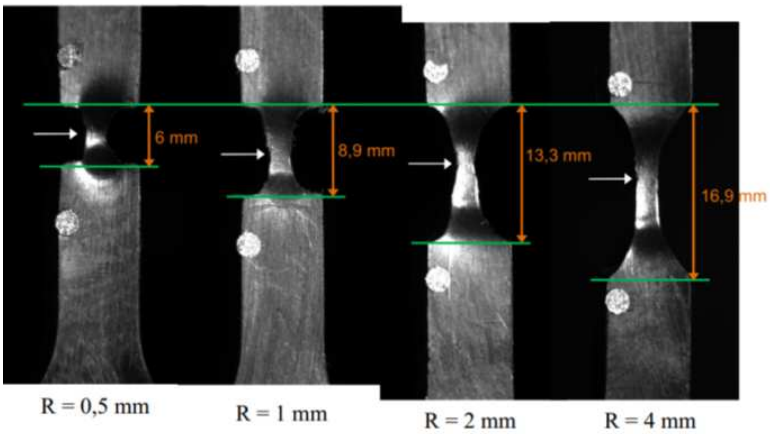


Figure 49 - Représentation de la striction et de la rupture ductile d'une éprouvette entaillée (Devilliers, 2011)

Les effets de changements de volume de la zone de striction sont généralement sous-estimés. En effet, on considère le plus souvent que la plasticité des matériaux polymères est principalement contrôlée par des mécanismes de cisaillement isochore, par analogie aux mécanismes dans les métaux. Or, les phénomènes de fissuration ou de cavitation (présentés plus en détail dans le paragraphe suivant) sont responsables de dilatation, donc d'augmentation de volume lors de la déformation plastique de la matrice polymère. Il est alors possible de suivre les variations de volume de la zone de striction par acquisition vidéo, comme le montre la Figure 50 (G'sell *et al.*, 2002) :

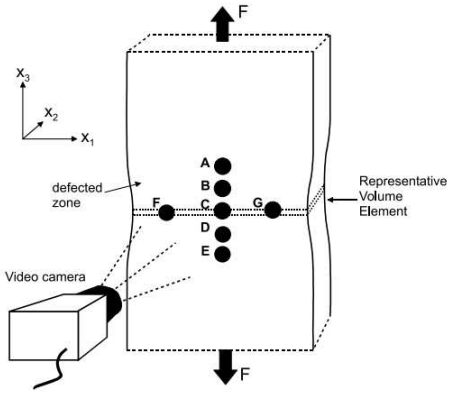


Fig. 1. Configuration of the seven markers in the video-controlled tensile testing system.

Figure 50 - Dispositif d'acquisition vidéo lors de l'essai de traction (G'sell *et al.*, 2002)

G'Sell *et al*. ont montré sur différents polymères, dont le PET (Figure 51), qu'une augmentation du volume de la zone de striction était observable.

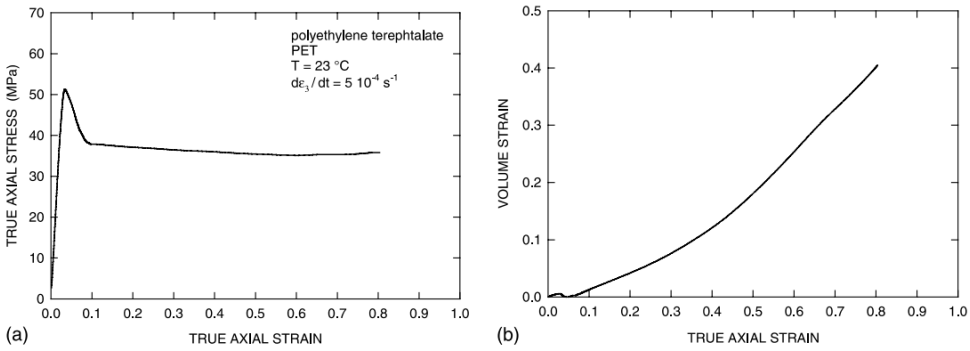


Figure 51 - Comportement mécanique du PET sous traction à température ambiante : a) courbe contrainte-déformation à vitesse constante ; b) évolution de la variation du volume en fonction de la déformation uniaxiale (G'sell *et al.*, 2002)

Les résultats de la Figure 52, dans le cas du PET, montrent dans un premier temps, un comportement viscoélastique jusqu'au seuil d'élasticité : la déformation est alors homogène. À la contrainte au seuil, correspondant à une déformation de 0,04%, deux petites marques noires sont à peine détectables, alors que la contrainte à la rupture chute brutalement. À ce stade, la déformation plastique se propage dans toute la largeur de l'échantillon. Le processus de déformation se fait alors selon deux mécanismes : (1) Des bandes étroites, inclinées sur l'axe de traction s'allongent et se multiplient peu à peu et (2) Le matériau devient opaque. Une fois la contrainte nominale stabilisée, il semble que le centre de la striction soit moins foncé que précédemment (probablement parce que l'échantillon est beaucoup plus mince dans cette zone).

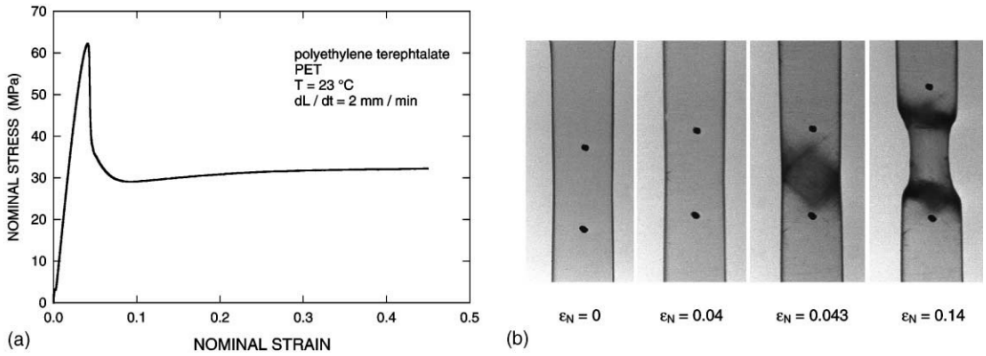


Figure 52 - Analyse par traction uniaxiale d'un échantillon PET à température ambiante : a) courbe contrainte/déformation à vitesse de sollicitation constante de 2 mm/min ; b) photographies de l'échantillon (les marqueurs noirs sont initialement distants de 10 mm) (G'sell *et al.*, 2002)

Cependant, il se peut que la striction ne soit pas visible et que le plateau de déformation plastique soit inexistant, dans ce cas on parle de rupture fragile.

Dans les deux cas de rupture, il y a presque toujours propagation de fissures (ce point sera abordé dans la partie suivante). Dans les matériaux composites à fibres, la rupture fait appel à des mécanismes complexes : décohésions fibre/matrice (Figure 53) (Nyström *et al.*, 2007; Arif *et al.*, 2014), déchaussement et extraction de fibres (Chinga-Carrasco *et al.*, 2010).

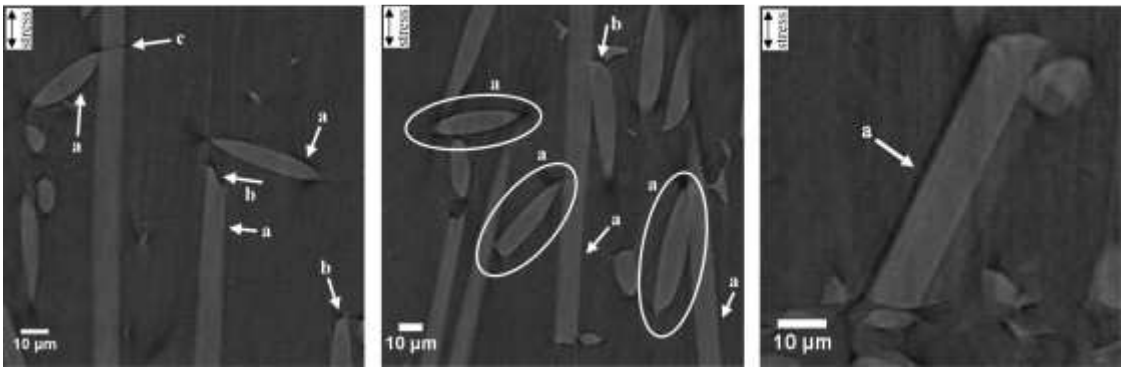


Figure 53 - Mécanismes d'endommagement observés sur un composite PA66 chargé de fibres de verre. Cas a) décohésion fibre/matrice. Cas b) vides en bout de fibres. Cas c) Rupture de fibres (Arif *et al.*, 2014)

4.2.2 Fissuration (ou « crazing »)

Dans le cas d'un matériau constitué de plusieurs phases différentes, ce qui est le cas pour un matériau composite, ou s'il y a une anisotropie des propriétés thermoélastiques, des contraintes locales peuvent apparaître entre les différents éléments constitutifs. Pendant la mise en forme à haute température, le matériau est libre de contraintes, mais lors du refroidissement, la matière se contracte, et par conséquent, il apparaît des contraintes entre les différents éléments. L'histoire thermique a donc une influence sur le comportement mécanique de la matrice polymère (Hasan *et al.*, 1993; Haward, 1994; Van Melick *et al.*, 2003).

De plus, si des différences de module d'Young existent entre les différents éléments constitutifs, elles vont entraîner des différences d'états de contraintes entre les phases : il y a inhomogénéité des contraintes à certains endroits (Malchev *et al.*, 2005).

Ainsi, la rupture des polymères est gouvernée par deux mécanismes : le cisaillement (« shearing ») et les craquelures (« crazing »). Lorsque la rupture d'un polymère se fait sans variation de volume, il s'agit de cisaillement. En revanche, si la déformation s'accompagne d'un changement de volume, on parle alors de crazing (Kausch, 1987).

Avant fissuration, le champ de contraintes appliqué se superpose à ces contraintes résiduelles locales, il s'agit d'un phénomène de microfissuration induite (Kramer, 1983; Passaglia, 1987). Les craquelures se forment à partir de défauts tels que des impuretés, des porosités ou des défauts surfaciques initiaux. Argon *et al.* ont montré que la rugosité surfacique du polymère a une incidence la cinétique de nucléation des craquelures (Argon *et al.*, 1977). Une craquelure consiste en un volume de quelques microns constitué de vacuoles (d'une taille d'une dizaines de nanomètres) et de fibrilles qui se dressent parallèlement à la direction de la contrainte principale, soit perpendiculairement à la direction de propagation de la fissure, pour relier les deux surfaces libres créées (Figure 54 et Figure 55). Quand l'écartement des lèvres de la craquelure augmente, la longueur des fibrilles augmente aussi. Celles-ci s'étirent alors jusqu'à une élongation maximale ou jusqu'à atteindre une contrainte dite "seuil" qui entraîne la rupture de la fibrille, c'est à cet instant qu'une véritable fissure a lieu.

La Figure 54 montre quelques « évènements microscopiques » susceptibles d'entraîner la nucléation de craquelures, pouvant déboucher sur une fissure (Kramer, 1983).

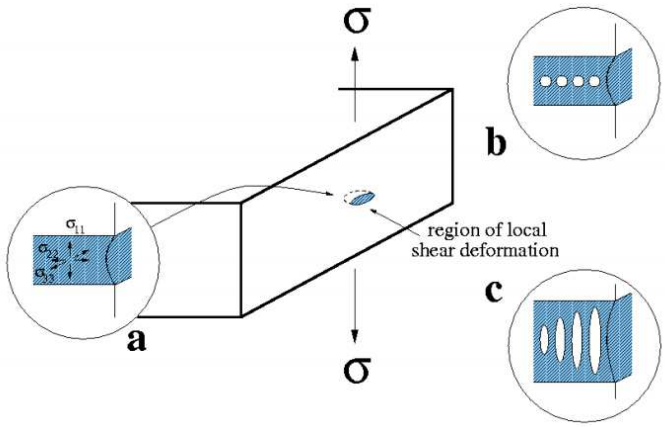


Figure 54 - Évènements entraînant la nucléation de microfissures. a) Formation d'une concentration de contraintes dans une zone plastique b) cavitation de la zone plastique c) déformation de ligaments polymères entre les vides et fusion entre les vides (Kramer, 1983)

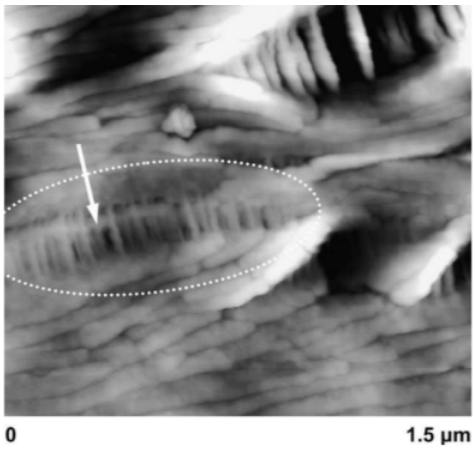


Figure 55 - Images AFM de fibrilles dans le polybutadiène (Thomas *et al.*, 2007)

Nous avons vu qu'un matériau oxydé est beaucoup plus vulnérable qu'un matériau non vieilli. La Figure 56 schématise les différentes étapes de la propagation d'une fissure :

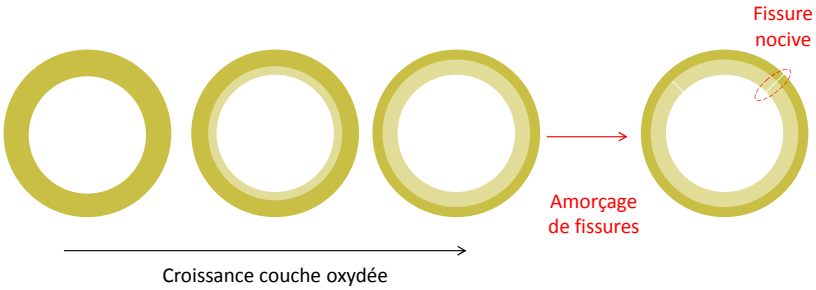


Figure 56 - Amorçage et propagation de fissures

Tout d'abord, l'antioxydant présent initialement dans le matériau va simultanément réagir chimiquement avec l'espèce oxydante et être extrait par lavage par l'eau chlorée circulant dans la pièce. Non protégée, la surface interne du matériau s'oxyde uniformément. Ceci peut être vérifié par une analyse en mapping infrarouge d'une section d'éprouvette comme le montre la Figure 57 (Devilliers, 2011).

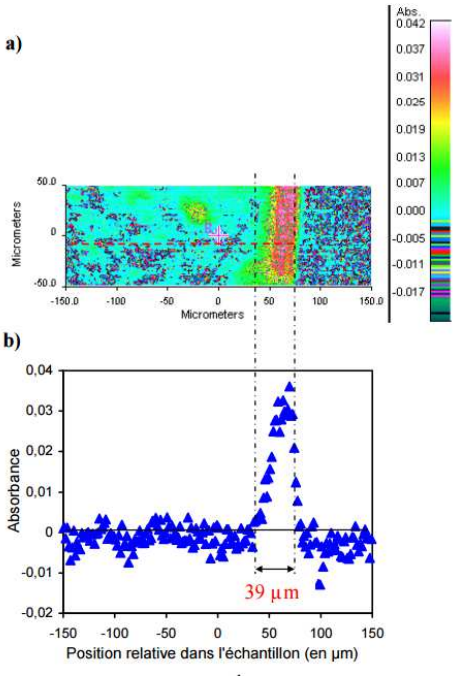


Figure 57 - Exemple d'analyse de mapping infrarouge à l'intensité à 1713 cm^{-1} pour un tube de PE vieilli 333 jours dans une solution au chlore à 70 ppm et 40°C (Devilliers, 2011)

Griffith a émis l'hypothèse qu'un matériau fragile contient une grande quantité de microfissures entraînant des concentrations de contraintes élevées. Quand une fissure se propage subitement, la surface des lèvres de la fissure augmente, l'énergie de surface augmente aussi de façon à dépasser la force de cohésion des atomes. Cette énergie provient de l'énergie de déformation qui se libère lors de l'avancée de la fissure. Pour expliquer la propagation d'une fissure, Griffith a posé comme critère le fait que la propagation se déclenche quand la diminution du taux d'énergie de déformation stockée est au moins égale au taux d'énergie crée lors de la formation des surfaces de fissure (Griffith, 1921). Ainsi, l'énergie de propagation de la fissure entretien l'avancement de la fissure jusqu'à ce qu'elle soit insuffisante pour continuer à se propager.

4.3 Effet de la pression interne de l'eau

Les essais de pression hydrostatique à une température donnée, selon la norme NF EN ISO 9080 (AFNOR, 2012b), donnent accès à des courbes de régression linéaires permettent d'estimer la durabilité des canalisations en matières plastiques en conditions service. En effet, sous sollicitation mécanique (pression interne de l'eau), le matériau est soumis à une contrainte circonférentielle. S'il subit par ailleurs un vieillissement, la couche oxydée fragile est le siège d'une fissuration. Yu *et al.* (Yu *et al.*, 2011) expliquent le mécanisme de la façon suivante : la fissure se propage spontanément dans la couche oxydée et s'arrête quand elle atteint le matériau non oxydé ductile. Les espèces oxydantes pénètrent alors dans le matériau à travers la fissure dans la couche oxydée et attaquent le matériau « sain » en pointe de fissure.

Comme cela a été abordé plus haut, l'énergie de propagation de la fissure entretient l'avancement de la fissure jusqu'à ce qu'elle soit insuffisante pour continuer à se propager. Pour être nocive, il faut donc que la longueur de la fissure soit supérieure à l'épaisseur de la couche oxydée. Or, cette longueur critique de fissure dans un matériau « sain » est une grandeur délicate à obtenir expérimentalement. De plus, les essais de pression interne sont des essais longs (de l'ordre de quelques mois à quelques années) et contraignants (le matériau à tester doit être extrudable, aux dimensions du dispositif, *etc.*), c'est pourquoi des méthodes alternatives ont été développées.

Des études ont été menées pour appréhender l'influence de la profondeur de fissures sur les propriétés mécaniques de canalisation *via* l'essai Nol Ring (Laiarinandrasana *et al.*, 2011; Laiarinandrasana *et al.*, 2014a; Laiarinandrasana *et al.*, 2014b).

Cet essai consiste à introduire deux demi-cylindres métalliques à l'intérieur d'un anneau prélevé sur le tuyau afin de lui transmettre une charge (en traction ou en fluage). Ceci génère une contrainte sur la surface interne de l'anneau en contact avec les deux demi-cylindres, dans le but de simuler une mise sous pression dans un tuyau (Figure 58).

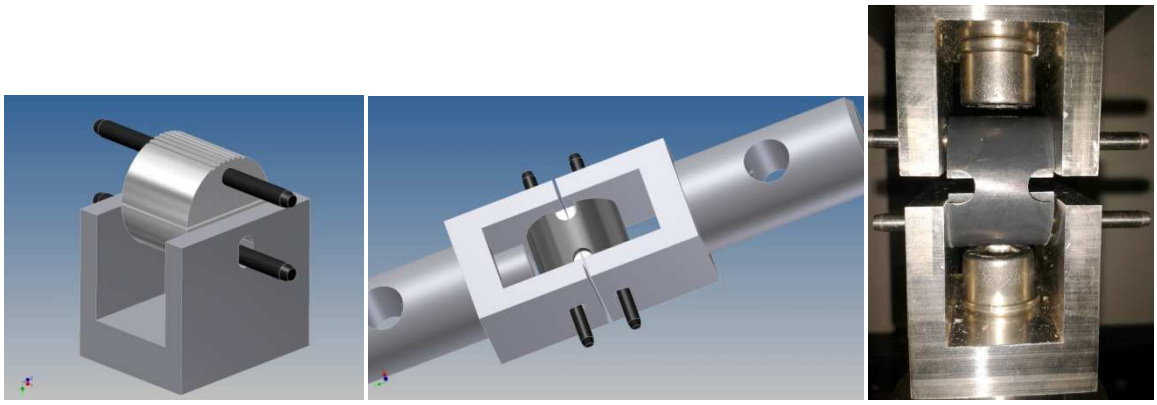


Figure 58 - Dispositif Nol-Ring. Sur les images : porte éprouvette sans et avec éprouvette entaillées. Sur la photographie : dispositif réel avec éprouvette entaillée monté sur machine de traction. Exemple du montage CSTB de Nantes

Les travaux de Laiarinandrasana *et al.* ont montré que des fissures de taille supérieure à une profondeur relative critique abaissent nettement la valeur de la contrainte à la rupture (Figure 59) (Laiarinandrasana *et al.*, 2014b).

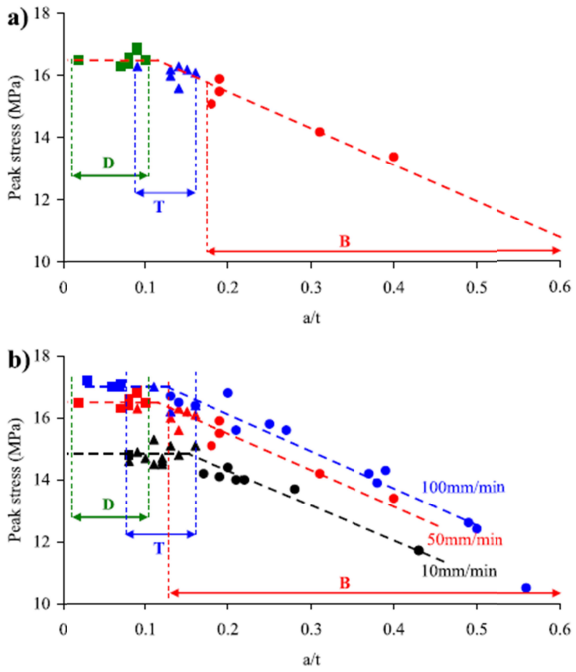


Figure 59 - Évolution de la contrainte maximale en fonction de la profondeur relative de fissure pour différentes vitesses de sollicitations (Laiarinandrasana *et al.*, 2014b)

Toutefois, cet essai est critiquable car il ne traduit pas la contrainte circonférentielle réelle qui règne au sein de la matière lors d'un essai de pression interne en raison de la non-uniformité de la charge sur la paroi interne du tube et de la difficulté de la reproductibilité des mesures.

Un autre type d'essai alternatif a été mis au point par le Plastic Pipe Institute. Il consiste en un essais de traction en contrainte plane développé par Choi et Broutman (Choi *et al.*, 1985). Les résultats de ces essais ont été superposés aux résultats des essais de pression hydrostatique menées sur des tuyaux de PA11 (Atofina, 2002a) et visiblement, ils ne concordent pas aux mêmes températures d'essais (Figure 60).

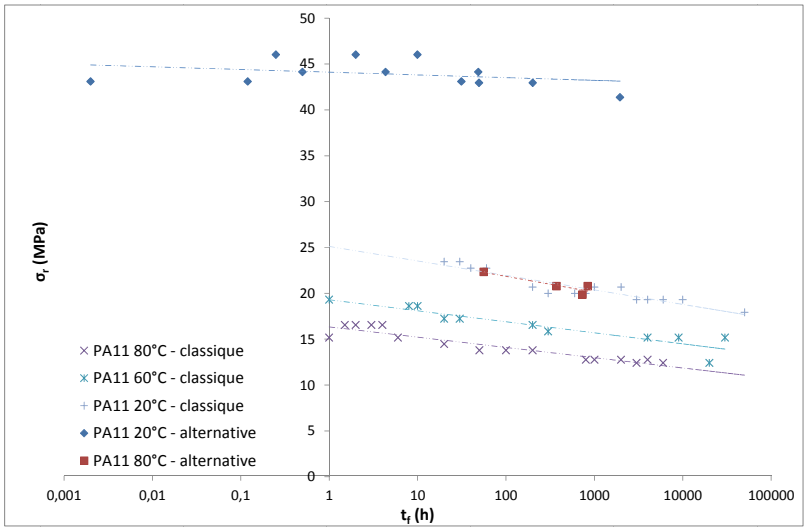


Figure 60 - Comparaison entre les essais de pression hydrostatique classique (Atofina, 2002a) et la méthode alternative de Broutman *et al.* (Broutman *et al.*, 2001)

Des deux techniques alternatives présentées, aucune ne semble reproduire fidèlement l'essai de pression hydrostatique classique, c'est la raison pour laquelle nous avons choisi de mener cet essai dans cette étude.

5. METHODES DE PREDICTION DE LA DUREE DE VIE D'UN MATERIAU POLYMERE

Les phénomènes de vieillissement sont préoccupants dans la mesure où ils génèrent une variation des propriétés d'utilisation, notamment mécaniques. Verdu définit la durée de vie du matériau t_f comme la période entre la date de mise en œuvre et la date où ses propriétés d'usage sont en dessous d'une valeur seuil (Verdu, 1984). Lorsque t_f est de l'ordre de l'année, il n'est pas possible d'attendre le verdict de l'usage, on doit alors avoir recours à un vieillissement accéléré.

Le problème qui se pose concerne la représentativité des conditions de vieillissement accéléré. Les lois cinétiques choisies sont-elles pertinentes et sont-elles dans leur domaine de validité ? Tel est l'objet de cette partie.

5.1 Approche arrhénienne

La loi d'Arrhenius est une loi empirique basée sur les résultats observés expérimentalement dans un grand nombre de cas. Elle s'écrit $k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}$ pour un acte chimique élémentaire.

où k est la constante de vitesse de la réaction

A est un facteur pré-exponentiel,

E_A est l'énergie d'activation,

R la constante des gaz parfaits (R = 8,314 J.mol^{-1}. K^{-1}),

T la température absolue.

5.1.1 Postulats

L'approche « classique » de prédiction de la durée de vie repose sur les quatre hypothèses énoncées ci-dessous (Koerner *et al.*, 1992) :

- Les vieillissements "naturels" et "accélérés" conduisent aux mêmes états structuraux,
- La loi d'Arrhenius établie pour la constante de vitesse d'un acte chimique élémentaire est considérée valide pour une durée de vie $t_f = t_0\, e^{\frac{-E}{RT}}$,
- Il existe une correspondance entre un "état structural donné et une valeur donnée d'une propriété" ce qui permet de définir le concept de "critère de fin de vie",
- Il n'existe pas de discontinuité de comportement dans l'intervalle d'extrapolation de la loi d'Arrhenius.

La durée de vie dans les conditions d'utilisation peut donc être calculée à partir des résultats des essais accélérés en utilisant la loi d'Arrhenius (Figure 61).

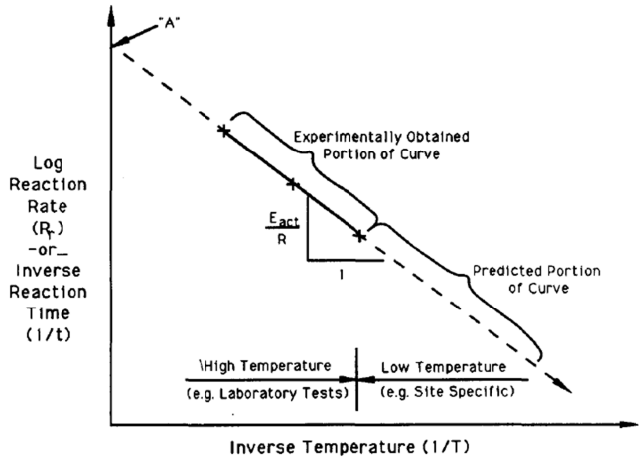


Figure 61 - Schématisation d'une extrapolation à basse température à partir d'essais réalisés à haute température selon l'approche arrhénienne (Koerner *et al.*, 1992)

5.1.2 Limites du modèle

Il est assez réducteur de penser que vieillissements naturel et accéléré conduisent au même état structural pour les conditions extérieures auxquelles le matériau est soumis.

En regard du deuxième postulat *d'application de lois cinétiques d'actes élémentaires*, les phénomènes intervenant dans le cas du vieillissement sont plus complexes, une superposition ne serait valable que dans des cas exceptionnels. Dans le cas de matériaux polymères, de nombreux facteurs et mécanismes réactionnels entrent en jeu pour arriver à un état de fragilisation donné, la simple correspondance "état structural donné et valeur donnée d'une propriété" est une approximation trop importante.

Depuis le milieu des années soixante des auteurs émettent un regard critique vis-à-vis de ce modèle trop simpliste (Oswald *et al.*, 1965; Tamblyn *et al.*, 1965). Ils ont mis en garde sur la dangerosité d'une extrapolation à basse température de résultats obtenus à haute température, le risque étant d'avoir une surestimation de la durée de vie du matériau. À titre d'exemple, ceci a été confirmé plus récemment dans les travaux de Le Saux (Le Saux *et al.*, 2014) où la prédiction de la contrainte à la rupture et du module d'Young par l'approche arrhénienne ne correspondent pas aux résultats obtenus sur l'échantillon de gomme chloroprène vieillie naturellement (Figure 62).

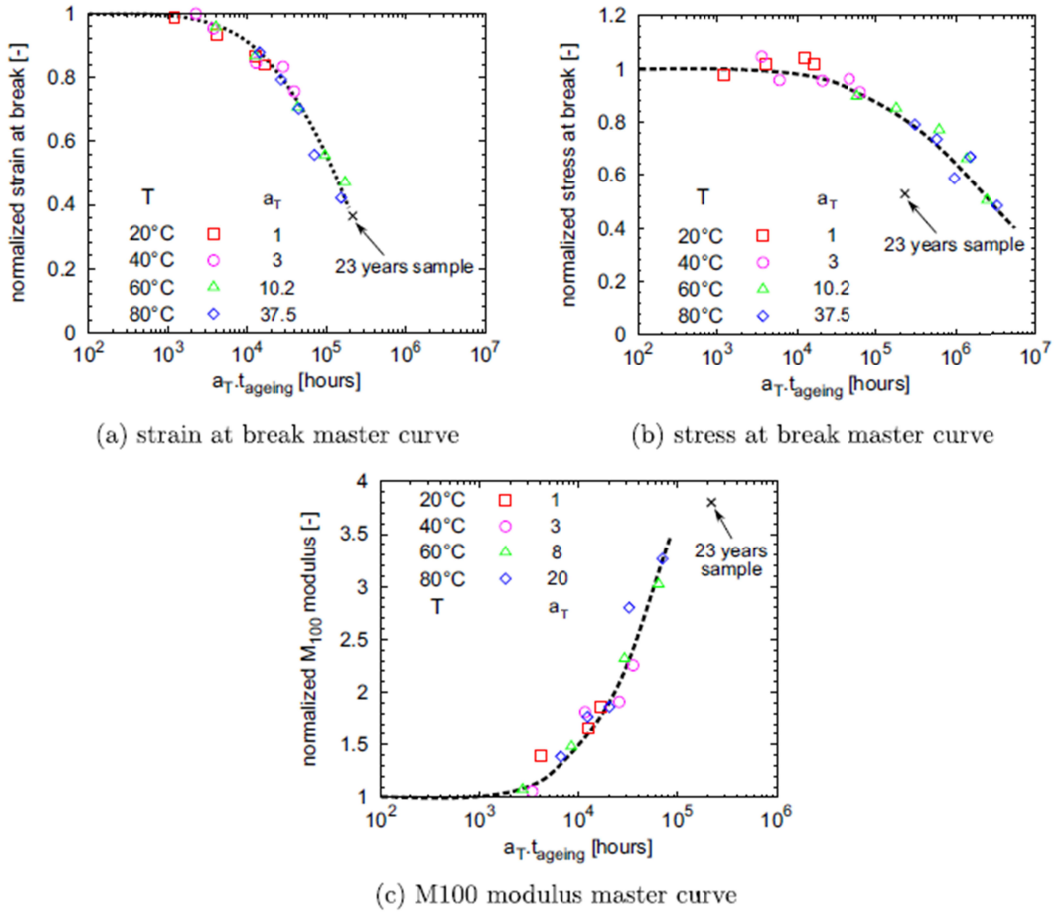


Figure 62 - Comparaison des courbes maîtresses obtenues par modélisation arrhénienne du comportement mécanique d'une gomme chloroprène vieillie de manière accélérée avec les résultats du vieillissement naturel : (a) déformation à la rupture, (b) contrainte à la rupture et (c) module d'Young (Le Saux *et al.*, 2014)

5.2 Approche mécanistique

Cette approche consiste à résoudre le système d'équations différentielles dérivé des schémas mécanistiques d'oxydation et d'hydrolyse pour décrire l'évolution structurale de la matrice polymère à l'échelle moléculaire. Les différentes constantes de vitesse sont déterminées expérimentalement à partir d'essais de vieillissement accéléré. Cette approche originale est développée depuis le début des années 2000 au sein du laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux (PIMM).

Colin, Fayolle et Verdu proposent une méthodologie de mise en œuvre de ce modèle (OFTA, 2003) selon trois étapes :

- Étape 1 : déterminer les propriétés de transport des réactifs moléculaires expérimentalement (par exemple, par perméamétrie ou sorption),
- Étape 2 : réaliser des essais de vieillissement accéléré sur films minces pour s'affranchir des propriétés de transport des réactifs moléculaires,
- Étape 3 : utiliser le modèle en méthode inverse pour déterminer les constantes de vitesse des réactions chimiques.

Certes, les conditions de vieillissement accéléré utilisées dans cette approche ne sont pas réalistes (essais sur films minces, choix des températures, et des pressions partielles des réactifs

moléculaires), mais il est important de rappeler que l'objectif est avant tout la détermination des paramètres du modèle.

L'aspect expérimental renseignera sur les changements à l'échelle moléculaire et quelles en sont les conséquences aux échelles supérieures (macromoléculaire, morphologique) responsables de l'évolution des propriétés macroscopiques (en particulier mécanique).

Cette approche a pris le parti de s'abstenir de toute hypothèse simplificatrice et ainsi de réduire l'empirisme qui gênait les approches précédentes. Cette rigueur vise à offrir des critères de fiabilité accrue, qui en plus de donner une estimation de la durée de vie, renseigne aussi sur l'évolution des différentes grandeurs. Cette approche a donné d'excellents résultats dans le cas des polyoléfines tels que le PE (Colin *et al.*, 2009a), le polyisoprene (IR) (Colin *et al.*, 2007), le polybutadiène (PB) (Coquillat *et al.*, 2007), le PP (François-Heude *et al.*, 2014), le PA pur (El-Mazry *et al.*, 2013), mais aussi des élastomères tels que l'EPDM (Ben Hassine, 2013) : c'est la raison pour laquelle l'approche mécanistique a été adoptée dans le cadre de notre étude.

6. STRATEGIE D'ETUDE

6.1 Problématique

La désinfection de l'eau potable au dioxyde de chlore se positionne actuellement comme une alternative à la désinfection au chlore. Bien que son pouvoir biocide soit aujourd'hui bien connu, cette étude bibliographique a montré que la littérature est pauvre en connaissance sur ses effets sur les matériaux organiques présents dans les réseaux d'eau.

D'autre part, l'utilisation de la matrice PA66 stabilisée et chargée de fibres de verre en tant que pièce de clapet anti-retour est récente: son comportement à long terme est aujourd'hui méconnu.

Cette thèse propose de progresser dans la compréhension de l'interaction du DOC présent dans l'eau potable avec un matériau polymère (en l'occurrence la matrice PA66 stabilisée et chargée de fibres de verre) et de proposer une démarche « multi-échelle » de prédiction de la durée de vie de ce matériau en condition d'usage.

6.2 Méthodologie

Cette méthode propose de s'affranchir de tout empirisme en étudiant les modifications de la matière à différentes échelles. La Figure 63 dresse la méthodologie générale de cette étude.

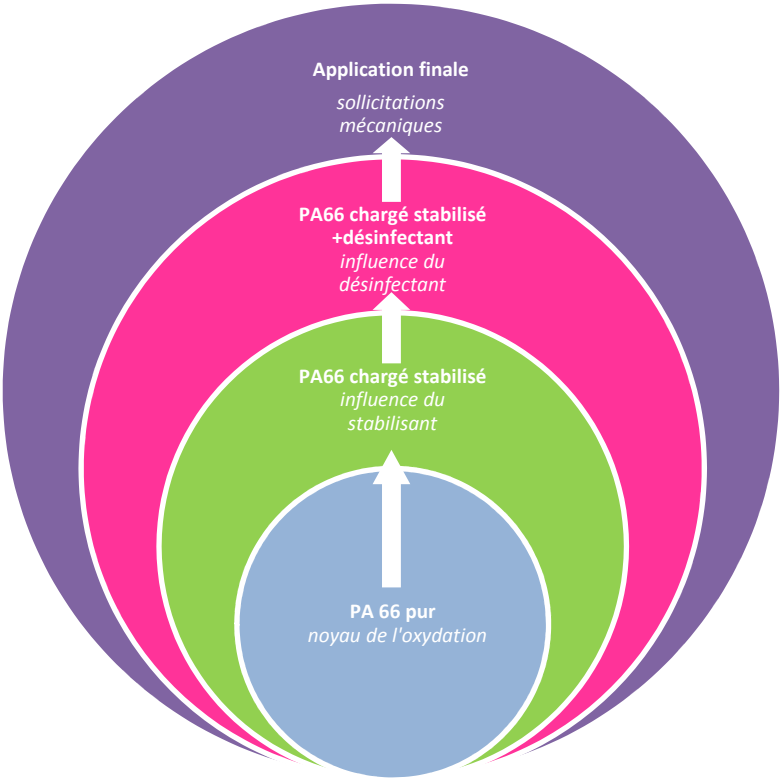


Figure 63 - Méthodologie pour étudier l'influence du désinfectant sur la matrice PA66 stabilisée et chargée

Cette méthode est bâtie autour d'un modèle cinétique dont le noyau central décrit la cinétique de dégradation de la matrice PA66 pure (sans stabilisants) dans le cadre d'un premier travail de thèse (El-Mazry, 2013).

6.3 Hypothèses initiales

Deux modèles généraux d'hydrolyse réversible non contrôlée par la diffusion de l'eau et d'oxydation non contrôlée par la diffusion d'oxygène dans les PAs aliphatiques ont été créés et vérifiés avec succès à partir des courbes cinétiques d'évolution de la masse molaire moyenne en nombre (Figure 30). Il a aussi été montré que ces deux processus de vieillissement chimique mènent à une fragilisation de la matrice PA66 lorsque sa masse molaire devient inférieure à une valeur critique de 17±3 $kg.mol^{-1}$ (Figure 31).

6.4 Objectifs

L'objet des travaux présentés dans cette thèse est de compléter ce modèle par la prise en compte de l'influence du stabilisant et des charges (fibres de verre) sur la cinétique de dégradation de la matrice PA66 afin de prédire au mieux le comportement à long terme du matériau industriel en service.

La Figure 64 présente les trois échelles de caractérisation de la dégradation du matériau, sachant que les modifications chimiques de la matière se répercuteront aux échelles structurales supérieures.

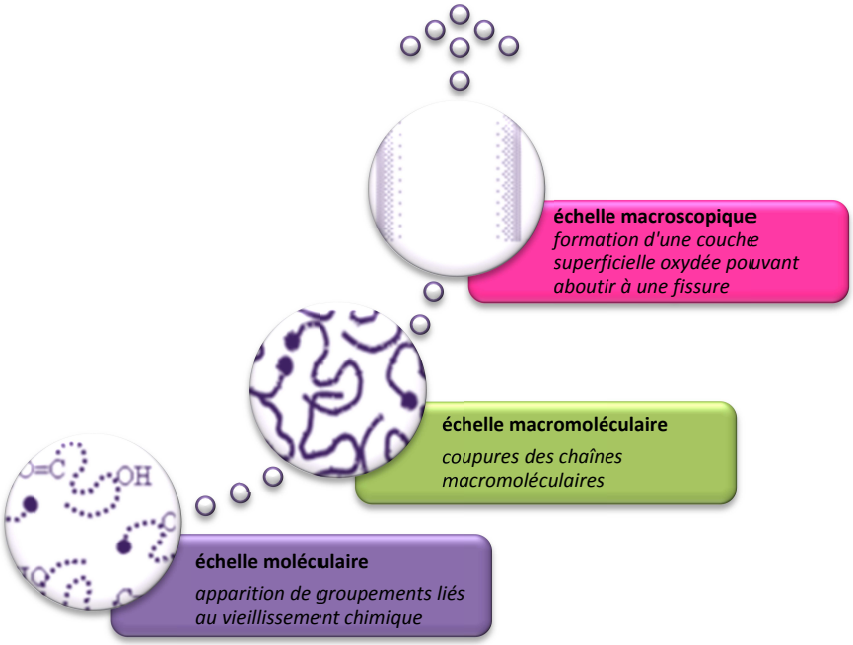


Figure 64 - Différentes échelles de caractérisation de la dégradation de la matrice PA66 et de ses conséquences aux échelles structurales supérieures

Dans un premier temps, l'enjeu est de décrire les réactions chimiques qui se produisent au sein du matériau (oxydation, hydrolyse, action du stabilisant, action du désinfectant) : il s'agit d'élaborer le schéma mécanistique.

Des équations cinétiques devront être dérivées du schéma mécanistique pour pouvoir prédire l'évolution des modifications chimiques en fonction des différentes conditions d'exposition (température, temps, concentration en DOC, pression de l'eau).

À ce stade, le « noyau » du modèle cinétique prédit les cinétiques de thermo-oxydation et d'hydrolyse de la matrice de PA66 pure (El-Mazry, 2013). La finalité de notre étude est d'intégrer l'influence du dioxyde de chlore, de la stabilisation et des charges sur la cinétique d'oxydation de la matrice PA66, puis dans un second temps d'étudier la répercussion de cette oxydation sur son comportement mécanique à long terme.

CONCLUSIONS

Notre étude s'intéresse particulièrement aux ensembles de protection de réseaux d'eau destinée à la consommation humaine fabriqués en PA66 stabilisé et chargé de fibres de verre.

La qualité microbiologique de l'eau distribuée en France nécessite l'utilisation de désinfectants chlorés tels que l'eau de Javel (ou hypochlorite de sodium) et le DOC, selon le site à traiter. La littérature est riche d'exemple d'études ou de retours terrain témoins de l'agressivité du pouvoir oxydant de ces espèces chimiques sur les systèmes de canalisations en matériaux de synthèse tels que le PE ou le PVC. Il est alors légitime de se demander quel sera le devenir des dispositifs en PA66 au contact de l'eau désinfectée au vu de ces observations.

Avant de chercher à comprendre les interactions entre le PA66 stabilisé chargé et le DOC, il a d'abord été nécessaire de présenter les caractéristiques physico-chimiques du matériau d'étude et plus précisément son mode de synthèse, sa structure et son renfort inorganique. Une attention particulière a été portée sur son mode de stabilisation. Il en est ressorti que les PAs sont des matériaux présentant des problèmes de solubilité d'antioxydant, et plus particulièrement pour les antioxydants phénoliques.

Les processus de vieillissement que l'on peut rencontrer dans un réseau de distribution d'eau ont été exposés. Les phénomènes de nature physique (plastification et perte physique de l'antioxydant) et ceux de nature chimique (hydrolyse, oxydation, attaque chimique par le désinfectant et action des stabilisants) ont été décrits, ainsi que leurs conséquences sur les matériaux polymères, illustrées par des exemples tirés de la littérature. Outre les questions de vieillissement physico-chimique, la fragilisation du matériau à l'échelle macroscopique a été abordée. La notion de plasticité des matériaux polymères et les différents facteurs pouvant favoriser la fragilisation (l'hétérogénéité initiale du matériau) et les conséquences des actes de dégradation chimique (à savoir, les coupures de chaînes macromoléculaires) ont tour à tour été présentés.

Après cet état de l'art sur les désinfectants présents dans les réseaux d'eau intérieurs, le matériau d'étude et les différents modes de vieillissement envisagés au vu du contexte de notre étude, la volonté a été d'ouvrir la réflexion sur les différentes méthodes de prédiction de durée de vie des matériaux polymères. L'approche empirique Arrhénienne a été critiquée et l'approche mécanistique, adoptée dans cette étude, a été argumentée pour justifier notre choix.

Enfin, la sixième et dernière partie de ce chapitre expose notre stratégie d'étude au vu des constats de cette étude bibliographique.

Le plan du mémoire ci-après propose une vision synthétique de l'organisation des différents chapitres.

PLAN DU MEMOIRE

CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Comment les désinfectants chlorés présents dans l'eau potable peuvent-ils altérer la durabilité des matériaux de synthèse utilisés dans les réseaux d'eau intérieurs ?

- Désinfectants chlorés présents dans l'eau potable
- Matériau d'étude
- Vieillissement des PAs au contact de désinfectants chlorés
- Fragilisation des polymères
- Méthodes prédictives de la durabilité d'un matériau polymère

Sélection du matériau d'étude, des conditions de vieillissement et de la méthodologie d'étude :
La matrice PA66 stabilisée et chargée et l'approche mécanistique des vieillissements hydrolytique, thermo-oxydatif et chimique au dioxyde de chlore

CHAPITRE II : MATÉRIAUX ET MÉTHODES

Quels outils ont été utilisés dans cette étude pour répondre à notre problématique?

CHAPITRE III : SUIVI ANALYTIQUE DU VIEILLISSEMENT

Comment l'attaque chimique au DOC peut -elle altérer la matrice PA66 stabilisée et chargée en service ?

Étude multi-échelle (moléculaire, macromoléculaire, macroscopique) et **pluri-disciplinaire** de la dégradation de la matrice PA66 stabilisée et chargée : de la perte de l'antioxydant à la dégradation en service

Physique

- Perte physique de l'antioxydant
- Propriétés de transport des réactifs moléculaires

Chimie

- Consommation de l'antioxydant
- Thermo-oxydation et hydrolyse des polymères
- Évolution des produits de dégradation
- Évolution de la masse moléculaire
- Évolution du nombre de coupures de chaînes
- Chimicristallisation

CHAPITRE IV : MODÉLISATION NUMÉRIQUE DU VIEILLISSEMENT

Comment à partir de vieillissements accélérés peut-on prédire la durée de vie d'un produit en conditions d'usage?

Détermination des vitesses par méthode inverse → Calcul de la durée de vie → Extrapolation aux conditions d'utilisation

CHAPITRE V : INFLUENCE DE L'ATTAQUE AU DOC SUR LES PROPRIÉTES MÉCANIQUES

Comment à partir de courbes de pression hydrostatique peut-on identifier le régime de rupture du matériau industriel ?

Étude de l'effet de la plastification par l'eau | Comparaison avec des résultats de la littérature + Étude des faciès de rupture → Identification du régime de rupture

RÉFÉRENCES

Adam, L.C. et Gordon, G. (1999) Hypochlorite ion decomposition: Effects of temperature, ionic strength, and chloride ion. *Inorganic Chemistry*, **38**, 1299-1304.

AFNOR (2001) NF EN 1717 - Protection contre la pollution de l'eau potable dans les réseaux intérieurs et exigences générales des dispositifs de protection contre la polution par retour, pp. 52.

AFNOR (2012a) NF DTU 60.1 Plomberie sanitaire pour bâtiments - Partie 1-1-1 : Réseau d'alimentation d'eau chaude et froide sanitaire - Cahier des clauses techniques types, pp. 41.

AFNOR (2012b) NF EN ISO 9080 - Détermination de la résistance hydrostatique à long terme des matières thermoplastiques sous forme de tubes par extrapolation. *Systèmes de canalisations et de gaines en matières plastiques*, pp. 40.

Anonyme (2001) La Tribune de l'Eau. **613-614**, 12.

Argon, A.S. et Salama, M. (1977) Growth of crazes in glassy polymers. *Philosophical Magazine*, **36**, 1217-1234.

Arif, M.F., Saintier, N., Meraghni, F., Fitoussi, J., Chemisky, Y. et Robert, G. (2014) Multiscale fatigue damage characterization in short glass fiber reinforced polyamide-66. *Composites Part B: Engineering*, **61**, 55-65.

Atofina (2002a) Rilsan Polyamide Resin *Atofina Technical Polymer Division*, pp. 22.

Atofina (2002b) Thermoplastic polymers for offshore flexible pipes *Atofina Technical Polymer Division*, pp. 22.

Audoin, L., Verdu, J., Clough, R.L. et Shalaby, S.W. (1991) Radiation effects on polymers dans *ACS Symposium Series*. American Chemical Society, Washington, Etats-Unis, pp. 473.

Azhdar, B., Yu, W., Reitberger, T. et Gedde, U. (2009) A new method for assessing the efficiency of stabilizers in polyolefins exposed to chlorinated water media. *Polymer Testing*, **28**, 661-667.

Ballara, A. et Verdu, J. (1989) Physical aspects of the hydrolysis of polyethylene terephthalate. *Polymer Degradation and Stability*, **26**, 361-374.

Ben Hassine, M. (2013) Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid. Thèse de Doctorat, Arts et Métiers ParisTech, Paris, France.

Berthereau, A. et Dallies, E. (2008) Fibres de verre de renforcement. Techniques de l'Ingénieur, AM5132, Paris, France, pp. 4.

Bickel, A. et Kooyman, E. (1953) Alkylperoxy-radicals. Part I. Reactions with 2: 4: 6-trialkylphenols. *Journal of Chemical Society*, **638**, 3211-3218.

Billingham, N., Calvert, P. et Manke, A. (1981) Solubility of phenolic antioxidants in polyolefins. *Journal of Applied Polymer Science*, **26**, 3543-3555.

Billingham, N. et Garcia-Trabajo, P. (2001) Physical chemistry of a phosphite processing stabilizer in polypropylene. Part 1: Solubility. *Polymer Engineering and Sciences*, **41**, 417-425.

Billingham, N.C. (2000) The physical behaviour of polymer additives dans *Plastic Additives Handbook 5th ed.* Hanser, Munich, Allemagne, pp. 1019-1046.

Billingham, N.C., Calvert, P.D., Okopi, I.W. et Uzuner, A. (1991) The solubility of stabilizing additives in polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, **31**, 23-36.

Bolland, J. et Gee, G. (1946) Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins. *Transaction Faraday Society*, **42**, 236-243.

Boorman, G.A. (1999) Drinking water disinfection byproducts: review and approach to toxicity evaluation. *Environmental Health Perspectives*, **107**, 207.

Brogden, S. (2004) The lifetimes of PE and PVC materials for use in sodium hypochlorite and hydrogen peroxide environments. *Proceeding of Plastic Pipe XII (CD Rom)*.

Broutman, L., Edwards, D., Shah, A. et Palermo, E. (2001) An alternate method for determining the hydrostatic design basis for plastic piping materials. *Institute of Materials*, **759**, 823-832.

Bucknall, C.B. (1977) Toughened plastics. Springer, Londres, Royaume-Uni, pp. 198.

Bunn, C. et Garner, E. (1947) The crystal structures of two polyamides ('nylons'). *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **189**, 39-68.

Carrega, M., Agassant, J.F. (2000) *Matériaux industriels, matériaux polymères*. Dunod, Paris, France.

Castagnetti, D., Dragoni, E., Scirè Mammano, G., Fontani, N., Nuccini, I. et Sartori, V. (2008) Effect of sodium hypochlorite on the structural integrity of polyethylene pipes for potable water conveyance. *Proceedings of Plastic Pipes XIV, Budapest, Hungary (CD Rom)*.

Castillo Montes, J. (2011) Impacts des stratégies d'exploitation de réseaux intérieurs sur la durabilité de canalisations d'eau chaude. Thèse de Doctorat, Université de La Rochelle, La Rochelle, France.

Castillo Montes, J., Cadoux, D., Creus, J., Touzain, S., Gaudichet-Maurin, E. et Correc, O. (2012) Ageing of polyethylene at raised temperature in contact with chlorinated sanitary hot water. Part I – Chemical aspects. *Polymer Degradation and Stability*, **97**, 149-157.

Chien, J.C. et Boss, C. (1967) Polymer reactions. V. Kinetics of autoxidation of polypropylene. *Journal of Polymer Science - Part A1: Polymer Chemistry*, **5**, 3091-3101.

Chinga-Carrasco, G., Johnsen, P.O. et Øyaas, K. (2010) Structural quantification of wood fibre surfaces—Morphological effects of pulping and enzymatic treatment. *Micron*, **41**, 648-659.

Choi, S. et Broutman, J. (1985) A plane–strain tensile specimen to determine ductile–brittle transitions in PE pipe grade resins. *9th Plastic Fuel Gas Pipe Symposium, American Gas Association* 141-159.

Christmann, A., Ienny, P., Quantin, J.C., Caro-Bretelle, A.S. et Lopez-Cuesta, J.M. (2011) Mechanical behaviour at large strain of polycarbonate nanocomposites during uniaxial tensile test. *Polymer*, **52**, 4033-4044.

Chung, S., Oliphant, K., Vibien, P. et Zhang, J. (2006) An Examination of the Relative Impact of Common Potable Water Disinfectants (Chlorine, Chloramines and Chlorine Dioxide) on Plastic Piping System Components. *Plastics Pipes XIII*, 5.

Cimetière, N. (2009) Etude de la décomposition de la monochloramine en milieu aqueux et réactivité avec des composés phénoliques. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, Poitiers, France.

Colclough, M. et Baker, R. (1978) Polymorphism in nylon 66. *Journal of Materials Science*, **13**, 2531-2540.

Colin, X., Audouin, L. et Verdu, J. (2007) Kinetic modelling of the thermal oxidation of polyisoprene elastomers. Part 1: unvulcanized unstabilized polyisoprene. *Polymer Degradation and Stability*, **92**, 886-897.

Colin, X., Audouin, L., Verdu, J., Rozental-Evesque, M., Rabaud, B., Martin, F. et Bourgine, F. (2009a) Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. I. Chemical aspects. *Polymer Engineering and Science*, **49**, 1429-1437.

Colin, X., Audouin, L., Verdu, J., Rozental-Evesque, M., Rabaud, B., Martin, F. et Bourgine, F. (2009b) Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. Part II—Lifetime prediction. *Polymer Engineering and Science*, **49**, 1642-1652.

Colin, X., Verdu, J. et Rabaud, B. (2011) Stabilizer thickness profiles in polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by bleach. *Polymer Engineering and Science*, **51**, 1541-1549.

Coquillat, M., Verdu, J., Colin, X., Audouin, L. et Neviere, R. (2007) Thermal oxidation of polybutadiene. Part 2: Mechanistic and kinetic schemes for additive-free non-crosslinked polybutadiene. *Polymer Degradation and Stability*, **92**, 1334-1342.

CSTB (2003) Partie I : Guide technique de conception et de mise en oeuvre dans *Bâtiment et Santé : Réseau d'eau destinée à la consommation humaine à l'intérieur des bâtiments*. CSTB Editions, Paris, France.

CSTB (2012) *Maîtrise du risque de développement de légionelles dans les réseaux d'eau chaude sanitaire*. Guide Technique, Centre Scientifique et Technique du Bâtiment, Paris, France.

Dausseins, J., Correc, O. et Colin, X. (2013) Methodology for lifetime prediction of glass/PA66 safety pieces in the domestic distribution network of drinking water, *Proceedings of the IXth International Conference on Composite Science and Technology (ICCST-9) Sorrento, Italy*. DEStech Publications Inc., Lancaster, Etats-Unis, pp. 1031-1032.

Dausseins, J., El-Mazry, C., Mallet, J., Colin, X. et Correc, O. (2014) Méthode de vieillissement accéléré au dioxyde de chlore-Application au polyamide 66 non stabilisé et non chargé. *Techniques Sciences et Méthodes*, **Mai 2014**, 63-75.

Delvaux, S., Masson, N. et Van, H.F. (2013) Composition d'ensimage à base de polyamide pour des fibres de verre. Brevet 3B-Fibreglass Sprl.

Devilliers, C. (2011) Dégradation chimique du PE et influence sur le comportement, l'endommagement et la rupture en fluage: application à la durabilité des canalisations sous pression. Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure des Mines ParisTech, Paris, France.

Devilliers, C., Fayolle, B., Laiarinandrasana, L., Oberti, S. et Gaudichet-Maurin, E. (2011) Kinetics of chlorine-induced polyethylene degradation in water pipes. *Polymer Degradation and Stability*, **96**, 1361-1368.

Donald, A.M. et Kramer, E.J. (1982) Effect of molecular entanglements on craze microstructure in glassy polymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **20**, 899-909.

Dong, W. et Gijsman, P. (2010a) The diffusion and solubility of Irganox® 1098 in polyamide 6. *Polymer Degradation and Stability*, **95**, 955-959.

Dong, W. et Gijsman, P. (2010b) Influence of temperature on the thermo-oxidative degradation of polyamide 6 films. *Polymer Degradation and Stability*, **95**, 1054-1062.

Doré, M. (1989) Chimie des oxydants et traitement des eaux. Lavoisier Paris, France.

Durliat, G., Vignes, J.-L. et Joffin, J. (1997) L'eau de Javel : sa chimie et son action biochimique. *Bulletin de l'Union des Physiciens*, **91**, 451-471.

El-Mazry, C. (2013) Durabilité de produits innovants de robinetterie en polyamide 66. Thèse de Doctorat, Arts et Métiers ParisTech, Paris, France.

El-Mazry, C., Ben Hassine, M., Correc, O. et Colin, X. (2013) Thermal oxidation kinetics of additive free polyamide 6-6. *Polymer Degradation and Stability*, **98**, 22-36.

El-Mazry, C., Correc, O. et Colin, X. (2012) A new kinetic model for predicting polyamide 6-6 hydrolysis and its mechanical embrittlement. *Polymer Degradation and Stability*, **97**, 1049-1059.

Fayolle, B., Audouin, L. et Verdu, J. (2004) A critical molar mass separating the ductile and brittle regimes as revealed by thermal oxidation in polypropylene. *Polymer*, **45**, 4323-4330.

Fayolle, B., Colin, X., Audouin, L. et Verdu, J. (2007) Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, **92**, 231-238.

Fayolle, B., Richaud, E., Colin, X. et Verdu, J. (2008) Review: degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state. *Journal of Materials Science*, **43**, 6999-7012.

Fayolle, B. et Verdu, J. (2002) Vieillissement physique des matériaux polymères. Techniques de l'Ingénieur, COR108, Paris, France, pp. 19.

Flores, A., Jordan, N., Baltà-Calleja, F., Bassett, D., Olley, R. et Smith, N. (2000) Mechanical changes linked to embrittlement at the wear surface of polyethylene implants in hip joints. *Polymer*, **41**, 7635-7639.

Forsström, D. et Terselius, B. (2000) Thermo oxidative stability of polyamide 6 films I. Mechanical and chemical characterisation. *Polymer Degradation and Stability*, **67**, 69-78.

François-Heude, A., Richaud, E., Desnoux, E. et Colin, X. (2014) Influence of temperature, UV-light wavelength and intensity on polypropylene photothermal oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, **100**, 10-20.

Friedrich, K. (1983) Crazes and shear bands in semi-crystalline thermoplastics. *Crazing in Polymers*, 225-274.

Fumire, J. (2008) Resistance of PVC Pipes against Disinfectants. *Proceeding of Plastic Pipes XIV, Budapest, Hungary (CD Rom)*.

G'sell, C., Hiver, J. et Dahoun, A. (2002) Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension, and its interrelation with necking. *International Journal of Solids and Structures*, **39**, 3857-3872.

Galal-Gorchev, H. (1996) Chlorine in water disinfection. *Pure and Applied Chemistry*, **68**, 1731-1735.

Gaudichet-Maurin, E. (2005) Caractérisation et vieillissement d'une membrane d'ultrafiltration d'eau. Thèse de Doctorat, Arts et Métiers ParisTech, Paris, France.

Gaudichet-Maurin, E., Devilliers, C., Fernandes, P., Oberti, S., Lucatelli, J., Cambrezy, M., Trottier, S., Laiarinandrasana, L. et Fayolle, B. (2011) Interactions chimiques des tubes en polyéthylène avec le chlore en eau potable. *Techniques Sciences et Méthodes*, **Septembre 2011**, 28-38.

Gauthier, E., Laycock, B., Cuoq, F.J.J.M., Halley, P.J. et George, K.A. (2013) Correlation between chain microstructural changes and embrittlement of LLDPE-based films during photo- and thermo-oxidative degradation. *Polymer Degradation and Stability*, **98**, 425-435.

Gijsman, P., Tummers, D. et Janssen, K. (1995) Differences and similarities in the thermooxidative degradation of polyamide 46 and 66. *Polymer Degradation and Stability*, **49**, 121-125.

Gill, T., Knapp, R., Bradley, S.W. et Bradley, W. (1999) Long term durability of crosslinked polyethylene tubing used in chlorinated hot water systems. *Plastics, Rubber and Composites*, **28**, 309-313.

Girois (2004) Stabilisation des plastiques: Principes généraux. Techniques de l'Ingénieur, AM3232, Paris, France, pp. 15.

Gordon, G., Adam, L.C., Bubnis, B.P., Kuo, C., Cushing, R.S. et Sakaji, R.H. (1997) Predicting liquid bleach decomposition. *American Water Works Association*, **89**, 142-149.

Greco, R. et Ragosta, G. (1987) Influence of molecular weight on fracture toughness and fractography of glassy polymers. *Plastics and Rubber Processing and Applications*, **7**, 163-171.

Griffith, A.A. (1921) *The phenomena of rupture and flow in solids*. Philosophical transactions of the Royal Society of London, Londres, Royaume-Uni.

Gugumus, F., Gaechter, R. et Mueller, H. (1990) Plastics additives. Hanser Publishers, Munich, Germany, pp. 129.

Haberkorn, H., Illers, K. et Simak, P. (1979) Calorimetric, X-ray and infra-red investigations on poly (hexamethylene adipamide). *Polymer Bulletin*, **1**, 485-490.

Haider, N. et Karlsson, S. (2002) Loss and transformation products of the aromatic antioxidants in MDPE film under long-term exposure to biotic and abiotic conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, **85**, 974-988.

Hasan, O., Boyce, M., Li, X. et Berko, S. (1993) An investigation of the yield and postyield behavior and corresponding structure of poly (methyl methacrylate). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **31**, 185-197.

Hassinen, J., Lundbäck, M., Ifwarson, M. et Gedde, U. (2004) Deterioration of polyethylene pipes exposed to chlorinated water. *Polymer Degradation and Stability*, **84**, 261-267.

Haward, R.N. (1994) Heating effects in the deformation of thermoplastics. *Thermochimica Acta*, **247**, 87-109.

Holst, G. (1954) The Chemistry of Bleaching and Oxidizing Agents. *Chemical Reviews*, **54**, 169-194.

Hsu, Y.-C., Weir, M.P., Truss, R.W., Garvey, C.J., Nicholson, T.M. et Halley, P.J. (2012) A fundamental study on photo-oxidative degradation of linear low density polyethylene films at embrittlement. *Polymer*, **53**, 2385-2393.

Inchem (1999) Internation Programme on Chemical Safety : Chlorine Dioxide ICSC: 0127.

INRS (2011) Fiche toxicologique FT 258.

Jacques, B., Werth, M., Merdas, I., Thominette, F. et Verdu, J. (2002) Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water. *Polymer*, **43**, 6439-6447.

Janssen, K., Gijsman, P. et Tummers, D. (1995) Mechanistic aspects of the stabilization of polyamides by combinations of metal and halogen salts. *Polymer Degradation and Stability*, **49**, 127-133.

Joannès, S., Mazé, L. et Bunsell, A.R. (2014) A simple method for modeling the concentration-dependent water sorption in reinforced polymeric materials. *Composites Part B: Engineering*, **57**, 219-227.

Joffre, T., Miettinen, A., Wernersson, E.L.G., Isaksson, P. et Gamstedt, E.K. (2014) Effects of defects on the tensile strength of short-fibre composite materials. *Mechanics of Materials*, **75**, 125-134.

Junli, H., Li, W., Nanqi, R. et Fang, M. (1997) Disinfection effect of chlorine dioxide on bacteria in water. *Water Research*, **31**, 607-613.

Kamiya, Y. et Niki, E. (1978) Oxidative degradation dans *Aspect of Degradation and Stabilisation of Polymers*. Elsevier, Amsterdam, Pays-Bas, pp. 79-147.

Karger-Kocsis, J. et Moskala, E. (2000) Molecular dependence of the essential and non-essential work of fracture of amorphous films of poly (ethylene-2, 6-naphthalate)(PEN). *Polymer*, **41**, 6301-6310.

Karstens, T. (1989) Thermo oxidative degradation of polyamide 6 and 6, 6. Kinetics of the formation and inhibition of UV/VIS active chromophores. *Die Makromolekulare Chemie*, **190**, 3033-3053.

Kausch, H.-H. (1987) Polymers/Properties and Applications. *Polymer Fracture Vol. 2*. Springer-Verlag, Berlin, Allemagne, pp. 456.

Keith, H. et Passaglia, E. (1964) Dislocations in polymer crystals. *Journal of Research of the National Bureau of Standard*, **68**, 513-518.

Koerner, R.M., Lord Jr, A.E. et Hsuan, Y.H. (1992) Arrhenius modeling to predict geosynthetic degradation. *Geotextiles and Geomembranes*, **11**, 151-183.

Kohan, M.I. (1973) *Nylon Plastics Handbook*. Hanser, Munich, Allemagne.

Konig, T., Schwetlick, K., Kudelka, I. et Pospisil, J. (1986) Phosphorus-containing antioxidants: V. Mechanism of hydroperoxide decomposition by 4, 8-di-tert-butyl-2, 10-dimethyl-6-phenoxy-dibenzo [d, g]-1, 3, 6, 2-dioxathiaphosphocin. *Polymer Degradation and Stability*, **15**, 151-160.

Korcek, S., Chenier, J., Howard, J. et Ingold, K. (1972) Absolute Rate Constants for Hydrocarbon Autoxidation. XXI. Activation Energies for Propagation and the Correlation of Propagation Rate Constants with Carbon-Hydrogen Bond Strengths. *Canadian Journal of Chemistry*, **50**, 2285-2297.

Korshak, V.V. et Frunze, T.M. (1964) *Synthetic hetero-chain polyamides*. Israel Program for Scientific Translations.

Kovacs, A. (2003) La contraction isotherme du volume des polymeres amorphes. *Journal of Polymer Science*, **30**, 131-147.

Kramer, E.J. (1983) Microscopic and molecular fundamentals of crazing dans *Crazing in Polymers*. Springer, Berlin, Allemagne, pp. 1-56.

Laiarinandrasana, Devilliers, Gaudichet, M., Brossard et Lucatelli (2014a) Fracture Mechanics of Creeping Solids Applied to Pre-cracked NOL Ring Specimens to Predict Residual Lifetime of High Density Polyethylene Pipes. *Procedia Materials Science*, **3**, 1418-1422.

Laiarinandrasana, L., Devilliers, C., Lucatelli, J.M., Gaudichet-Maurin, E. et Brossard, J.M. (2014b) Experimental study of the crack depth ratio threshold to analyze the slow crack growth by creep of high density polyethylene pipes. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, **122**, 22-30.

Laiarinandrasana, L., Devilliers, C., Oberti, S., Gaudichet, E., Fayolle, B. et Lucatelli, J.M. (2011) Ring tests on high density polyethylene: Full investigation assisted by finite element modeling. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, **88**, 1-10.

Le Saux, V., Le Gac, P.Y., Marco, Y. et Calloch, S. (2014) Limits in the validity of Arrhenius predictions for field ageing of a silica filled polychloroprene in a marine environment. *Polymer Degradation and Stability*, **99**, 254-261.

Levin, P. et Mikhailov, V. (1970) The Mechanism of the Action of Antioxidants and the Synergism of Mixed Antioxidants. *Russian Chemical Reviews*, **39**, 799.

Liu, L., Zhang, B.-M., Wang, D.-F. et Wu, Z.-J. (2006) Effects of cure cycles on void content and mechanical properties of composite laminates. *Composite Structures*, **73**, 303-309.

Maillet, L. (2011) Flaveurs et odeurs dans les réseaux intérieurs d'eau potable: impact des matériaux et des conditions d'utilisation. Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, Rennes, France.

Malchev, P.G., David, C.T., Picken, S.J. et Gotsis, A.D. (2005) Mechanical properties of short fiber reinforced thermoplastic blends. *Polymer*, **46**, 3895-3905.

Malik, J., Ligner, G. et Ávár, L. (1997) Polymer bound HALS: expectations and possibilities. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **247**, 147-161.

Mantell, G., Rankin, D. et Galiano, F. (1965) Synthesis and crosslinking of a new series of acrylate polymers containing am-dioxane ring. *Journal of Applied Polymer Science*, **9**, 3625-3633.

Mar'in, A. et Shlyapnikov, Y.A. (1991) Loss of additives from polyethylene under natural conditions. *Polymer Degradation and Stability*, **31**, 181-188.

Mark, J. (1999) *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press, New York, Etats-Unis.

Mark, W. (1940) Collected papers of Wallace Hume Carothers on High Polymeric Substances, High Polymers. *Interscience Publishers*.

Miller, A. et Mayo, F. (1956) Oxidation of Unsaturated Compounds. I. The Oxidation of Styrene1. *Journal of the American Chemical Society*, **78**, 1017-1023.

Moffat, A., Wright, P., Buffière, J.-Y., Sinclair, I. et Spearing, S.M. (2008) Micromechanisms of damage in 0° splits in a [90/0] composite material using synchrotron radiation computed tomography. *Scripta Materialia*, **59**, 1043-1046.

Moisan, J. (1980a) Diffusion des additifs du polyethylene - I: Influence de la nature du diffusant. *European Polymer Journal*, **16**, 979-987.

Moisan, J. (1980b) Diffusion des additifs du polyethylene - II: Influence de la structure du polyethylene. *European Polymer Journal*, **16**, 989-996.

Mollard, G. (1997) Polyamide 6-6. Techniques de l'Ingénieur, J6515, Paris, France, pp. 7.

Montiel, A. (2004) Contrôle et préservation de la qualité microbiologique des eaux: traitements de désinfection. *Revue Française des Laboratoires*, **2004**, 51-53.

Nyström, B., Joffe, R. et Långström, R. (2007) Microstructure and strength of injection molded natural fiber composites. *Journal of reinforced plastics and composites*, **26**, 579-599.

OFTA (2003) Vieillissement et Durabilité des Matériaux. Editions 2003 TecETDoc, Paris, France, pp. 282.

Okajima, K., Yamane, C., Ise, F. et Salamone, J. (1996) Polymeric encyclopedia. CRC Press, Boca Raton, Etats-Unis.

Oswald, H. et Turi, E. (1965) The deterioration of polypropylene by oxidative degradation. *Polymer Engineering and Science*, **5**, 152-158.

Passaglia, E. (1987) Crazes and fracture in polymers. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **48**, 1075-1100.

Pobedimskii, D. et Kirpichnikov, P. (1980a) Metal complexes with ligands–organic phosphites as polyolefin antioxidants. I. Kinetics and mechanism of polyolefin and model hydrocarbon stabilization by organic phosphites. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **18**, 815-825.

Pobedimskii, D., Mukmeneva, N., Kirpichnikov, P. et Scott, G. (1980b) Developments in Polymer Stabilization. *Applied Science Publishers*, **2**, 125.

Pospíšil, J. (1980) Transformations of phenolic antioxidants and the role of their products in the long-term properties of polyolefins dans *Properties of Polymers*. Springer, Berlin, Allemagne, pp. 69-133.

Pospíšil, J. (1988) Mechanistic action of phenolic antioxidants in polymers—A review. *Polymer Degradation and Stability*, **20**, 181-202.

Puffr, R. (1967) On the structure and properties of polyamides. XXVII. The mechanism of water sorption in polyamides. *Journal of Polymer Science Part C : Polymer Symposia* **16**, 79-93.

Rasselet, D., Ruellan, A., Guinault, A., Miquelard-Garnier, G., Sollogoub, C. et Fayolle, B. (2014) Oxidative degradation of polylactide (PLA) and its effects on physical and mechanical properties. *European Polymer Journal*, **50**, 109-116.

Ray, W.C. et Isenhart, K. (1975) Phosphites in polyolefin process stabilization. *Polymer Engineering and Science*, **15**, 703-707.

Richardson, S.D. et Postigo, C. (2012) Drinking water disinfection by-products dans *Emerging Organic Contaminants and Human Health*. Springer, Berlin, Allemagne, pp. 93-137.

Richaud, E. (2006) Durabilité des géotextiles en polypropylène. Thèse de Doctorat, Arts et Métiers ParisTech, Paris, France.

Richaud, E., Okamba Diogo, O., Fayolle, B., Verdu, J., Guilment, J. et Fernagut, F. (2013) Review: Auto-oxidation of aliphatic polyamides. *Polymer Degradation and Stability*, **98**, 1929-1939.

Rozental-Evesque, M., Rabaud, B., Geoffray, D. et Boulanger, G. (2010) Le cycle de vie du polyéthylène. *Techniques Sciences et Méthodes*, **Juillet-Août 2010**, 57-65.

Schilling, P.J., Karedla, B.R., Tatiparthi, A.K., Verges, M.A. et Herrington, P.D. (2005) X-ray computed microtomography of internal damage in fiber reinforced polymer matrix composites. *Composites Science and Technology*, **65**, 2071-2078.

Schwetlick, K. (1983) Mechanisms of antioxidant action of organic phosphorus compounds. *Pure and Applied Chemistry*, **55**, 1629-1636.

Schwetlick, K. et König, T. (1989) Antioxidant action of phosphite, sulfite and borate esters : a comparison. *Polymer Degradation and Stability*, **24**, 279-287.

Schwetlick, K., Pionteck, J., Winkler, A., Hähner, U., Kroschwitz, H. et Habicher, W. (1991) Organophosphorus antioxidants: Part X : Mechanism of antioxidant action of aryl phosphites and phosphonites at higher temperatures. *Polymer Degradation and Stability*, **31**, 219-228.

Serpe, G., Chaupart, N. et Verdu, J. (1997) Ageing of polyamide 11 in acid solutions. *Polymer*, **38**, 1911-1917.

Sherrill, M. et Izard, E. (1931) The solubility of chlorine in aqueous solutions of chlorides and the free energy of trichloride ion. *Journal of the American Chemical Society*, **53**, 1667-1674.

Shi, D.-L., Feng, X.-Q., Huang, Y.Y., Hwang, K.-C. et Gao, H. (2004) The effect of nanotube waviness and agglomeration on the elastic property of carbon nanotube-reinforced composites. *Journal of Engineering Materials and Technology*, **126**, 250-257.

Starkweather Jr, H.W., Zoller, P. et Jones, G.A. (1984) The heat of fusion of 66 nylon. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **22**, 1615-1621.

Tamblyn, J. et Newland, G. (1965) Induction period in the aging of polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, **9**, 2251-2260.

Tang, L., Sallet, D. et Lemaire, J. (1982) Photochemistry of polyundecanamides. 1. Mechanisms of photooxidation at short and long wavelengths. *Macromolecules*, **15**, 1432-1437.

Thomas, C., Ferreiro, V., Coulon, G. et Seguela, R. (2007) In situ AFM investigation of crazing in polybutene spherulites under tensile drawing. *Polymer*, **48**, 6041-6048.

Thomason, J.L. (2009) The dimensional stability of glass–fibre reinforced polyamide 66 during hydrolysis conditioning. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **40**, 625-634.

Thomason, J.L., Yang, L. et Meier, R. (2014) The properties of glass fibres after conditioning at composite recycling temperatures. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **61**, 201-208.

Tocháček, J. et Sedlář, J. (1993) Effect of hydrolysability and structural features of phosphites on processing stability of isotactic polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, **41**, 177-184.

Van Krevelen, D.W., Te Nijenhuis, K. et NetLibrary, I. (1990) Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions. Elsevier, Amsterdam, Pays-Bas, pp. 1030.

Van Melick, H., Govaert, L. et Meijer, H. (2003) On the origin of strain hardening in glassy polymers. *Polymer*, **44**, 2493-2502.

Verdu, J. (1984) *Vieillissement des Plastiques*. Nathan, Paris, France.

Verdu, J. (2006) *Action de l'eau sur les plastiques*. Techniques de l'Ingénieur, A3165, Paris, France.

Vibien, P., Couch, J., Oliphant, K., Zhou, W., Zhang, B. et Chudnovsky, A. (2001) Assessing material performance in chlorinated potable water applications. *Institute of Materials*, **759**, 863-872.

Viebke, J., Elble, E., Ifwarson, M. et Gedde, U. (1994) Degradation of unstabilized medium-density polyethylene pipes in hot-water applications. *Polymer Engineering and Science*, **34**, 1354-1361.

Von Gunten, U. (2003) Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. *Water Research*, **37**, 1469-1487.

Wang, Y., Thio, Y.S. et M. Doyle, F. (1998) Formation of semi-permeable polyamide skin layers on the surface of supported liquid membranes. *Journal of Membrane Science*, **147**, 109-116.

White, G. (1999) Chemistry of chlorination dans *Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants*. Wiley and Sons, New-York, Etats-Unis, pp. 212-287.

Yu, W., Azhdar, B., Andersson, D., Reitberger, T., Hassinen, J., Hjertberg, T. et Gedde, U.W. (2011) Deterioration of polyethylene pipes exposed to water containing chlorine dioxide. *Polymer Degradation and Stability*, **96**, 790-797.

Zebger, I., Elorza, A.L., Salado, J., Alcala, A.G., Goncalves, E.S. et Ogilby, P.R. (2005) Degradation of poly (1, 4-phenylene sulfide) on exposure to chlorinated water. *Polymer Degradation and Stability*, **90**, 67-77.

Zimmerman, G. et Strong, F. (1957) Equilibria and spectra of aqueous chlorine solutions. *Journal of the American Chemical Society*, **79**, 2063-2066.

Zimmerman, J., Mark, H., Bikales, N., Overberger, C., Menges, G. et Kroschwitz, J. (1988) *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Wiley and Sons, New-York, Etats-Unis.

Zweifel, H. et Amos, S.E. (2001) *Plastics additives handbook*. Hanser Cincinnati, Munich, Allemagne.

Chapitre II : Matériaux et Méthodes

MATERIAUX ET METHODES.....103

1. MATERIAUX ETUDIES ET GEOMETRIES.....103

2. CONDITIONS DE MISE EN FORME.....104

2.1 Films minces.....104

2.2 Tuyaux.....105

3. CONDITIONS D'EXPOSITION.....105

3.1 Vieillissement humide.....105

3.2 Vieillissement thermo-oxydatif.....105

3.3 Vieillissement au dioxyde de chlore.....106

4. TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....108

4.1 Spectrophotométrie infrarouge.....109

4.2 Spectrophotométrie UV-Visible.....113

4.3 Spectrométrie de masse.....113

4.4 Calorimétrie différentielle à balayage.....114

4.5 Analyse thermogravimétrique.....116

4.6 Chromatographie d'exclusion stérique.....117

4.7 Chromatographie en phase liquide à haute performance.....119

4.8 Microscopie électronique à balayage.....120

4.9 Essai de traction uni-axiale.....122

4.10 Essai de pression hydrostatique.....123

REFERENCES.....127

Matériaux et Méthodes

Dans ce chapitre, les matériaux étudiés, leurs conditions de mise en forme, ainsi que leurs conditions de vieillissement accéléré seront présentés. Les différentes techniques d'analyse physico-chimique et mécanique utilisées pour caractériser les échantillons au cours du vieillissement seront aussi décrites.

1. MATERIAUX ETUDIES ET GEOMETRIES

L'étude a été menée sur deux types de formulation:

- Une matrice PA66 stabilisée sans charges que l'on appellera par la suite "PA66 stabilisé".
- Et une matrice PA66 stabilisée avec charges (fibres de verre) que l'on appellera par la suite "PA66 stabilisé chargé".

La comparaison des matrices chargée et non chargée nous renseignera sur l'influence de la présence de la fibre de verre. Le Tableau 14 rassemble principales caractéristiques physico-chimiques de ces deux matériaux fournies par le fabricant (*) ou déterminées au laboratoire.

Tableau 14 - Principales caractéristiques physico-chimiques des matrices PA66 étudiées

Matrice	Fournisseur	Xc (%)	Tf (°C)	Densité (*)	Mn (kg/mol) (*)
PA66 stabilisée	Rhodia	41,09	263	1,14	22,68
PA66 stabilisée chargée	Rhodia	41,74	262	1,35	31,40

Les échantillons se présentent sous deux formes différentes :

- Des films minces d'épaisseur comprise entre 100 et 200 µm,
- Des tuyaux de diamètre extérieur D_{ext}= 29 mm, de diamètre intérieur d_{int}=25 mm et de longueur L=102 mm.

L'intérêt d'étudier des films minces est de s'affranchir du contrôle par la diffusion de la cinétique de dégradation, car cette dernière peut alors être considérée comme homogène dans toute l'épaisseur de l'échantillon. Le terme diffusionnel est à prendre obligatoirement en compte dans le cas d'échantillons épais. En effet dans ce cas, un gradient de dégradation apparait dans l'épaisseur à cause du contrôle par la diffusion du réactif chimique (oxygène ou dioxyde de chlore).

2. CONDITIONS DE MISE EN FORME

Les PAs sont des matériaux sensibles à l'humidité à cause de la présence de groupes amides facilement hydrolysables. Or, la réduction de la masse molaire impacte les propriétés mécaniques du matériau. La mise en forme du matériau par thermocompression à haute température à l'état fondu a nécessité un séchage préalable du matériau sous vide primaire pendant 24h à 90°C pour éviter tout phénomène d'hydrolyse pendant l'étape de thermocompression. Bien que les industriels sèchent habituellement les PAs pendant 6h à 80°C avant mise en forme, nous avons décidé d'étendre cette durée à 24h pour assurer l'absence de traces d'eau dans le matériau.

2.1 Films minces

Le moulage à la presse basse pression a été utilisé pour fabriquer des films minces de matrice PA66. La mise en forme s'est déroulée en deux étapes. La première a consisté à fondre la matière entre deux feuilles d'aluminium pendant 2 minutes à 275°C entre deux plateaux chauffants sans appliquer de pression de façon à ce que tous les granulés soient homogènement fondus. La seconde a consisté à appliquer et à maintenir une pression supplémentaire de 25 MPa pendant une minute pour obtenir un film d'épaisseur comprise entre 100 et 200 µm. Les films ont ensuite subi une trempe à l'air avant démoulage et découpe en disques de 25 mm de diamètre environ (Figure 65) ou en fines haltères découpées à l'emporte-pièce (Figure 66).

Figure 65 - Disques de matrices PA66 stabilisée chargée

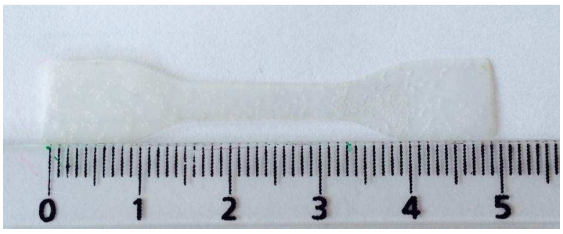


Figure 66 - Haltère de matrice PA66 stabilisée chargée

2.2 Tuyaux

Le procédé d'injection (Figure 67) a été utilisé pour fabriquer des tuyaux de dimensions calibrées (D=29 mm / d=25 mm / L=102 mm) de PA66 chargé stabilisé à l'aide d'une presse de marque Chen Hsong JM98Ai de tonnage 98T.

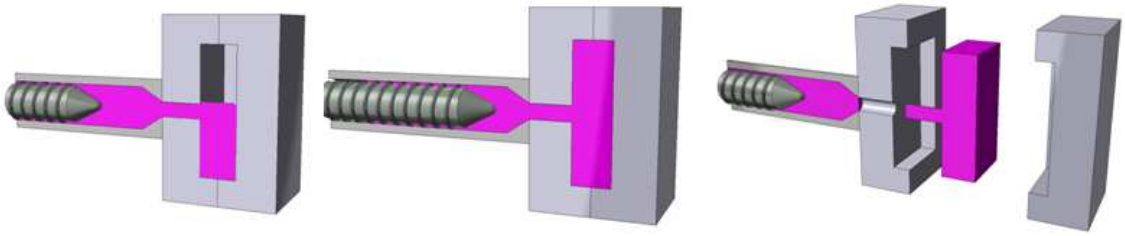


Figure 67 - Procédé d'injection d'un polymère thermoplastique

(http://www.rutlandplastics.co.uk/advice/moulding_process.html)

Les différentes étapes du procédé d'injection effectué sont les suivantes :

- Durée totale du cycle : 23s,
- Température du fourreau : de 260 à 290°C,
- Phase de remplissage: 2,13s,
- Phase de maintien en pression : 25 bars pendant 2s,
- Phase de refroidissement : 17s,
- Ouverture du moule et éjection de la pièce.

3. CONDITIONS D'EXPOSITION

3.1 Vieillissement humide

Les échantillons (films minces) ont été immergés dans des fioles de 0,5 L remplies d'eau distillée placées dans des étuves ventilées à différentes températures pour différentes durées (Tableau 15).

Tableau 15 - Conditions de vieillissement hydrolytique

Type d'échantillon	Température	Durée d'exposition
Films stabilisés chargés	60°C, 70°C et 90°C	1/2/7/9/14/21 et 31 jours
Films stabilisés	60°C et 90°C	2/7/14/21/31 et 48 jours

3.2 Vieillissement thermo-oxydatif

Les échantillons ont été placés directement en étuves ventilées à différentes températures pour différentes durées d'exposition (Tableau 16).

Tableau 16 - Conditions de vieillissement thermo-oxydatif

Type d'échantillons	Température	Durée d'exposition
Films stabilisés chargés	90, 140,160°C (180°C*)	2/7/14/31/62 et 93 jours
Films stabilisés	90, 140 et 160°C	2/7/14/31 et 62 jours

**les échantillons vieillis à 180°C n'ont été exploités que par analyse thermogravimétrique*

3.3 Vieillissement au dioxyde de chlore

La Figure 68 présente le banc de vieillissement au DOC de la plateforme AQUASIM basée au CSTB de Nantes. Cette figure montre l'installation avec les deux boîtes de mise en contact en PP prévues pour les échantillons sous forme de films, et deux carrousels pouvant contenir les échantillons sous forme de tuyaux (Figure 69).

Le DOC est fabriqué *in situ* par réaction du chlorite de sodium $NaClO_2$ avec de l'acide chlorhydrique HCl. Le système de canalisations est en polychlorure de vinyle surchloré (PVCc). Le dosage en DOC est assuré par le système de dosage ProMinent Bello Zon® CDVc 20g/h monté en série dans un système en boucle fermée. Ce système dispose de plusieurs fonctions telles que la production, l'injection et la régulation de la concentration en DOC. Cette régulation s'opère par prélèvement et mesure dans la boucle de circulation, ce dernier est analysé par une sonde calibrée en concentration. Les dispositifs de mise en contact des échantillons sont munis chacun de deux vannes de barrage en amont et en aval de la circulation de façon à ce qu'il n'y ait pas de zones de stagnation. Ces dispositifs sont au nombre de quatre : deux pour mettre les échantillons (tubes et films) en contact avec de l'eau potable non traitée (*i.e.* à la concentration de 0 ppm en DOC), les deux autres pour contenir les échantillons à vieillir au DOC à la concentration choisie.

Quatre concentrations en DOC ont été choisies : 0, 2, 5 et 10 ppm. Sachant que la concentration en DOC dans les eaux froides destinées à la consommation est comprise entre 0,1 et 0,3 ppm, ces différentes concentrations nous permettent d'accéder à un vieillissement plus agressif qu'en conditions normales d'utilisation afin d'accélérer le vieillissement et ainsi, de déterminer le comportement à long terme du PA66 en présence de DOC. La température d'étude est la température du réseau de distribution d'eau potable, c'est-à-dire 17°C. La pression est généralement limitée à 3 bars par un réducteur de pression en tête de distribution à l'intérieur des bâtiments.

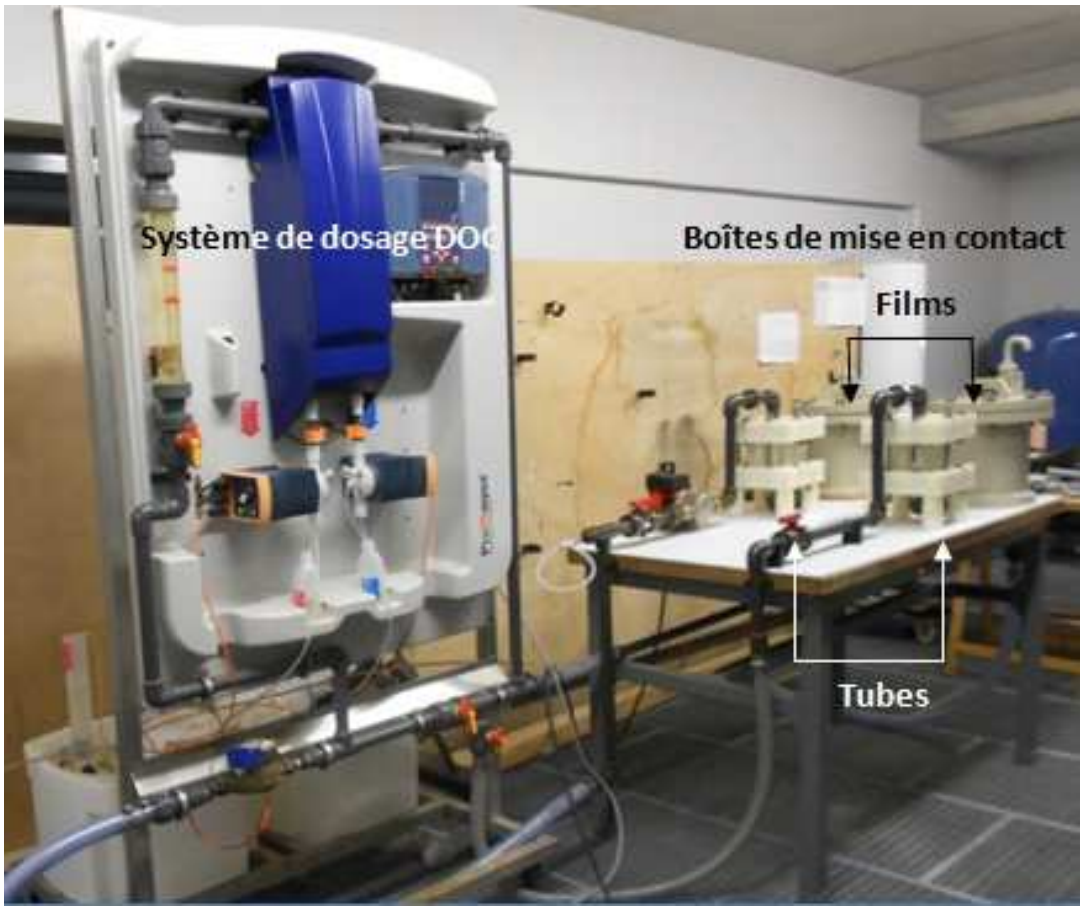


Figure 68 - Banc de vieillissement au DOC, CSTB Nantes

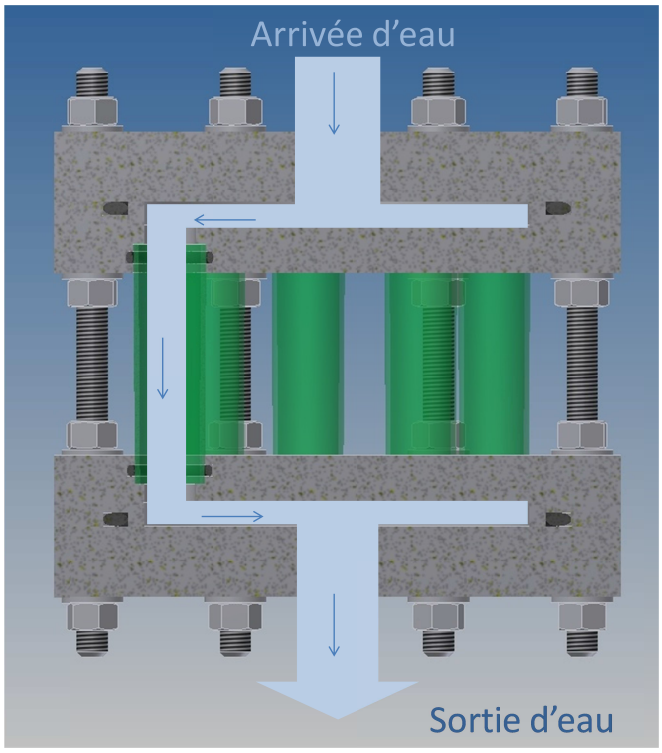


Figure 69 - Vue 2D porte-échantillons sous forme de tuyaux (CSTB©)

Afin de suivre la cinétique de vieillissement de la matrice PA66 chargée stabilisée, les échantillons ont été prélevés selon le planning Tableau 17, pour une durée maximale d'exposition de 50 jours d'exposition.

Tableau 17 - Conditions de vieillissement au dioxyde de chlore

Type d'échantillon	[ClO_2]	Durée d'exposition
Films stabilisés chargés	10 ppm 5 ppm 2 ppm 0 ppm	2/4/9/21/35/50 jours 2/6/8/13/15/21/24/28/31 jours 2/8/14/24/31 jours 2/4/9/21/35/50 jours
Tuyaux stabilisés chargés	10 ppm	35 jours

4. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Dans le but de suivre la dégradation de la matrice PA66 stabilisée chargée au contact du dioxyde de chlore, les échantillons ont été soumis aux différentes conditions de vieillissement exposées précédemment et prélevés pour être caractérisés de l'échelle moléculaire jusqu'à l'échelle macroscopique, en passant par les échelles macromoléculaire et microscopiques, par différentes techniques complémentaires de laboratoire : spectrophotométries infrarouge et UV-vis, calorimétrie différentielle à balayage, analyse thermogravimétrique, spectrométrie de masse, chromatographie en phase liquide à haute performance, chromatographie d'exclusion stérique, traction uni-axiale et essais de pression interne.

Les informations obtenues par ces différentes techniques sont résumées dans le Tableau 18.

Tableau 18 - Informations obtenues par les différentes techniques de caractérisation

Échelle	Technique	Informations
Moléculaire	Spectrophotométrie infrarouge et UV-Vis	Composition et concentration des liaisons interatomiques dans une molécule organique
	Spectroscopie de masse	Identification et concentration des antioxydants
	Chromatographie en phase liquide à haute performance	
	Chromatographie d'exclusion stérique	
	Analyse thermogravimétrique	
Macromoléculaire	Chromatographie d'exclusion stérique	Masses molaires
	Calorimétrie différentielle à balayage	Température de transition vitreuse, Point de fusion
Microscopique	Calorimétrie différentielle à balayage	Taux de cristallinité
	Microscopie électronique à balayage	Faciès de rupture de l'échantillon
Macroscopique	Traction Uni-axiale	Propriétés mécaniques
	Essai de pression hydrostatique	

4.1 Spectrophotométrie infrarouge

La spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier, IRTF (en anglais *Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy* : FTIR) repose sur l'absorption d'un rayonnement lumineux dans le domaine de l'infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet d'identifier les fonctions chimiques à partir de leurs vibrations caractéristiques. Dans le cadre de cette étude, la spectrophotométrie IR a permis de suivre les transformations chimiques de la matrice PA66 pendant sa dégradation oxydante.

L'analyse a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier Nicolet 6700 FT-IR de la marque Thermo Scientific. L'appareil envoie un rayonnement infrarouge dans l'échantillon sur une gamme de nombres d'onde allant de 400 à 4000 cm^{-1}, et mesure l'intensité absorbée. En effet, lorsque l'énergie du faisceau incident est proche de l'énergie de vibration d'une liaison chimique, cette dernière absorbe une partie de l'intensité lumineuse et ainsi, la diminue. La littérature est riche en tables reliant nombres d'onde et groupements chimiques. À titre d'exemple, les principaux produits d'oxydation des polyoléfines, *i.e* les produits carbonyles, absorbent entre 1700 et 1800 cm^{-1}.

Les échantillons peuvent être analysés de deux façons différentes en fonction de leur géométrie et de leur nature : par transmission ou par réflexion totale atténuée (*Attenuated Total Reflectance* : ATR). Dans le cas d'échantillons fins et transparents, la spectrophotométrie par transmission, où le faisceau traverse totalement l'échantillon sera privilégiée. Si l'échantillon est massif et/ou opaque (*i.e.* fortement chargé), on utilisera plutôt le spectrophotomètre en mode ATR, *i.e.* qu'on analysera l'intensité réfléchie. Dans ce cas le faisceau pénètre l'échantillon de seulement quelques dizaines de micromètres, par conséquent, l'étude des modifications chimiques est de surface.

Il est possible de déterminer la concentration des groupements chimiques à l'aide de la loi de Beer-Lambert. Cette loi relie l'intensité de l'absorption à la concentration du groupe chimique responsable de cette absorption de la manière suivante :

Équation 43

$$A = \varepsilon\, l\, C$$

Où :

- A est l'absorbance ou la densité optique au nombre d'onde considéré,
- ε est l'absorptivité ou le coefficient d'extinction molaire (en $l.mol^{-1}.cm^{-1}$),
- l est l'épaisseur de l'échantillon (en cm),
- C est la concentration du groupe chimique (en $mol.l^{-1}$).

Dans cette étude, l'oxydation va entraîner la disparition des liaisons C-N et la formation de groupes aldéhydes. Les coefficients d'extinction molaire de ces deux groupes chimiques sont respectivement $\varepsilon_{C-N} = 45\ l.mol^{-1}$ et $\varepsilon_{C=O} = 200\ l.mol^{-1}$ (El-Mazry *et al.*, 2012; El-Mazry *et al.*, 2013).

Comme il est nécessaire de connaitre l'épaisseur des échantillons, cette relation est essentiellement utilisée en mode transmission. Cependant, il est aussi possible de l'appliquer au mode ATR en normalisant la bande d'absorption à analyser par une bande d'absorption de référence. En effet, dans ce cas, on s'affranchit du problème de l'épaisseur. La méthode d'analyse ATR devient alors semi-quantitative.

À titre d'exemple, la Figure 70 présente les spectres ATR avant vieillissement de films de matrice PA66 pure, stabilisée et stabilisée chargée.

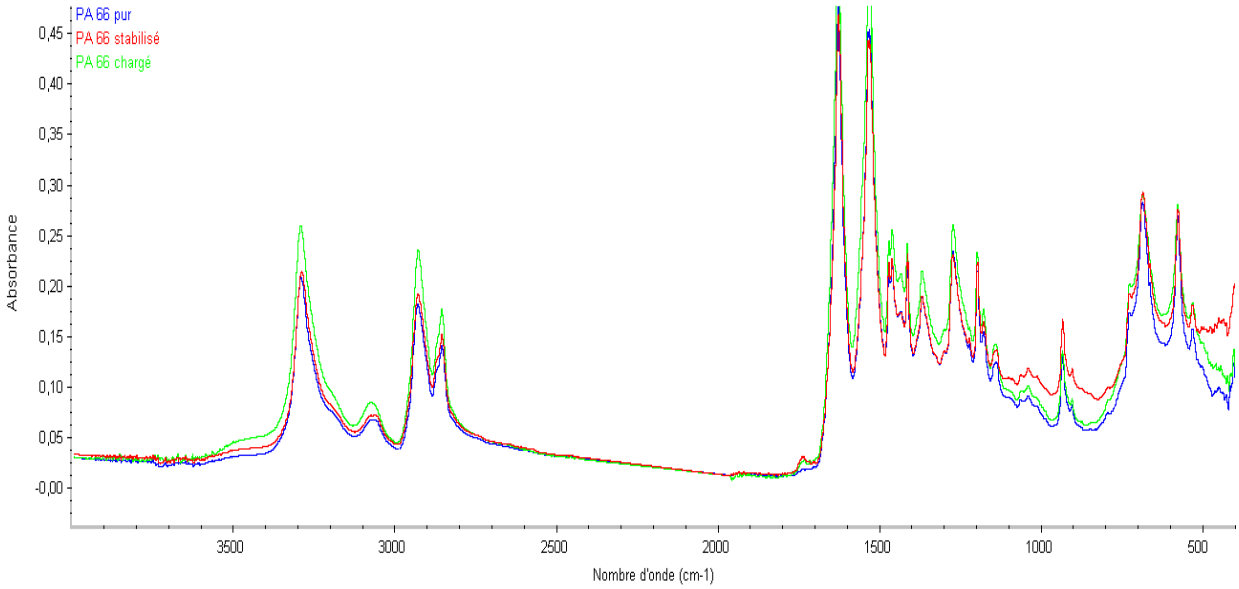


Figure 70 - Spectres ATR des matrices PA66 pure, stabilisée et stabilisée chargée avant vieillissement

Les bandes d'absorption IR des différentes liaisons chimiques de la matrice PA66, de ses produits d'oxydation et de ses antioxydants phénolique et phosphite, sont listées dans le Tableau 19.

Tableau 19 - Bandes d'absorption IR des liaisons chimiques de la matrice PA66, de ses produits d'oxydation et de ses antioxydants phénolique et phosphite. Attribution et coefficients d'extinction molaire de la littérature

ν(cm^{-1})	Attribution	Références	ε	Références
3300	Élongation NH	(Noda *et al.*, 1996; Pouchert, 1997)	-	-
3080	Élongation CN	(Noda *et al.*, 1996; Pouchert, 1997)	90 $l.mol^{-1}.cm^{-1}$	(El-Mazry, 2013)
3060	Déformation NH	(Noda *et al.*, 1996; Pouchert, 1997)	-	-
2930	Élongation CH_2	(Noda *et al.*, 1996; Pouchert, 1997)	-	-
2860	Élongation CH_2	(Noda *et al.*, 1996; Pouchert, 1997)	-	-
1760	Acide carboxylique isolé	(Khabbaz *et al.*, 1999) (Philippart *et al.*, 1999; Cerruti *et al.*, 2005)	-	-
1750	Acide carboxylique	(Gijsman *et al.*, 1995; Dong *et al.*, 2010b) (Philippart *et al.*, 1999; Cerruti *et al.*, 2003)	-	-
1745	Ester de l'antioxydant phénolique	(Richaud *et al.*, 2008)	-	-
1740	Ester de l'antioxydant phénolique	(MKacher, 2012)	400 $l.mol^{-1}.cm^{-1}$	(Flett, 1962)
1735	Aldéhyde	(El-Mazry, 2013)	200 $l.mol^{-1}.cm^{-}$	(El-Mazry, 2013)
	Ester	(Dong *et al.*, 2010b)	-	-
	Imide/Cétone cyclique	(Cerruti *et al.*, 2003) (Gröning *et al.*, 2001; 2002; Cerruti *et al.*, 2005)	-	-
	Imide	(Richaud *et al.*, 2013; Okamba-Diogo *et al.*, 2014)	-	-
1710-1730	Aldéhyde	(Cerruti *et al.*, 2003; Dong *et al.*, 2010b) (Fromageot *et al.*, 1989; Cerruti *et al.*, 2005) (Roger *et al.*, 1985)	-	-
	Cétone	(Dong *et al.*, 2010b)	300 $l.mol^{-1}.cm^{-1}$	(Djouani *et al.*, 2011; François-Heude *et al.*, 2014)

	Acides carboxyliques dimériques	(Cerruti *et al.*, 2005) (Roger *et al.*, 1985; Fromageot *et al.*, 1989) (Lemaire *et al.*, 1986)	750 $l.mol^{-1}.cm^{-1}$	(Carlsson *et al.*, 1969; Domke *et al.*, 1986)-
1700	C=O insaturé / Conjugué	(Cerruti *et al.*, 2003) (Roger *et al.*, 1985; Fromageot *et al.*, 1989)	-	-
1640	C=O de l'amide I	(Noda *et al.*, 1996; Pouchert, 1997)	-	-
1540	Élongation CN de l'amide II	(Noda *et al.*, 1996; Pouchert, 1997)	-	-
	Déformation NH	(Noda *et al.*, 1996; Pouchert, 1997)	-	-
1467	Déformation CH_2	(Dong *et al.*, 2010b)	-	-
1460	Déformation CH_2	(Noda *et al.*, 1996; Pouchert, 1997)	-	-
1425	Déformation CH_2	(Gonçalves *et al.*, 2007)	-	-
1370	C-NH	(Sengupta *et al.*, 2005)	-	-
1220	Torsion CH_2	(Vasanthan *et al.*, 2000a)	-	-
1180	CH_2-NH en phase amorphe	(Vasanthan *et al.*, 2000b)	-	-
1146	C-O phase amorphe	(Vasanthan *et al.*, 2000a)	-	-
1085	Phosphite de l'antioxydant phosphite	(Billingham *et al.*, 2001)	-	-
1041	Elongation C-C squelette	(Vasanthan *et al.*, 2000b)	-	-
935	Élongation C-C=O phase cristalline	(Arimoto, 1964; Vasanthan *et al.*, 2000b)	-	-
922	Élongation C-C=O phase amorphe	(Hummel, 1966; Elzein *et al.*, 2002)	-	-
905	Élongation CH_2 phase cristalline	(Holland *et al.*, 2000)	-	-
	Phase cristalline: élongation C-C=O	(Hummel, 1966)	-	-

Dans cette étude, les analyses infrarouges ont été réalisées en mode ATR en raison de la forte opacité des échantillons.

4.2 Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible repose sur l'absorption d'un rayonnement lumineux dans le domaine de l'ultraviolet (longueurs d'onde de 200 à 400 nm), du visible (400 à 750 nm) et/ou du proche infrarouge (750 à 1400 nm) par le matériau à analyser. Dans ce cas l'échantillon subit des transitions électroniques ce qui permet alors de représenter l'évolution de l'intensité lumineuse absorbée en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident.

De la même façon qu'en spectrophotométrie infrarouge, la concentration des groupes chimiques peut être déterminée par la loi de Beer-Lambert (cf 4.1).

Dans le cadre de cette étude, les analyses ont été menées en mode transmission dans une cuve à quartz de 10 mm de trajet optique à l'aide d'un spectrophotomètre PerkinElmer Lambda25 de résolution de 1 nm pour identifier les antioxydants présents dans la matrice PA66 stabilisée chargée.

4.3 Spectrométrie de masse

Le fonctionnement repose sur l'action d'un champ électromagnétique sur une particule chargée, ce qui nécessite l'ionisation de l'échantillon à analyser.

Pour les substances organiques telles que les matériaux polymères, cette étape se fait depuis quelques années à l'aide de nouveaux moyens d'ionisation couplés à des appareils de désorption ou de nébulisation.

L'analyse des ions consiste en la séparation des ions en fonction de leur rapport masse sur charge, soit par l'action d'un champ magnétique, soit par l'action d'un champ électrique, soit des deux.

L'échantillon est dans un premier temps vaporisé dans le spectromètre de masse, puis transformé en ions de tailles distinctes. Le spectromètre trie alors l'ensemble d'ions en fonction de leur masse, il peut aussi les fragmenter pour obtenir de plus petits ions et déterminer leur abondance. Les différents éléments constituants un spectromètre de masses sont présentés sur la Figure 71.

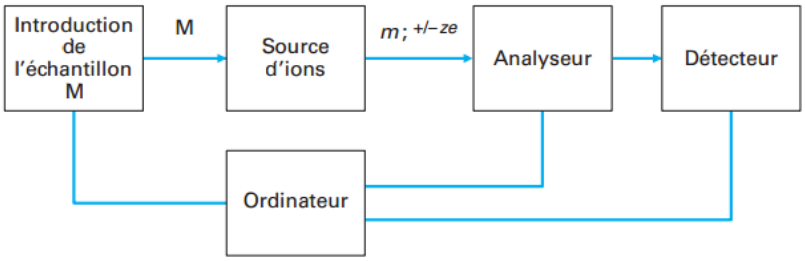


Figure 71 - Éléments constitutifs d'un spectromètre de masse (Bouchoux *et al.*, 2005)

Un exemple de spectre de masse est donné sur la Figure 72.

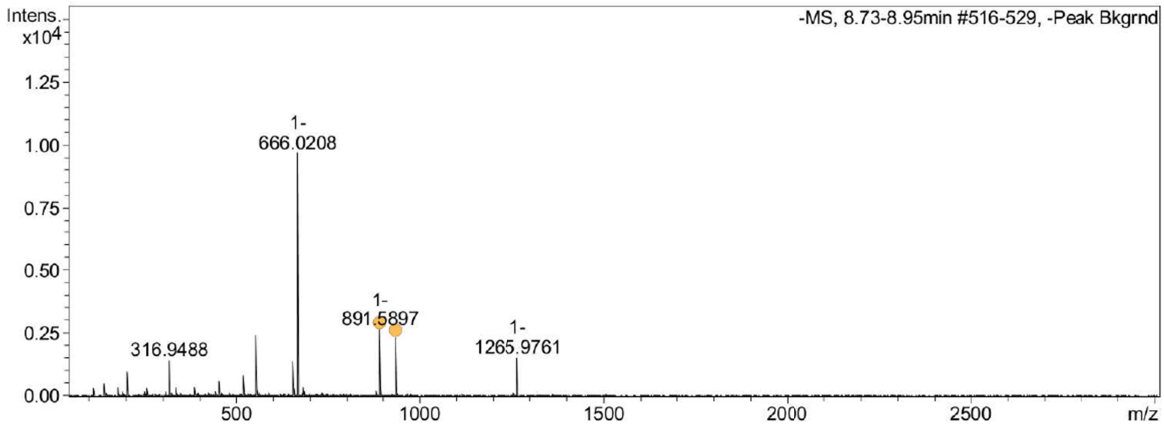


Figure 72 - Exemple de spectre de masse de faible ionisation pour l'indentification de l'antioxydant du matériau étudié

Dans cette étude, cette technique a été couplée à la chromatographie en phase liquide haute performance (présentée au §4.7) pour l'identification du mélange d'antioxydants de la matrice PA66. L'appareil utilisé est de la marque Bruker Maxis.

4.4 Calorimétrie différentielle à balayage

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage a pour but de mesurer les températures et les variations de flux de chaleur des transitions physico-chimiques au cours d'une rampe en température dans une atmosphère contrôlée. Il peut s'agir de transformations endo ou exothermiques ou des variations de la capacité calorifique du matériau.

D'un point de vue mathématique, le flux de chaleur mesuré en DSC peut être décomposé en deux termes comme suit :

Équation 44

$$\frac{dH}{dt} = Cp * \frac{dT}{dt} + f(T,t)$$

Où

$\frac{dH}{dt}$: Flux de chaleur mesuré (en J/min),

Cp : Capacité calorifique (en J/K),

T : Température (en K),

$\frac{dT}{dt}$: Vitesse d'augmentation de la température,

$f(T,t)$: Flux de chaleur lié à la cinétique de changement d'état physique ou de réaction chimique.

Dans le cas des matériaux polymères, la fusion (ou cristallisation) des polymères semi-cristallins est une transition du 1er ordre se caractérisant par une variation d'enthalpie alors que la transition vitreuse est une transition du 2nd ordre correspondant à une variation de la dérivée de l'enthalpie.

Dans cette étude, les expériences ont été menées à l'aide d'un calorimètre DSC Q200 de la marque TA Instruments en mode DSC modulée, méthode permettant de découpler les transitions réversibles des transitions irréversibles au sein de la matière.

Le taux de cristallinité est calculé à partir de l'enthalpie du pic de fusion selon l'Équation 45 dans le cas de la matrice PA66 pure et Équation 46 dans le cas de la matrice PA66 stabilisés et chargée à 30% de fibres de verre.

Équation 45

$$\%X_C = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f^0}}$$

Équation 46

$$\%X_{C\ chargé} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f^0} \times (1 - V_f)}$$

Avec $V_f = 30\%$ la fraction massique de fibres de verre, ΔH_f l'enthalpie du pic de fusion et ΔH_{f^0} l'enthalpie standard de fusion des lamelles cristallines du PA 66. D'après la littérature $\Delta H_{f^0} = 188{,}4\ J.g^{-1}$ (Lim *et al.*, 1999).

Des exemples de thermogrammes DSC sont rapportés sur la Figure 73 pour les matrices de PA66 pure et stabilisée chargée avant vieillissement.

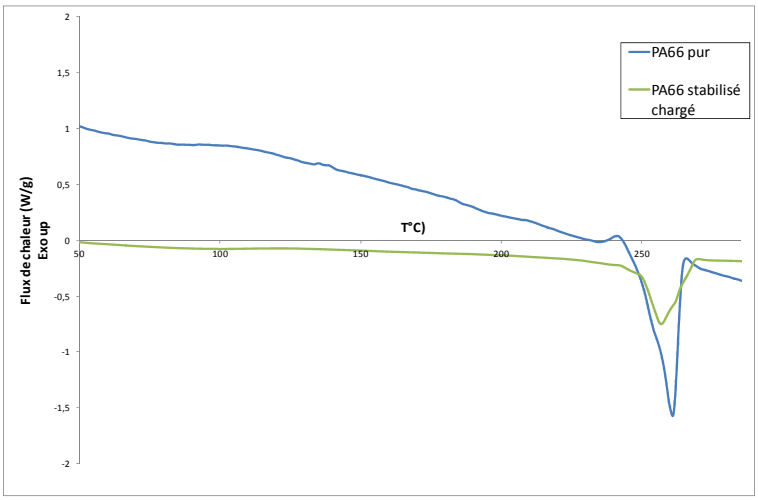


Figure 73 - Thermogrammes DSC des matrices PA66 pure et stabilisée chargée avant vieillissement

Dans la mesure où l'oxydation et l'hydrolyse n'affectent pas la phase cristalline, une augmentation du taux de cristallinité est synonyme d'une dégradation de la phase amorphe, suivi d'une réorganisation structurale (par chimicristallisation). La connaissance du taux de cristallinité du matériau renseigne donc sur l'avancée de la dégradation.

4.5 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a permis de mesurer la perte de masse en conditions isothermes sous atmosphère oxydante

Le tracé de la dérivée de la courbe obtenue nous renseigne sur le nombre de processus de dégradation ayant eu lieu et les temps à partir desquels ils se produisent.

Les expériences ont été menées à l'aide d'une thermo-balance ATG Q500 de la marque TA Instruments sous flux d'oxygène (50 mL/min) à 270°C.

Deux exemples de thermogrammes ATG sont rapportés sur la Figure 74 pour les matrices PA66 pure et chargée stabilisée avant vieillissement.

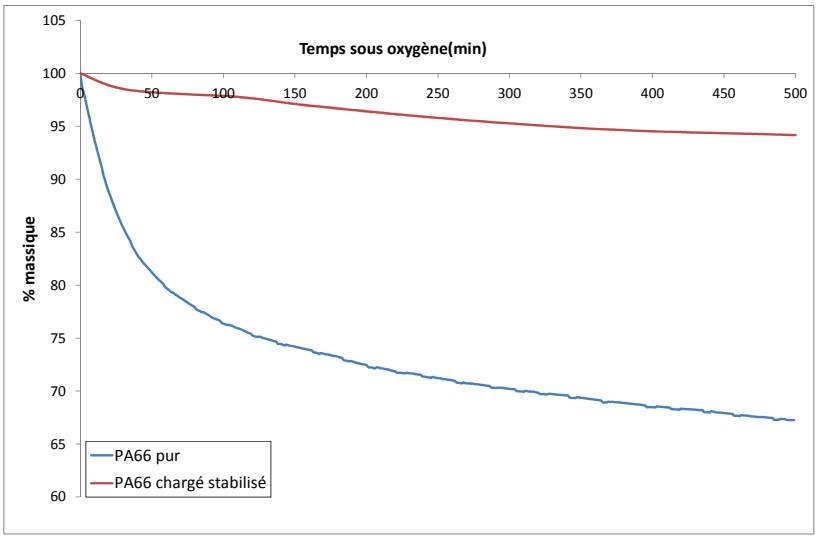


Figure 74 - Thermogrammes ATG sous oxygène à 270°C des matrices PA66 pure et chargée stabilisée avant vieillissement

4.6 Chromatographie d'exclusion stérique

Aussi appelée chromatographie par perméation sur gel (GPC), cette technique repose sur la séparation des molécules en fonction de leur forme et de leur taille grâce à des granules de gel poreux. Les molécules dont le diamètre est supérieur à celui des pores sont éluées (*i.e.* exclues) les premières au niveau de ce que l'on appelle le volume mort. Les molécules plus petites sont éluées plus tardivement. Leur migration est freinée car elles sont incluses dans le gel.

Le calcul des masses molaires repose donc sur ce principe de fractionnement des macromolécules selon leur taille. Un étalonnage $log(M_i) = f(V_i)$ (Figure 75) est réalisé grâce à des étalons de distribution étroite de masses molaires connues, où l'indice *i* représente une tranche caractérisée par son volume d'élution V_i d'intensité H_i (Figure 76), elle-même proportionnelle à la concentration C_i. Ainsi, les masses molaires moyennes en nombre (Équation 47), viscosimétrique (Équation 48) et en poids (Équation 49) peuvent être calculées comme ci-dessous :

Équation 47

$$\overline{M_n} = \frac{\sum C_i}{\sum C_i M_i}$$

Équation 48

$$\overline{M_v} = \left[\frac{\sum C_i M_i^a}{\sum C_i}\right]^{\frac{1}{a}}$$

Équation 49

$$\overline{M_w} = \frac{\sum C_i\, M_i}{\sum C_i}$$

Avec C_i la concentration instantanée telle que :

Équation 50

$$C_i = \frac{H_i}{\sum H_i} \times \frac{q}{dV}$$

où H_i est la réponse du détecteur, q la quantité de produit injectée et dV le volume de chaque tranche *i*.

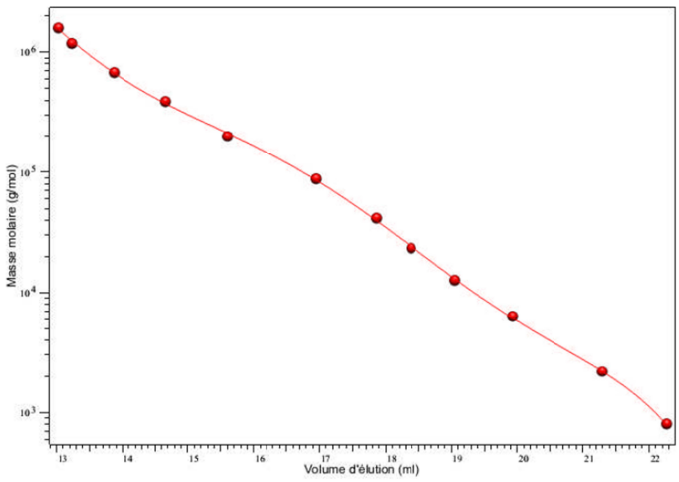


Figure 75 - Exemple de courbe de calibration étroite en PMMA (cette étude)

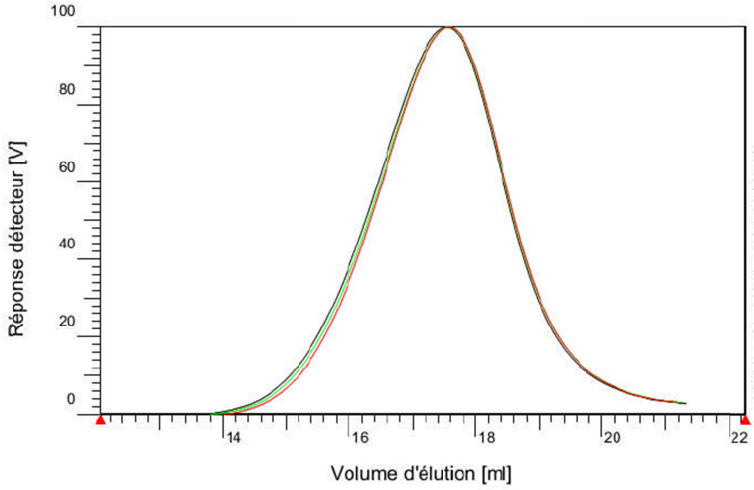


Figure 76 - Exemple d'un élugramme de la matrice PA66 stabilisée chargée avant vieillissement

Cette méthode est valable pour un couple polymère/solvant donné.

Une autre méthode d'étalonnage dite "universelle" existe et repose sur le principe du volume hydrodynamique des macromolécules V_h tel que :

Équation 51

$$V_h \approx [\eta]M$$

Où [η]est la viscosité intrinsèque liée à la masse molaire selon la loi empirique de Mark-Houwink :

Équation 52

$$[\eta] = K\overline{M_v}^{a}$$

Où K et α sont des constantes connues propres à chaque couple polymères/solvant.

Dans le cadre de cette étude, l'appareil utilisé est un chromatographe Waters 2695 (pompe et injecteur), le solvant utilisé pour préparer les solutions à analyser est l'hexafluoroisopropanol (HFiP)

contenant du trifluorure de potassium à une concentration de 0,05M. La concentration en échantillon est de 2,75±0,25 mol.L^{-1}. Le volume d'injection est de 50 µL, la pré-colonne et les colonnes sont respectivement de type PSS PFG 10 µm, 1000 Å, ID 8,0 mm x 100 mm et 10 µm, 1000 Å, ID 8,0 mm x 300 mm. La détection est assurée par un réfractomètre RID Waters 2414 et UV Waters 2487, piloté par le logiciel PSS-WinGPC Unity.

4.7 Chromatographie en phase liquide à haute performance

La chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) repose sur le principe suivant : l'échantillon à analyser est poussé par un liquide (la phase mobile) dans une colonne remplie de grains de faible granulométrie (la phase stationnaire). Le soluté injecté dans la colonne est soumis à deux effets : celui d'entrainement par la phase mobile et celui de rétention par la phase stationnaire. Contrairement à la GPC, qui distinguait les molécules en fonction de leur volume hydrodynamique, le HPLC sépare les molécules en fonction de leurs affinités (différences de polarités) à l'égard des deux phases, mobile et stationnaire. L'élugramme obtenu (Figure 77) est une fonction du temps de rétention (Équation 53) des constituants, exprimé ci-dessous, le principe d'identification des espèces reste le même que pour la chromatographie d'exclusion stérique :

Équation 53

$$t_R = \frac{L}{u} \times (1 + \frac{V_R - V_m}{V_m})$$

Avec L la longueur de la colonne, u la vitesse linéaire de la phase mobile, V_R le volume de rétention, et V_m le volume de la phase mobile.

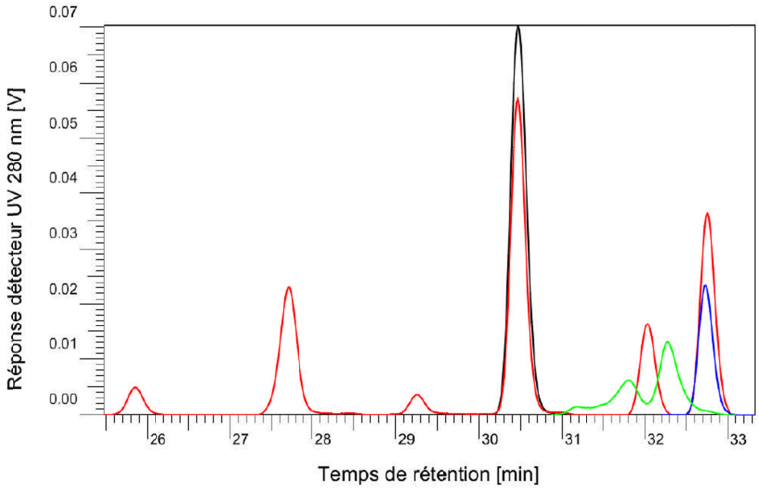


Figure 77 - Exemple d'élugramme HLPC de la matrice PA66 stabilisée chargée avant vieillissement

Ce moyen d'analyse a été utilisé ici pour l'identification du mélange d'antioxydants de la matrice PA66. La phase mobile est un gradient universel avec un débit de 0,75 mL/minute et un volume d'injection de 5 µL. L'appareil utilisé est un Waters 2695 (pompe et injecteur) avec un détecteur DEDL Alltech 3300.

4.8 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une puissante technique de caractérisation permettant d'observer la surface d'un échantillon (topographie) avec un pouvoir de résolution de l'ordre du nanomètre et une profondeur de champ jusqu'à quelques micromètres pour les plus forts grossissements.

La Figure 78 présente les principaux éléments constitutifs d'un microscope électronique à balayage à savoir : un canon à électrons comportant une source et un accélérateur d'électrons, une colonne électronique sous vide, des bobines de balayage pilotées par un générateur de balayage, un condenseur final (ou objectif) permettant la focalisation des électrons sur la surface à analyser, un détecteur d'électrons secondaires (et éventuellement un détecteur d'électrons rétrodiffusés et de rayons X), un dispositif d'amplification du signal et enfin, un système de visualisation sur un écran cathodique.

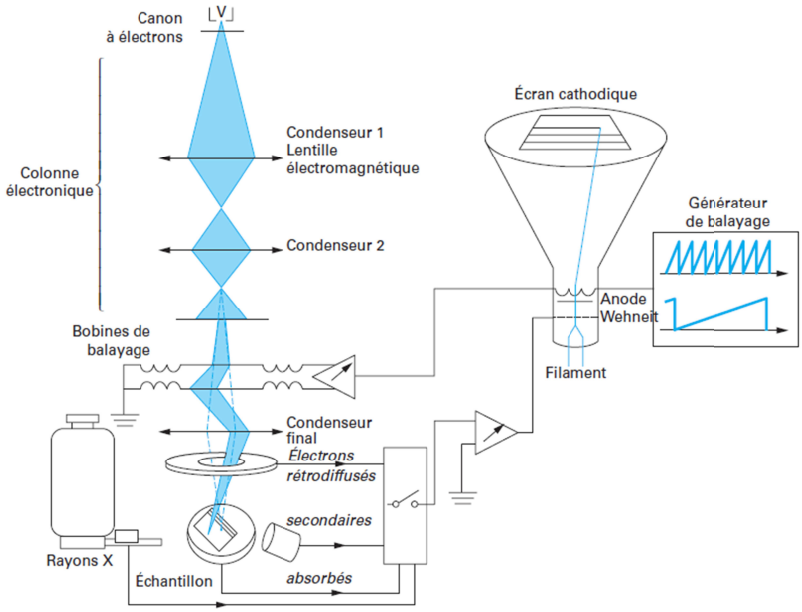


Figure 78 - Principe d'un microscope électronique à balayage (Ruste *et al.*, 2006)

Le principe repose sur le fait que lorsque un faisceau électronique incident (notons E_0 son énergie) pénètre dans un matériau, il se produit des interactions de nature élastiques et inélastiques. Les électrons rétrodiffusés, principalement des électrons primaires, ressortent de la cible avec une énergie proche de E_0 alors que les électrons secondaires sont quant à eux principalement des électrons primaires ralentis par les chocs inélastiques dans la matière ou des électrons de valence arrachés aux atomes de la surface ciblée (Figure 79).

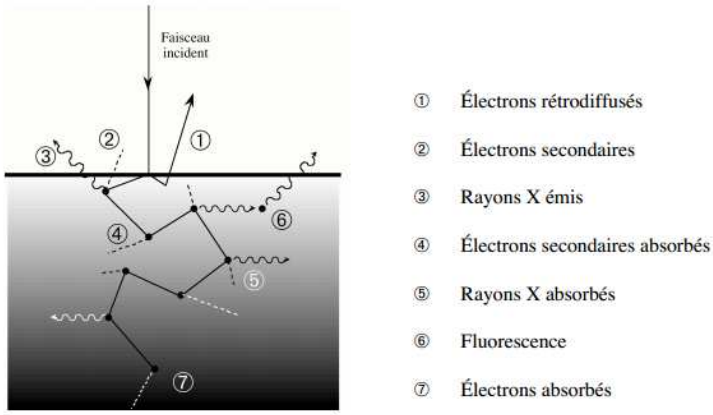


Figure 79 - Interactions faisceau / échantillon en microscopie électronique (Ruste *et al.*, 2006)

L'imagerie par électrons secondaires et par électrons rétrodiffusés propose des analyses complémentaires. En effet, l'imagerie par électrons secondaires, de faibles énergies, permet de réaliser la topographie de l'échantillon car il y a peu de contraste de phase (Figure 80). Dans le cas de l'imagerie par électrons rétrodiffusés, il faut savoir que les éléments chimiques à numéro atomique élevé (*i.e.* à plus grande charge positive du noyau) produisent plus d'électrons rétrodiffusés que les éléments à faible numéro atomique et par conséquent, à l'image, la zone sera plus blanche pour un élément plus lourd. Cette technique d'imagerie permet d'évaluer l'homogénéité chimique de l'échantillon (Figure 80).

Si l'appareil est équipé d'un détecteur à rayons X, il est possible d'analyser la composition chimique (locale) de l'échantillon. Le détecteur récolte les photons produits par l'incidence du faisceau primaire et détermine l'énergie reçue. On peut ainsi tracer un histogramme avec en abscisse, l'énergie des photons et en ordonnée, le nombre de photons reçus (Figure 81).

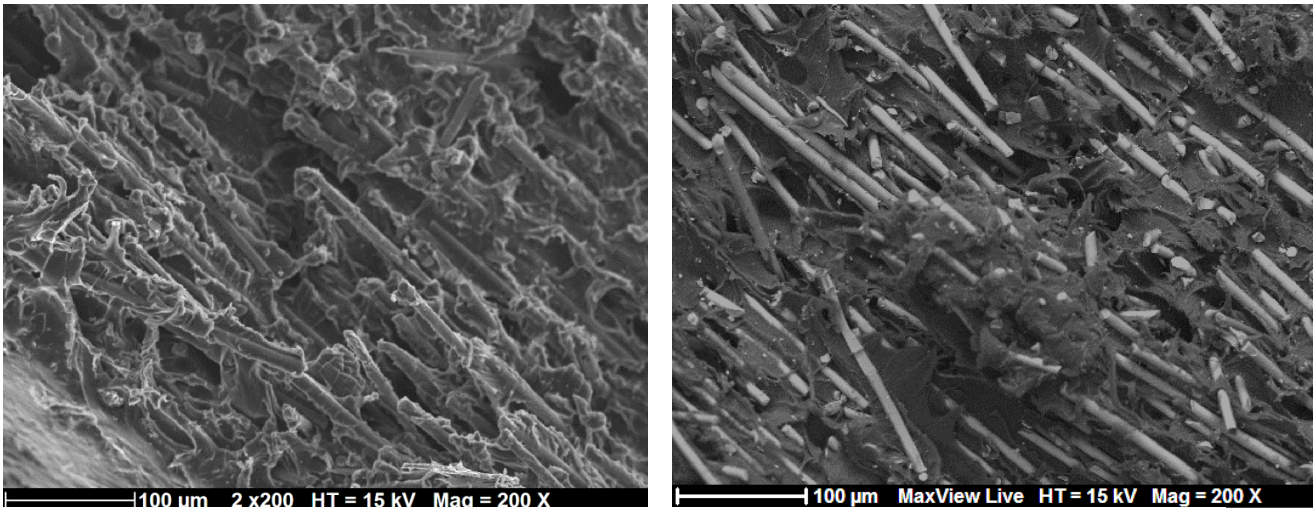


Figure 80 - Clichés MEB en électrons secondaires (à gauche) et en électrons rétrodiffusés (à droite) de la même surface de matrice PA66 stabilisée chargée

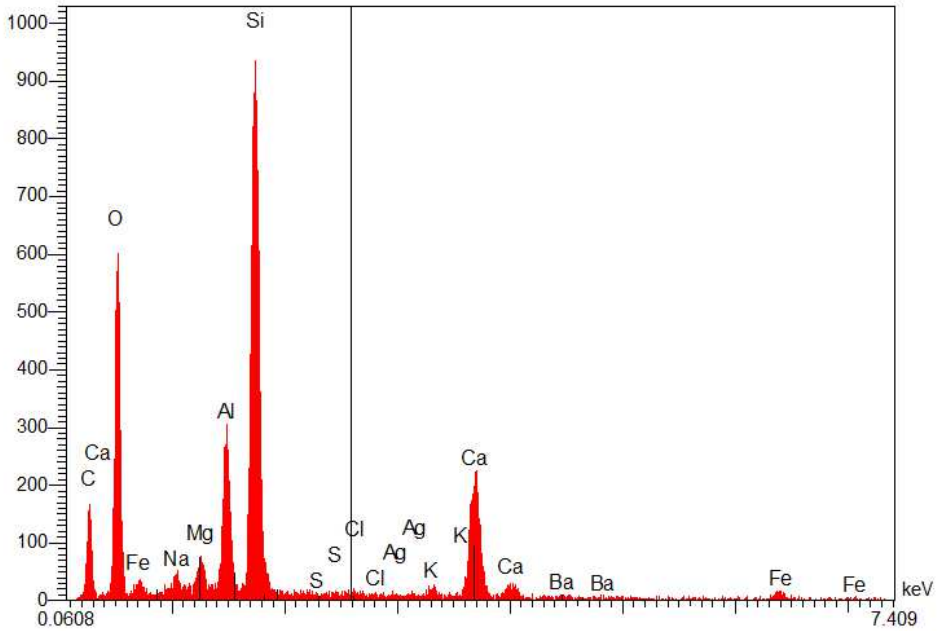


Figure 81 - Histogramme de microanalyse X du matériau d'étude matrice PA66 stabilisée chargée

Dans cette étude, l'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage de type JEOL JSM 5800LV fonctionnant sous une tension d'accélération du faisceau d'électrons de 15 KV et muni d'un détecteur d'électrons secondaires, ainsi que d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés.

Le spectromètre en dispersion d'énergie pour l'analyse chimique est un SAMx SDD d'une résolution de 123eV. De plus, des bases de données existent contenant, pour chaque élément chimique, les énergies et intensités respectives des raies qu'il génère, permettant ainsi de quantifier les éléments chimiques dans le cas d'une surface d'analyse parfaitement plane.

4.9 Essai de traction uni-axiale

L'essai de traction uni-axiale a permis de déterminer les propriétés mécaniques des films minces de la matrice PA66 stabilisée chargée avant et après vieillissement. Comme précisé dans la partie 2.1, les éprouvettes sont de type haltère avec la partie utile de dimensions 4mm x 16mm et d'une épaisseur variant entre 100 et 200µm. Par soucis de reproductibilité, les essais ont été réalisés à température ambiante sur dix éprouvettes pour chaque condition d'exposition. La presse utilisée est une MTS 20/M de capacité 100kN munie d'un extensomètre EX.34 de résolution 1/10mm. La vitesse de traverse est de 1mm/min. La Figure 82 présente les mors pneumatiques spécifiques utilisés dans le cas des films minces.

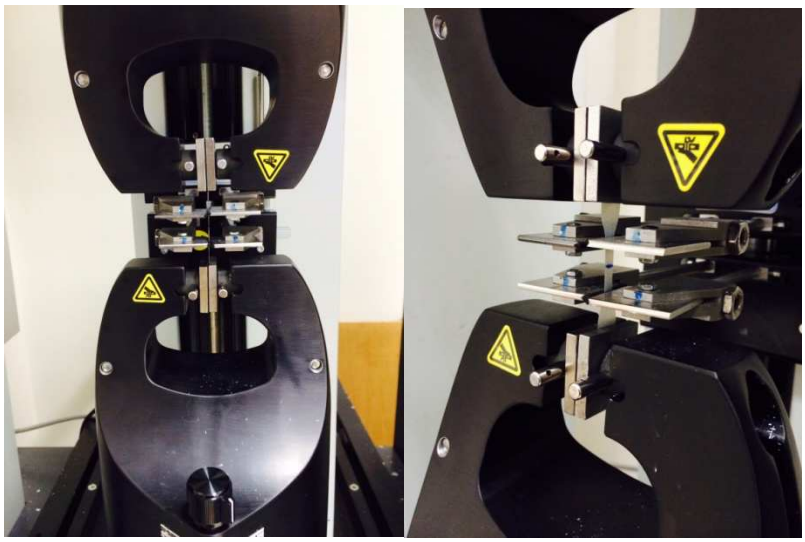


Figure 82 - Montage des essais de traction UA des films minces réalisés au CSTB de Nantes

Cet essai donne accès à l'évolution de la contrainte à la rupture (σ_r), l'allongement à la rupture (ε_r) ainsi qu'au module d'Young ou module d'élasticité (E) traduisant le caractère rigide du matériau.

La Figure 83 présente différents comportements en traction de matériaux polymères.

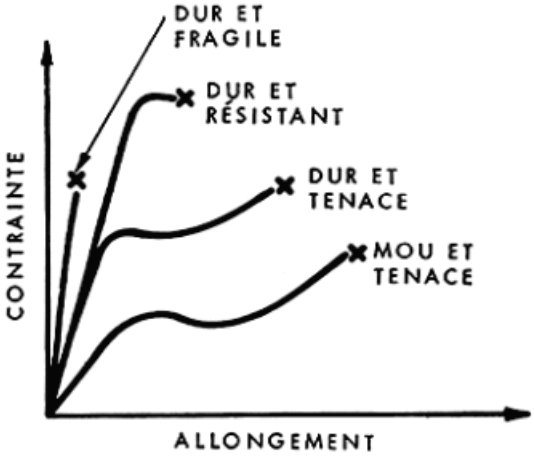


Figure 83 - Comportements en traction de matériaux polymères

4.10 Essai de pression hydrostatique

Cet essai consiste à déterminer la résistance à la pression d'eau interne d'éléments de canalisations en matières thermoplastiques, c'est-à-dire le temps à la rupture, pour différents niveaux de pression à une température donnée. Ici, les éprouvettes sont des tuyaux injectés en PA66 stabilisé chargé fibres de verre de dimension diamètre extérieur D_{ext}=29 mm, diamètre intérieur d_{int}=25 mm et de longueur L=102 mm. Le but de cet essai est de déterminer, par extrapolation, la durabilité de ces matériaux en condition d'usage selon la norme NF EN ISO 9080 (AFNOR, 2012b). Dans cette étude, les échantillons sont immergés dans une eau thermostatée.

Les essais expérimentaux sont inspirés de la norme NF EN ISO 1167 (AFNOR, 2006) et menés à trois températures différentes : 20, 60 et 80°C.

La Figure 84 et la Figure 85 présentent le schéma du montage ainsi que le système de raccordement des éprouvettes à la pompe pour leur mise sous pression.

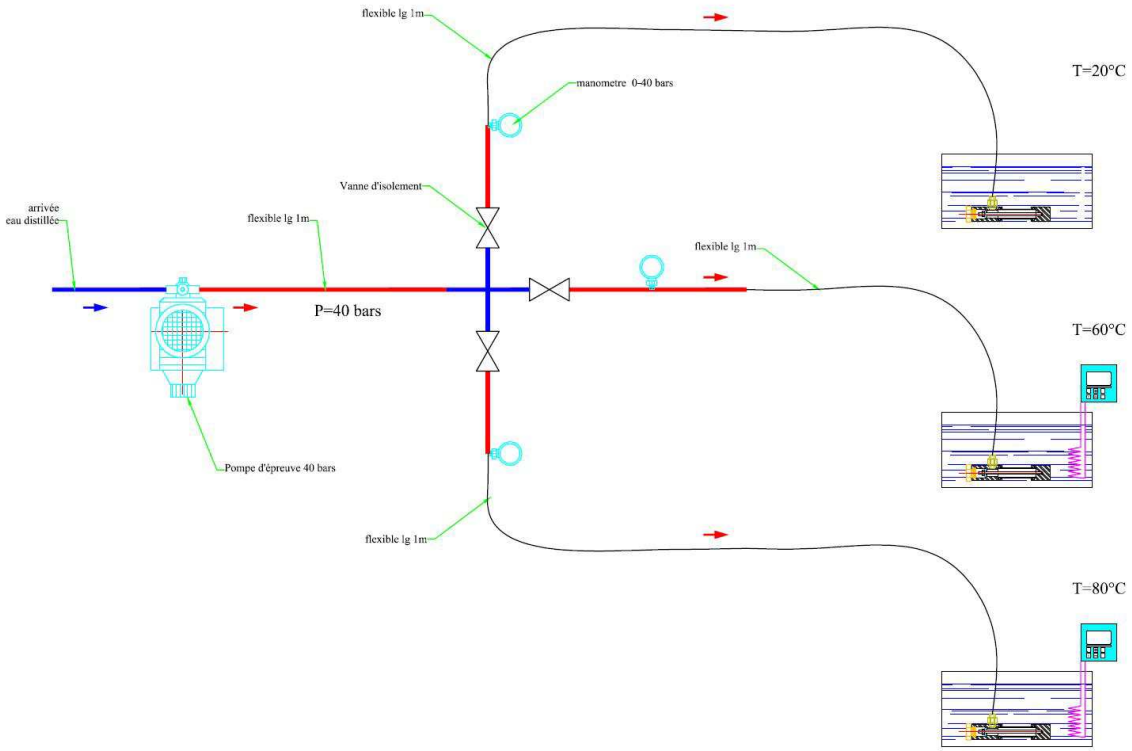


Figure 84 - Schéma de principe du montage (CSTB Nantes®)

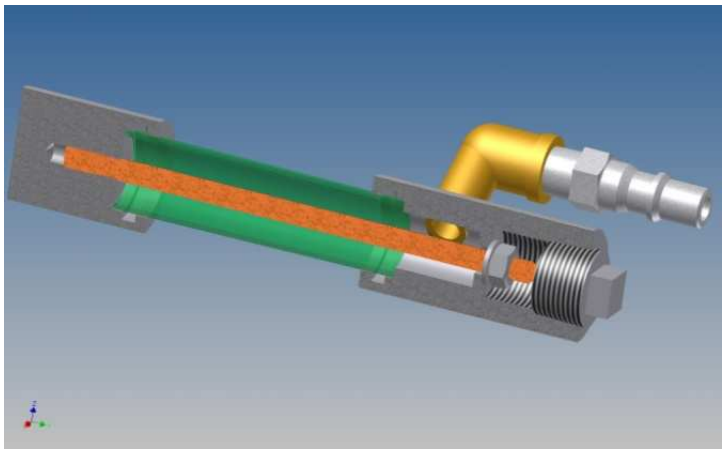


Figure 85 - Raccordement des tuyaux à la pompe de mise sous pression (CSTB Nantes®)

Afin que seul l'effet de la pression hydrostatique influe sur la dégradation, le banc est alimenté par de l'eau distillée (Figure 86), ainsi que les bacs d'immersions des tuyaux (Figure 87). Le montage est mis sous pression à l'aide d'une pompe d'épreuve électrique.

Figure 86 - Réserve d'eau distillée et pompe de mise sous pression au CSTB de Nantes

Figure 87 - Montage de l'essai de pression hydrostatique au CSTB de Nantes

La contrainte circonférentielle σ_θ (en MPa) dans le tuyau peut être calculée à partir de la connaissance de la pression interne P_{int} (en bars) appliquée et des dimensions de l'éprouvette testée selon Équation 54 :

Équation 54

$$\sigma_\theta = \frac{P_{int}(D - e)}{20e}$$

Où D est le diamètre extérieur du tuyau (en mm) et e son épaisseur (en mm).

Les pressions appliquées se situent dans une gamme de 20 à 37 bars, ce qui correspond à des contraintes circonférentielles de 13,5 à 25 MPa.

REFERENCES

AFNOR (2006) NF EN ISO 1167-1 : Détermination de la résistance à la pression interne. *Tubes, raccords et assemblages en matières thermoplastiques pour le transport des fluides*, pp. 16.

AFNOR (2012b) NF EN ISO 9080 - Détermination de la résistance hydrostatique à long terme des matières thermoplastiques sous forme de tubes par extrapolation. *Systèmes de canalisations et de gaines en matières plastiques*, pp. 40.

Arimoto, H. (1964) α–γ Transition of nylon 6. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, **2**, 2283-2295.

Billingham, N. et Garcia-Trabajo, P. (2001) Physical chemistry of a phosphite processing stabilizer in polypropylene. Part 1: Solubility. *Polymer Engineering and Sciences*, **41**, 417-425.

Bouchoux, G. et Sablier, M. (2005) Spectrométrie de masse: principe et appareillage. Techniques de l'Ingénieur, P2646, Paris, France.

Carlsson, D. et Wiles, D. (1969) The photodegradation of polypropylene films. III. Photolysis of polypropylene hydroperoxides. *Macromolecules*, **2**, 597-606.

Cerruti, P., Carfagna, C., Rychlý, J. et Matisová-Rychlá, L. (2003) Chemiluminescence from oxidation of polyamide 6,6. I. The oxidation of pure polyamide. *Polymer Degradation and Stability*, **82**, 477-485.

Cerruti, P., Lavorgna, M., Carfagna, C. et Nicolais, L. (2005) Comparison of photo-oxidative degradation of polyamide 6,6 films stabilized with HALS and CuCl2+KI mixtures. *Polymer*, **46**, 4571-4583.

Djouani, F., Richaud, E., Fayolle, B. et Verdu, J. (2011) Modelling of thermal oxidation of phosphite stabilized polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, **96**, 1349-1360.

Domke, W.D. et Steinke, H. (1986) Oxidative structures in polyolefins: FT–IR method of quantitative determination. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **24**, 2701-2705.

Dong, W. et Gijsman, P. (2010b) Influence of temperature on the thermo-oxidative degradation of polyamide 6 films. *Polymer Degradation and Stability*, **95**, 1054-1062.

El-Mazry, C. (2013) Durabilité de produits innovants de robinetterie en polyamide 66. Thèse de Doctorat, Arts et Métiers ParisTech, Paris, France.

El-Mazry, C., Ben Hassine, M., Correc, O. et Colin, X. (2013) Thermal oxidation kinetics of additive free polyamide 6-6. *Polymer Degradation and Stability*, **98**, 22-36.

El-Mazry, C., Correc, O. et Colin, X. (2012) A new kinetic model for predicting polyamide 6-6 hydrolysis and its mechanical embrittlement. *Polymer Degradation and Stability*, **97**, 1049-1059.

Elzein, T., Brogly, M. et Schultz, J. (2002) Crystallinity measurements of polyamides adsorbed as thin films. *Polymer*, **43**, 4811-4822.

Flett, M.S.G. (1962) Intensities of some group characteristic infra-red bands. *Spectrochimica Acta*, **18**, 1537-1556.

François-Heude, A., Richaud, E., Desnoux, E. et Colin, X. (2014) Influence of temperature, UV-light wavelength and intensity on polypropylene photothermal oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, **100**, 10-20.

Fromageot, D., Roger, A. et Lemaire, J. (1989) Thermo-oxidation yellowing of aliphatic polyamides. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **170**, 71-85.

Gijsman, P., Tummers, D. et Janssen, K. (1995) Differences and similarities in the thermooxidative degradation of polyamide 46 and 66. *Polymer Degradation and Stability*, **49**, 121-125.

Gonçalves, E.S., Poulsen, L. et Ogilby, P.R. (2007) Mechanism of the temperature-dependent degradation of polyamide 66 films exposed to water. *Polymer Degradation and Stability*, **92**, 1977-1985.

Gröning, M. et Hakkarainen, M. (2001) Headspace solid-phase microextraction—a tool for new insights into the long-term thermo-oxidation mechanism of polyamide 66. *Journal of Chromatography A*, **932**, 1-11.

Gröning, M. et Hakkarainen, M. (2002) Headspace solid-phase microextraction with gas chromatography/mass spectrometry reveals a correlation between the degradation product pattern and changes in the mechanical properties during the thermooxidation of in-plant recycled polyamide 66. *Journal of Applied Polymer Science*, **86**, 3396-3407.

Holland, B.J. et Hay, J.N. (2000) Thermal degradation of nylon polymers. *Polymer International*, **49**, 943-948.

Hummel, D.O. (1966) Infrared spectra of polymers in the medium and long wavelength regions *Polymer Reviews vol.14*. Interscience, New-York, Etats-Unis.

Khabbaz, F., Albertsson, A.-C. et Karlsson, S. (1999) Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, **63**, 127-138.

Lemaire, J., Gardette, J.-L., Rivaton, A. et Roger, A. (1986) Dual photo-chemistries in aliphatic polyamides, bisphenol A polycarbonate and aromatic polyurethanes—A short review. *Polymer Degradation and Stability*, **15**, 1-13.

Lim, L.T., Britt, I.J. et Tung, M.A. (1999) Sorption and transport of water vapor in nylon 6, 6 film. *Journal of Applied Polymer Science*, **71**, 197-206.

MKacher, I. (2012) Vieillissement thermique des gaines PE et PVC de câbles électriques. Thèse de Doctorat, Arts et Métiers ParisTech, Paris, France.

Noda, I., Dowrey, A., Marcott, C. et Mark, J. (1996) Physical Properties of Polymers Handbook *American Institute of Physics : Woodbury*, New-York, Etats-Unis.

Okamba-Diogo, O., Richaud, E., Verdu, J., Fernagut, F., Guilment, J. et Fayolle, B. (2014) Molecular and macromolecular structure changes in polyamide 11 during thermal oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, **108**, 123-132.

Philippart, J.-L., Sinturel, C., Arnaud, R. et Gardette, J.-L. (1999) Influence of the exposure parameters on the mechanism of photooxidation of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, **64**, 213-225.

Pouchert, C.J. (1997) *The Aldrich library of FT-IR spectra*. Aldrich Press Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin, Etats-Unis.

Richaud, E., Farcas, F., Divet, L. et Paul Benneton, J. (2008) Accelerated ageing of polypropylene geotextiles, the effect of temperature, oxygen pressure and aqueous media on fibers—Methodological aspects. *Geotextiles and Geomembranes*, **26**, 71-81.

Richaud, E., Okamba Diogo, O., Fayolle, B., Verdu, J., Guilment, J. et Fernagut, F. (2013) Review: Auto-oxidation of aliphatic polyamides. *Polymer Degradation and Stability*, **98**, 1929-1939.

Roger, A., Sallet, D. et Lemaire, J. (1985) Photochemistry of aliphatic polyamides. 3. Mechanisms of photooxidation of polyamides 6, 11, and 12 at short wavelength. *Macromolecules*, **18**, 1771-1775.

Ruste, J. et Paqueton, H. (2006) Microscopie électronique à balayage : Principe et équipement. Techniques de l'Ingénieur, P865v3, Paris, France, pp. 19.

Sengupta, R., Tikku, V., Somani, A.K., Chaki, T.K. et Bhowmick, A.K. (2005) Electron beam irradiated polyamide-6, 6 films—I: characterization by wide angle X-ray scattering and infrared spectroscopy. *Radiation Physics and Chemistry*, **72**, 625-633.

Vasanthan, N. et Salem, D. (2000a) Infrared spectroscopic characterization of oriented polyamide 66: band assignment and crystallinity measurement. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **38**, 516-524.

Vasanthan, N. et Salem, D. (2000b) Infrared spectroscopic characterization of oriented polyamide 66: band assignment and crystallinity measurement. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, **38**, 516-524.

Chapitre III : Suivi analytique du vieillissement

SUIVI ANALYTIQUE DU VIEILLISSEMENT 133

1. CARACTERISATION INITIALE 133

1.1 Spectrophotométrie infrarouge 133
1.1.1 Identification des antioxydants 134
1.1.2 Quantification des antioxydants 136
1.1.2.1 Par analyse thermogravimétrique 136
1.1.2.2 Par spectrophotométrie infrarouge 138

1.2 Calorimétrie différentielle à balayage 140

1.3 Chromatographie d'exclusion stérique 141

1.4 Traction uniaxiale 142

2. PERTE DE L'ANTIOXYDANT 142

2.1 Cas de la thermo-oxydation 143
2.1.1 Suivi par spectrophotométrie infrarouge ATR 143
2.1.1.1 De l'Irganox 1098 144
2.1.1.2 De l'Irgafos 168 146
2.1.2 Suivi par analyse thermogravimétrique 147

2.2 Cas du vieillissement humide 148
2.2.1 Suivi par spectrophotométrie infrarouge 148
2.2.2 Suivi par analyse thermogravimétrique 150

2.3 Cas du vieillissement au dioxyde de chlore 151
2.3.1 Suivi par spectrophotométrie infrarouge 151
2.3.2 Suivi par analyse thermogravimétrique 151

2.4 Comparaison spectrophotométrie IR et analyse thermogravimétrique 153

2.5 Conclusion partielle 154

3. DEGRADATION DE LA MATRICE PA66 STABILISEE CHARGEE 155

3.1 Cas de la thermo-oxydation 155
3.1.1 Conséquences à l'échelle moléculaire : suivi par spectrophotométrie infrarouge 155
3.1.1.1 Formation des produits de dégradation 155
3.1.1.2 Consommation des liaisons C-N 158
3.1.2 Conséquences à l'échelle macromoléculaire : évolution de la masse molaire en nombre 160

3.1.3 Conséquences à l'échelle morphologique : évolution de la cristallinité 161

3.2 Cas de l'attaque au dioxyde de chlore 163

3.2.1 Conséquences à l'échelle moléculaire : suivi par spectrophotométrie infrarouge 163

3.2.1.1 Formation des produits de dégradation 163

3.2.1.2 Consommation des liaisons C-N 165

3.2.2 Greffage du chlore 166

3.2.3 Conséquences à l'échelle macromoléculaire : évolution de la masse molaire en nombre 167

3.2.4 Conséquences à l'échelle morphologique : évolution de la cristallinité 169

CONCLUSIONS 171

REFERENCES 173

Suivi analytique du vieillissement

L'objet de ce chapitre est d'analyser les différentes interactions physico-chimiques que peut rencontrer la matrice PA66 stabilisée chargée, entre l'échelle moléculaire et l'échelle macroscopique en conditions normales d'utilisation sur le réseau de distribution d'eau froide destinée à la consommation humaine. Il s'agit essentiellement des interactions avec l'eau, l'oxygène et le dioxyde de chlore.

Au préalable, il est nécessaire de présenter les résultats de caractérisation initiale du matériau pour identifier et déterminer la concentration des antioxydants impliqués dans la stabilisation. Le suivi du vieillissement a été réalisé en deux étapes : l'analyse de la perte physique de l'antioxydant d'une part, et de l'attaque chimique du matériau par les réactifs du milieu extérieur (oxygène et dioxyde de chlore) conduisant à la formation de divers produits de dégradation d'autre part, identifiés à l'aide des différentes techniques expérimentales présentées au chapitre précédent.

1. CARACTERISATION INITIALE

Cette section est dédiée à la caractérisation initiale du matériau d'étude aux échelles moléculaire, macromoléculaire, morphologique et macroscopique.

1.1 Spectrophotométrie infrarouge

Avant vieillissement, la composition chimique des films minces de matrice PA66 pure, stabilisée et stabilisée chargée, a été analysée par spectrophotométrie infrarouge en mode ATR entre 400 et 4000 cm^{-1}. Des exemples de spectres ATR sont rapportés sur la Figure 88.

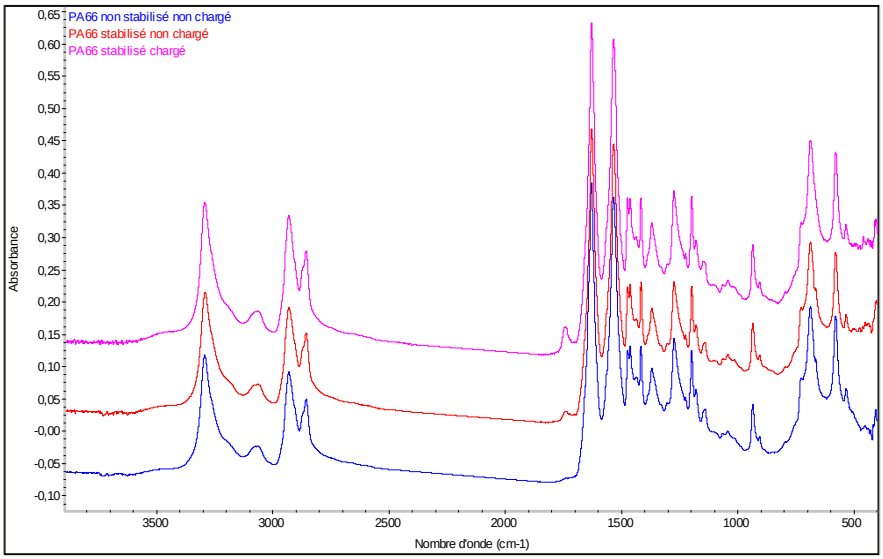


Figure 88 - Spectres infrarouges ATR avant vieillissement de la matrice PA66 pure, stabilisée non chargée, et stabilisée chargé

Les bandes d'absorption relevées sur les différents spectres IR correspondent bien à celles déjà identifiées dans la littérature et rapportées dans le Tableau 19 du Chapitre II telles que l'élongation NH à 3300 cm^{-1}, la vibration C=O de l'amide à 1640 cm^{-1} et la vibration C-N de l'amide à 1540 cm^{-1} entre autres (Noda *et al.*, 1996; Pouchert, 1997). Elles confirment que le matériau d'étude est bien un PA66. La différence notable entre les matrices PA66 stabilisée et non stabilisée est la présence de deux petits pics, l'un centré à 1740-1745 cm^{-1} et l'autre vers 1085 cm^{-1}. De nombreux auteurs s'accordent sur le fait qu'il puisse s'agir, pour le premier, du pic caractéristique de l'ester d'un antioxydant phénolique (Richaud *et al.*, 2008; Tireau, 2011; MKacher, 2012) et, pour le second, du pic caractéristique du phosphite organique (Billingham *et al.*, 2001) constituant les mélanges classiques d'antioxydants utilisés pour la stabilisation de ce type de matériau.

En revanche, il n'y a pas de différence marquée entre les spectres IR des matrices PA66 stabilisée et stabilisée chargée non vieillies. L'analyse infrarouge étant une technique d'analyse à l'échelle moléculaire de la matière, on peut faire le postulat que ces deux matrices sont identiques avant vieillissement et le parti sera pris dans la suite de ce manuscrit de ne présenter que les résultats sur la matrice PA66 stabilisée chargée.

Au travers de cette étude, il est primordial de mieux connaitre les deux antioxydants impliqués dans la stabilisation du matériau pour une meilleure interprétation et compréhension des cinétiques de vieillissement.

1.1.1 Identification des antioxydants

Le couplage de plusieurs techniques expérimentales complémentaires de nature chromatographiques (GPC et HPLC) et spectroscopiques (UV, RMN, LC-HRMS) présentées au §4 du Chapitre II a permis de mettre en évidence un système d'antioxydants couramment utilisés pour stabiliser les PAs. Un chromatographe HPLC de la matrice PA66 stabilisée chargée est rapporté, à titre d'exemple, sur la Figure 89. Il s'agit de l'Irganox1098 de masse molaire 637 g/mol, sa forme dégradée pendant sa synthèse et de l'Irgafos168 de masse molaire de 647 g/mol.

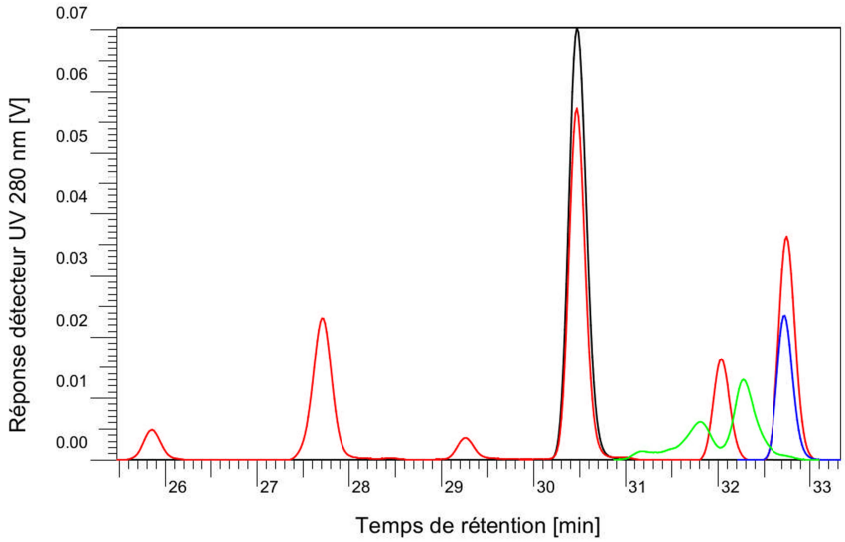


Figure 89 - Chromatogramme HPLC de la matrice PA66 stabilisée chargée. En rouge : PA66 30% GF ; en bleu : Irgafos168 ; en noir : Irganox1098 ; vert : euricamide. Bandes attribuées selon une base de données interne.

Les formules développées de ces différents antioxydants sont données respectivement Figure 90, Figure 91 et Figure 92.

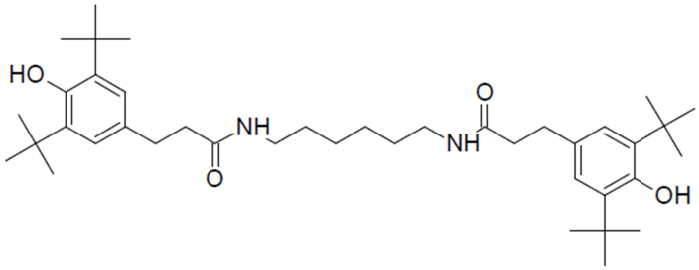


Figure 90 - Structure de l'Irganox1098

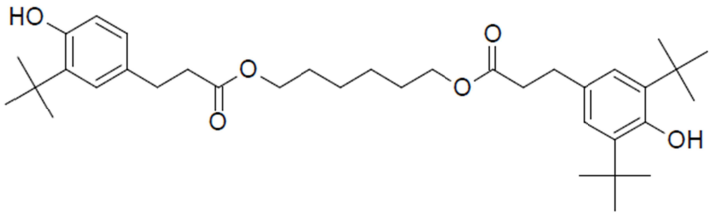


Figure 91 - Structure de la forme dégradée de l'Irganox1098

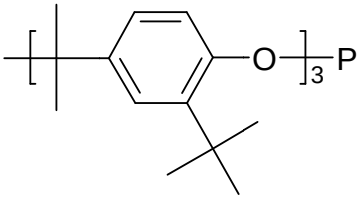


Figure 92 - Structure de l'Irgafos168

Cette composition d'antioxydants est particulièrement adaptée pour la mise en forme à haute température et la tenue en service à long terme de la matrice PA66. En effet elle est présentée comme un mélange synergique dans les fiches techniques disponibles sur le web (Mayzo, 2009). Aucun antioxydant complémentaire de type amine encombrée (HALS) ou amine aromatique secondaire n'a été mis en évidence, ni aucun sel métallique d'acides gras. Ce mélange d'antioxydants est commercialisé sous la référence BNX®B1171 par la société Mayzo.

Le spectre ATR du mélange commercial BNX®B1171 (Figure 93) montre une bande d'absorption centrée à 1743 cm^{-1} correspondant à l'élongation de la liaison C=O du groupe ester. La formule chimique de l'Irganox1098 (Figure 90) ne présente pas de fonction ester cependant, elle existe bien sur sa forme dégradée (Figure 91).

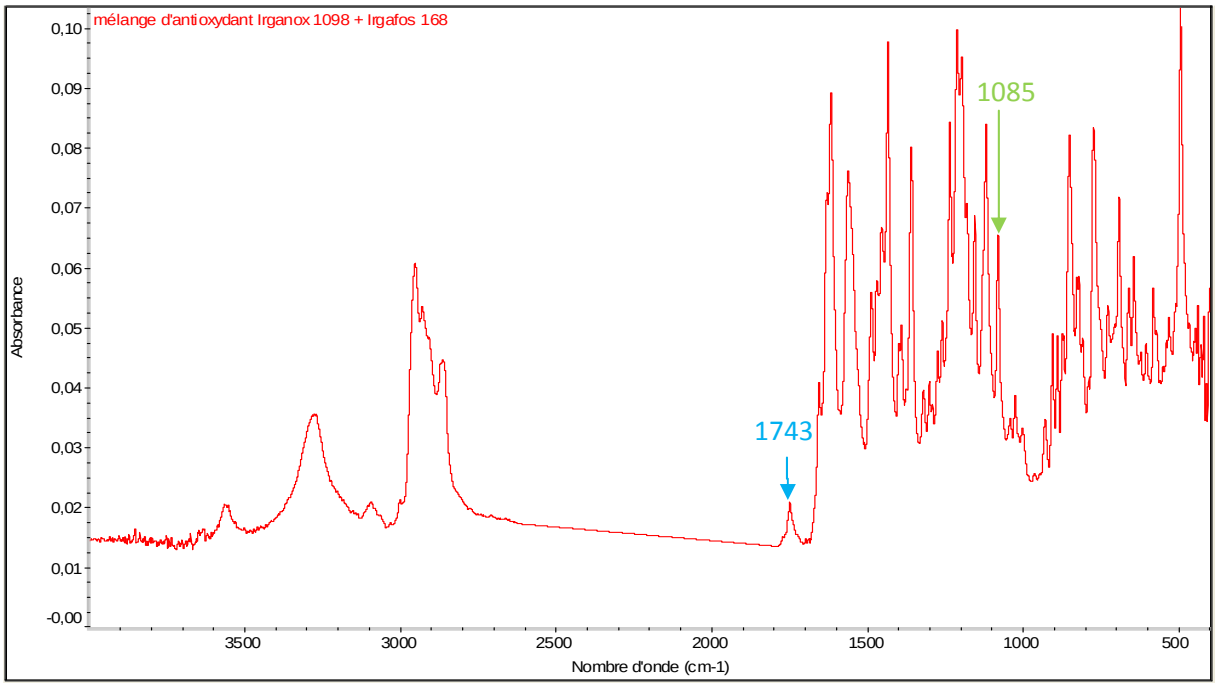


Figure 93 - Spectre ATR du mélange commercial BNX®B1171. Pic ester de l'Irganox 1098 dégradé : flèche bleue ; pic phosphite de l'Irgafos 168 : flèche verte

1.1.2 Quantification des antioxydants

Des mélanges, appelés plus loin «matériaux modèles», ont été réalisés en incorporant un pourcentage massique donné de mélange BNX®B1171 dans la matrice PA66 pure, de même grade que la matrice PA66 stabilisée chargée. Ces matériaux modèles ont été, de la même façon que les échantillons d'étude, mis en forme par thermocompression, puis caractérisés par analyse thermogravimétrique et par spectrophotométrie infrarouge en mode ATR.

1.1.2.1 *Par analyse thermogravimétrique*

La méthode d'analyse thermogravimétrique déployée dans cette étude diffère des méthodes d'analyse thermogravimétrique classiques. Elle se rapproche de la mesure du temps d'induction à l'oxydation (TIO) effectuée dans la cavité d'une DSC, mais malheureusement totalement inappropriée et inexploitable dans le cas des matrices PAs. En effet, ici le matériau subit une rampe en température de l'ambiante jusqu'à l'état fondu (270°C) sous azote puis une isotherme sous oxygène à cette même température pendant 500 minutes. On s'intéresse alors à la vitesse de perte de masse de l'échantillon sous oxygène.

La Figure 94 présente des exemples de courbes de perte de masse des « matériaux modèles » et de la matrice PA66 stabilisée chargée non vieillie. Il apparait clairement que l'introduction, même en faible proportion massique, du mélange d'antioxydants protège contre la thermo-oxydation à l'état fondu de la matrice PA66.

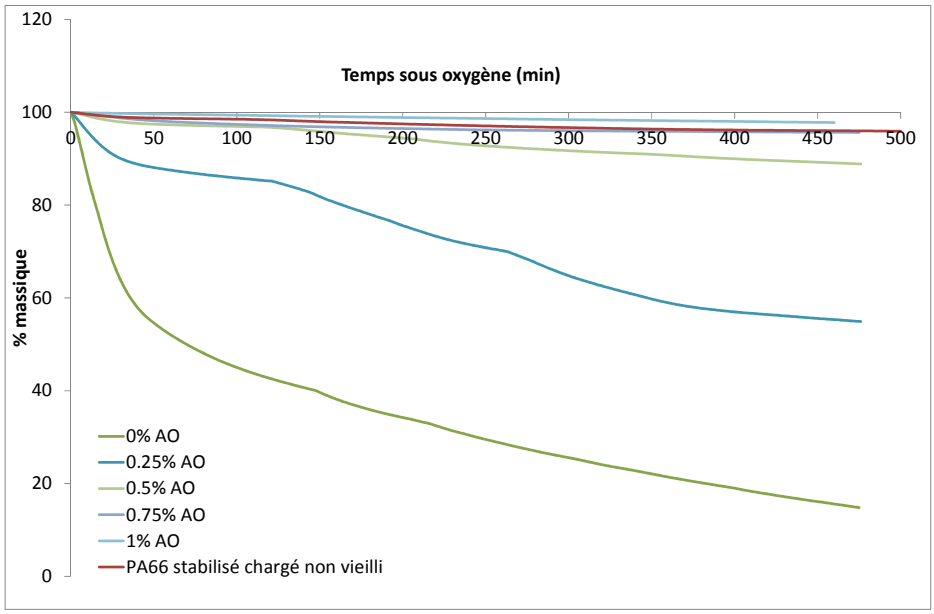


Figure 94 - Pertes de masse sous oxygène à 270°C des « matériaux modèles » et de la matrice PA66 stabilisée chargée

Dans cette étude, la vitesse maximale de perte de masse a été choisie comme critère pour évaluer l'efficacité du système d'antioxydants. Les logarithmes des valeurs de cette vitesse (ln r_p) ont été portés en fonction du pourcentage massique d'antioxydants (%m) introduit dans les « matériaux modèles » sur la Figure 95. Il s'agit d'une droite d'étalonnage.

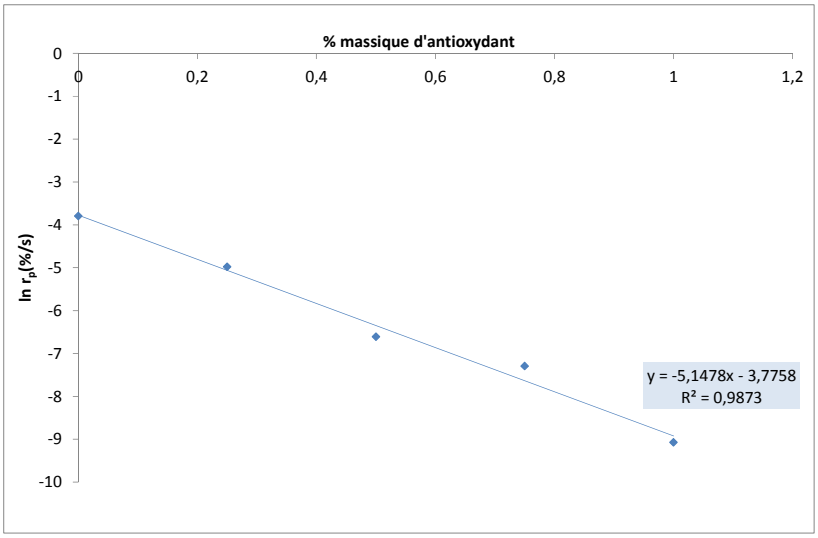


Figure 95 - Vitesse maximale de perte en masse maximale r_p en fonction du pourcentage massique d'antioxydants

La vitesse maximale de perte de masse r_p décroit donc de manière quasi exponentielle le pourcentage d'antioxydants (Figure 95). On peut ainsi en déduire la relation suivante :

Équation 55

$$\%m = \frac{1}{-5{,}1478}\left(ln(r_p) + 3{,}7758\right)$$

qui donne accès au pourcentage de mélange BNX®B1171 dans la matrice PA66 si on connait sa vitesse maximale de perte de masse.

L'application de cette formule à la matrice PA66 stabilisée chargée donne :

$$\%m_{t=0} = 0{,}61\ wt\%$$

Sachant que le mélange BNX®B1171 est composé d'un mélange équimassique d'Irganox1098 et d'Irgafos168, il vient :

Équation 56

$$[antioxydant] = \frac{1}{2} \times \frac{\%m}{M_{antioxydant}} \times \rho_{PA66}$$

C'est-à-dire $[Irg1098] = 5{,}5 \times 10^{-3}\ mol.l^{-1}$ et $[Irg168] = 5{,}4 \times 10^{-3}\ mol.l^{-1}$.

1.1.2.2 *Par spectrophotométrie infrarouge*

Les différents films de « matériaux modèles » ont aussi été caractérisés par spectrophotométrie infrarouge en mode transmission (Figure 96). Rappelons que le pic centré à 1081 cm^{-1} est attribuable à la fonction phosphite de l'Irgafos168 et celui à 1743 cm^{-1} à la fonction ester de la forme dégradée de l'Irganox1098. Rappelons aussi que l'Irganox1098 est initialement pourvu de groupes amides pour augmenter sa solubilité dans les matrices PAs. Comme sa forme dégradée en est dépourvue on s'attend à ce que cette dernière soit peu soluble dans la matrice PA66, comme par exemple l'Irganox1010 (Janssen *et al.*, 1995).

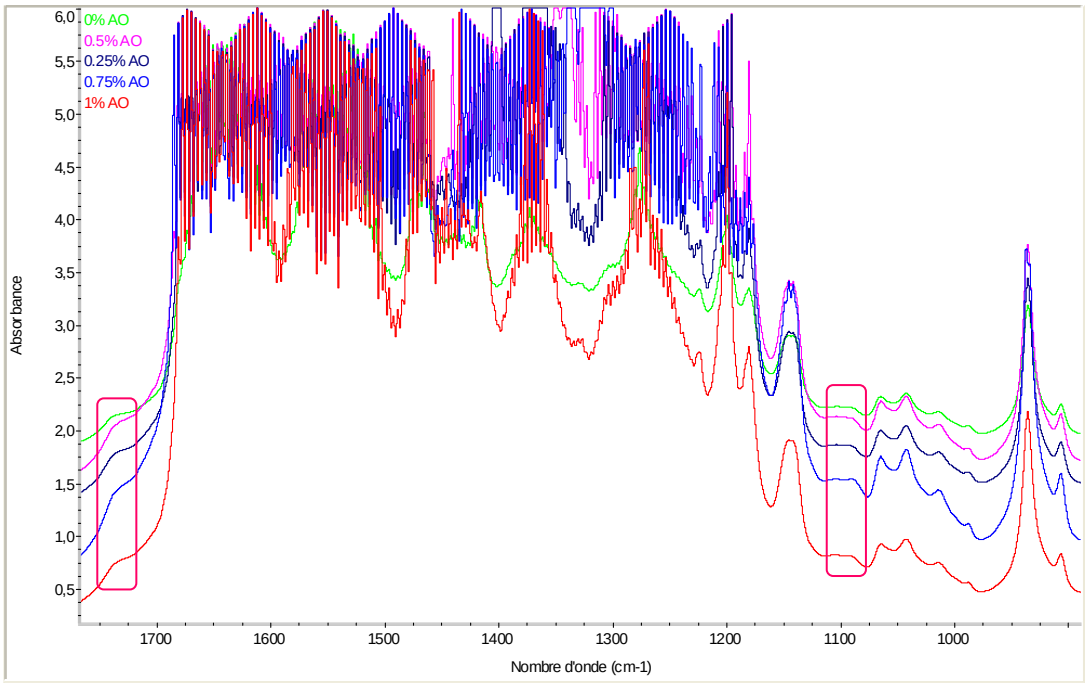


Figure 96 - Spectres IR en transmission des « matériaux modèles » contenant 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 et 1% massique de mélange BNX®B1171

La quantification des deux antioxydants a été réalisée à l'aide de la loi de Beer-Lambert :

Équation 57

$$A = \varepsilon\ l\ [X]$$

Où :

- A est l'absorbance ou la densité optique au nombre d'onde considéré,
- ε est l'absorptivité ou coefficient d'extinction molaire (en $l.mol^{-1}.cm^{-1}$),
- l est l'épaisseur du film (en cm),
- $[X]$ la concentration du groupe chimique (en $mol.L^{-1}$).

Nous allons dans ce paragraphe distinguer deux modes de traitement des résultats pour chaque antioxydant :

Cas de l'Irganox1098 et de son analogue

Comme cela a déjà été explicité, la fonction chimique de l'antioxydant phénolique détectée par spectrophotométrie IR est la fonction ester. Cette dernière constitue un traceur inespéré de l'Irganox1098 dans cette étude. L'idée ici est de déterminer le rapport molaire (forme pure/forme dégradée) pour l'Irganox1098 à partir du pourcentage massique déterminé par ATG et des résultats IR.

La concentration de la fonction ester dans les différents « matériaux modèles » a été calculée à partir de la loi de Beer-Lambert (Équation 57) en prenant $\varepsilon_{ester} = 400\ l.mol^{-1}.cm^{-1}$, qui est la valeur moyenne de l'ensemble des coefficients d'extinction molaire rapportés dans la littérature (Flett, 1962). Cette concentration a ensuite été tracée en fonction de la concentration totale en Irganox1098 dans les « matériaux modèles » sur la Figure 97. Il s'agit là d'une seconde droite d'étalonnage.

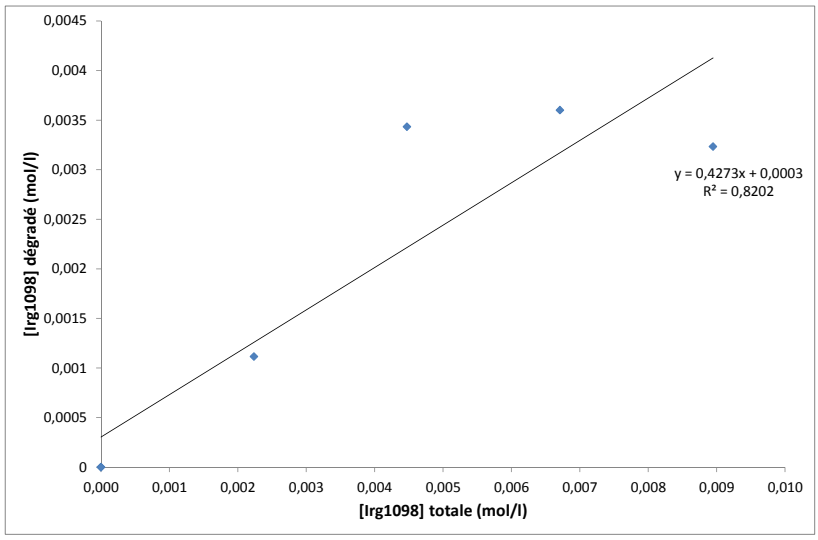


Figure 97 - Concentration de la forme dégradée de l'Irganox1098 en fonction de la concentration totale en Irganox1098 dans les « matériaux modèles »

En considérant l'équation de droite obtenue et la concentration totale en Irganox1098 déterminée par ATG (§1.1.2.1), on peut déterminer la concentration de la forme dégradée de l'Irganox1098 présente dans le matériau avant vieillissement. Il vient :

$$[Irg1098]_{dégradé} = 2{,}65 \times 10^{-3}\ mol.l^{-1}$$

Ainsi, le pourcentage molaire de la forme dégradée de l'Irganox1098 dans la matrice PA66 stabilisée chargée vaut :

$$\%Irg1098_{\,dégradé} = 48\ mol\%$$

Cas de l'Irgafos168

Ici, l'intérêt est d'introduire dans l'équation de Beer-Lambert la concentration d'Irgafos168 déterminée par ATG pour en déduire, grâce à l'absorbance du pic centré à 1085 cm^{-1}, le coefficient d'extinction molaire de la fonction phosphite vibrant à ce nombre d'onde :

$$\varepsilon_{phosphite} = \frac{I}{n.[Irg168]} \times \frac{1}{l} \times 10^4$$

Avec $n = 3$ la fonctionalité de l'Irgafos168 (*i.e.* le nombre de fonctions phosphites par molécules) et l l'épaisseur du film (en cm).

Si l'on fait ce calcul pour tous les « matériaux modèles », on trouve une valeur moyenne de :

$$\varepsilon_{phosphite} = 125\ l.mol^{-1}.cm^{-1}$$

1.2 Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de déterminer la température de transition vitreuse et le point de fusion du matériau à partir d'un thermogramme (Figure 98).

Il est ainsi possible de calculer la cristallinité du polymère selon la formule ci-dessous

Équation 58

$$\%X_{C\ chargé} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f^0} \times (1 - V_f)}$$

Avec $V_f = 30\%$ la fraction massique de fibres de verre, ΔH_f l'enthalpie du pic de fusion détecté par DSC et ΔH_{f^0} l'enthalpie de fusion des lamelles cristallines du PA66 avec $\Delta H_{f^0} = 188{,}4\ J.g^{-1}$ (Lim *et al.*, 1999). Les essais ont été réalisés sur 3 échantillons pour tenir compte de la dispersion des résultats. La matrice PA66 stabilisée chargée possède une cristallinité de 42 ± 2% et une température de fusion de 256 ± 2°C.

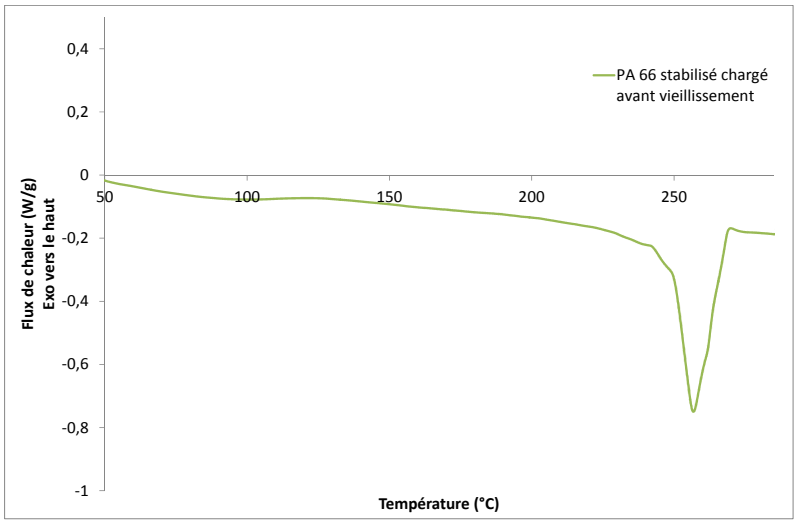


Figure 98 - Thermogramme DSC de la matrice PA66 stabilisée chargée avant vieillissement

1.3 Chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique (GPC) est la technique la plus précise pour déterminer les masses molaires moyennes (en nombre et en poids) d'un polymère. La Figure 95 et le Tableau 20 présentent les caractéristiques macromoléculaires de la matrice PA66 stabilisée chargée déterminées par cette technique.

Tableau 20 - Propriétés macromoléculaires de la matrice PA66 stabilisée chargée avant vieillissement obtenues à partir du chromatogramme d'exclusion stérique

Mn (kg/mol)	Mw (kg/mol)	Mz (kg/mol)	IP (Mw/Mn)	Mp (kg/mol)	Évaluation des insolubles
31,4	76,2	136,0	2,4	53,8	RAS

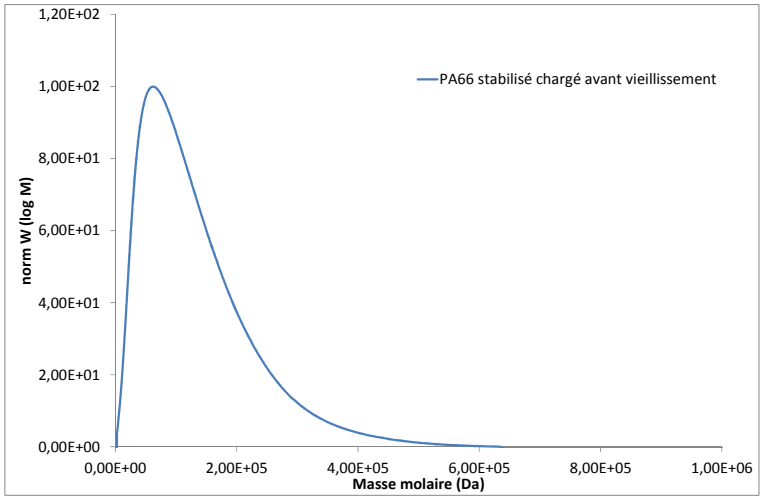


Figure 99 - Chromatogramme GPC de la matrice PA66 stabilisée chargée avant vieillissement

1.4 Traction uniaxiale

Les propriétés mécaniques avant vieillissement des films minces de matrice PA66 stabilisée chargée ont été déterminées par traction uni-axiale. La Figure 100 montre un exemple de courbe contrainte-allongement d'un film sollicité à température ambiante à la vitesse de 1 mm/min. Les essais ont été réalisés sur 10 échantillons pour chaque condition de vieillissement pour vérifier la reproductibilité de l'essai.

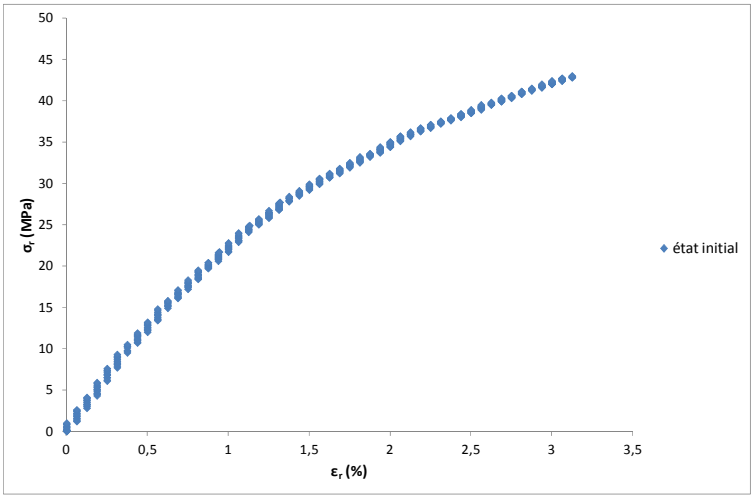


Figure 100 - Courbe de traction uni-axiale d'un film de matrice PA66 chargée stabilisée avant vieillissement

Le matériau rompt pour les valeurs suivantes de contrainte et d'allongement à la rupture : σ_r = 48,90 ± 15,03 MPa et ε_r = 2,49 ± 0,78%. Comme le domaine de déformation plastique est très limité (on observe un faible fléchissement de la pente initiale et ε_r < 3%), son comportement peut être qualifié de fragile.

2. PERTE DE L'ANTIOXYDANT

La disparition de l'antioxydant peut résulter de plusieurs phénomènes : une perte physique par évaporation dans l'air/extraction par l'eau et/ou diffusion (Boersma, 2006), une consommation par une réaction chimique d'oxydation (Bickel et al., 1953; Pospíšil, 1980; 1988; Billingham et al., 2001) ou d'hydrolyse (Schwetlick et al., 1991). Hors récemment, Colin et al. ont montré que le DOC est un puissant agent radicalaire attaquant les polymère hydrocarbonés et les antioxydants phénoliques (Colin et al., 2011).

Au vu du contexte d'utilisation des ensembles de protection, la disparition de l'antioxydant peut être due au couplage de ces différents phénomènes, car le matériau subit à la fois une hydrolyse et une oxydation au contact de l'eau et des désinfectants chlorés. Le Tableau 21 résume les différents cas de figure rencontrés.

Tableau 21 - Modes possibles de disparition de l'antioxydant dans le cas de notre étude

	Consommation chimique	Perte physique	
		Évaporation	Extraction
Vieillissement humide	X		X
Thermo-oxydation	X	X	
Attaque au DOC	X		

L'enjeu de cette section sera de discriminer les différents mécanismes de perte d'antioxydant auxquels est confrontée la matrice PA66 stabilisée chargée en conditions d'usage.

2.1 Cas de la thermo-oxydation

2.1.1 Suivi par spectrophotométrie infrarouge ATR

Au cours du vieillissement thermo-oxydatif, les principales modifications des spectres IR de la matrice PA66 stabilisée chargée se produisent au niveau des bandes d'absorption des groupes carbonyles (1700-1800 cm^{-1}) et du groupe phosphite (1085 cm^{-1}) (Figure 101).

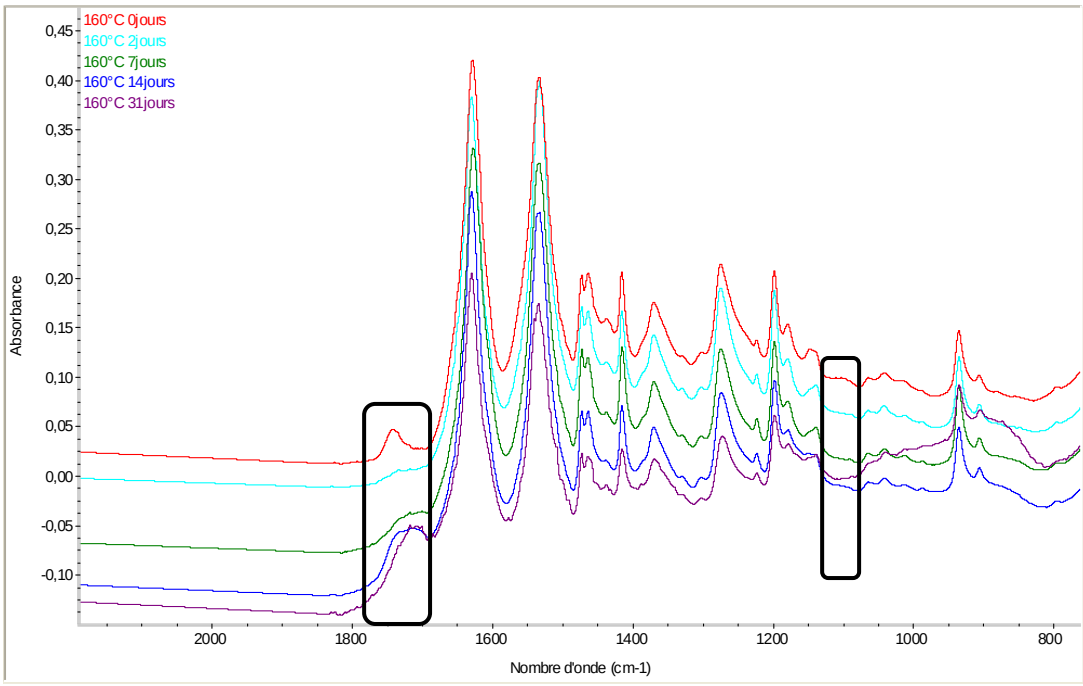


Figure 101 - Principales modifications du spectre IR de la matrice PA66 stabilisée chargée entre 0 à 31 jours dans l'air 160°C

L'analyse ayant été réalisée en mode ATR, une quantification directe n'est pas possible en raison du caractère surfacique de ce type d'analyse. Les intensités des pics phosphite et ester ont alors été normalisées par rapport à un pic de référence pour pouvoir remonter à leur concentration. Nous avons testé deux pics de référence : celui à 1465 cm^{-1} relatif aux méthylènes et déjà choisi dans la littérature (Dong *et al.*, 2010b) et celui à 1630 cm^{-1}, pic le plus intense relatif à la vibration C=O de l'amide.

Les concentrations en fonctions phosphite et ester ont été calculées de la manière suivante :

Équation 59

$$[X] = \frac{A_{normalisée}\varepsilon_Y[Y]}{\varepsilon_X}$$

Avec

- $[X]$ la concentration en phosphite ou en ester (en mol.l^{-1}),
- $[Y]$ la concentration en méthylène ou en amide telle que : $[CH_2] = 50{,}4\, mol.l^{-1}$ et $[Amide] = 4{,}8\, mol.l^{-1}$ dans le PA66,
- ε_Y tel que : $\varepsilon_{Y=CH2} = 7{,}4\, l.mol^{-1}.cm^{-1}$ (méthode de détermination fournie dans l'annexe 1) et $\varepsilon_{Y=amide} = 140\, l.mol^{-1}.cm^{-1}$ (Flett, 1962),
- ε_X tel que $\varepsilon_{X=ester} = 400\, l.mol^{-1}.cm^{-1}$ (Flett, 1962), et $\varepsilon_{X=phosphite} = 125\, l.mol^{-1}.cm^{-1}$ (détermination déjà détaillée au §1.1.2.2).

La Figure 102 compare les résultats après normalisation par le pic amide (en rouge) et par le pic méthylène (en bleu). Il est rassurant de voir que les résultats des deux normalisations sont proches. Bien que la normalisation avec le pic méthylène ait déjà été éprouvée dans la littérature (Dong *et al.*, 2010b), nous avons préféré choisir le pic amide car il ne sera pas impacté par l'oxydation de la matrice PA66. Au contraire, les méthylènes en α des atomes d'azote sont les principaux sites d'oxydation des matrices PAs.

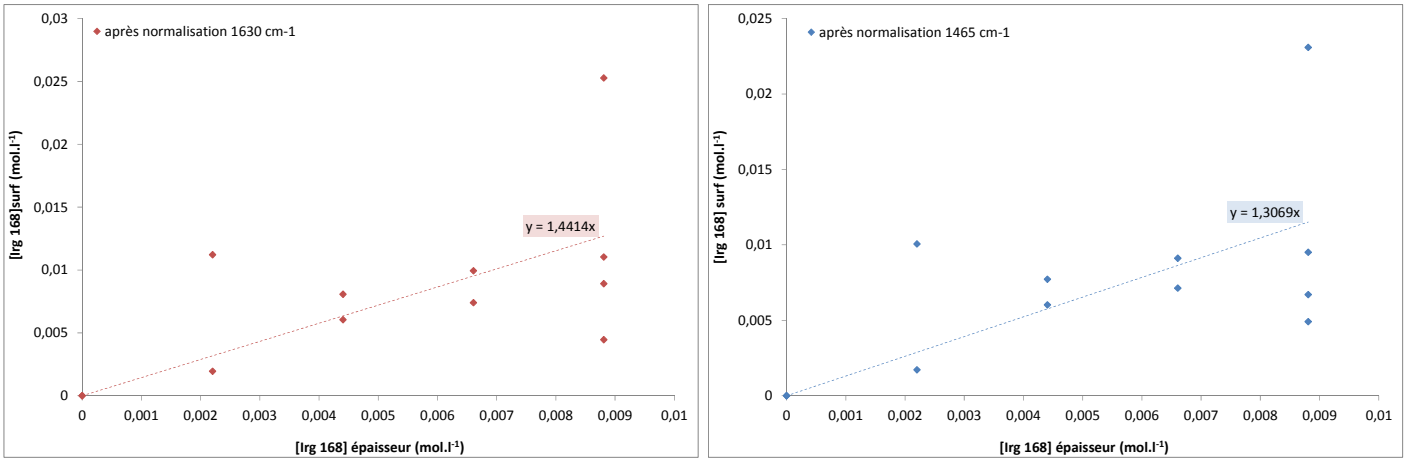


Figure 102 - Concentration surfacique en Irgafos168 en fonction de la concentration en Irgafos168 dans l'épaisseur des « matériaux modèles ». Comparaison des résultats après normalisation par le pic amide à 1630 cm^{-1} (à gauche) et par le pic méthylène à 1465 cm^{-1} (à droite).

Ces résultats suggèrent une mauvaise répartition (inhomogène) des antioxydants dans l'épaisseur des films de matrice PA66. La concentration en Irgafos168 est plus forte en surface qu'au centre des films. Il en est de même pour la forme dégradée de l'Irganox1098.

2.1.1.1 *De l'Irganox 1098*

La spectroscopie infrarouge est une puissante technique pour le suivi de l'avancement de la dégradation des matériaux. De nombreux auteurs suivent la croissance des groupements carbonyles

C=O dans la région de 1700 – 1800 cm^{-1}. Ce pic « composite » est souvent la somme de plusieurs contributions dans cette région : les aldéhydes (Geertz *et al.*, 2009; El-Mazry, 2013), les cétones (Dong *et al.*, 2010b), les imides (Cerruti *et al.*, 2005; Richaud *et al.*, 2013) et les acides carboxyliques (Roger *et al.*, 1985; Lemaire *et al.*, 1986; Fromageot *et al.*, 1989; Cerruti *et al.*, 2005). Or, il a été montré précédemment que l'ester de l'antioxydant phénolique vibrait aussi dans cette région : à 1743cm^{-1}. Il est difficile de savoir quelle est l'espèce prédominante et de déterminer sa concentration, c'est la raison pour laquelle une déconvolution mathématique de cette région du spectre infrarouge est nécessaire.

Dans le cas de cette étude, la déconvolution a été réalisée à l'aide du logiciel OriginLab™ et d'un modèle de Pseudo-Voigt. La Figure 103 présente un exemple de déconvolution du spectre IR entre 1700 et 1770 cm^{-1}.

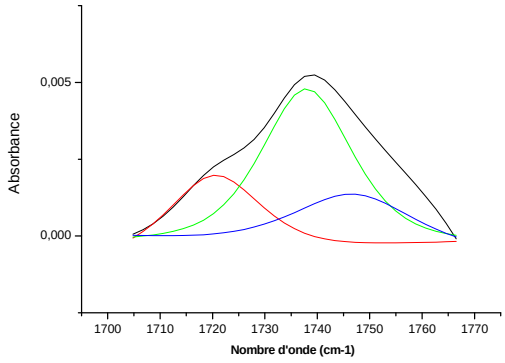


Figure 103 - Exemple de déconvolution du massif des carbonyles entre 1700 et 1770 cm^{-1} pour un film de matrice PA66 stabilisée chargée thermo-oxydée

On distingue alors trois contributions à 1745, 1737 et 1720 cm^{-1} attribuées respectivement à l'ester de la forme dégradée de l'Irganox1098, aux aldéhydes et aux acides carboxyliques.

Dans cette section, nous avons suivi la disparition de la forme dégradée de l'Irganox1098 dans l'air à 90, 140, 150 et 160°C (Figure 104). La concentration surfacique en esters a été calculée en prenant un coefficient d'extinction molaire $\varepsilon_{1743} = 400\ l.mol^{-1}.cm^{-1}$ (Flett, 1962).

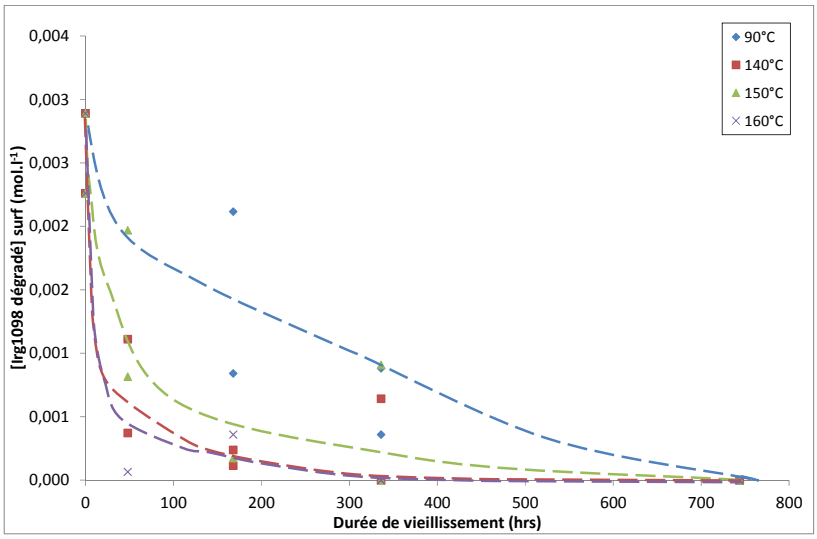


Figure 104 - Évolution de la concentration en Irganox1098 dégradé en surface des films de matrice PA66 stabilisée chargée dans l'air à 90, 140, 150 et 160°C

Nous remarquons que la concentration de la forme dégradée de l'Irganox1098 diminue rapidement au cours du temps pour finalement s'annuler. Cette diminution est thermo-activée : comme la fonction ester est stable, elle est uniquement dû à une perte par évaporation (MKacher, 2012).

2.1.1.2 *De l'Irgafos 168*

La Figure 105 montre la disparition de l'Irgafos168 dans l'air à 90, 140, 150 et 160°C. La concentration surfacique en phosphites a été calculée en prenant comme coefficient d'extinction molaire $\varepsilon_{1085} = 125\ l.mol^{-1}.cm^{-1}$.

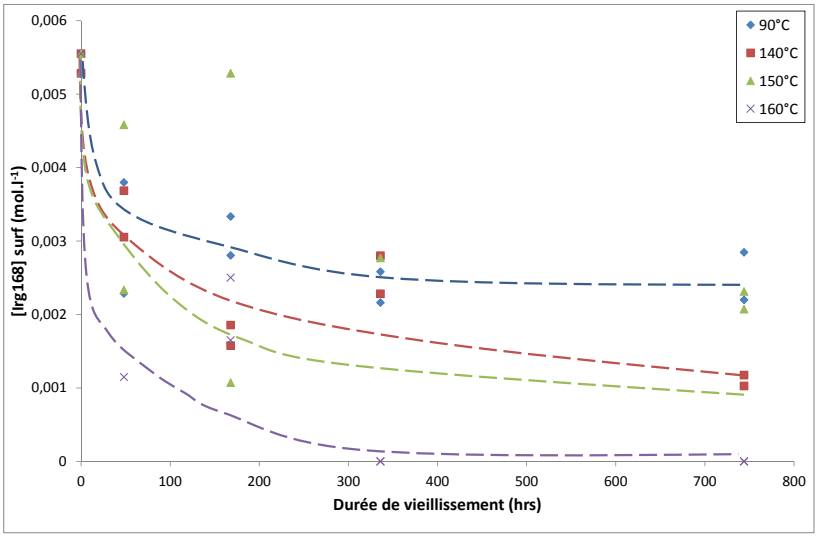


Figure 105 - Évolution de la concentration en Irgafos168 en surface des films de matrice PA66 stabilisée chargée dans l'air à 90, 140, 150 et 160°C

La concentration de l'Irgafos168 diminue rapidement dans les 100 premières heures, mais beaucoup plus lentement ensuite. Cette diminution est thermo-activée.

2.1.2 Suivi par analyse thermogravimétrique

Le suivi de la perte de l'antioxydant par ATG selon la méthode présentée dans le paragraphe 1.2.2.2 est une façon indirecte de doser les antioxydants résiduels au cours de thermo-oxydation. La Figure 106 donne, à titre d'exemple, les thermogrammes des échantillons thermo-oxydés dans l'air à 160°C.

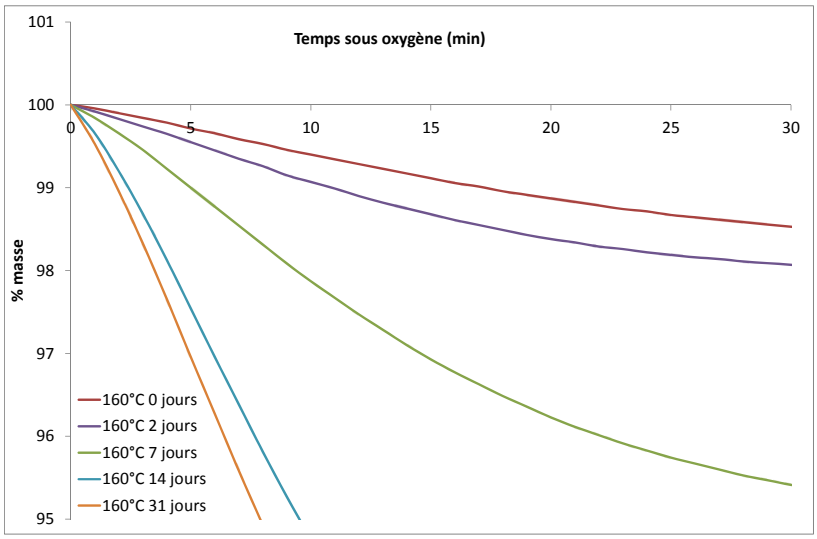


Figure 106 - Perte de masse sous oxygène à 270°C des films de matrice PA66 stabilisée chargée après différentes durées de thermo-oxydation dans l'air à 160°C

Rappelons que le pourcentage massique d'antioxydants dans la matrice PA66 est lié à la vitesse maximale de perte de masse r_p par :

$$\%m = \frac{1}{-5{,}1478}\left(ln\left(r_p\right) + 3{,}7758\right)$$

À partir des thermogrammes il a été possible de déterminer la valeur de r_p pour chaque condition de vieillissement et ainsi, d'en déduire le pourcentage d'antioxydants résiduels dans la matrice PA66 stabilisée chargée (Figure 107).

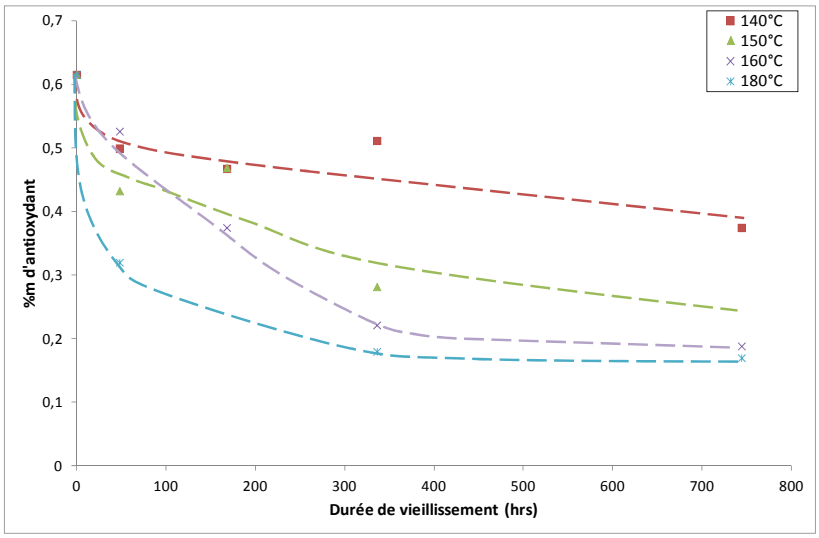


Figure 107 - Évolution du pourcentage de mélange BNX®B1171 dans les films de matrice PA66 stabilisée et chargée dans l'air à 140, 150, 160 et 180°C

On remarque alors que le pourcentage d'antioxydants diminue quasi-exponentiellement avec le temps, mais aussi avec la température de vieillissement, pour tendre vers un pourcentage résiduel final d'environ 0,50% en masse à 140°C et à moins d'environ 0,25% au-dessus de 150°C. Il semblerait donc que les antioxydants quittent moins vite le cœur que la surface des films de matrice PA66, probablement car un phénomène d'évaporation (en surface), plus rapide que la diffusion des antioxydants (à cœur), se superpose à leur consommation lors de la réaction chimique d'oxydation. La présence de gradient d'oxydation dans des échantillons aussi minces (de 100 à 200 µm d'épaisseur) est surprenante. Elle s'expliquerait par une mauvaise répartition (hétérogène) des antioxydants dans les films de matrice PA66 avant vieillissement, *i.e.* dès leur fabrication. Ainsi, l'Irganox1098 (en particulier, sa forme dégradée ne contenant pas de groupes amides) et l'Irgafos168 seraient peu solubles dans la matrice PA66.

2.2 Cas du vieillissement humide

2.2.1 Suivi par spectrophotométrie infrarouge

L'étude du vieillissement humide des PAs a déjà fait l'objet d'un important volume de travaux (Heikens *et al.*, 1959; Serpe *et al.*, 1997; Chaupart *et al.*, 1998; Bergeret *et al.*, 2001; Jacques *et al.*, 2002; Merdas *et al.*, 2003; Bernstein *et al.*, 2005; Gonçalves *et al.*, 2007; Thomason, 2009; El-Mazry *et al.*, 2012). Dans cette étude, les essais de vieillissement humide ont principalement pour but de mesurer la perte physique par extraction des antioxydants par l'eau. Les modifications structurales induites par l'hydrolyse de la matrice PA66 pure ont déjà été présentées dans la thèse précédente d'El Mazry (El-Mazry, 2013).

La spectrophométrie IR en mode ATR a permis de suivre l'évolution des bandes d'absorptions des esters et des phosphites respectivement centrés à 1743 cm^{-1} et 1085 cm^{-1} en surface des films de

matrice PA66 stabilisée chargée. À titre d'exemple, la Figure 108 montre les principales modifications du spectre ATR de la matrice PA66 stabilisée chargée dans l'eau distillée à 90°C.

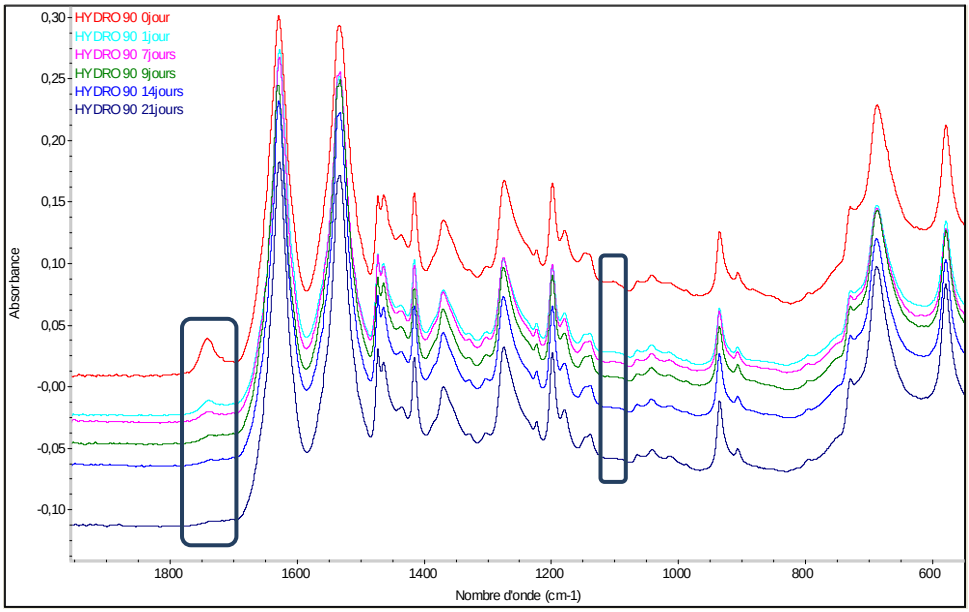


Figure 108 - Principales modifications du spectre ATR de la matrice PA66 stabilisée chargée entre 0 et 21 jours dans l'eau distillée 90°C

La Figure 109 montre que la concentration de la forme dégradée de l'Irganox1098 diminue rapidement au cours du temps pour finalement s'annuler. Cependant, cette diminution n'est pas accélérée par l'augmentation de la température. À 90°C, l'extraction par l'eau est plus rapide que l'évaporation dans l'air (Figure 104 et Figure 109).

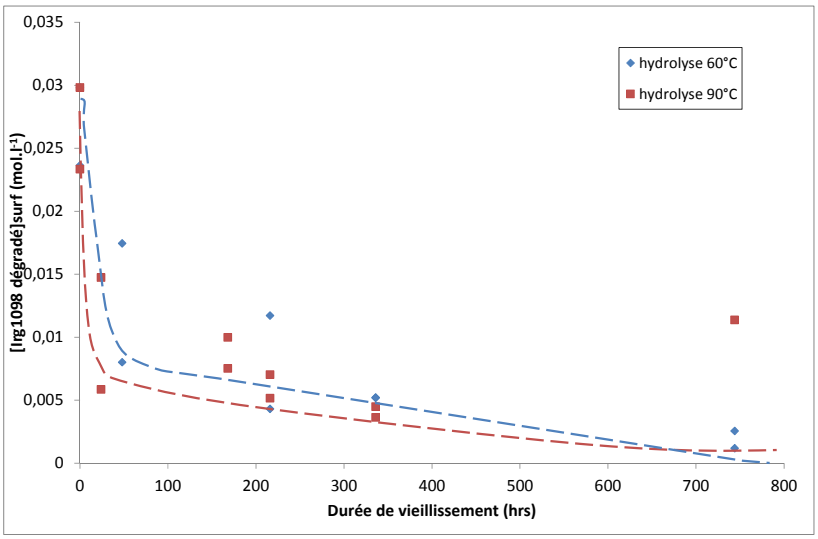


Figure 109 - Évolution de la concentration surfacique en Irganox 1098 en fonction du temps d'immersion dans de l'eau distillée à 60°C et 90°C

En revanche, la Figure 110 montre que la concentration de l'Irgafos168 diminue beaucoup plus lentement au cours du temps. Cette diminution se produit principalement pendant les 300 premières heures d'immersion, elle s'arrête ensuite, elle est thermo-activée.

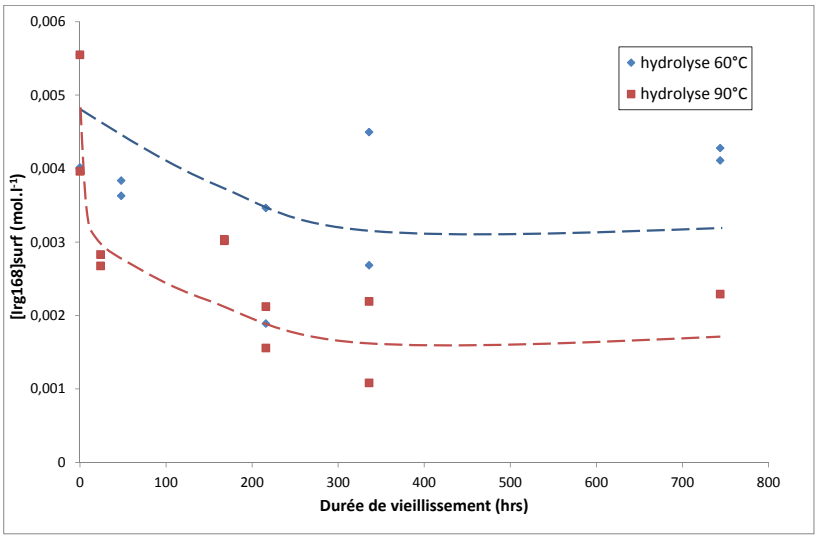


Figure 110 - Évolution de la concentration en Irgafos168 en surface des films de matrice PA66 stabilisée chargée dans de l'eau distillée à 60°C et 90°C

Ici, à 90°C, l'extraction par l'eau est plus rapide que l'évaporation dans l'air (Figure 105 et Figure 110)

2.2.2 Suivi par analyse thermogravimétrique

La Figure 111 présente l'évolution du pourcentage d'antioxydants restants résiduels dans la matrice PA66 stabilisée chargée à 60 et 90°C selon la même méthode présentée pour la thermo-oxydation. La perte globale de l'antioxydant par analyse thermogravimétrique présente une similitude avec l'observation faite en spectroscopie infrarouge (Figure 109 et Figure 110), à savoir une perte brutale les 100 premières heures d'exposition suivie d'un brutal ralentissement pour finalement tendre vers un pourcentage asymptotique d'environ 0,3% entre 60 et 90°C.

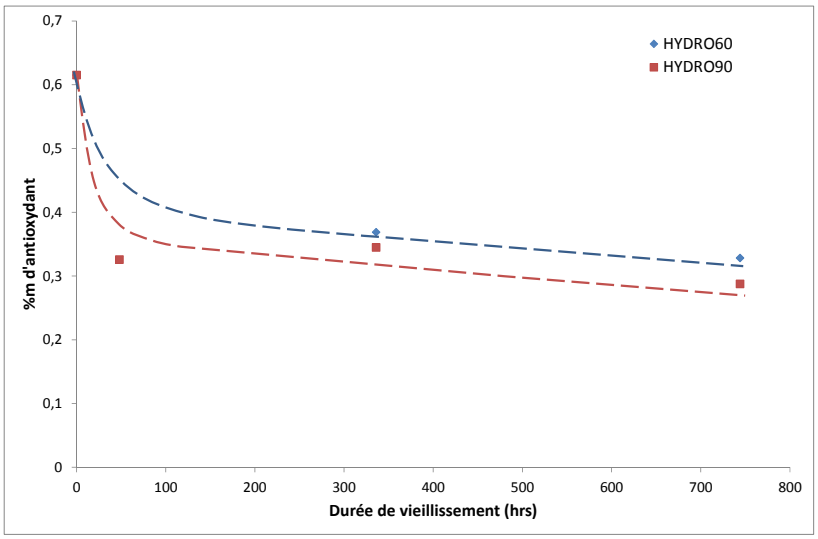


Figure 111 - Évolution du pourcentage de mélange BNX®B1171 dans les films de matrice PA66 stabilisée chargée dans l'eau distillée à 60 et 90°C.

Comme dans le cas de la thermo-oxydation, ces résultats révèlent une répartition hétérogène des antioxydants présents dans l'épaisseur des films de matrice PA66 ainsi qu'un double contrôle de leur cinétique de perte physique dans l'eau distillée par extraction (en surface), et par diffusion (au cœur).

2.3 Cas du vieillissement au dioxyde de chlore

2.3.1 Suivi par spectrophotométrie infrarouge

De façon analogue au paragraphe 2.1.1.1, il est encore une fois question de suivre l'évolution de la bande d'absorption à 1743 cm^{-1} au cours de l'immersion des films de matrice PA66 stabilisée chargée dans l'eau du réseau désinfectée à 0, 2, 5 et 10 ppm en DOC (Figure 112) à 17°C. La Figure 112 rapporte l'évolution correspondante de la concentration surfacique de la forme dégradée de l'Irganox1098.

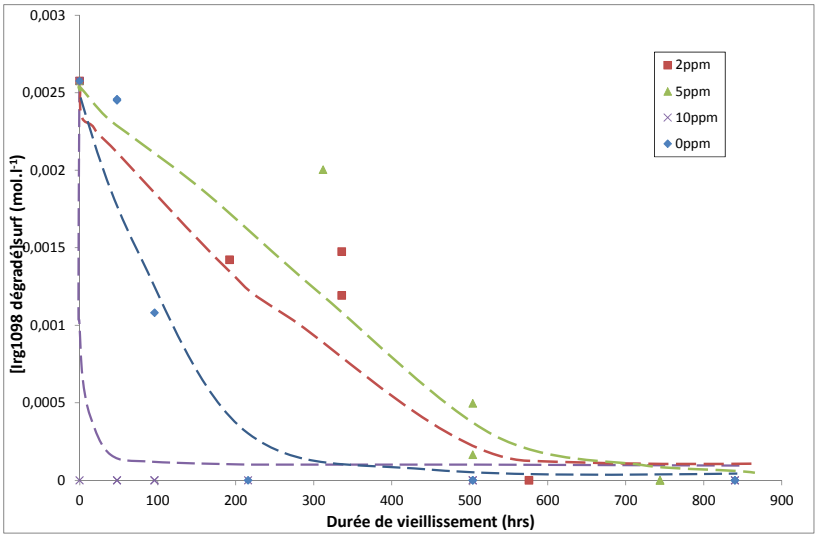


Figure 112 - Évolution de la concentration en Irganox1098 dégradé en surface des films de matrice de PA66 stabilisée chargée dans l'eau désinfectée par 0, 2, 5 et 10 ppm de DOC à 17°C

Compte tenu de la grande dispersion des résultats expérimentaux, on n'observe pas de différence notable entre les vieillissements en immersion dans l'eau distillée pure (*i.e.* 0ppm) et l'eau désinfectée par 2 et 5 ppm de DOC. Il semblerait, par contre, que la perte physique de la forme dégradée de l'Irganox1098 soit accélérée dans le cas de la plus forte concentration de DOC (*i.e.* 10ppm).

2.3.2 Suivi par analyse thermogravimétrique

De la même façon que dans le paragraphe 2.1.3.2, la Figure 113 donne, à titre d'exemple, les thermogrammes ATG des échantillons après vieillissement dans une eau désinfectée par 10 ppm de DOC à 17°C.

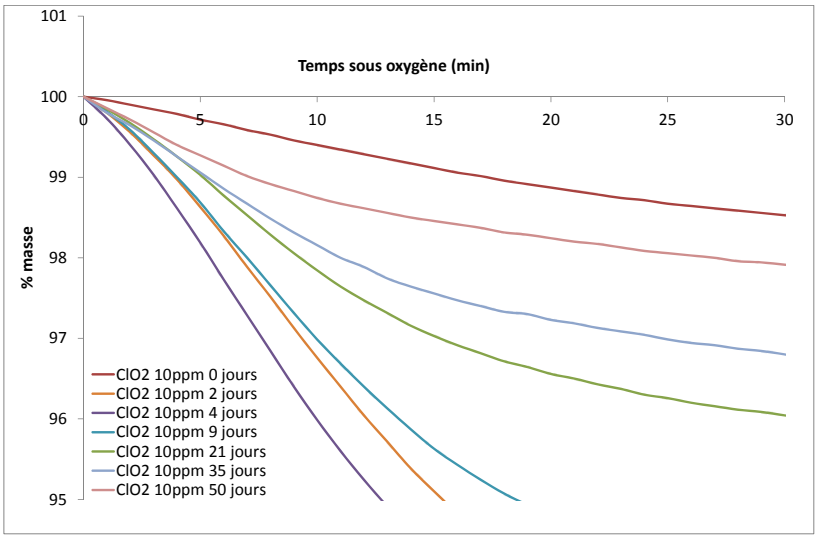


Figure 113 - Perte de masse sous oxygène à 270°C des films de matrice PA66 stabilisée chargée après différentes durées d'immersion dans une eau désinfectée par 10 ppm de DOC à 17°C

La Figure 114 montre un comportement différent qu'en thermo-oxydation. Le pourcentage d'antioxydants diminue rapidement pendant les 150 premières heures d'immersion, puis ne stabilise et ré-augmente après 200h d'immersion.

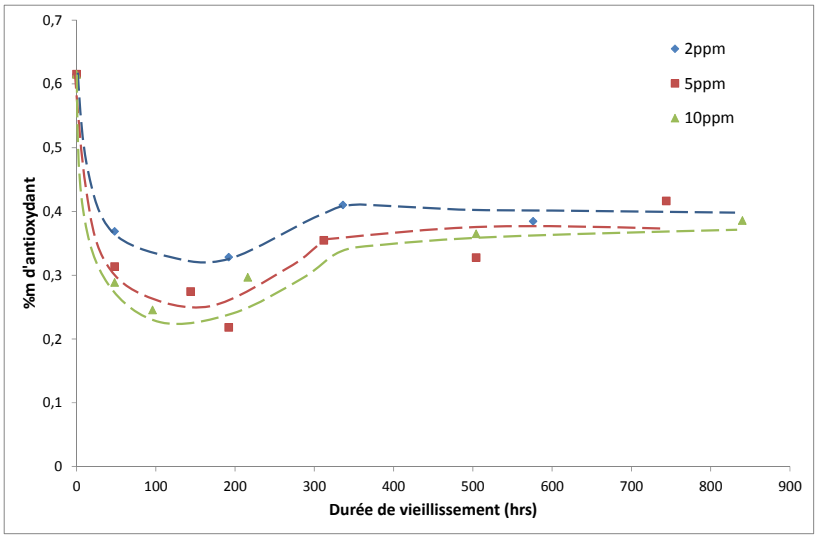


Figure 114 - Évolution du pourcentage de mélange BNX®B1171 dans les films de matrice PA66 stabilisée chargée dans l'eau désinfectée par 2, 5 et 10 ppm de DOC à 17°C

Ce comportement complexe pourrait s'expliquer par une hydrolyse du phosphite au contact de l'eau chlorée, et ainsi il se transformerait en phénol (Billingham *et al.*, 2001), ce qui permettrait de stabiliser de manière plus efficace la matrice PA66 contre l'oxydation à basse température (17°C).

De plus, on remarque que la concentration en DOC n'a presque pas d'effets sur la cinétique de perte des antioxydants (Figure 114). Cela est probablement dû à l'attaque très rapide de l'antioxydant phénolique par le DOC, qui est un radical à l'état fondamental. Le DOC arrache l'hydrogène labile de l'Irganox1098 comme suit (Pospíšil, 1980; 1988) :

$$AH + ClO_2 \rightarrow A^{\circ} + O = Cl - OH$$

L'aspect des échantillons avant et après vieillissement au DOC change : une opacification et un changement de couleur (verdissement) du matériau sont observables (Figure 115). Yu *et al.* émettent l'hypothèse que cette modification d'aspect est le résultat de l'attaque de l'antioxydant phénolique par le DOC (Yu *et al.*, 2013). Une comparaison avec un échantillon non stabilisé permettrait de vérifier cette hypothèse.

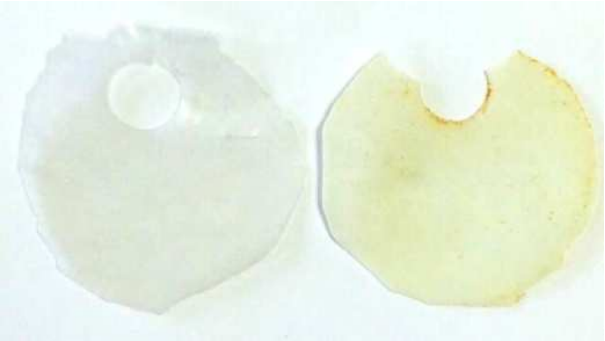


Figure 115 - Films minces de matrice PA66 stabilisée chargée avant vieillissement (à gauche), après 31 jours d'immersion dans une solution de 10 ppm de DOC (à droite)

2.4 Comparaison spectrophotométrie IR et analyse thermogravimétrique

La Figure 116 confronte les évolutions des concentrations de la forme dégradée de l'Irganox1098 dans l'air entre 140 et 160°C déterminée par spectrophotométrie IR et par ATG. Rappelons que, dans le cas de l'ATG, cette concentration a été déduite du pourcentage massique d'antioxydants déterminé dans l'épaisseur des films de matrice PA66 en faisant deux hypothèses : le mélange des deux antioxydants est équimassique et la forme dégradée représente 48% en moles de l'Irganox1098 pendant toute sa durée de vieillissement. On observe que les techniques conduisent à des résultats très proches, ce qui démontre que l'ATG est une méthode fiable pour suivre le vieillissement des films de matrice PA66. Cependant, on remarque aussi que les évolutions déterminées par ATG se situent toujours au-dessus de celles déterminées par spectrophotométrie IR, ce qui indique que l'antioxydant disparait plus lentement au centre qu'en surface des films. Au final, il reste une concentration résiduelle en antioxydant au centre des films, alors que sa concentration s'annule en surface. Des courbes d'évolutions similaires ont été observées pour l'Irgafos168. On a donc une répartition hétérogène des antioxydants dans l'épaisseur des films dès l'état initial.

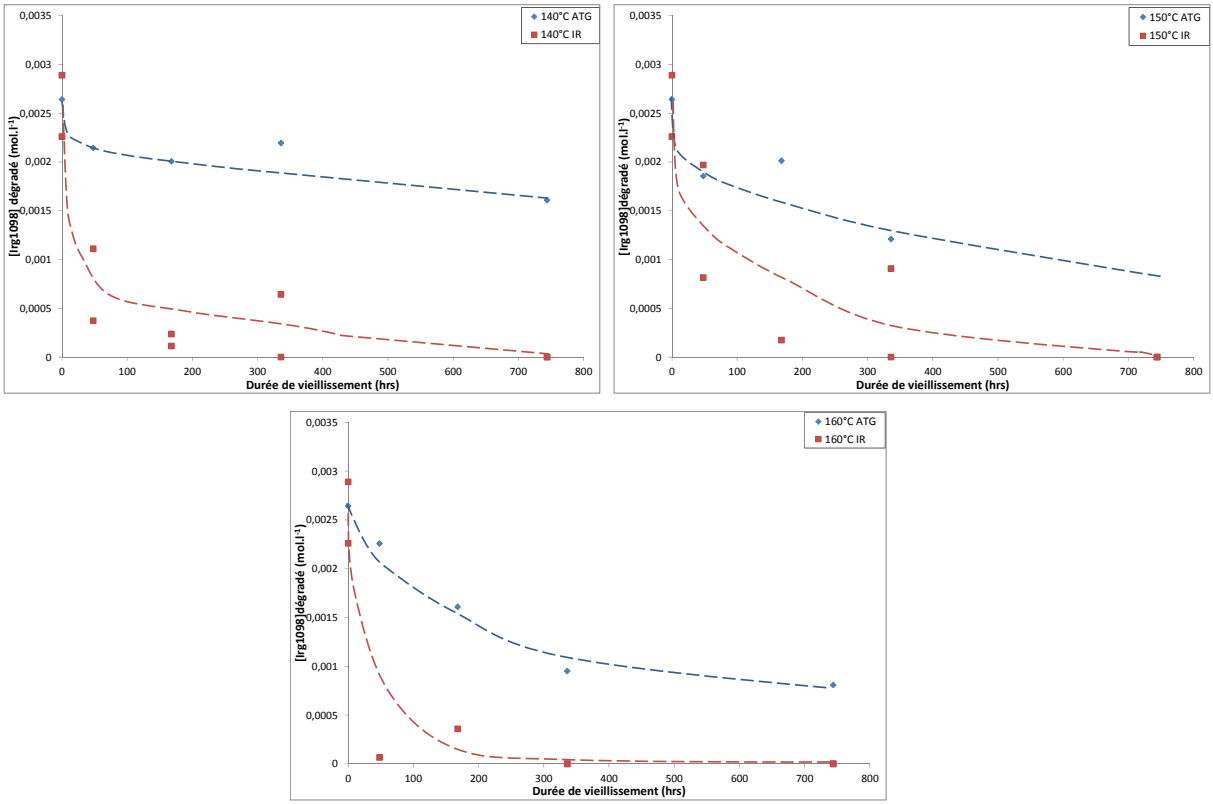


Figure 116 - Comparaison des évolutions de la concentration en Irganox1098 dégradée mesurées par ATG (bleu) et spectrophotométrie IR (rouge) après vieillissement dans l'air à 140, 150 et 160°C

La confirmation des résultats de suivi de perte de l'antioxydant par ATG par ceux obtenus par spectroscopie IR apporte une preuve de la fiabilité de cette nouvelle technique exploratoire.

2.5 Conclusion partielle

Les résultats présentés dans cette section ont permis de tester les hypothèses du Tableau 21 sur les mécanismes de perte des antioxydants opérant dans cette étude.

De plus, la fiabilité de l'ATG pour suivre la perte des antioxydants a été vérifiée avec succès. On a montré qu'il existe une répartition hétérogène des antioxydants dans l'épaisseur des films.

3. DEGRADATION DE LA MATRICE PA66 STABILISEE CHARGEE

Dans le but de suivre et de quantifier la dégradation de la matrice de PA66 chargée stabilisée en contact avec le dioxyde de chlore, l'ensemble des échantillons a fait l'objet d'un suivi par spectrophotométrie infrarouge, par chromatographie d'exclusion stérique et par DSC. Les paragraphes suivants détaillent les résultats obtenus.

3.1 Cas de la thermo-oxydation

Des vieillissements thermiques accélérés ont été réalisés dans des étuves ventilées entre 90 et 160°C sur des films de matrice PA66 stabilisée chargée d'épaisseur comprise entre 100 et 230 µm. Ces échantillons ont été ensuite caractérisés de l'échelle moléculaire jusqu'à l'échelle macroscopique, en passant par les échelles macromoléculaire et morphologique, et par différentes techniques analytiques complémentaires.

3.1.1 Conséquences à l'échelle moléculaire : suivi par spectrophotométrie infrarouge

La technique de déconvolution présentée au paragraphe 2.1.1.1 (combinant le logiciel OriginLab™ et le modèle de Pseudo-Voigt) a de nouveau été utilisée pour traiter le pic « composite » des carbonyles entre 1700 et 1800 cm^{-1} (Figure 103), mais aussi pour celui entre 3000 et 3100 cm^{-1} relatif aux liaisons C-N et N-H (Figure 117). On distingue alors deux contributions à 3060 et 3090 cm^{-1} attribuées respectivement aux élongations N-H et C-N (Noda *et al.*, 1996; Pouchert, 1997).

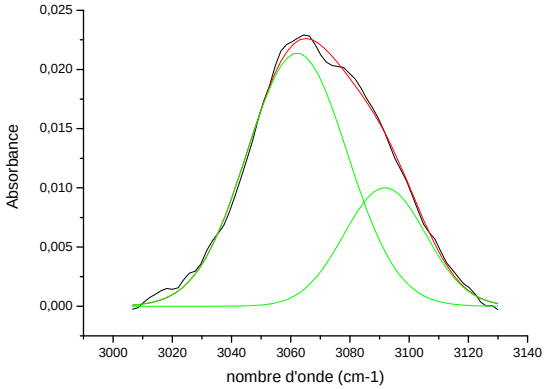


Figure 117 - Exemple de déconvolution du pic « composite » entre 3000 et 3140 cm^{-1} pour un film de matrice PA66 stabilisée chargée thermo-oxydée

3.1.1.1 *Formation des produits de dégradation*

Rappelons que l'évolution de la région d'absorption IR des produits carbonyles a déjà été montrée sur la Figure 101. On observe la formation de deux pics à 1720 et 1737 cm^{-1} (Figure 103).

D'après l'étude menée sur la thermo-oxydation de la matrice PA66 pure dans la thèse précédente d'El-Mazry (El-Mazry *et al.*, 2013), ces produits carbonyles seraient principalement des aldéhydes formés en phase d'amorçage par coupure β (cf Figure 35 Chapitre I 3.2.2), mais il s'en formerait aussi par recombinaison bimoléculaire des radicaux $PO_2°$, ainsi que des imides et des amides primaires (Figure 118).

D'après la littérature, les aldéhydes vibreraient bien à 1735 cm^{-1} (El-Mazry *et al.*, 2013). Par contre, le pic à 1720 cm^{-1} serait plutôt attribué aux acides carboxyliques (Roger *et al.*, 1985; Lemaire *et al.*, 1986; Fromageot *et al.*, 1989; Cerruti *et al.*, 2005), qui résulteraient de l'oxydation rapide des aldéhydes (Gonçalves *et al.*, 2007).

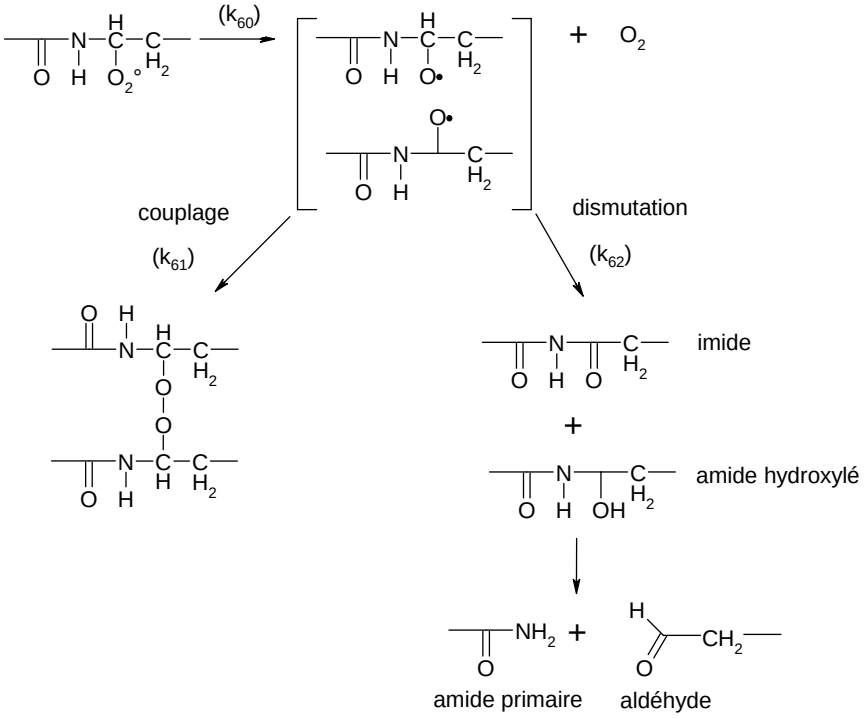


Figure 118 - Recombinaison bi-moléculaire des radicaux $PO_2°$

Les concentrations en carbonyles ont été calculées à partir de l'Équation 59, c'est-à-dire :

Équation 60

$$[acides\ carboxyliques.] = \frac{A_{1720\ normalisée}\varepsilon_{1630}[Amide]}{\varepsilon_{1720}}$$

Équation 61

$$[aldéhydes] = \frac{A_{1735\ normalisée}\varepsilon_{1630}[Amide]}{\varepsilon_{1735}}$$

avec $\varepsilon_{1720} = 750\ l.mol^{-1}.cm^{-1}$ la valeur moyenne de l'ensemble des coefficients d'extinction molaire rapportés dans la littérature pour les acides carboxyliques (Carlsson *et al.*, 1969; Domke *et al.*, 1986) et $\varepsilon_{1735} = 200\ l.mol^{-1}.cm^{-1}$ (El-Mazry *et al.*, 2013) pour les aldéhydes.

Les évolutions des concentrations en acides carboxyliques et en aldéhydes dans l'air entre 90 et 160°C sont rapportées sur la Figure 119 et la Figure 120 respectivement.

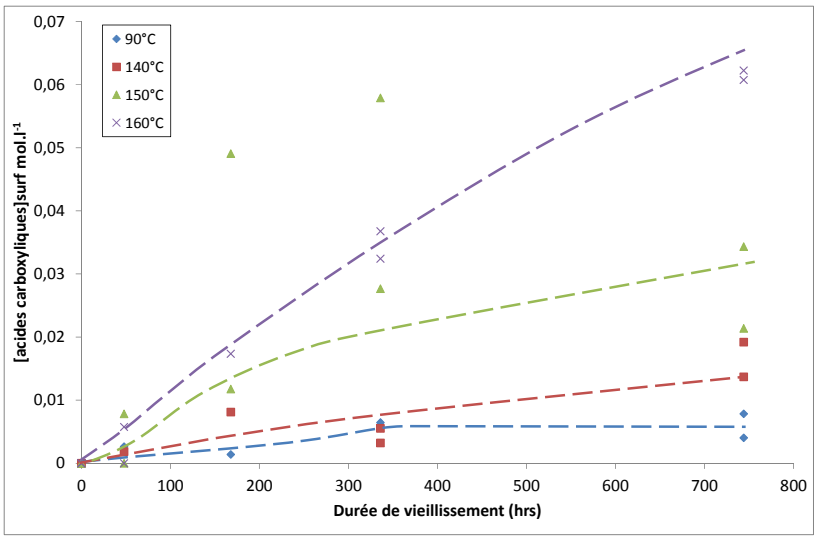


Figure 119 - Évolution de la concentration des acides carboxyliques en surface des films de matrice de PA66 stabilisée et chargée dans l'air à 90, 140, 150 et 160°C

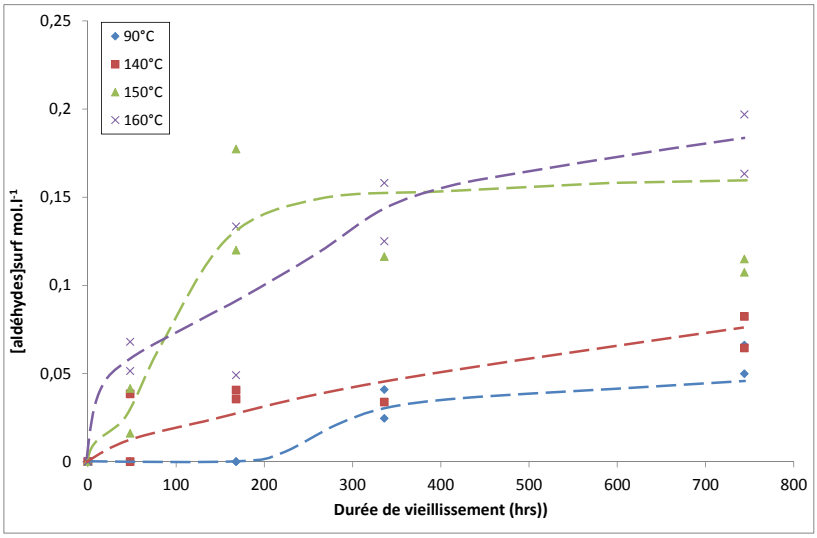


Figure 120 - Évolution de la concentration des aldéhydes en surface des films de matrice de PA66 stabilisée et chargée dans l'air à 90, 140, 150 et 160°C

On observe que les concentrations de ces espèces sont une fonction croissante du temps d'exposition et de la température. On remarque aussi qu'il n'y a pas de période d'induction, confirmant ce qui a déjà été observé sur d'autres PAs (Sagar, 1967; Lemaire *et al.*, 1986; Okamba-Diogo *et al.*, 2014) : les PAs sont des matériaux très sensibles à l'oxydation et les systèmes de stabilisation actuelle sont peu efficaces.

Nos résultats vont dans le sens de ceux observés par El-Mazry obtenus sur la matrice PA66 pure (El-Mazry, 2013), à la différence que les concentrations sont moins élevées dans cette étude. On peut supposer que bien que l'antioxydant n'agisse pas sur la période d'induction, il puisse néanmoins freiner la vitesse d'oxydation de la matrice PA66 stabilisée chargée.

3.1.1.2 *Consommation des liaisons C-N*

L'évolution de la bande d'absorption des liaisons C-N a elle aussi été investiguée. Il a été nécessaire de déconvoluer le « pic composite » entre 3000 et 3100 cm^{-1} pour séparer les contributions des liaisons N-H à 3060 cm^{-1} des liaisons C-N à 3080 cm^{-1} (Gonçalves *et al.*, 2007).

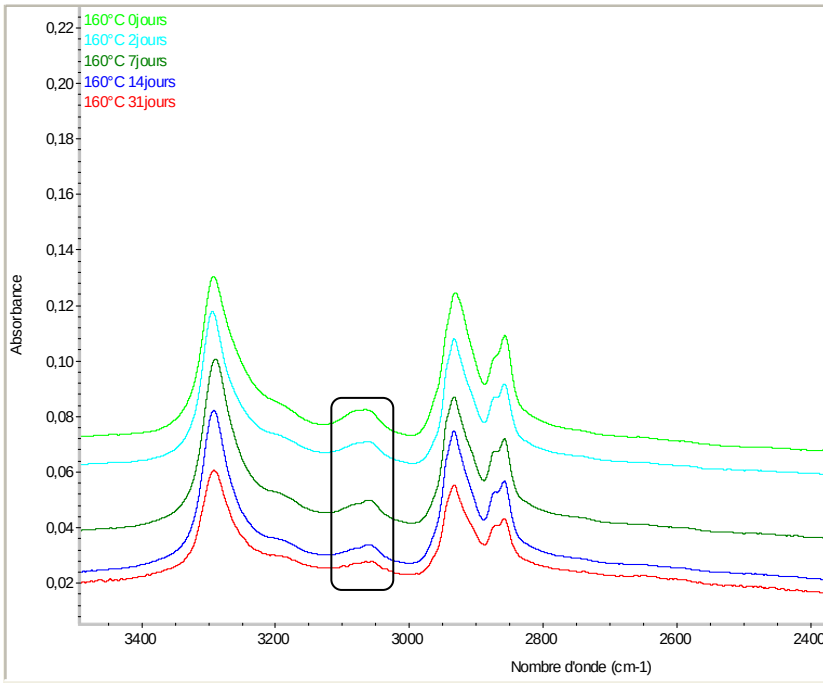


Figure 121 - Modification du spectre ATR de la matrice PA66 stabilisée chargée entre 0 et 31 jours dans l'air à 160°

L'évolution de la concentration en liaisons C-N est calculée à partir de l'Équation 62 :

Équation 62

$$[C-N] = \frac{A_{3080\ normalisée}\,\varepsilon_{1630}[Amide]}{\varepsilon_{3080}}$$

avec $\varepsilon_{3080} = 90\ l.mol^{-1}.cm^{-1}$ (El-Mazry, 2013).

La Figure 122 montre clairement que la rupture des liaisons C-N est une fonction croissante du temps de vieillissement et de la température. D'après El-Mazry (El-Mazry, 2013), chaque coupure de chaîne impliquerait la rupture d'une liaison C-N et conduirait à la formation d'un groupe aldéhyde. Leurs concentrations seraient donc égales.

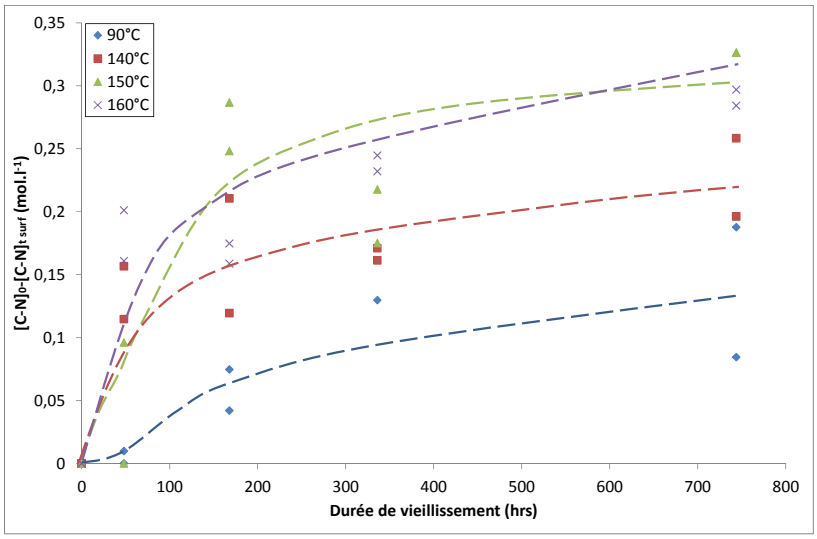


Figure 122 - Évolution de la concentration en liaisons C-N rompues en surface des films de matrice PA66 stabilisée chargée à 90, 140, 150 et 160°C

Nous avons alors tracé la concentration des groupements aldéhydes (Figure 123) en fonction de la concentration des liaisons C-N rompues.

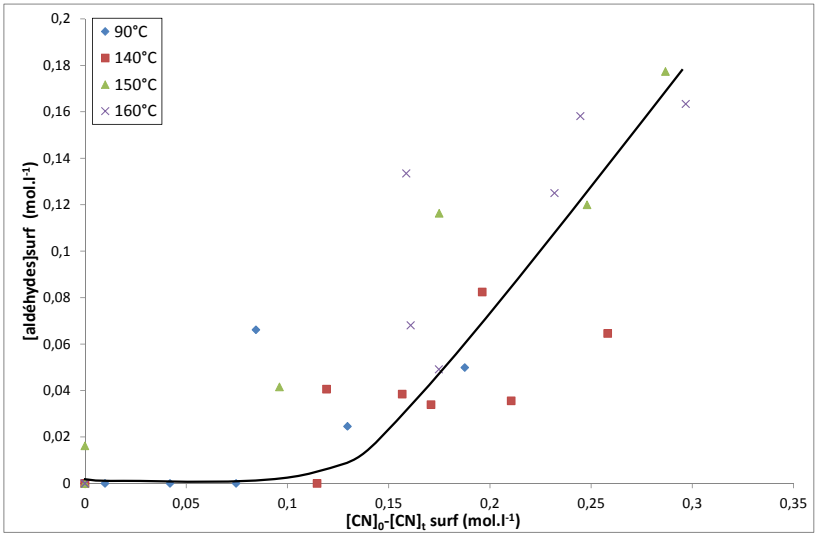


Figure 123 - Concentration des groupes aldéhydes en fonction de la concentration des coupures de chaînes dans l'air entre 90 et 160°C

Pour une concentration en coupures de chaînes supérieure à 0, 1 mol.l^{-1}, on a bien :

Équation 63

$$[C-N]_0 - [C-N]_t \approx [aldéhydes]$$

Ceci contredit les travaux de Sagar (Sagar, 1967) et plus récemment ceux de Okamba-Diogo (Okamba-Diogo *et al.*, 2014) qui considèrent les imides comme principaux produits de dégradation des matrices PAs. Dans la mesure où les imides ne sont pas formés par coupures de chaînes dans les actes d'amorçage mais par dismutation des radicaux PO_2°, il n'est pas très surprenant que ces produits soient minoritaires devant les aldéhydes. Si l'on souhaite prédire la durée de vie des

matrices PAs, on n'a pas d'autres choix que de s'intéresser aux produits de dégradation impliqués dans les coupures de chaînes, *i.e.* les liaisons C-N et les groupes aldéhydes.

3.1.2 Conséquences à l'échelle macromoléculaire : évolution de la masse molaire en nombre

La masse molaire moyenne en nombre M_n de la matrice PA66 chargée stabilisée a été déterminée par chromatographie d'exclusion stérique selon la méthode présentée au §4.6 du Chapitre II. La Figure 124 montre une légère augmentation de la masse molaire dans l'air à 90°C, qui pourrait être due à une légère réticulation à cette température, avant que les coupures de chaînes prédominent à plus long terme. En revanche, M_n chute brutalement dans l'air à 140 et 160°C, témoignant une dégradation intense, et donc un nombre important de coupures de chaînes. La valeur critique de 17±3 kg.mol^{-1} établie par El Mazry sur la matrice PA66 pure est atteinte au bout de 250h (~10 jours) à 140°C et 24h (1 jour) à 160°C .

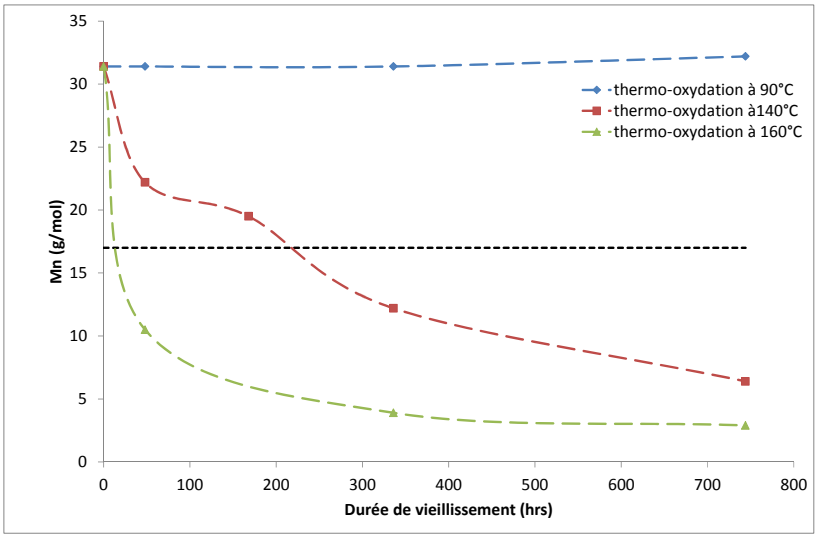


Figure 124 - Évolution de la masse molaire en nombre des films de matrice PA66 stabilisée chargée dans l'air à 90, 140 et 160°C. La valeur critique de Mn établie par El Mazry (El-Mazry, 2013) est indiquée par des pointillés noirs

Il est concevable que ces deux températures soient des températures limites d'usage de la matrice PA66 stabilisée chargée. La vitesse de diminution de la masse molaire est clairement une fonction croissante de la température.

Le nombre de coupures de chaînes (s) et de nœuds de réticulation (x) par unité de masse peuvent être déduits des lois de Saïto (Équation 64 et Équation 65), dans l'hypothèse d'un processus aléatoire de coupures de chaîne/actes de réticulation (Saito, 1958b) :

Équation 64

$$\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}} = s - x$$

Équation 65

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

On remarque que les coupures de chaînes prédominent largement devant les actes de réticulation, comme le montre la Figure 125 où $x \approx \frac{s}{10}$ quelle que soit la température de vieillissement.

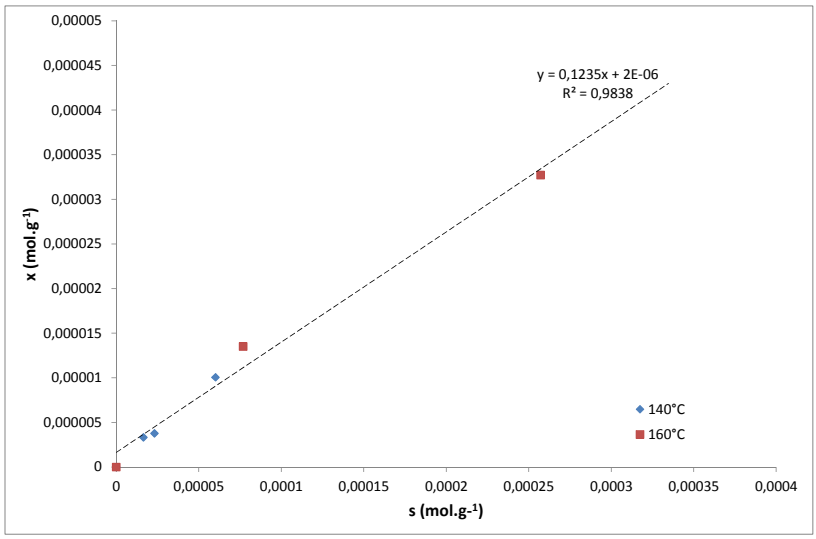


Figure 125 - Nombre de nœuds de réticulation (x) en fonction du nombre de coupures de chaînes (s) à 140 et 160°C

3.1.3 Conséquences à l'échelle morphologique : évolution de la cristallinité

La cristallinité de la matrice PA66 stabilisée chargée a été déterminée à l'aide de la méthode décrite au paragraphe 1.1.2. À titre d'exemple, la Figure 126 montre les thermogrammes DSC des échantillons thermo-oxydés entre 0 et 14 jours à 140°C. Il est évident qu'un phénomène de cristallisation secondaire a lieu (zones en pointillés). Cette cristallisation secondaire, ou chimicristallisation, est due aux coupures de chaînes dans la zone amorphe qui libèrent des petits segments de chaînes macromoléculaires qui se réorganisent autour de germes cristallins préexistants, ce qui génère une augmentation de la cristallinité globale du matériau (Fayolle *et al.*, 2008). La formule du calcul du taux de cristallinité diffère légèrement de la formule présentée au paragraphe 1.1.2 car il faut ici prendre en considération la contribution des nouvelles cristallites au pic de fusion (Équation 66) :

Équation 66

$$\%X_{C\ chargé} = \frac{\sum \Delta H_{fi}}{\Delta H_{f0} \times 0{,}70}$$

avec ΔH_{fi} l'enthalpie du pic de fusion de chaque zone et ΔH_{f0} l'enthalpie de fusion des lamelles cristalline de la matrice PA 66 avec $\Delta H_{f0} = 188{,}4\ J.g^{-1}$ (Lim *et al.*, 1999).

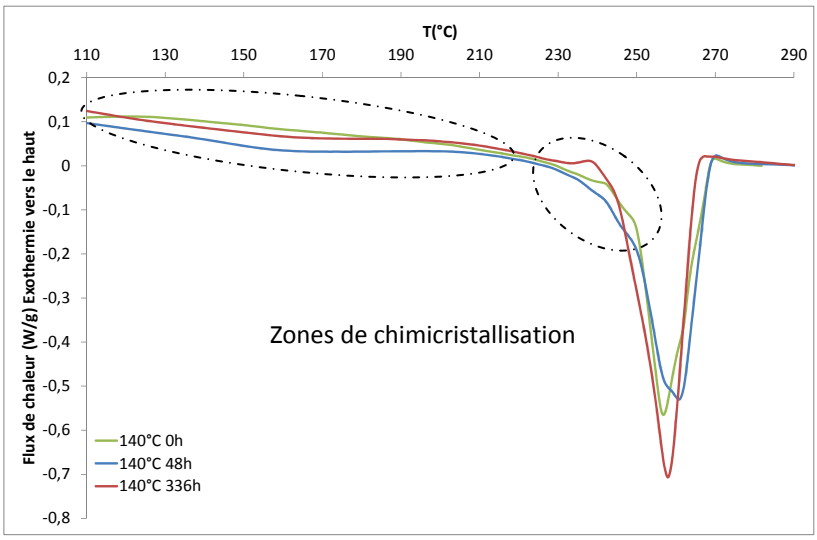


Figure 126 - Modification des thermogrammes DSC entre 0 et 14 jours de la matrice PA66 stabilisée chargée dans l'air à 140°C

La Figure 127 montre l'évolution du taux de cristallinité dans l'air entre 90 et 160°C. On remarque que la cristallinité augmente brusquement au cours des 100 premières heures d'exposition pour finalement se stabiliser pour les quatre températures d'étude à un taux de cristallinité entre 50% (90 et 140°C) et 55% (150 et 160°C). Des résultats similaires ont été observés sur le PA6 par Shu (Shu *et al.*, 2008).

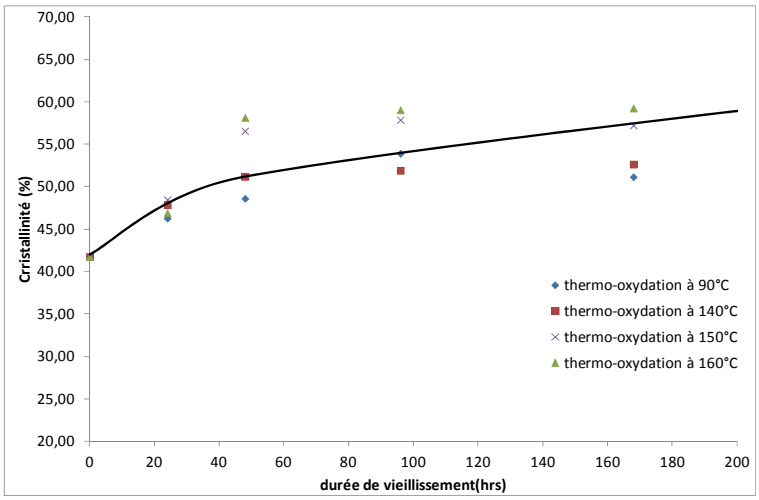


Figure 127 - Évolution du taux de cristallinité de la matrice PA66 stabilisée chargée dans l'air à 90, 140, 150 et 160°C. Simulation (trait continu)

Comme cela a été illustré Figure 124, les coupures de chaînes dégradent le réseau d'enchevêtrements en phase amorphe et ainsi libèrent de petits fragments de chaînes moléculaires qui se réarrangent localement pour chimicristalliser. Fayolle *et al*. ont montré que dans le cas des polymères semi-cristallins à phase amorphe caoutchoutique (ce qui est le cas pour le PA66 aux températures explorées), l'augmentation de la cristallinité peut s'exprimer en fonction de la masse molaire moyenne en nombre (Fayolle *et al.*, 2008).

Équation 67

$$X_c = X_{c0} + \frac{1 - X_{c0}}{\left[\left(\frac{M_{n0}}{M_e}\right)^{1/2} - 1\right]}\left[\left(\frac{M_{n0}}{M_n}\right)^{1/2} - 1\right]$$

La Figure 127 montre un résultat satisfaisant de cette simulation avec pour notre matériau d'étude $M_e = 1\ kg.mol^{-1}$.

3.2 Cas de l'attaque au dioxyde de chlore

Des vieillissements accélérés au DOC ont été réalisés sur un banc à circulation d'eau en boucle fermée désinfectée entre 0 et 10 ppm de DOC sur des films de matrice PA66 stabilisée chargée d'épaisseur comprise entre 100 et 230 µm. Ces échantillons ont ensuite été caractérisés de l'échelle moléculaire à macroscopique en passant par les échelles macromoléculaire et morphologique, par différentes techniques analytiques complémentaires.

3.2.1 Conséquences à l'échelle moléculaire : suivi par spectrophotométrie infrarouge

3.2.1.1 *Formation des produits de dégradation*

Comme en thermo-oxydation au §2.2.2, les résultats présentés sur la Figure 129 et la Figure 130 sont issus de la déconvolution du massif des carbonyles entre 1700 et 1800 cm^{-1}.

À titre d'exemple, la Figure 128 montre l'évolution de la région d'absorption IR des produits carbonyles dans le cas d'une eau désinfectée par 10 ppm de DOC à 17°C. Il est évident qu'une déconvolution de ce massif est nécessaire : une mesure « de routine » n'apporterait pas assez d'informations.

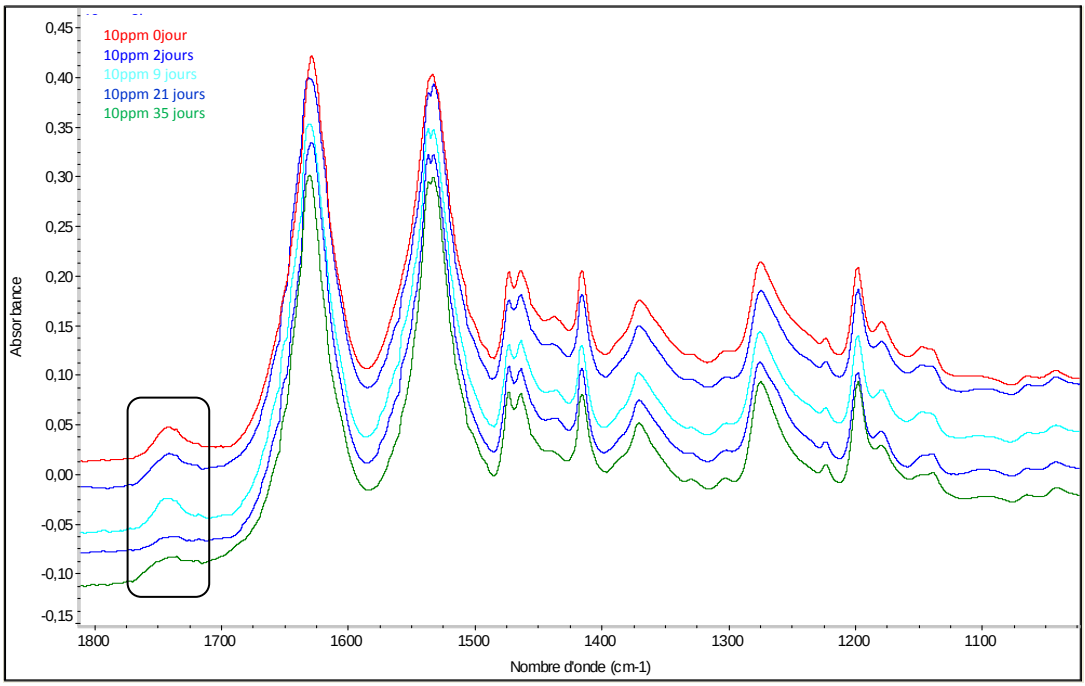


Figure 128 - Modification du spectre ATR de la matrice PA66 stabilisée chargée entre 0 et 35 jours dans une eau désinfectée par 10 ppm de DOC à 17°C

Les concentrations en acides carboxyliques et en aldéhydes ont été calculées à l'aide de l'Équation 60 et de l'Équation 61 respectivement. Leur évolution à 17°C dans une eau désinfectée par 2, 5 et 10 ppm de DOC sont rapportées Figure 129 et Figure 130.

La concentration de ces deux produits d'oxydation augmente de la même façon qu'en thermo-oxydation avec le temps de vieillissement, par contre la concentration en DOC ne semble pas avoir de réel effet sur cette cinétique d'oxydation. On peut supposer que cela est dû au fait que le DOC est un puissant amorceur radicalaire en attaquant directement le substrat polymère dès les premiers instants d'exposition (Colin *et al.*, 2009a).

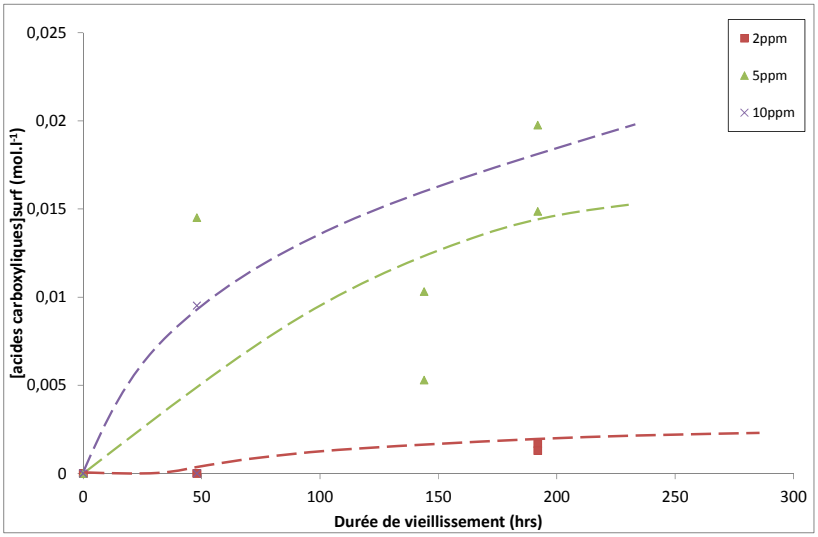


Figure 129 - Évolution de la concentration en acides carboxyliques en surface des films de matrice PA66 stabilisée chargée dans une eau désinfectée par 2, 5 et 10 ppm de DOC à 17°C

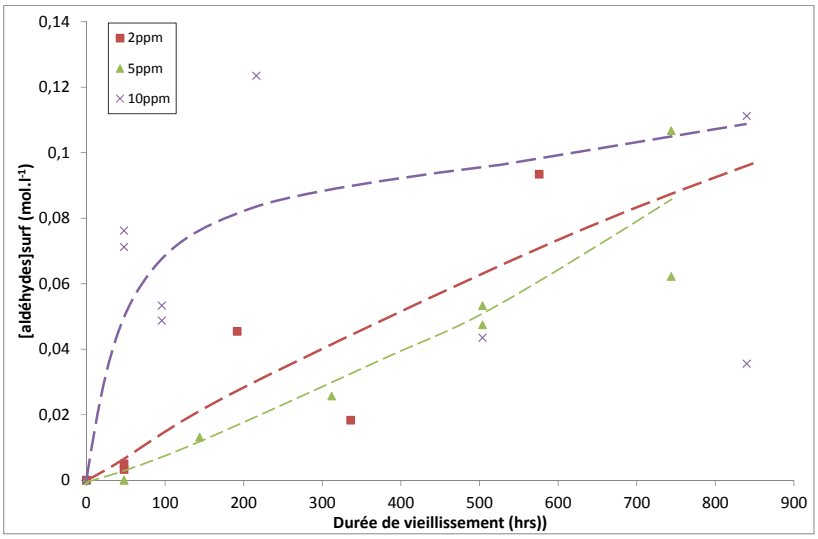


Figure 130 - Évolution de la concentration en aldéhydes en surface des films de matrice PA66 stabilisée chargée dans une eau désinfectée par 2, 5 et 10 ppm de DOC à 17°C

3.2.1.2 *Consommation des liaisons C-N*

La disparition de la concentration des liaisons C-N a elle aussi été suivie. La Figure 131 montre l'évolution de la concentration en liaisons C-N rompues en surface des films de matrice PA66 stabilisée chargée dans une eau désinfectée par 2, 5 et 10 ppm de DOC à 17°C. Comme pour la formation des carbonyles, la rupture des liaisons C-N augmente au cours du temps mais n'est pas influencée par la concentration en DOC.

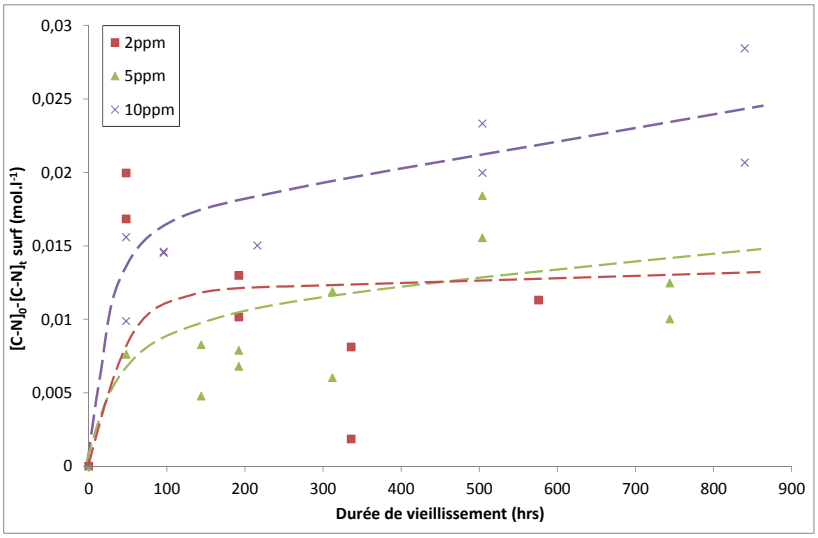


Figure 131 - Évolution de la concentration en liaisons C-N rompues en surface des films de matrice PA66 stabilisée chargée dans une eau désinfectée à 2, 5 et 10 ppm de DOC à 17°C

Mais, à la différence de la thermo-oxydation, le rendement en groupements est un ordre de grandeur supérieur à celui des coupures de chaînes (Figure 132).

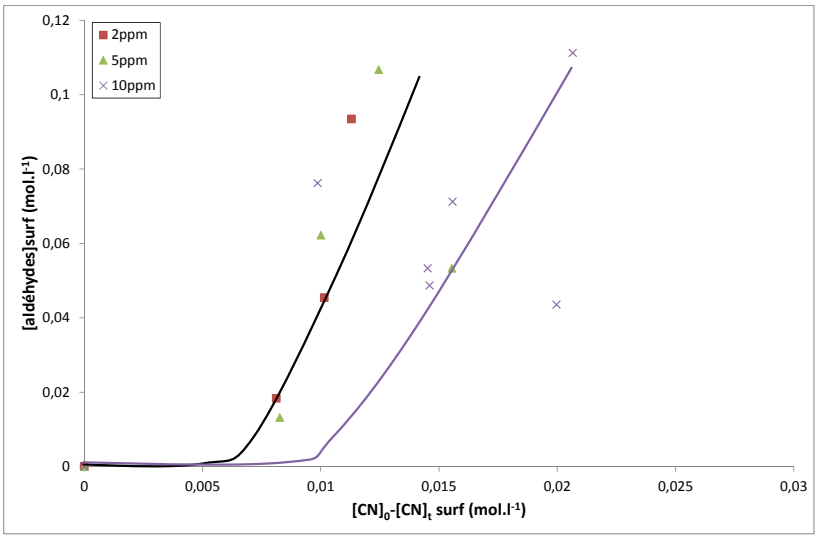


Figure 132 - Concentration en aldéhydes en fonction de la concentration en liaisons C-N pour une eau désinfectée par 2, 5 et 10 ppm de DOC à 17°C

Une tentative d'explication pourrait être une surévaluation de la concentration en aldéhydes, par exemple en raison de la présence d'une seconde contribution (probablement des acides carboxyliques qui ont un coefficient d'extinction molaire beaucoup plus fort) dans la bande d'absorption IR à 1735 cm^{-1}. Il serait nécessaire d'effectuer une dérivation chimique (par exemple en traitant les films avec de l'ammoniac gazeux avant analyse IR) pour séparer les différentes contributions possibles.

3.2.2 Greffage du chlore

L'analyse élémentaire, réalisée à l'INSA de Lyon, a révélé que le chlore se greffe au sein des films de matrice PA66 stabilisée chargée, pour atteindre une concentration maximale de 1,9 $mol.l^{-1}$ au bout de 1300h dans une solution de 10 ppm de DOC à 17°C et de 0,9 et 0,2 $mol.l^{-1}$ au bout de 800h dans des solutions, respectivement de 5 et 2 ppm de DOC à 17°C. Ces valeurs sont dix fois supérieures à celles du chlore mesurées pour le PE immergé dans des solutions de 80-90 ppm en dioxyde de chlore à 20 et 40°C (Colin *et al.*, 2009a). Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les méthylènes en α de l'atome d'azote dans l'unité monomère du PA66 possèdent des hydrogènes beaucoup plus labiles (E_D=376 kJ/mol) que les méthylènes du PE (E_D=393 kJ/mol), ce qui rendrait le DOC beaucoup plus réactif vis-à-vis du PA66.

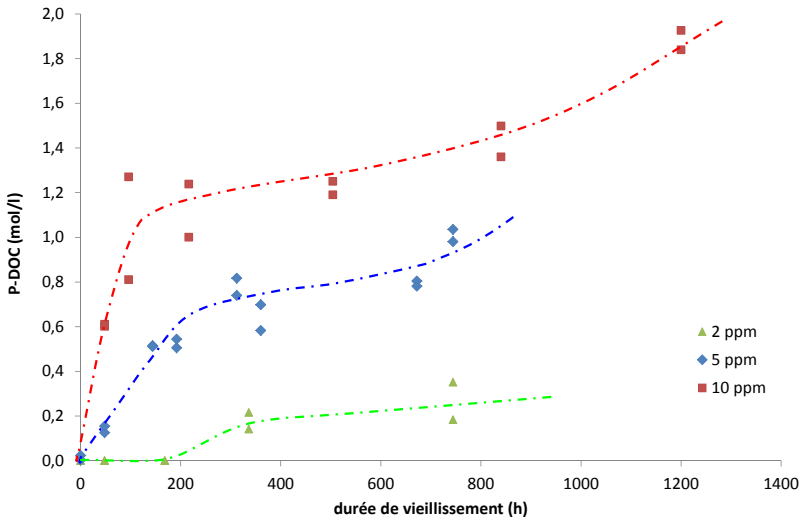


Figure 133 - Greffage du chlore dans les films de matrices PA66 stabilisée chargée dans une eau désinfectée par 2, 5 et 10 ppm de DOC à 17°C

3.2.3 Conséquences à l'échelle macromoléculaire : évolution de la masse molaire en nombre

La Figure 134 montre que la dégradation oxydante est assez limitée pour les concentrations de 0 et 5 ppm de DOC à 17°C. En effet, la valeur critique de M_n n'a toujours pas été atteinte au bout d'un mois de vieillissement. En revanche, les échantillons vieillis dans une solution à 10 ppm de DOC connaissent une dégradation plus brutale : la valeur de M_n critique est atteinte au bout de seulement 680h (*i.e.* 28jours).

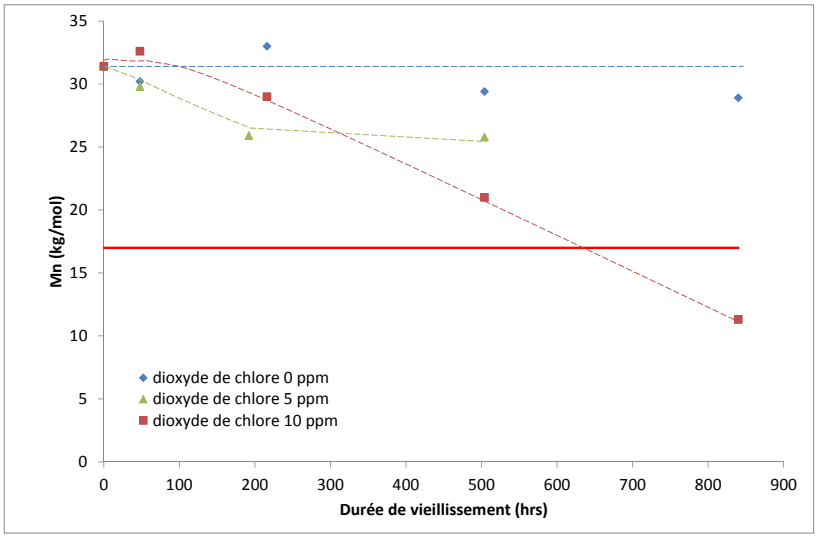


Figure 134 - Évolution de la masse molaire moyenne en nombre des films de matrice PA66 stabilisée chargée dans une eau désinfectée par 0, 5 et 10 ppm de DOC à 17°C

La Figure 135 représente l'allongement à la rupture (obtenu par essais de traction uniaxiale) en fonction de la masse molaire moyenne en nombre pour le vieillissement thermique, hydrolytique et chimique au dioxyde de chlore. Celle-ci montre que la fragilisation de la matrice PA 66 pure intervient brutalement lorsque sa masse molaire moyenne en nombre devient inférieure à une

valeur critique M_{nF} de l'ordre de 17 ± 2 kg.mol^{-1}, et ceci quel que soit le type de vieillissement chimique réalisé (hydrolyse, thermo-oxydation ou oxydation amorcée par le DOC). En effet, pour ces trois types de vieillissement, les coupures de chaînes sont largement prédominantes devant la réticulation et conduisent donc au même critère de fragilisation. En dessous de M_{nF}, l'allongement à la rupture est inférieur à 50%, i.e. au critère d'admissibilité des matériaux généralement choisi dans l'industrie.

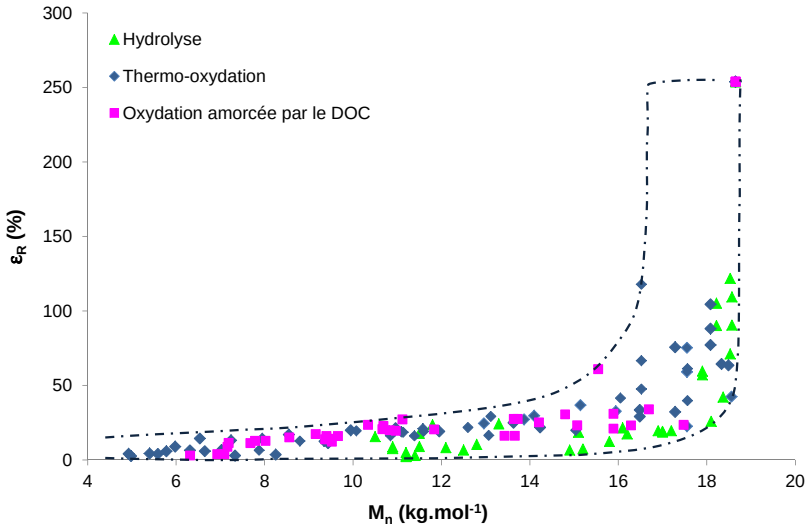


Figure 135 - Allongement à la rupture en fonction de la masse molaire moyenne en nombre de films de matrice PA 66 pure exposés dans l'air entre 90 et 160°C (thermo-oxydation) ou immergés dans l'eau distillée entre 60 et 90°C (hydrolyse) ou dans des solutions de 2, 5 et 10 ppm de DOC à 17°C (oxydation amorcée par le DOC).

Il semblerait que cette valeur critique soit un critère de fin de vie universel pour l'ensemble des PAs aliphatiques. L'ensemble des valeurs de M_{nF} compilées de la littérature sont rapportées au Tableau 22. Elles sont toutes de l'ordre de 17 ± 3 kg.mol^{-1}.

Tableau 22 - Critère de fragilisation des PAs aliphatiques

Polyamide aliphatique	M_{nF} (kg.mol^{-1})	Référence
PA 66	17 ± 2	Cette étude
PA 6	17 ± 3	(Dong *et al.*, 2010b) (Forsström *et al.*, 2000)
PA11	17 ± 2	(Atofina technical report, 2002)

Dans le cas de la matrice PA66 stabilisée chargé, ce critère est plus difficile à appréhender puisque le matériau est déjà fragile à l'état initial. Cependant, on remarque que les échantillons ayant une masse molaire moyenne en nombre inférieure à 17±3 kg.mol^{-1} ne dépassent jamais les 1,5% d'allongement à la rupture, alors que ceux ayant une masse molaire supérieure à cette valeur critique peuvent atteindre un ε_r de 4% (Figure 136). Dans le premier cas, le réseau d'enchevêtrement de la matrice polymère est extrêmement endommagé. Cette brutale diminution de la valeur de ε_r a aussi été constatée sur le PA6 au-dessus de 150°C par Shu *et al.* (Shu *et al.*, 2008).

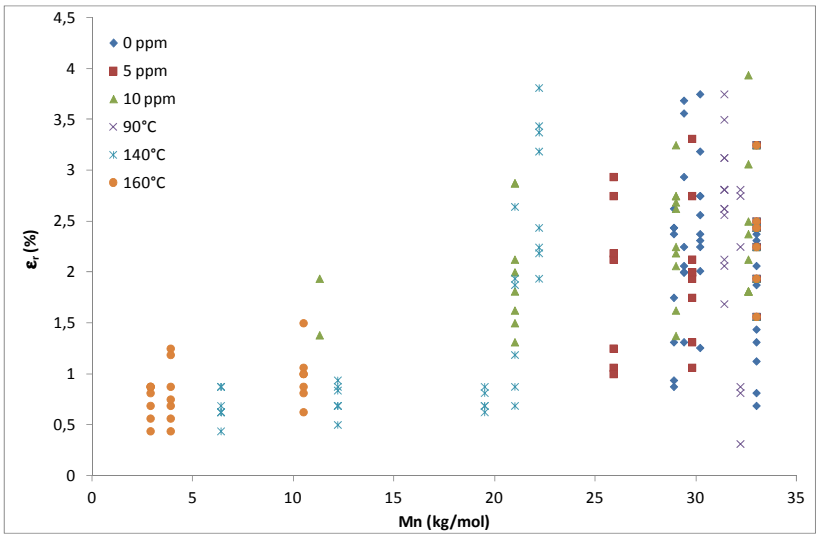


Figure 136 - Allongement à la rupture en fonction de la masse molaire en nombre de films matrice PA66 stabilisée chargée dans l'air à 90, 140 et 160°C ou dans une eau désinfectée par 0, 5 et 10 ppm de DOC à 17°C

Cependant, dans le cas de matériaux fragiles, il y a une grande dispersion des résultats dès l'état initial à cause de la présence de défauts de surface, de porosités, d'une mauvaise dispersion des charges dans la matrice polymère, d'une mauvaise adhésion charge/matrice ou d'une variation locale de ε_r (Heymans *et al.*, 2001), ce qui remet en question la pertinence de ce critère de fragilisation dans un système chargé. Cette grande dispersion nous a incités à procéder à un traitement statistique de nos jeux de données pour tenter de mettre en lumière une corrélation entre la masse molaire du matériau et son allongement à la rupture (Figure 136). L'analyse a été menée sur le coefficient de corrélation de Pearson, qui est adapté aux variables continues (Tableau 23). Ce dernier a pour objet de quantifier l'allure linéaire d'un nuage de points (Pagès, 2010). Il ressort qu'une corrélation positive et significative existe entre ces grandeurs pour des vieillissements thermo-oxydatifs à 140 et 160°C, donc hautement agressifs. L'ensemble des traitements statistiques des données a été réalisé grâce au logiciel XLSTAT-Pro 2010.3.01™.

Tableau 23 - Coefficient de corrélation (r) entre la masse molaire et l'allongement à la rupture pour les différentes conditions de vieillissement explorées dans cette étude (p < 5%)*

	0 ppm	5 ppm	10 ppm	90°C	140°C	160°C
r	-0,195	0,235	0,337	-0,301	**0,658***	**0,881***

3.2.4 Conséquences à l'échelle morphologique : évolution de la cristallinité

La Figure 137 rapporte l'évolution de taux de cristallinité des échantillons immergés dans des solutions de 0, 5 et 10 ppm de DOC à 17°C. Comme en thermo-oxydation, on remarque que la cristallinité augmente brusquement au cours des 100 premières heures d'exposition, puis se stabilise pour les trois concentrations de DOC étudiées.

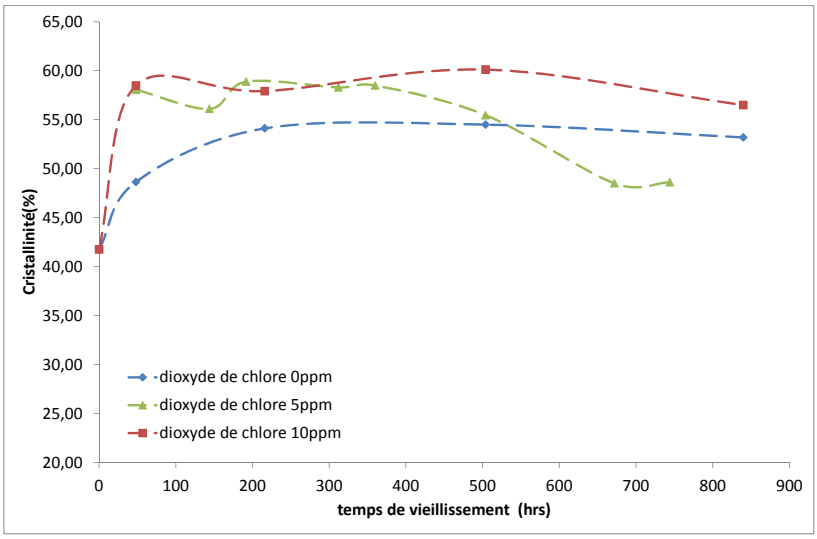


Figure 137 - Évolution du taux de cristallinité des films de matrice PA66 stabilisée chargée dans l'eau désinfectée par 0, 5 et 10 ppm de DOC à 17°C

Contrairement aux expériences d'hydrolyse réalisées précédemment à 60 et 90°C dans l'eau distillée, on est ici à 17°C et donc aucune énergie thermique n'est apportée. Cependant, l'eau plastifie la matrice PA66 et fait chuter rapidement la T_g à des valeurs négatives (El-Mazry, 2013). Même à 17°C, la matrice PA66 est donc à l'état caoutchoutique quand elle est immergée dans l'eau, ce qui favorise le réarrangement des courts segments de chaînes par chimicristallisation.

CONCLUSIONS

L'enjeu principal de ce chapitre était de mettre en évidence par caractérisation physico-chimique une éventuelle dégradation chimique de films de matrice PA66 stabilisée chargé dans l'air entre 90 et 160°C et dans des solutions de 2 à 10 ppm de DOC.

Dans un premier temps, il nous a fallu identifier les antioxydants impliqués dans la stabilisation de la matrice PA66 stabilisée chargée par différentes techniques spectroscopiques et chromatographiques. Il s'agit d'un duo d'antioxydants : un phénolique, l'Irganox1098 et un phosphite aromatique : l'Irgafos168, commercialisé sous la référence BNX®B1171. La quantification des antioxydants et leur suivi au cours du vieillissement ont été réalisés à l'aide de deux techniques : par spectrophotométrie infrarouge (suivi du pic à 1743 cm^{-1} de l'ester de la forme dégradée de l'Irganox1098 et suivi du pic à 1085 cm^{-1} de la liaison phosphite de l'Irgafos168) et par analyse thermogravimétrique en mode isotherme. Cette seconde technique, inédite, vise à être une alternative à la technique de la mesure du Temps d'Induction à l'Oxydation (TIO) réalisée traditionnellement par DSC sur les polyoléfines (PE,PP), mais menant à des résultats non exploitables pour les PAs. Ces deux techniques ont présenté un assez bon accord dans leurs résultats respectifs.

La perte des antioxydants a été suivie dans le cas du vieillissement humide, thermo-oxydatif et de l'attaque par le DOC. L'extraction par l'eau a été mise en évidence dans le cas du vieillissement humide, l'évaporation et la consommation chimique dans le cas de la thermo-oxydation, et enfin l'extraction et la consommation chimique pour l'attaque par le DOC.

Le suivi des produits de dégradation a aussi été entrepris en thermo-oxydation et dans le cas de l'attaque par le DOC. À l'échelle moléculaire, les aldéhydes et les acides carboxyliques ont été identifiés par spectrophotométrie infrarouge (respectivement à 1735 cm^{-1} et 1720 cm-^{1}), et ont été quantifiés par la suite. Leur apparition se fait sans réelle période d'induction. En parallèle, la rupture des liaisons C-N (à 3080 cm^{-1}) a été suivie, celle-ci étant la conséquence directe des coupures de chaîne. À l'échelle macromoléculaire, la mesure de la masse molaire moyenne en nombre a été réalisée par chromatographie d'exclusion stérique. Il a été observé que la masse molaire moyenne en nombre chute sévèrement pour des températures supérieures à 140°C, alors que dans le cas de l'attaque par le DOC, celle-ci est beaucoup plus modérée, mais quand même marquée, après un mois d'immersion dans une solution à 10 ppm de DOC à la température du réseau de distribution : la valeur critique de la masse molaire moyenne en nombre est atteinte au bout de 28 jours de vieillissement. Quel que soit l'environnement de vieillissement, la chimicristallisation du matériau a été observée.

Ces résultats expérimentaux mettent en lumière toute la complexité de la stabilisation de la matrice PA66 par un duo d'antioxydants, mais aussi de sa dégradation chimique par rapport à la matrice de PA66 pure. En effet, il est probable que le comportement à long terme de cette dernière résulte surtout de la mauvaise répartition des antioxydants dès la fabrication. Il apparait clairement que la dégradation de la matrice PA66 démarre alors dès les tous premiers instants d'exposition alors que tous les antioxydants n'ont pas encore été consommés par la réaction chimique ou perdus physiquement. De plus, les techniques de caractérisation utilisées présentent aussi des limites, comme par exemple l'analyse en ATR qui est une analyse locale (de surface). Nos résultats

expérimentaux présentent une dispersion assez importante, cela peut s'expliquer par le fait que les échantillons possèdent des états de surface différents et que la qualité du contact entre le diamant de l'appareil et l'échantillon ne soit pas identique pour chaque acquisition.

À ce stade, le suivi analytique du vieillissement est insuffisant pour pourvoir tirer des conclusions sur les mécanismes physico-chimiques entrant en jeu lors des différents modes de vieillissement. Ceci justifie par conséquent la pertinence d'une étude à la fois mécanistique et cinétique du vieillissement oxydant de la matrice PA66 stabilisé et chargé afin de mieux appréhender et tenter d'élucider les différents mécanismes. Cette étude sera abordée au prochain chapitre.

RÉFÉRENCES

Bergeret, A., Pires, I., Foulc, M.P., Abadie, B., Ferry, L. et Crespy, A. (2001) The hygrothermal behaviour of glass-fibre-reinforced thermoplastic composites: a prediction of the composite lifetime. *Polymer Testing*, **20**, 753-763.

Bernstein, R., Derzon, D.K. et Gillen, K.T. (2005) Nylon 6.6 accelerated aging studies: thermal–oxidative degradation and its interaction with hydrolysis. *Polymer Degradation and Stability*, **88**, 480-488.

Bickel, A. et Kooyman, E. (1953) Alkylperoxy-radicals. Part I. Reactions with 2: 4: 6-trialkylphenols. *Journal of Chemical Society*, **638**, 3211-3218.

Billingham, N. et Garcia-Trabajo, P. (2001) Physical chemistry of a phosphite processing stabilizer in polypropylene. Part 1: Solubility. *Polymer Engineering and Sciences*, **41**, 417-425.

Boersma, A. (2006) Predicting the efficiency of antioxidants in polymers. *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 472-478.

Carlsson, D. et Wiles, D. (1969) The photodegradation of polypropylene films. III. Photolysis of polypropylene hydroperoxides. *Macromolecules*, **2**, 597-606.

Cerruti, P., Lavorgna, M., Carfagna, C. et Nicolais, L. (2005) Comparison of photo-oxidative degradation of polyamide 6,6 films stabilized with HALS and CuCl2+KI mixtures. *Polymer*, **46**, 4571-4583.

Chaupart, N., Serpe, G. et Verdu, J. (1998) Molecular weight distribution and mass changes during polyamide hydrolysis. *Polymer*, **39**, 1375-1380.

Colin, X., Audouin, L., Verdu, J., Rozental-Evesque, M., Rabaud, B., Martin, F. et Bourgine, F. (2009a) Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. I. Chemical aspects. *Polymer Engineering and Science*, **49**, 1429-1437.

Colin, X., Verdu, J. et Rabaud, B. (2011) Stabilizer thickness profiles in polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by bleach. *Polymer Engineering and Science*, **51**, 1541-1549.

Domke, W.D. et Steinke, H. (1986) Oxidative structures in polyolefins: FT–IR method of quantitative determination. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **24**, 2701-2705.

Dong, W. et Gijsman, P. (2010b) Influence of temperature on the thermo-oxidative degradation of polyamide 6 films. *Polymer Degradation and Stability*, **95**, 1054-1062.

El-Mazry, C. (2013) Durabilité de produits innovants de robinetterie en polyamide 66. Thèse de Doctorat, Arts et Métiers ParisTech, Paris, France.

El-Mazry, C., Ben Hassine, M., Correc, O. et Colin, X. (2013) Thermal oxidation kinetics of additive free polyamide 6-6. *Polymer Degradation and Stability*, **98**, 22-36.

El-Mazry, C., Correc, O. et Colin, X. (2012) A new kinetic model for predicting polyamide 6-6 hydrolysis and its mechanical embrittlement. *Polymer Degradation and Stability*, **97**, 1049-1059.

Fayolle, B., Richaud, E., Colin, X. et Verdu, J. (2008) Review: degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state. *Journal of Materials Science*, **43**, 6999-7012.

Flett, M.S.G. (1962) Intensities of some group characteristic infra-red bands. *Spectrochimica Acta*, **18**, 1537-1556.

Forsström, D. et Terselius, B. (2000) Thermo oxidative stability of polyamide 6 films I. Mechanical and chemical characterisation. *Polymer Degradation and Stability*, **67**, 69-78.

Fromageot, D., Roger, A. et Lemaire, J. (1989) Thermo-oxidation yellowing of aliphatic polyamides. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **170**, 71-85.

Geertz, G., Brüll, R., Wieser, J., Maria, R., Wenzel, M., Engelsing, K., Wüst, J., Bastian, M. et Rudschuck, M. (2009) Stabiliser diffusion in long-term pressure tested polypropylene pipes analysed by IR microscopy. *Polymer Degradation and Stability*, **94**, 1092-1102.

Gonçalves, E.S., Poulsen, L. et Ogilby, P.R. (2007) Mechanism of the temperature-dependent degradation of polyamide 66 films exposed to water. *Polymer Degradation and Stability*, **92**, 1977-1985.

Heikens, D., Hermans, P. et Veldhoven, H. (1959) Kinetics of the acid hydrolysis of cyclic oligomers from nylon 6 and nylon 6.6. *Die Makromolekulare Chemie*, **30**, 154-168.

Heymans, N., Plummer, C.J., Decroly, P. et Hans-Henning, K.-H. (2001) Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques vol.14. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Suisse, pp. 376.

Jacques, B., Werth, M., Merdas, I., Thominette, F. et Verdu, J. (2002) Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water. *Polymer*, **43**, 6439-6447.

Janssen, K., Gijsman, P. et Tummers, D. (1995) Mechanistic aspects of the stabilization of polyamides by combinations of metal and halogen salts. *Polymer Degradation and Stability*, **49**, 127-133.

Lemaire, J., Gardette, J.-L., Rivaton, A. et Roger, A. (1986) Dual photo-chemistries in aliphatic polyamides, bisphenol A polycarbonate and aromatic polyurethanes—A short review. *Polymer Degradation and Stability*, **15**, 1-13.

Lim, L.T., Britt, I.J. et Tung, M.A. (1999) Sorption and transport of water vapor in nylon 6, 6 film. *Journal of Applied Polymer Science*, **71**, 197-206.

Mayzo (2009) BNX B1171 : Antioxidant and Processing Stabilizer for Polyamides. *Mayzo Publications*.

Merdas, I., Thominette, F. et Verdu, J. (2003) Hydrolytic ageing of polyamide 11 : effect of carbon dioxide on polyamide 11 hydrolysis. *Polymer Degradation and Stability*, **79**, 419-425.

MKacher, I. (2012) Vieillissement thermique des gaines PE et PVC de câbles électriques. Thèse de Doctorat, Arts et Métiers ParisTech, Paris, France.

Noda, I., Dowrey, A., Marcott, C. et Mark, J. (1996) Physical Properties of Polymers Handbook *American Institute of Physics : Woodbury*, New-York, Etats-Unis.

Okamba-Diogo, O., Richaud, E., Verdu, J., Fernagut, F., Guilment, J. et Fayolle, B. (2014) Molecular and macromolecular structure changes in polyamide 11 during thermal oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, **108**, 123-132.

Pagès, J. (2010) *Statistique générale pour utilisateurs.1- Méthodologie*. Presses Universitaires, Rennes, France.

Pospíšil, J. (1980) Transformations of phenolic antioxidants and the role of their products in the long-term properties of polyolefins dans *Properties of Polymers*. Springer, Berlin, Allemagne, pp. 69-133.

Pospíšil, J. (1988) Mechanistic action of phenolic antioxidants in polymers—A review. *Polymer Degradation and Stability*, **20**, 181-202.

Pouchert, C.J. (1997) *The Aldrich library of FT-IR spectra*. Aldrich Press Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin, Etats-Unis.

Richaud, E., Farcas, F., Divet, L. et Paul Benneton, J. (2008) Accelerated ageing of polypropylene geotextiles, the effect of temperature, oxygen pressure and aqueous media on fibers—Methodological aspects. *Geotextiles and Geomembranes*, **26**, 71-81.

Richaud, E., Okamba Diogo, O., Fayolle, B., Verdu, J., Guilment, J. et Fernagut, F. (2013) Review: Auto-oxidation of aliphatic polyamides. *Polymer Degradation and Stability*, **98**, 1929-1939.

Roger, A., Sallet, D. et Lemaire, J. (1985) Photochemistry of aliphatic polyamides. 3. Mechanisms of photooxidation of polyamides 6, 11, and 12 at short wavelength. *Macromolecules*, **18**, 1771-1775.

Sagar, B. (1967) Autoxidation of N-alkyl amides. Part III. Mechanism of thermal oxidation. *Journal of Chemical Society : Part B*, 1047-1061.

Saito, O. (1958b) On the effect of high energy radiation to polymers I. Cross-linking and degradation. *Journal of the Physical Society of Japan*, **13**, 198-206.

Schwetlick, K., Pionteck, J., Winkler, A., Hähner, U., Kroschwitz, H. et Habicher, W. (1991) Organophosphorus antioxidants: Part X : Mechanism of antioxidant action of aryl phosphites and phosphonites at higher temperatures. *Polymer Degradation and Stability*, **31**, 219-228.

Serpe, G., Chaupart, N. et Verdu, J. (1997) Ageing of polyamide 11 in acid solutions. *Polymer*, **38**, 1911-1917.

Shu, Y., Ye, L. et Yang, T. (2008) Study on the long-term thermal-oxidative aging behavior of polyamide 6. *Journal of Applied Polymer Science*, **110**, 945-957.

Thomason, J.L. (2009) The dimensional stability of glass–fibre reinforced polyamide 66 during hydrolysis conditioning. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **40**, 625-634.

Tireau, J. (2011) Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans. Thèse de Doctorat, Arts et Métiers ParisTech, Paris, France.

Yu, W., Sedghi, E., Nawaz, S., Hjertberg, T., Oderkerk, J., Costa, F.R. et Gedde, U.W. (2013) Assessing the long-term performance of polyethylene stabilised with phenolic antioxidants exposed to water containing chlorine dioxide. *Polymer Testing*, **32**, 359-365.

Chapitre IV : Modélisation cinétique du vieillissement

MODELISATION CINETIQUE DU VIEILLISSEMENT 179

1. VIEILLISSEMENT OXYDANT DE LA MATRICE DE PA66 PURE 180

1.1 Mécanismes 180
1.1.1 Mécanismes de thermo-oxydation 180
1.1.2 Action du dioxyde de chlore 182

1.2 Modélisation cinétique 183
1.2.1 Équations différentielles 183
1.2.2 Simulation numérique 186

2. VIEILLISSEMENT OXYDANT DE LA MATRICE DE PA66 STABILISEE ET CHARGEE PAR DES FIBRES DE VERRE 189

2.1 Mécanismes 189
2.1.1 Mécanismes d'action des antioxydants 189
2.1.1.1 De l'Irgafos168 189
2.1.1.2 De l'Irganox1098 189
2.1.2 Action du dioxyde de chlore sur les antioxydants 191

2.2 Modélisation cinétique 191
2.2.1 Équations différentielles 191
2.2.2 Simulations numériques 194
2.2.2.1 Thermo-oxydation 194
2.2.2.2 Attaque par le dioxyde de chlore 197
2.2.2.3 Valeurs des constantes du modèle 199

CONCLUSIONS 201

REFERENCES 203

Modélisation cinétique du vieillissement

Les dispositifs utilisés dans les réseaux d'eau intérieurs sont soumis en service à deux types d'environnement de vieillissement différents, à savoir l'air à l'extérieur et l'eau circulant à l'intérieur des dispositifs qui est désinfectée par le DOC, puissant amorceur radicalaire (Figure 138). Dans ces deux environnements, la présence d'oxygène va conduire à une oxydation de la matrice PA66 amorcée d'une manière différente (voir plus loin). L'élévation de la température va accélérer la cinétique d'oxydation.

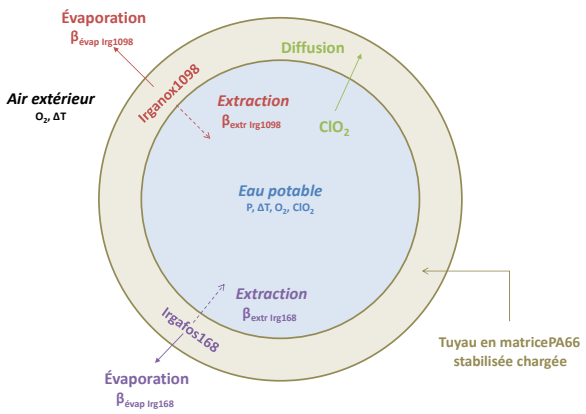


Figure 138 - Schéma d'un tuyau de matrice PA66 stabilisée chargée en service. Présentation des deux types d'environnements de vieillissement

Dans ses travaux sur la matrice de PA66 pure, El-Mazry (El-Mazry, 2013) a observé que les cinétiques d'hydrolyse et de thermo-oxydation étaient trop lentes pour dégrader le matériau en condition d'usage, mais il a montré expérimentalement que le DOC entraine une chute catastrophique de la masse molaire, quelle que soit sa concentration.

Le point de départ est le schéma mécanistique et le modèle cinétique de la thermo-oxydation établis par El-Mazry (El-Mazry, 2013) dans la thèse précédente sur la matrice PA66 pure. Ces schéma et modèle doivent être maintenant complétés pour prendre en compte l'attaque par le DOC et l'action protectrice du système de stabilisation.

Dans cette étude, la validité de ces nouveaux schéma et modèle sera vérifiée sur des films minces exposés tour à tour dans les deux types d'environnement : à l'air (thermo-oxydation) et dans des solutions de DOC (oxydation amorcée par le DOC). Les phénomènes de diffusion des différents réactifs moléculaires (oxygène, DOC, antioxydants) ne sont alors pas à prendre en compte. Seules l'évaporation et l'extraction par l'eau des antioxydants sont à considérer.

Ce chapitre sera organisé selon deux grandes parties. La première portera sur la modélisation de l'attaque par le DOC de la matrice de PA66 pure et la seconde sur la modélisation de la thermo-oxydation et de l'attaque par le DOC de la matrice PA66 stabilisée chargée, illustrées chacune par des résultats de simulation numérique.

1. VIEILLISSEMENT OXYDANT DE LA MATRICE DE PA66 PURE

1.1 Mécanismes

1.1.1 Mécanismes de thermo-oxydation

Le mécanisme d'oxydation de la matrice de PA66 pure a été présenté dans l'étude bibliographique, dans la partie 3.2.2. Ce mécanisme peut être résumé de la manière suivante :

Réaction 47

$$POOH \rightarrow PNH_2 + PH = O + 2P^{\circ} + S + H_2O \qquad (\boldsymbol{k_{1u}}) \quad [-\boldsymbol{2PH}, -\boldsymbol{CN}]$$

Réaction 48

$$2POOH \rightarrow PO_2^{\circ} + PNH_2 + PH = O + P^{\circ} + S + H_2O \qquad (\boldsymbol{k_{1b}})\ [-\boldsymbol{PH}, -\boldsymbol{CN}]$$

Réaction 49

$$P^{\circ} + O_2 \rightarrow PO_2^{\circ} \qquad (\boldsymbol{k_2})$$

Réaction 50

$$PO_2^{\circ} + PH \rightarrow POOH + P^{\circ} \qquad (\boldsymbol{k_3})$$

Réaction 51

$$P^{\circ} + P^{\circ} \rightarrow \gamma_4 PP + (1-\gamma_4)PH + (1-\gamma_4)F + \gamma_4 X \qquad (\boldsymbol{k_4})\ [-(\boldsymbol{1}-\boldsymbol{\gamma_4})\boldsymbol{PH}]$$

Réaction 52

$$P^{\circ} + PO_2^{\circ} \rightarrow \gamma_5 POOP + (1-\gamma_5)POOH + (1-\gamma_5)F + \gamma_5 X \qquad (\boldsymbol{k_5})$$

Réaction 53

$$PO_2^{\circ} + PO_2^{\circ} \rightarrow [PO^{\circ}\ {}^{\circ}OP]_{cage} + O_2 \qquad (\boldsymbol{k_{6a}})$$

Réaction 54

$$[PO^{\circ}\ {}^{\circ}OP]_{cage} \rightarrow POOP + X \qquad (\boldsymbol{k_{6b}})$$

Réaction 55

$$[PO^{\circ}\ {}^{\circ}OP]_{cage} \rightarrow NH(P=O)_2 + PNH_2 + PH = O + S \qquad (\boldsymbol{k_{6c}})\ [-\boldsymbol{CN}]$$

Réaction 56

$$[PO^{\circ}\ {}^{\circ}OP]_{cage} \rightarrow 2P^{\circ} + 2\,PNH_2 + 2PH = O + 2S \qquad (\boldsymbol{k_{6d}})[-\boldsymbol{2PH}, -\boldsymbol{2CN}]$$

Avec PH ; P°, PO_2°, PO°; $POOH$; F, PP, $POOP$; $PNH_2, PH = O$, $NH(P=O)_2$ représentant respectivement :

- les groupes méthylènes en α de l'atome d'azote des liaisons CH secondaires,
- les radicaux alkyles, peroxys et alcoxyles,
- les hydroperoxydes,
- les doubles liaisons, les ponts dialkyles et dialhydes hydroperoxydes,
- les groupes amides, aldéhydes et imides.

S et X représentent les coupures de chaînes et les nœuds de réticulation,

γ_i sont les rendements de formation des différents produits concernés,

k_i sont les constantes de vitesse des différentes réactions élémentaires.

Cependant, à plus basse température (proche de l'ambiante), il est nécessaire de rajouter un mécanisme de coupure de chaînes supplémentaire en plus de la coupure β des radicaux alcoxyles et de la rapide décomposition des amides hydroxylés (Figure 139) (Karstens, 1989). L'intérêt est de contrer une réticulation trop importante de la matrice PA66 non observée expérimentalement.

On émet alors l'hypothèse d'une instabilité du radical alkyle P°, formé par arrachement de l'atome d'hydrogène labile, en raison de la faible énergie de dissociation de la liaison C-N ($E_D \approx 292\ kJ/mol$).

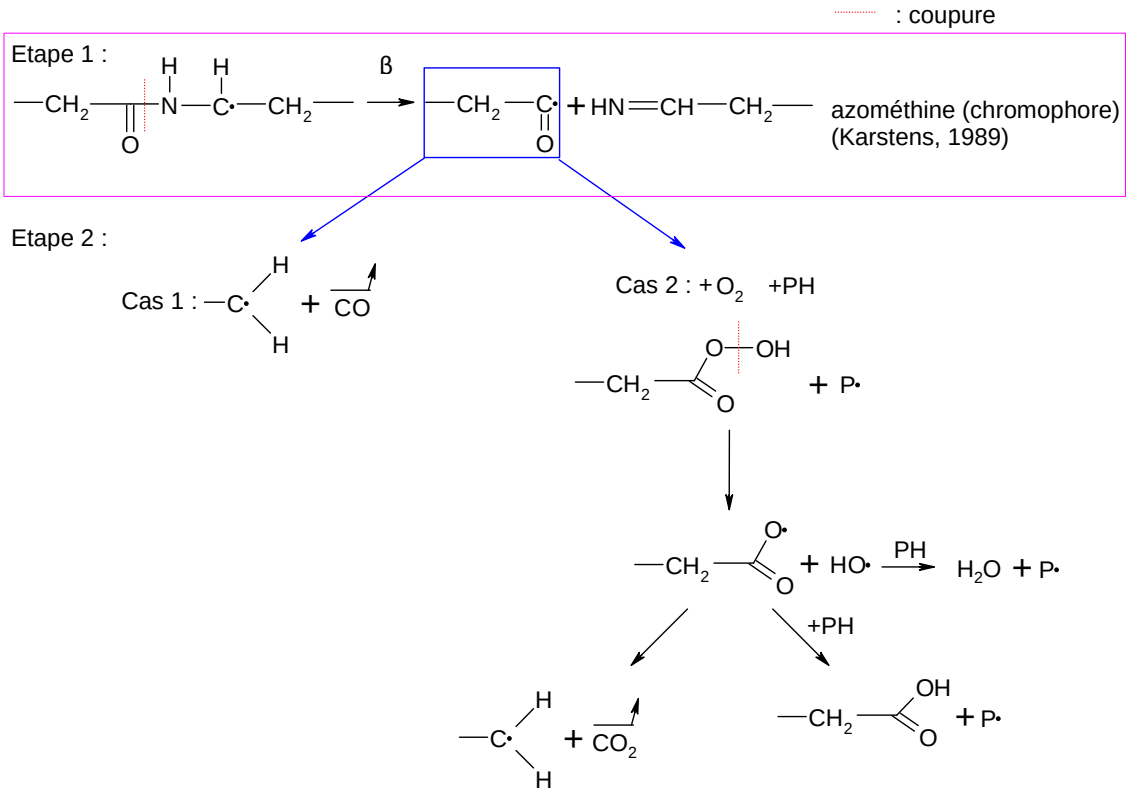


Figure 139 - Dissociation de la liaison CN du radical alkyle

L'étape 2 est purement spéculative (Figure 139), mais elle pourrait expliquer la formation d'acides carboxyliques (Lemaire *et al.*, 1986; Cerruti *et al.*, 2005).

Dans le schéma mécanistique de thermo-oxydation de la matrice PA66, nous allons seulement rajouter l'étape 1 :

Réaction 57

$$P^{\circ} \rightarrow P^{\circ} + P = NH \qquad (\boldsymbol{k_{2c}})\ [-\boldsymbol{PH}]$$

Où $P = NH$ représente un produit chromophore observable en spectrophotométrie UV-Vis (Karstens, 1989).

1.1.2 Action du dioxyde de chlore

D'après Colin *et al.* (Colin *et al.*, 2009b; 2009a), le DOC est un radical à l'état fondamental (O=Cl–O°). D'une part, il s'agit donc d'un puissant amorceur radicalaire : il attaque directement le substrat polymère et crée des macroradicaux qui, à leur tour, réagissent avec l'oxygène dissout dans l'eau potable pour initier des chaînes d'oxydation (Réaction 58). D'autre part, il se recombine avec les radicaux alkyles pour se greffer sur les chaînes macromoléculaires (Réaction 59). Ces deux réactions sont détaillées sur la Figure 140 pour les PAs aliphatiques (Dausseins *et al.*, 2014).

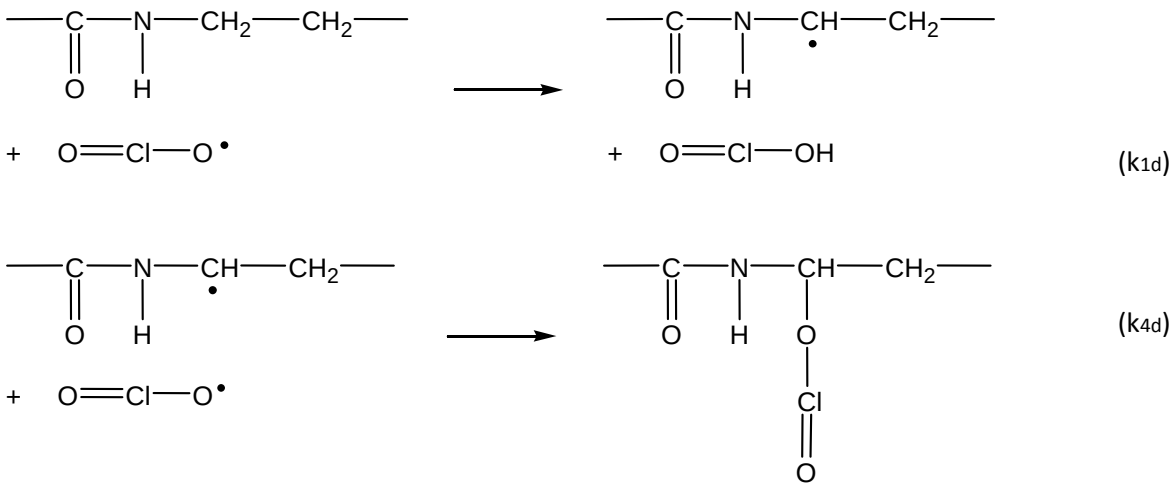


Figure 140 - Attaque des PAs aliphatiques par le DOC. En haut : Amorçage de l'oxydation. En bas : Greffage sur les chaînes macromoléculaires.

Réaction 58

$$PH + ClO_2^{\circ} \rightarrow P^{\circ} + O = Cl - OH \qquad (\boldsymbol{k_{1d}})$$

Réaction 59

$$P^{\circ} + ClO_2^{\circ} \rightarrow P^{\circ} + O = Cl - O - P \qquad (\boldsymbol{k_{4d}})$$

Avec $O = Cl - OH$ un produit de dégradation du DOC.

1.2 Modélisation cinétique

1.2.1 Équations différentielles

Un modèle cinétique a été dérivé du schéma mécanistique composé des réactions 47 à 59. Il se compose de seize équations différentielles non-linéaires :

Équation 68

$$\frac{d[POOH]}{dt} = -k_{1u}f_{PH}[POOH] - 2k_{1b}f_{PH}[POOH]^2 + k_3[PH]\left[PO_2^{\circ}\right] + (1 - \gamma_5)k_5f_{PH}[P^{\circ}]\left[PO_2^{\circ}\right]$$

Équation 69

$$\frac{d[P^{\circ}]}{dt} = k_{1d}[ClO_2][PH] + 2k_{1u}f_{PH}[POOH] + k_{1b}f_{PH}[POOH]^2 - k_2[O_2][P^{\circ}] + k_3[PH]\left[PO_2^{\circ}\right] - k_{4d}[ClO_2][P^{\circ}] - 2k_4[P^{\circ}]^2 - (1-\gamma_5)k_5f_{PH}[P^{\circ}]\left[PO_2^{\circ}\right] + 2k_{6d}f_{PH}\left[PO^{\circ}\ {}^{\circ}PO\right]_{cage}$$

Équation 70

$$\frac{d\left[PO_2^{\circ}\right]}{dt} = k_{1b}f_{PH}[POOH]^2 + k_2[O_2][P^{\circ}] - k_3[PH]\left[PO_2^{\circ}\right] - k_5f_{PH}[P^{\circ}]\left[PO_2^{\circ}\right] - 2k_{6a}\left[PO_2^{\circ}\right]^2$$

Équation 71

$$\frac{d\left[PO^{\circ}\ {}^{\circ}OP\right]_{cage}}{dt} = k_{6a}\left[PO_2^{\circ}\right]^2 - (k_{6b} + k_{6c} + k_{6d}f_{PH})\left[PO^{\circ}\ {}^{\circ}PO\right]_{cage}$$

Équation 72

$$\frac{d[PH]}{dt} = -k_{1d}[ClO_2][PH] - 2k_{1u}f_{PH}[POOH] - k_{1b}f_{PH}[POOH]^2 - k_3[PH]\left[PO_2^{\circ}\right] - k_{2c}f_{PH}[P^{\circ}] - (1-\gamma_5)k_5f_{PH}[P^{\circ}]\left[PO_2^{\circ}\right] - 2k_{63}f_{PH}\left[PO^{\circ}\ {}^{\circ}OP\right]_{cage}$$

Où $f_{PH} = \frac{[PH]}{[PH]+\varepsilon}$ et $\varepsilon = 10^{-2}$.

Les conditions initiales et aux limites sont les suivantes :

À t=0

$$[POOH] = [POOH]_0 = 5\ 10^{-2}\ mol.l^{-1}$$

$$[P^{\circ}] = \left[PO_2^{\circ}\right] = \left[PO^{\circ}\ {}^{\circ}OP\right]_{cage} = 0$$

$$[PH] = [PH]_0 = 9{,}6\ mol.l^{-1}$$

Quel que soit t :

$$[O_2] = [O_2]_0 = S_{O_2} \times p_{O_2}$$

Avec $S_{O_2} = 1{,}7.10^8 mol.l^{-1}.Pa^{-1}$ et $p_{O_2} = 2{,}1.10^4 Pa$ (air à pression atmosphérique),ce qui donne :$[O_2] = [O_2]_0 = 3{,}6.10^{-4} mol.l^{-1}$.

$$[ClO_2°] = [ClO_2°]_0 1{,}3 \times 10^{-5}(1 - X_c).C_{ClO2w} exp\left(\frac{-293}{RT}\right)$$

avec C_{ClO2w} la concentration en DOC dans l'eau en ppm (cf Équation 21).

On peut calculer plusieurs grandeurs physico-chimiques importantes d'un point de vue pratique, car facilement mesurables expérimentalement. Ces grandeurs vont permettre de vérifier la validité du modèle cinétique.

<u>Grandeurs moléculaires :</u>

Équation 73

$$\frac{d[O_2]_{abs}}{dt} = k_2[O_2][P^\circ] - k_{6a}\left[PO_2^\circ\right]^2$$

Équation 74

$$\frac{d[PNH_2]}{dt} = k_{1u}f_{PH}[POOH] + k_{1b}f_{PH}[POOH]^2 + (k_{6c} + 2k_{6d}f_{PH})\left[PO^\circ\ {}^\circ OP\right]_{cage}$$

Équation 75

$$\frac{d[NH(P=O)_2]}{dt} = k_{6c}\left[PO^\circ\ {}^\circ OP\right]_{cage}$$

Équation 76

$$\frac{d[CN]}{dt} = -\frac{d[PNH_2]}{dt}$$

Équation 77

$$\frac{d[P=NH]}{dt} = k_{2c}[P°]$$

À t=0

$$[O_2]_{abs} = [O_2]_{abs_0} = [POOH]_0$$

$$[PNH_2] = [PH=O] = [NH(P=O)_2] = [P=NH] = 0$$

$$[CN] = [CN]_0 = 9{,}6\, mol.l^{-1}$$

Grandeurs macromoléculaires :

Équation 78

$$\frac{dS}{dt} = k_{1u} f_{PH}[POOH] + k_{2c}[P^{\circ}] + k_{1b} f_{PH}[POOH]^2 + (k_{6c} + 2k_{6d} f_{PH}) \left[PO^{\circ}\ {}^{\circ}PO\right]_{cage}$$

Équation 79

$$\frac{dX}{dt} = \gamma_4 k_4 [P^{\circ}]^2 + \gamma_5 k_5 f_{PH}[P^{\circ}]\left[PO_2^{\circ}\right] + k_{6b}\left[PO^{\circ}\ {}^{\circ}PO\right]_{cage}$$

À t=0

$$S = X = 0$$

Masses molaires :

On peut remonter à l'évolution des masses molaires moyennes en nombre et en poids à partir de S et X et des équations de Saïto (Saito, 1958b; 1958a).

Équation 80

$$\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n_0}} = S - X$$

Équation 81

$$\frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_{w_0}} = \frac{S}{2} - 2X$$

D'où :

Équation 82

$$M_n = \frac{M_{n_0}}{M_{n_0}(S - X) + 1}$$

Équation 83

$$M_w = \frac{2M_{w_0}}{M_{w_0}(S - 4X) + 2}$$

À t=0

$$M_n = M_{n_0}$$

$$M_w = M_{w_0}$$

1.2.2 Simulation numérique

Les simulations effectuées entre 90 et 17°C à l'aide du modèle cinétique général de thermo-oxydation des PAs aliphatiques constitué des équations 68 à 83 montrent clairement que la vitesse d'oxydation du PA 66 est une fonction fortement décroissante de la température et que les effets de l'oxydation disparaissent totalement en dessous de 40°C (Figure 141). En effet, la masse molaire reste constante et égale à sa valeur initiale ($M_n = M_{n0} = 16{,}7$ kg.mol^{-1}) après 1500 heures d'exposition dans l'air entre 17 et 40°C. Ainsi, la thermo-oxydation du PA 66 est négligeable pour une utilisation en réseau d'eau froide sanitaire.

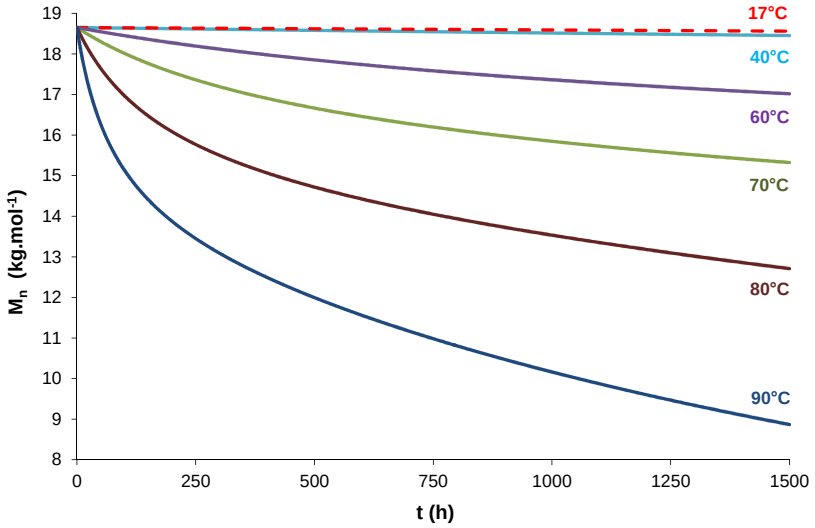


Figure 141 - Évolution de la masse molaire moyenne en nombre de la matrice PA66 pure dans l'air entre 90 et 17°C. Simulations effectuées à partir du modèle cinétique général de thermo-oxydation des PAs aliphatiques

Or, les résultats des essais rhéologiques effectués après immersion dans une eau potable désinfectée par 2, 5 et 10 ppm de DOC à 17°C mettent clairement en évidence une chute importante de la masse molaire moyenne du PA66 dès les tous premiers instants d'exposition, comme cela a été mentionné en introduction, ce qui ne peut provenir que d'une attaque radicalaire de la matrice PA66 par le DOC. La Figure 142 montre que la masse molaire moyenne en nombre varie de manière erratique avec la concentration en DOC. On considère alors par la suite que l'effet de la concentration en DOC est négligeable.

Comme attendu, les coupures de chaînes sont la conséquence d'une oxydation brutale de la matrice PA66 dès les tous premiers instants d'exposition. La Figure 143 montre l'augmentation de la concentration des aldéhydes suivant le temps d'exposition pour l'ensemble des conditions d'exposition explorées.

Les simulations effectuées à l'aide du modèle cinétique général d'oxydation des PAs aliphatiques amorcée par le DOC sont en accord avec les résultats expérimentaux (Figure 142 et Figure 143), ce qui valide le modèle cinétique.

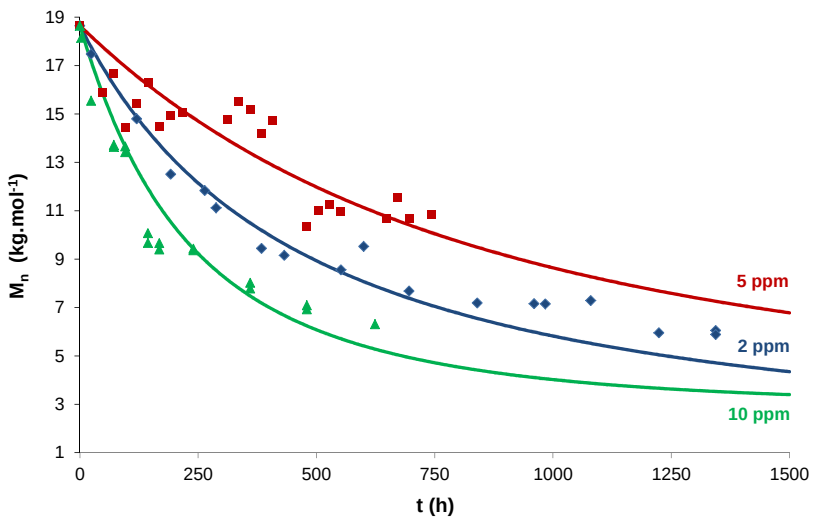


Figure 142 - Diminution de la masse molaire moyenne en nombre de la matrice PA66 pure dans l'eau désinfectée par 2, 5 et 10 ppm de DOC à 17°C. Simulations effectuées à partir du modèle cinétique général cinétique d'oxydation des PAs aliphatiques amorcée par le DOC.

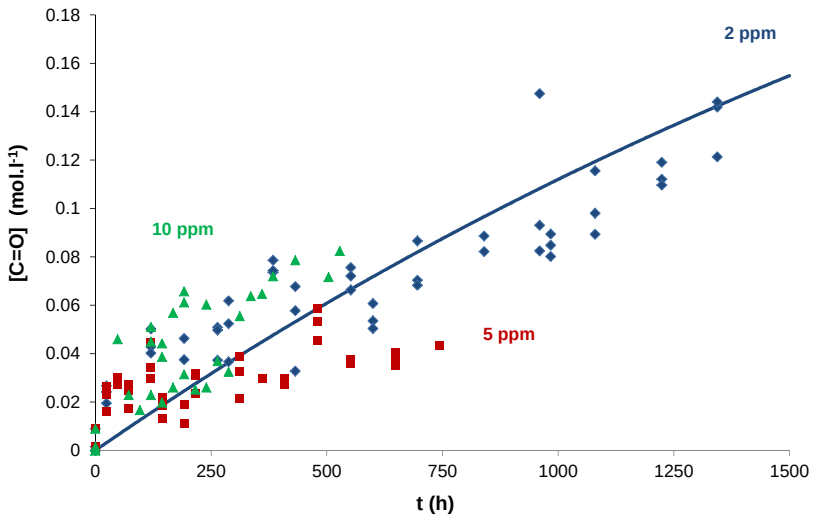


Figure 143 - Accumulation des aldéhydes au cours de l'immersion de la matrice PA66 pure dans l'eau désinfectée par 2, 5 et 10 ppm de DOC à 17°C. Simulation effectuée à partir du modèle cinétique général cinétique d'oxydation des PAs aliphatiques amorcée par le DOC.

Le Tableau 24 rassemble les valeurs des paramètres d'Arrhenius des constantes de vitesse utilisées pour les simulations numériques. Ces valeurs sont comparées à celles obtenues pour le PE (Colin *et al.*, 2009a; 2009b).

Tableau 24 - Valeur des paramètres d'Arrhenius des constantes de vitesse utilisées pour résoudre l'oxydation amorcée par le DOC de la matrice PA66 pure. Comparaison avec le PE (Colin *et al.*, 2009a; 2009b)

Paramètre	PA66 pur		PE	
	Facteur pré-exponentiel	Énergie d'activation (J.mol^{-1})	Facteur pré-exponentiel	Énergie d'activation (J.mol^{-1})
k_{1u} (s^{-1})	10^{13}	131 000	8.10^{12}	140 000
k_{1b} (l.mol^{-1}.s^{-1})	10^{10}	98 000	$2,8.10^{9}$	105 000
k_2 (l.mol^{-1}.s^{-1})	10^{8}	0	10^{8}	0
k_3 (l.mol^{-1}.s^{-1})	$1,8.10^{9}$	63 000	$1,5.10^{10}$	73 000
k_4 (l.mol^{-1}.s^{-1})	8.10^{11}	0	8.10^{11}	0
k_5 (l.mol^{-1}.s^{-1})	5.10^{11}	0	$1,5.10^{12}$	5 900
k_{6a} (l.mol^{-1}.s^{-1})	$1,1.10^{14}$	25 000	$4,9.10^{19}$	80 000
k_{6b} (s^{-1})	$1,2.10^{8}$	0	$2,0.10^{6}$	0
k_{6c} (s^{-1})	$2,0.10^{8}$	0	$1,2.10^{6}$	5 000
k_{6d} (s^{-1})	$1,5.10^{13}$	33 000	$4,8.10^{9}$	17 400
k_{1d}	$3,4.10^{-3}$	0	$2,7.10^{-5}$	0
k_{4d}	$4,0.10^{9}$	0	$6,6.10^{9}$	21 100
k_{2c}	$2,8.10^{4}$	0	-	-

La valeur de la constante de vitesse d'attaque de la matrice PA66 par le DOC k_{1d} (Tableau 24), utilisée pour la modélisation cinétique, est de l'ordre de $3,4.10^{-3}$ l.mol^{-1}.s^{-1}, soit deux ordres de grandeurs plus forte que celle trouvée précédemment pour le PE (Colin *et al.*, 2009a). Ainsi, le DOC serait beaucoup plus réactif vis-à-vis du PA66 que du PE, ce qui semble tout à fait réaliste car les méthylènes situés en α des hétéroatomes d'azote portent des hydrogènes beaucoup plus labiles (E_D = 376 kJ.mol^{-1}) que ceux des séquences polyméthyléniques (E_D = 393 kJ.mol^{-1}).

Par ailleurs, la valeur de la constante de recombinaison du DOC avec les radicaux alkyles k_{4d} est de l'ordre de $4,0.10^{9}$ l.mol^{-1}.s^{-1}, soit trois ordres de grandeurs plus forte que celle trouvée précédemment pour le PE à basse température (Colin *et al.*, 2009a). À ce stade des investigations, il est encore trop prématuré de tenter d'expliquer une telle différence.

2. VIEILLISSEMENT OXYDANT DE LA MATRICE DE PA66 STABILISEE ET CHARGEE PAR DES FIBRES DE VERRE

2.1 Mécanismes

2.1.1 Mécanismes d'action des antioxydants

2.1.1.1 *De l'Irgafos168*

L'antioxydant phosphite (Figure 144) bloque l'amorçage de l'oxydation en décomposant les hydropéroxydes par voie non radicalaire.

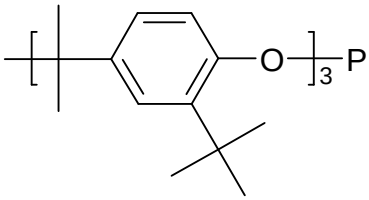


Figure 144 - Formule chimique de l'Irgafos168

Ce mécanisme s'écrit :

Réaction 60

$$POOH + (Ar - O)_3 - P \rightarrow POH + (Ar - O)_3 - P = O \qquad (\boldsymbol{k_7})$$

2.1.1.2 *De l'Irganox1098*

L'antioxydant phénolique (Figure 145) interrompt la propagation de l'oxydation en capturant les radicaux peroxys ($PO_2°$) :

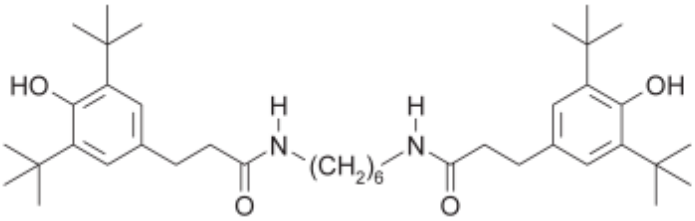


Figure 145 - Formule chimique de l'Irganox 1098

Pour un antioxydant phénolique monofonctionnel, on distingue deux réactions :

Réaction 61

$$PO_2° + AH \rightarrow POOH + B° \qquad (\boldsymbol{k_8})$$

Réaction 62

$$PO_2{}^\circ + B^\circ \rightarrow POOB \qquad (\boldsymbol{k_9})$$

Comme nous l'avons précisé dans l'étude bibliographique, le phénol AH réagit avec un premier radical pour donner un radical phénoxyle A° qui se stabilise par mésomérie avec le radical B° qui capte à son tour un second radical (Schwetlick *et al.*, 1989).

Or, l'Irganox1098 a une fonctionnalité $n_{AH} = 2$, et possède donc deux fonctions phénol stabilisantes. On doit alors écrire :

Réaction 63

$$PO_2{}^\circ + AH_2 \rightarrow POOH + B^\circ AH \qquad (\boldsymbol{k_{8a}})$$

Réaction 64

$$PO_2{}^\circ + B^\circ AH \rightarrow POOAH \qquad (\boldsymbol{k_{9a}})$$

Réaction 65

$$PO_2{}^\circ + B^\circ AH \rightarrow POOH + B^\circ{}_2 \qquad (\boldsymbol{k_{8b}})$$

Réaction 66

$$PO_2{}^\circ + B^\circ{}_2 \rightarrow POOB^\circ \qquad (\boldsymbol{k_{9b}})$$

Réaction 67

$$PO_2{}^\circ + POOAH \rightarrow POOH + POOB^\circ \qquad (\boldsymbol{k_{8c}})$$

Réaction 68

$$PO_2{}^\circ + POOB^\circ \rightarrow Q \qquad (\boldsymbol{k_{9c}})$$

avec AH_2, $B^\circ AH$, $B^\circ{}_2$, $POOAH$, $POOB^\circ$, Q désignant respectivement l'antioxydant phénolique bifonctionnel et ses différents produits de réaction.

Les molécules liées au substrat polymère ne peuvent pas s'évaporer, par conséquent seules les molécules AH_2, $B^\circ AH$ et $B^\circ{}_2$ peuvent s'évaporer.

Pour simplifier le problème, on considérera que les groupements AH et B° ont la même réactivité vis-à-vis des radicaux peroxy :

$$k_{8a} = k_{8b} = k_{8c} = k_8$$

$$k_{9a} = k_{9b} = k_{9c} = k_9$$

De plus, les masses molaires des molécules qui s'évaporent sont très proches. On considérera donc que ces molécules ont le même coefficient d'évaporation dans l'air (ou d'extraction par l'eau respectivement) β_{AH}.

$$\beta_{AH_2} = \beta_{B^\circ AH} = \beta_{B^\circ{}_2} = \beta_{AH}$$

2.1.2 Action du dioxyde de chlore sur les antioxydants

Il reste maintenant à prendre en compte l'attaque du DOC sur les antioxydants. Comme cela a été mentionné dans l'étude bibliographique, le DOC peut facilement arracher l'hydrogène labile des antioxydants phénoliques et les transformer en radicaux B° qui peuvent ensuite réagir avec les radicaux peroxy (Pospíšil, 1980; 1988; Azhdar *et al.*, 2009).

On écrira donc :

Réaction 69

$$ClO_2° + AH_2 \rightarrow O = Cl - OH + B°AH \quad (\boldsymbol{k_{8da}})$$

Réaction 70

$$ClO_2° + B°AH \rightarrow O = Cl - OH + B°_2 \quad (\boldsymbol{k_{8db}})$$

Réaction 71

$$ClO_2° + POOAH \rightarrow O = Cl - OH + POOB° \quad (\boldsymbol{k_{8dc}})$$

Pour simplifier le problème, on considérera que les groupements AH et B° ont la même réactivité vis-à-vis du DOC, on prendra alors :

$$k_{8da} = k_{8db} = k_{8dc} = k_{8d}$$

2.2 Modélisation cinétique

2.2.1 Équations différentielles

La réduction des hydroperoxydes par le phosphite et la formation d'hydroperoxydes par le phénol ont été incorporées à l'Équation 68 :

Équation 84

$$\begin{aligned}\frac{d[POOH]}{dt} = & -k_{1u}f_{PH}[POOH] - 2k_{1b}f_{PH}[POOH]^2 + k_3[PH]\left[PO_2^{\circ}\right] \\ & + (1-\gamma_5)k_5 f_{PH}[P^{\circ}]\left[PO_2^{\circ}\right] - k_7[(ArO)_3P][POOH] + 2k_8\left[PO_2^{\circ}\right][AH_2] \\ & + k_8\left[PO_2^{\circ}\right][B°AH] + k_8\left[PO_2^{\circ}\right][POOAH]\end{aligned}$$

La consommation chimique du phosphite et son évaporation dans l'air ou d'extraction par l'eau (Billingham *et al.*, 1980) ont été rajoutées :

Équation 85

$$\frac{d[(ArO)_3P]}{dt} = -k_7[(ArO)_3P][POOH] - \beta_{(ArO)_3P}[(ArO)_3P]$$

avec $\beta_{(ArO)_3P}$ le coefficient d'évaporation dans l'air ou d'extraction par l'eau.

De la même façon, la capture des radicaux peroxys par l'antioxydant phénolique ont été incorporées à l'Équation 70 :

Équation 86

$$\frac{d[PO_2^\circ]}{dt} = k_{1b}f_{PH}[POOH]^2 + k_2[O_2][P^\circ] - k_3[PH][PO_2^\circ] - k_5 f_{PH}[P^\circ][PO_2^\circ] - 2k_{6a}[PO_2^\circ]^2 - 2k_8[AH_2][PO_2\circ] - k_9[B\circ AH][PO_2\circ] - k_8[B\circ AH][PO_2\circ] - k_8[POOAH][PO_2\circ] - 2k_9[B\circ_2][PO_2\circ] - k_9[POOB\circ][PO_2\circ]$$

La consommation chimique de l'antioxydant phénolique et son évaporation dans l'air ou extraction par l'eau ont été rajoutées :

Équation 87

$$\frac{d[AH_2]}{dt} = -2k_8[AH_2][PO_2\circ] - 2k_{8d}[ClO_2][AH_2] - \beta_{AH}[AH_2]$$

Équation 88

$$\frac{d[B\circ AH]}{dt} = 2k_8[AH_2][PO_2\circ] - k_8[B\circ AH][PO_2\circ] - k_9[B\circ AH][PO_2\circ] + 2k_{8d}[AH_2][ClO_2\circ] - k_{8d}[B\circ AH][ClO_2\circ] - \beta_{AH}[B\circ AH]$$

Équation 89

$$\frac{d[POOAH]}{dt} = k_9[B\circ AH][PO_2\circ] - k_8[POOAH][PO_2\circ] - k_{8d}[POOAH][ClO_2\circ]$$

Équation 90

$$\frac{d[B\circ_2]}{dt} = k_8[B\circ AH][PO_2\circ] - 2k_9[B\circ_2][PO_2\circ] + k_{8d}[B\circ AH][ClO_2\circ] - \beta_{AH}[B\circ_2]$$

Équation 91

$$\frac{d[POOB\circ]}{dt} = k_8[POOAH][PO_2\circ] + 2k_9[B\circ_2][PO_2\circ] - k_9[POOB\circ][PO_2\circ]$$

avec β_{AH} le coefficient d'évaporation dans l'air ou d'extraction par l'eau.

À t=0

$$[(ArO)_3P] = [(ArO)_3P]_0 = 5{,}4 \times 10^{-3}\ mol.l^{-1}$$

$$[AH_2] = [AH_2]_0 = 5{,}5 \times 10^{-3}\ mol.l^{-1}$$

$$[B\circ AH] = [POOAH] = [B\circ_2] = [POOB\circ] = 0$$

Limites de l'antioxydant phénolique :

Les phénols encombrés sont moins efficaces dans les PAs que dans les matrices polyoléfines, ce qui serait dû à l'établissement de liaisons hydrogène entre le groupe phénol et le groupe amide (Janssen *et al.*, 1995). Dans ce cas l'efficacité du stabilisant nécessiterait son dépiégeage du groupe amide sous l'effet de l'agitation thermique. Ce dépiégeage pourrait s'écrire de la manière suivante :

Réaction 72

$$[Amide \dots AH_2]_{cage} \rightarrow Amide + AH_2 \qquad (\boldsymbol{k_{10}})$$

D'un point de vue cinétique, il faut rajouter l'équation suivante dans le modèle cinétique :

Équation 92

$$\frac{d[Amide \dots AH_2]_{cage}}{dt} = -k_{10}[Amide \dots AH_2]_{cage}$$

et modifier l'Équation 87 de la manière suivante :

Équation 93

$$\frac{d[AH_2]}{dt} = k_{10}[Amide \dots AH_2]_{cage} - 2k_8[AH_2][PO_2°] - 2k_{8d}[ClO_2][AH_2] - \beta_{AH}[AH_2]$$

Ainsi, la concentration totale en groupes phénol s'écrit :

Équation 94

$$[Ar - OH] = 2\big([Amide \dots AH_2]_{cage} + [AH_2]\big) + [B°AH] + [POOAH]$$

De plus les groupes ester sont stables chimiquement. Ainsi, leur disparition est le résultat de l'évaporation dans l'air ou de l'extraction par l'eau de l'antioxydant phénolique.

La concentration totale s'écrit :

Équation 95

$$[Es] = [Es]_0 - perte\ phys.$$

Avec

Équation 96

$$\begin{aligned} perte\ phys &= \int_0^t \big(2\beta_{AH}[AH_2] + 2\beta_{AH}[B°AH] + 2\beta_{AH}[B°_2]\big)\, dt \\ &= 2\beta_{AH}\int_0^t ([AH_2] + [B°AH] + [B°_2])\, dt \end{aligned}$$

2.2.2 Simulations numériques

2.2.2.1 *Thermo-oxydation*

L'objet de ce paragraphe est de confronter les résultats expérimentaux présentés au Chapitre III aux simulations effectuées grâce au modèle cinétique proposé dans le paragraphe 2.2 de ce chapitre, et cela à différentes échelles de la matière, *i.e.* moléculaire : perte en antioxydants phosphite (Figure 147) et phénolique (Figure 148), et macromoléculaire : évolution du nombre de coupures de chaînes (Figure 149) et de la masse molaire (Figure 150). On observe un accord satisfaisant entre la théorie et l'expérience.

La présence d'antioxydants laisse présager la présence d'une longue période d'induction pendant laquelle tous les antioxydants sont consommés. Or, les résultats expérimentaux du Chapitre III ont montré que la dégradation de la matrice PA66 démarre dès les tous premiers instants d'exposition alors que toutes les molécules d'antioxydants (phosphite et phénolique), n'ont pas encore été consommées. De plus, nous avons vu que la répartition des antioxydants n'était pas homogène dans la matrice PA66.

Pour expliquer ce comportement inattendu, on peut émettre l'hypothèse que nous sommes en présence d'un matériau hétérogène, *i.e.* présentant des zones protégées par les antioxydants et d'autres non protégées. Ainsi, les zones non protégées pourraient s'oxyder dès le début de l'exposition. Ce scenario pourrait expliquer l'absence de période d'induction, mais avec néanmoins une dégradation globale freinée. Il existe surement différentes répartitions des antioxydants dans la matrice PA66 qui permettent de rendre compte des résultats expérimentaux. La répartition testée dans cette étude est donnée sur la Figure 146.

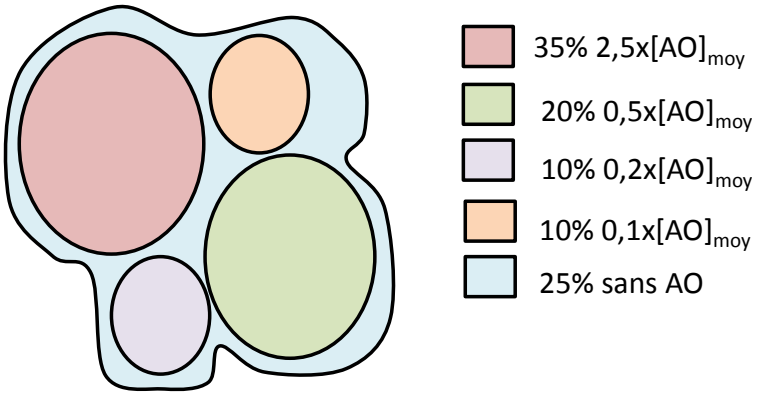


Figure 146 - Répartition des antioxydants dans la matrice de PA66 stabilisée avec $[AO]_{moy}$ tel que $[Irg168]_0$=5,4.10^{-3} mol.l^{-1} et $[Irg1098]_0$=5,5.10^{-3} mol.l^{-1}

Dans une première approche, le raisonnement a été mené sur cinq domaines de concentrations différentes en antioxydants. L'hypothèse a été faite que les interfaces sont imperméables entre les différents domaines de façon à négliger les éventuelles migrations d'antioxydants d'un domaine vers ses voisins. On suppose alors que ces transferts sont très lents faces aux phénomènes de consommation chimique ou de perte physique des antioxydants (évaporation dans l'air ou extraction par l'eau).

En prenant en compte ces considérations, le modèle présenté dans le paragraphe 2.2.1 traduit fidèlement la perte des deux antioxydants (phosphite et phénolique) comme le montrent la Figure 147 et la Figure 148, représentant respectivement l'évolution de la concentration de la fonction phosphite et de la fonction ester.

Le modèle cinétique constitué des équations 68 à 96 a été résolu dans chaque domaine, donnant ainsi accès à une cinétique de dégradation de la matrice PA66 différente pour chaque domaine. La cinétique de dégradation globale des films de matrice PA66 stabilisée chargée a ensuite été déduite en faisant la somme des cinétiques de dégradation de chaque domaine. La Figure 147, la Figure 148, la Figure 149 et la Figure 150 présentent les résultats des simulations numériques aux échelles moléculaire et macromoléculaire pour une répartition des antioxydants selon la Figure 146. L'accord entre la théorie et l'expérience est satisfaisant.

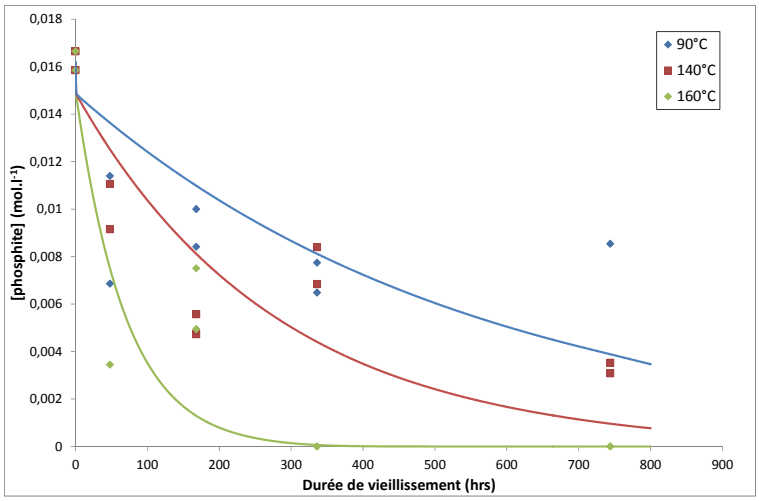


Figure 147 - Évolution de la concentration en fonctions phosphites dans la matrice PA66 stabilisée chargée dans l'air à 90, 140 et 160°C. Comparaison entre théorie (traits) et expérience (points)

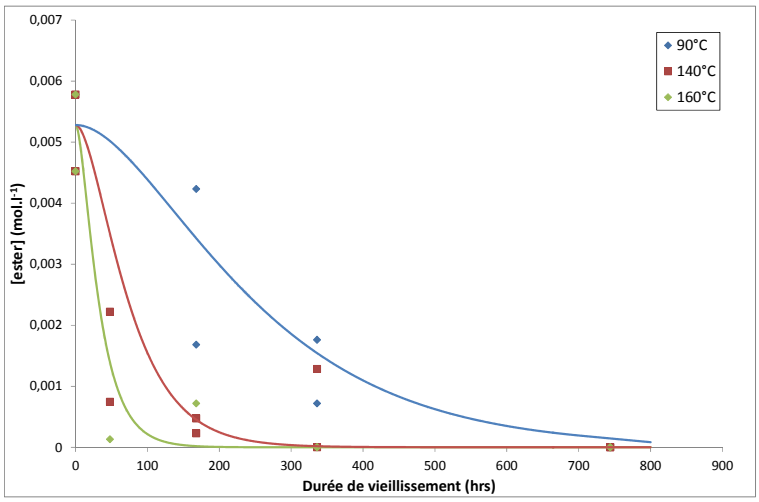


Figure 148 - Évolution de la concentration en fonctions esters dans la matrice PA66 stabilisée chargée dans l'air à 90, 140 et 160°C. Comparaison entre théorie (traits) et expérience (points)

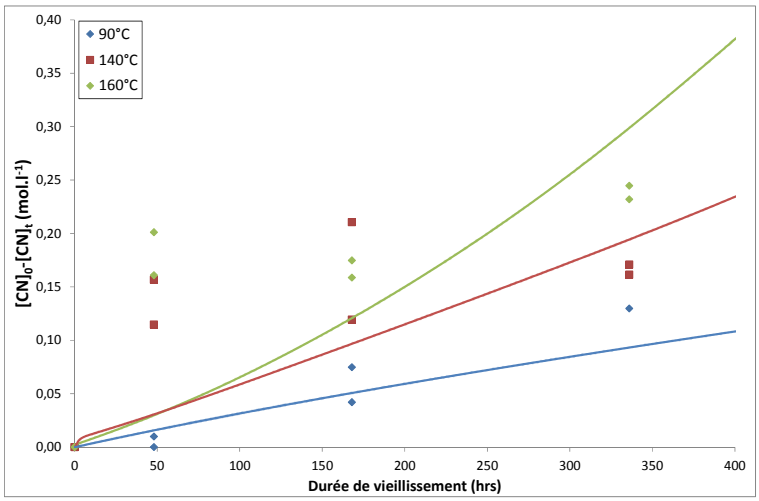


Figure 149 - Évolution de la concentration en liaisons C-N rompues dans la matrice PA66 stabilisée chargée dans l'air à 90, 140 et 160°C. Comparaison entre théorie (traits) et expérience (points)

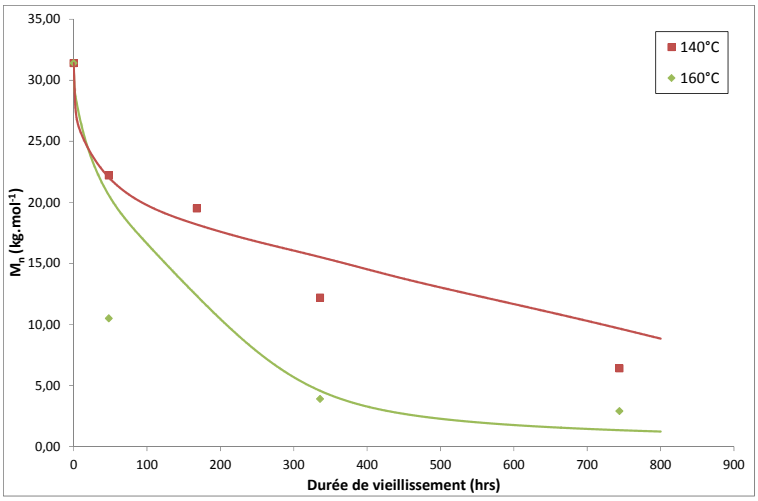


Figure 150 - Diminution de la masse molaire moyenne en nombre de la matrice PA66 stabilisée chargée dans l'air à 90, 140 et 160°C. Comparaison entre théorie (traits) et expérience (points)

2.2.2.2 *Attaque par le dioxyde de chlore*

De la même façon, ce paragraphe confronte les résultats expérimentaux présentés au Chapitre III aux simulations effectuées grâce au modèle cinétique proposé dans le paragraphe 2.2.1 de ce chapitre, et cela à différentes échelles de la matière : *i.e.* moléculaire :perte en antioxydant phénolique (Figure 151) et macromoléculaire : évolution du nombre de coupures de chaînes (Figure 152) et évolution de la masse molaire (Figure 153). On observe un accord satisfaisant entre la théorie et l'expérience.

Ces résultats appellent les commentaires suivants :

Comme attendu, la concentration en DOC n'a pas d'impact sur la cinétique de perte physique de l'antioxydant phénolique (Figure 151). L'écart entre le modèle et les résultats expérimentaux pour la concentration en DOC la plus forte (10ppm) peut être due à une mauvaise déconvolution du massif des carbonyles entre 1700 et 1800 cm^{-1}.

Le modèle simule fidèlement l'évolution du nombre de coupures de chaînes quelle que soit la concentration en DOC (Figure 152).

Enfin, comme en thermo-oxydation, le modèle décrit de façon satisfaisante l'évolution de la masse molaire moyenne en nombre quelle que soit la concentration en DOC (Figure 153).

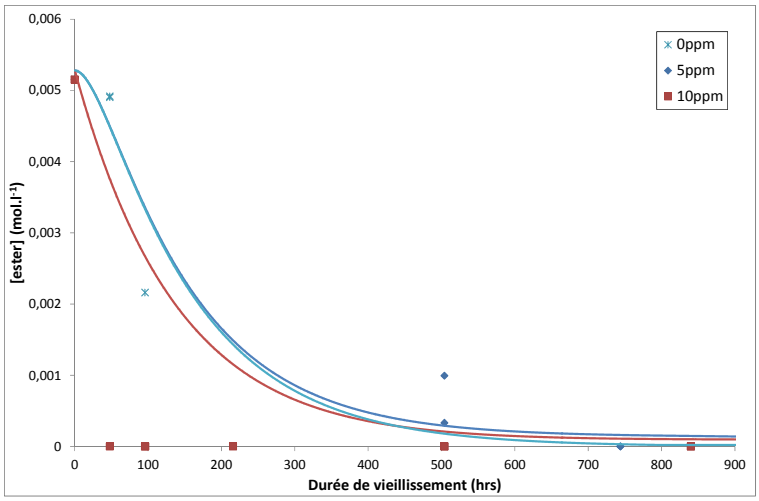


Figure 151 - Évolution de la concentration en fonctions esters dans la matrice PA66 stabilisée chargée dans l'eau désinfectée à 0, 5 et 10ppm à 17°C. Comparaison entre théorie (traits) et expérience (points)

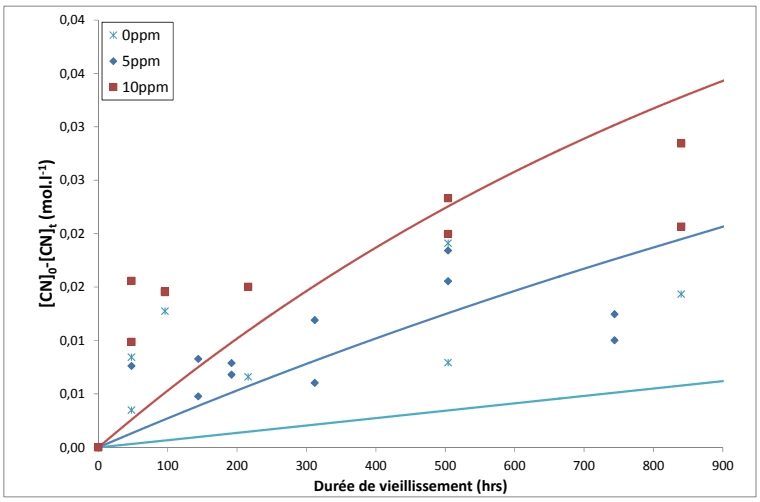


Figure 152 - Évolution de la concentration en liaisons C-N rompues dans la matrice PA66 stabilisée chargée dans l'eau désinfectée à 0, 5 et 10ppm à 17°C. Comparaison entre théorie (traits) et expérience (points)

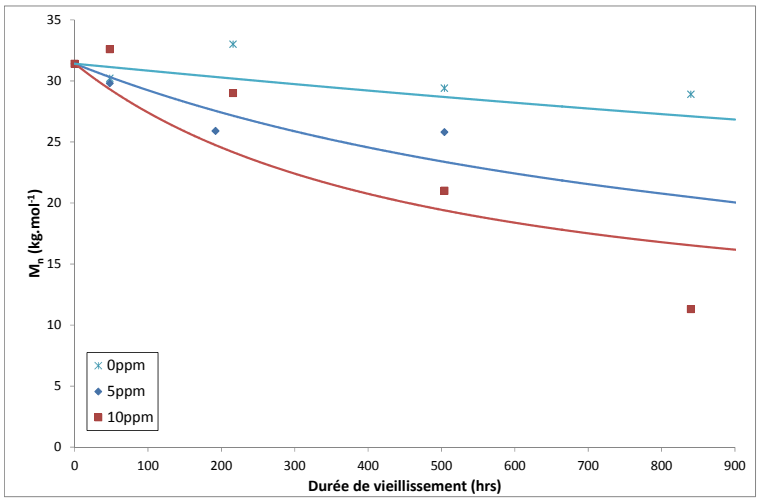


Figure 153 - Diminution de la masse molaire moyenne en nombre de la matrice PA66 stabilisée chargée dans une eau désinfectée par 0, 5 et 10ppm de DOC à 17°C. Comparaison entre théorie (traits) et expérience (points)

2.2.2.3 *Valeurs des constantes du modèle*

Le Tableau 25 ci-dessous rassemble les valeurs des nouveaux paramètres cinétiques pour simuler la perte des antioxydants au cours de la thermo-oxydation et de l'oxydation amorcée par le DOC de la matrice PA66 stabilisée et chargée. Ces valeurs sont comparées à celles obtenues pour le PE dans une étude antérieure au laboratoire (MKacher, 2012). On remarque que l'on trouve des valeurs comparables à 140 et 160°C pour les matrices PA et PE.

Tableau 25 - Valeurs des nouveaux paramètres cinétiques utilisées pour simuler la perte des antioxydants au cours de la thermo-oxydation et l'oxydation amorcée par le DOC de la matrice PA66. Comparaison avec le PE (MKacher, 2012)

	PA66				PE	
T (°C)	17	90	140	160	140	160
k_7 (l.mol^{-1}.s^{-1})	7,7.10^{-2}	1	4	5	1,6	5
k_8 (l.mol^{-1}.s^{-1})	2,0.10^{3}	6,0.10^{3}	9,0.10^{3}	1,5.10^{4}	9,2.10^{3}	3,8.10^{4}
k_9 (l.mol^{-1}.s^{-1})	1,0.10^{9}	1,0.10^{9}	1,0.10^{9}	1,0.10^{9}	1,0.10^{10}	1,0.10^{10}
k_{10} (l.mol^{-1}.s^{-1})	9,0.10^{-7}	2,0.10^{-6}	5,5.10^{-6}	1,0.10^{-5}	-	-
$\beta_{(ArO)_3P}$ (s^{-1}) (air)	2,0.10^{-8}	5,0.10^{-7}	1,0.10^{-6}	4,0.10^{-6}	1,1.10^{-6}	9,0.10^{-6}
β_{AH} (s^{-1}) (air)	1,0.10^{-7}	2,1.10^{-6}	9,0.10^{-6}	3,0.10^{-5}	2,8.10^{-7}	2,0.10^{-6}
$\beta_{(ArO)_3P}$ (s^{-1}) (eau)	9,0.10^{-7}	-			-	-
β_{AH} (s^{-1}) (eau)	9,0.10^{-6}	-			-	-
k_{8d} (l.mol^{-1}.s^{-1}) (eau)	8	-			-	-

On trouve une constante k_{8d} supérieure à l'unité, c'est-à-dire élevée, à 17°C. L'attaque de l'antioxydant par le DOC est donc très rapide et pratiquement indépendante de la concentration en DOC. On remarque aussi que la perte physique des antioxydants est plus rapide dans l'eau à 17°C que dans l'air à 90°C. Ce résultat confirme la plupart des travaux de la littérature, dont ceux de Billingham (Billingham *et al.*, 1980) et de Gedde (Gedde *et al.*, 1994). En effet, d'après ces auteurs, à une température donnée, l'extraction des antioxydants par l'eau serait deux à trois fois plus rapide que leur évaporation dans l'air.

Les graphes d'Arrhenius des paramètres k_7, k_8, k_{10}, $\beta_{(ArO)3P}$ et β_{AH} sont présentés Figure 154. Les équations de ces différentes droites d'Arrhenius permettent de déterminer les valeurs des facteurs pré-exponentiels et des énergies d'activations (Tableau 26).

Tableau 26 - Paramètres d'Arrhenius des constantes de vitesse et des coefficients de transport du PA66

Paramètre	PA66	
	Facteur pré-exponentiel	Énergie d'activation (kJ.mol^{-1})
k_7 (l.mol^{-1}.s^{-1})	3,05.10^{4}	31,1
k_8 (l.mol^{-1}.s^{-1})	5,76.10^{5}	13,7
k_9 (l.mol^{-1}.s^{-1})	1,0.10^{9}	0
k_{10} (l.mol^{-1}.s^{-1})	7,26.10^{-4}	16,6
$\beta_{(ArO)_3P}$ (s^{-1})	5,99.10^{2}	36,0
β_{AH} (s^{-1})	1,25	39,6

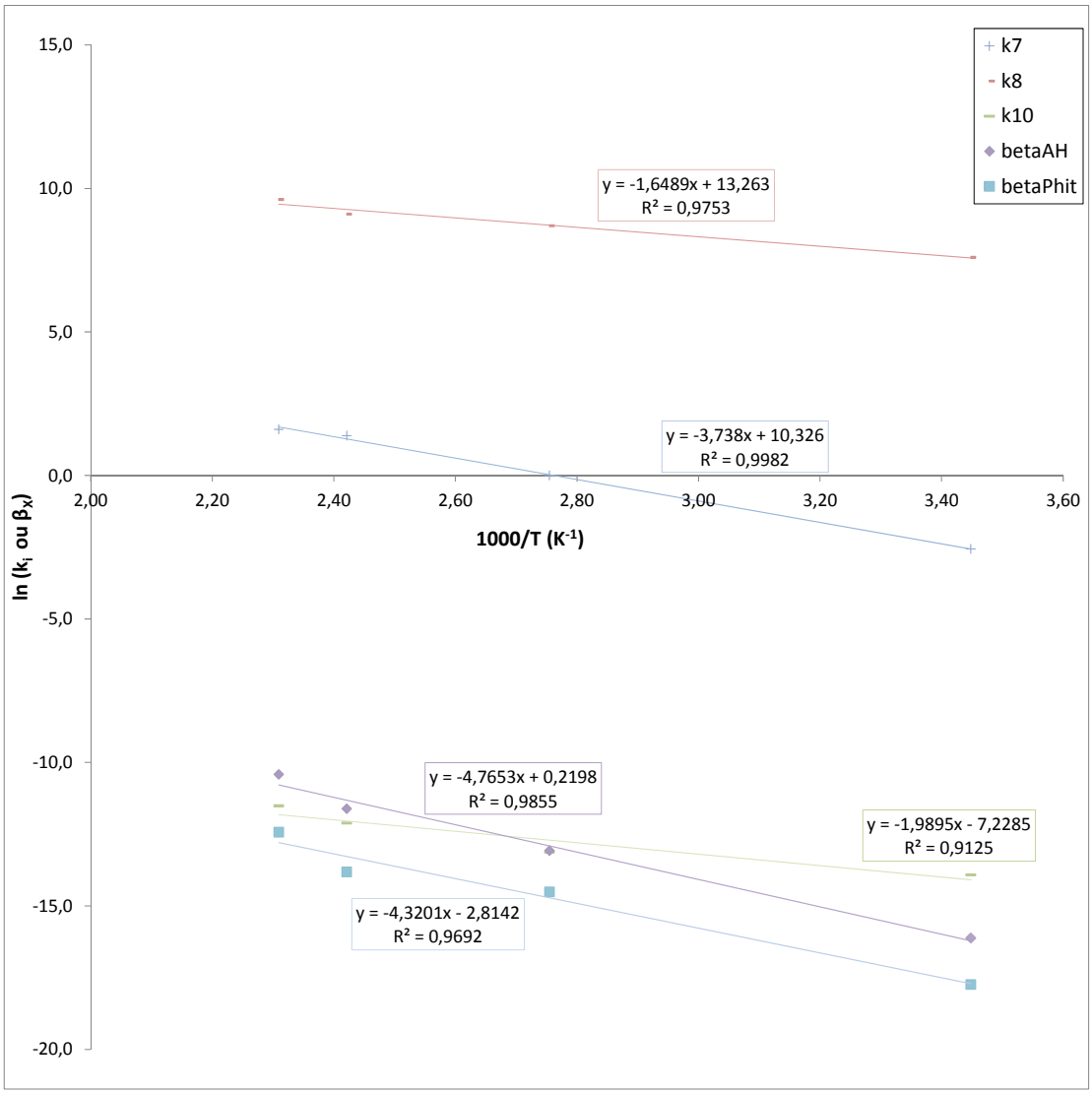


Figure 154 - Graphes d'Arrhenius des paramètres k_7, k_8, k_{10}, $\beta_{(ArO)3P}$ et β_{AH} pour la matrice PA66 stabilisée chargée, entre 17 et 160°C

CONCLUSIONS

L'objectif de ce chapitre était de progresser dans la compréhension des mécanismes de dégradation de la matrice de PA66 stabilisée chargée en environnement oxydant.

Un modèle cinétique a alors été élaboré pour décrire la thermo-oxydation et l'oxydation amorcée par le DOC de la matrice de PA66 stabilisée par un duo d'antioxydant : l'Irganox1098 et l'Irgafos168. Ce modèle est lui-même dérivé du schéma mécanistique de thermo-oxydation de la matrice de PA66 pure auquel ont été rajouté dans un premier temps, l'attaque du polymère par le DOC, puis dans un second temps, la protection du polymère contre l'oxydation par ce duo d'antioxydants, et enfin, l'attaque des antioxydants par le DOC.

Il a été montré que le DOC est beaucoup plus réactif vis-à-vis de la matrice PA66 que du PE car les hydrogènes en α des hétéroatomes d'azote sont beaucoup plus labiles que ceux des séquences polyméthyléniques.

Le scénario d'une répartition hétérogène des antioxydants dans la matrice PA66, *i.e.* présentant des zones protégées par les antioxydants et d'autres non protégées, a été envisagé pour expliquer l'absence de période d'induction, mais avec néanmoins une dégradation globale freinée.

Ce modèle propose un mécanisme réaliste de la consommation de l'antioxydant Irganox1098 en s'affranchissant d'hypothèses simplificatrices. On a considéré le fait que l'antioxydant phénolique est bi-fonctionnel. De la même façon, on s'est attaché à coupler les phénomènes de perte physique (évaporation dans l'air ou extraction par l'eau) et de consommation chimique des antioxydants. Ces différents phénomènes ont été simultanément pris en compte dans le système d'équations différentielles du modèle cinétique. Il a été montré que, dans le cas du vieillissement au DOC, l'extraction par l'eau était le principal facteur de disparition des antioxydants, quelle que soit la concentration en DOC. Aussi, la perte physique des antioxydants est plus rapide dans l'eau à 17°C que dans l'air à 90°C.

Les nouveaux paramètres cinétiques utilisés pour simuler la perte des antioxydants ont été ajustés de façon à simuler le plus fidèlement possible les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre précédent. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur (légèrement inférieures) que celles déterminées pour le PE dans une étude antérieure du laboratoire.

La validité de ce modèle a été vérifiée avec succès à partir de la perte des antioxydants en thermo-oxydation et dans le cas de l'attaque au DOC, mais aussi à partir de l'évolution du nombre de coupures de chaînes et de la masse molaire dans ces mêmes conditions. Ce modèle peut donc être maintenant utilisé pour la prédire la cinétique de dégradation d'une matrice PA66 industrielle utilisée pour une application en réseau d'eau intérieur. Le dernier chapitre porte sur les conséquences de l'oxydation de la matrice PA66 stabilisée chargée à l'échelle macroscopique, *i.e.* sur ses propriétés mécaniques.

RÉFÉRENCES

Azhdar, B., Yu, W., Reitberger, T. et Gedde, U. (2009) A new method for assessing the efficiency of stabilizers in polyolefins exposed to chlorinated water media. *Polymer Testing*, **28**, 661-667.

Billingham, N. et Calvert, P. (1980) The physical chemistry of oxidation and stabilisation of polyolefins *Developments in polymer stabilisation*. Applied Science Publisher, Londres, Royaume-Uni, pp. 139-190.

Cerruti, P., Lavorgna, M., Carfagna, C. et Nicolais, L. (2005) Comparison of photo-oxidative degradation of polyamide 6,6 films stabilized with HALS and CuCl2+KI mixtures. *Polymer*, **46**, 4571-4583.

Colin, X., Audouin, L., Verdu, J., Rozental-Evesque, M., Rabaud, B., Martin, F. et Bourgine, F. (2009a) Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. I. Chemical aspects. *Polymer Engineering and Science*, **49**, 1429-1437.

Colin, X., Audouin, L., Verdu, J., Rozental-Evesque, M., Rabaud, B., Martin, F. et Bourgine, F. (2009b) Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. Part II—Lifetime prediction. *Polymer Engineering and Science*, **49**, 1642-1652.

Dausseins, J., El-Mazry, C., Mallet, J., Colin, X. et Correc, O. (2014) Méthode de vieillissement accéléré au dioxyde de chlore-Application au polyamide 66 non stabilisé et non chargé. *Techniques Sciences et Méthodes*, **Mai 2014**, 63-75.

El-Mazry, C. (2013) Durabilité de produits innovants de robinetterie en polyamide 66. Thèse de Doctorat, Arts et Métiers ParisTech, Paris, France.

Gedde, U., Viebke, J., Leijström, H. et Ifwarson, M. (1994) Long term properties of hot water polyolefin pipes : a review. *Polymer Engineering and Science*, **34**, 1773-1787.

Janssen, K., Gijsman, P. et Tummers, D. (1995) Mechanistic aspects of the stabilization of polyamides by combinations of metal and halogen salts. *Polymer Degradation and Stability*, **49**, 127-133.

Karstens, T. (1989) Thermo oxidative degradation of polyamide 6 and 6, 6. Kinetics of the formation and inhibition of UV/VIS active chromophores. *Die Makromolekulare Chemie*, **190**, 3033-3053.

Lemaire, J., Gardette, J.-L., Rivaton, A. et Roger, A. (1986) Dual photo-chemistries in aliphatic polyamides, bisphenol A polycarbonate and aromatic polyurethanes—A short review. *Polymer Degradation and Stability*, **15**, 1-13.

MKacher, I. (2012) Vieillissement thermique des gaines PE et PVC de câbles électriques. Thèse de Doctorat, Arts et Métiers ParisTech, Paris, France.

Pospíšil, J. (1980) Transformations of phenolic antioxidants and the role of their products in the long-term properties of polyolefins dans *Properties of Polymers*. Springer, Berlin, Allemagne, pp. 69-133.

Pospíšil, J. (1988) Mechanistic action of phenolic antioxidants in polymers—A review. *Polymer Degradation and Stability*, **20**, 181-202.

Saito, O. (1958a) Effects of high energy radiation on polymers II. end-linking and gel fraction. *Journal of the Physical Society of Japan*, **13**, 1451-1464.

Saito, O. (1958b) On the effect of high energy radiation to polymers I. Cross-linking and degradation. *Journal of the Physical Society of Japan*, **13**, 198-206.

Schwetlick, K. et König, T. (1989) Antioxidant action of phosphite, sulfite and borate esters : a comparison. *Polymer Degradation and Stability*, **24**, 279-287.

Chapitre V : Fragilisation de la matrice PA66 stabilisée chargée sous l'action combinée du dioxyde de chlore et de la pression hydrostatique

FRAGILISATION DE LA MATRICE PA66 STABILISEE CHARGEE SOUS L'ACTION COMBINEE DU DIOXYDE DE CHLORE ET DE LA PRESSION HYDROSTATIQUE 207

1. CAS D'UN ESSAI DE FLUAGE SUR PIECE MASSIVE 207

2. EFFETS DE LA PLASTIFICATION SUR LES PROPRIETES MECANIQUES 209

3. REGIMES DE RUPTURE DE LA MATRICE PA66 STABILISEE CHARGEE 213

3.1 Tuyaux non vieillis 213

3.2 Tuyaux vieillis au dioxyde de chlore 215

3.2.1 Essais de pression hydrostatique 215

3.2.2 Faciès de rupture 218

CONCLUSIONS 223

REFERENCES 225

Fragilisation de la matrice PA66 stabilisée chargée sous l'action combinée du dioxyde de chlore et de la pression hydrostatique

Les Chapitres III et IV ont montré que l'oxydation amorcée par le DOC de la matrice de PA66 stabilisée et chargée se traduisait par une diminution de sa masse molaire. Ce dernier chapitre a pour but de montrer comment cette oxydation influe sur son comportement mécanique. L'étude du comportement mécanique des matériaux préalablement oxydés a été mené sous sollicitation uniaxiale (essai de traction monotone) et multiaxiale (fluage par essai de pression hydrostatique).

Ce chapitre se découpera en trois parties. La première partie sera une introduction à l'essai de fluage sur pièce massive avec l'exemple de la matrice PA12 non chargée. La seconde partie décrira l'effet de la plastification par l'eau sur le comportement mécanique en traction uniaxiale de la matrice PA66. Enfin, la dernière partie discutera les résultats des essais de pression hydrostatique et identifiera le régime de rupture grâce à une analyse des faciès de rupture.

1. CAS D'UN ESSAI DE FLUAGE SUR PIECE MASSIVE

De façon générale, un matériau sollicité bien en dessous de sa résistance instantanée (*i.e.* rupture en un temps très court) ne casse pas mais travaille, voire s'endommage plus ou moins lentement, sous l'action de l'énergie mécanique fournie par l'environnement extérieur et par l'énergie thermique des désenchevêtrements de chaînes. Sur de longues périodes de sollicitation, le réarrangement des segments macromoléculaires peut donner lieu à une localisation de la déformation. Des fissures thermomécaniques apparaissent, comme des craquelures, dans les zones les plus fragiles et/ou à proximité de défauts (porosités, inclusion, agglomérats de charges, *etc*.). La formation d'une fissure thermomécanique se fait par désenchevêtrements des chaînes dans la phase amorphe, puis par cisaillement, fragmentation des lamelles cristallines et enfin, par fibrillation locale du matériau (Heymans *et al.*, 2001).

Les courbes de régression linéaire présentent la contrainte à la rupture en fonction de la durée de vie en échelle log-log (Figure 155).

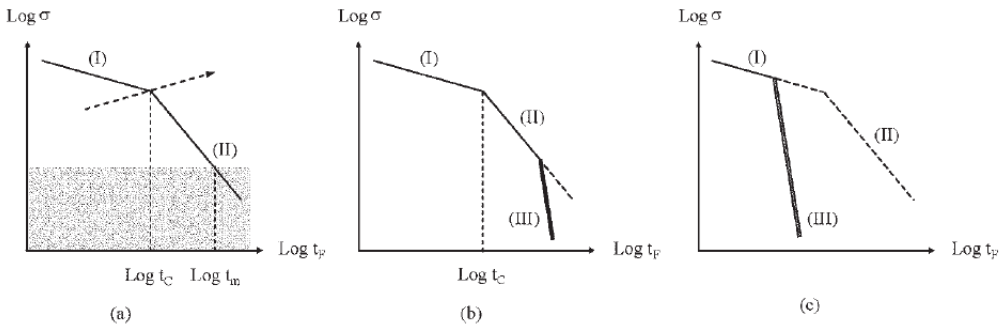


Figure 155 - Allure schématique des courbes de régression linéaire obtenues lors d'un essai de pression hydrostatique (Colin *et al.*, 2009b)

Le régime I correspond à la zone de rupture ductile : le matériau se déforme plastiquement ce qui entraine la formation d'une vessie et une diminution de l'épaisseur du tuyau avant sa rupture. En revanche, le régime II correspond à la zone des ruptures fragiles : le matériau rompt, sans déformation plastique, car les chaînes polymères ont eu le temps de se désenchevêtrer. Enfin, le régime III apparait quand le matériau a subi une attaque chimique ayant entrainé une diminution de sa masse moléculaire (une oxydation par exemple).

La Figure 156 montre, à titre d'exemple, les courbes de régression linéaire de la matrice PA12 non chargée à 20°C (GTI, 2005). À cette température, le matériau est initialement à l'état vitreux.

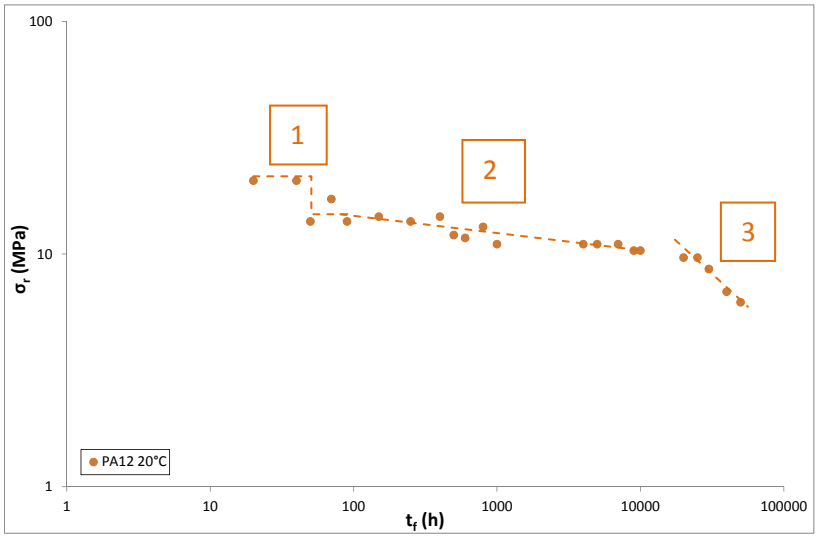


Figure 156 - Courbes de régression linéaire de la matrice non chargée du PA12 (GTI, 2005)

On distingue trois zones. Deux points se situent dans une gamme de contraintes plus élevées (zone 1), on peut supposer que le matériau est encore à l'état vitreux au vu de la courte durée d'immersion (environ 50h). Pour des durées plus longues, la contrainte à la rupture diminue le matériau a été plastifié par l'eau, la rupture est devenue de nature ductile (zone 2 régime I) puis fragile (zone 3 régime II). Les courbes de régression linéaire de la matrice PA12 illustrent bien l'effet de la plastification par l'eau sur le comportement mécanique d'un matériau semi-cristallin, en montrant une nette chute de la contrainte à la rupture entre l'état vitreux et l'état caoutchoutique. Cette notion sera développée dans le paragraphe suivant.

2. EFFETS DE LA PLASTIFICATION SUR LES PROPRIETES MECANIQUES

Les propriétés mécaniques dues aux interactions électrostatiques sont insensibles aux coupures de chaînes, *i.e.* à l'évolution de la masse molaire. En revanche, les propriétés demandant une grande déformation de l'échantillon, et donc, une déformation plastique comme l'allongement ou la contrainte à la rupture dépendent étroitement de la concentration en molécules-liens (*tie chains* en anglais) (Heymans *et al.*, 2001). Souvent les industriels prennent comme critère de fragilisation une chute de 50% des propriétés initiales à la rupture. Le Tableau 27 recense les valeurs de masses molaires critiques déterminées pour les PAs aliphatiques en se basant sur ce critère.

Tableau 27 - Critères de fragilisation des PAs aliphatiques

Polyamide aliphatique	M_{nF} (kg.mol^{-1})	Référence
PA 66 pur	17 ± 3	(Dausseins *et al.*, 2014)
PA 6	17 ± 3	(Forsström *et al.*, 2000; Dong *et al.*, 2010b)
PA11	17 ± 2	(Atofina, 2002b)

Les essais de traction uni-axiale ont permis de suivre l'évolution de l'allongement à la rupture de la matrice PA66 stabilisée chargée en présence de DOC. La Figure 157 montre un exemple de courbes de traction de films de matrice PA66 stabilisée chargée vieillis entre 0 et 35 jours à 17°C dans une eau désinfectée par 10 ppm de DOC, cette concentration étant la condition la plus agressive de notre campagne d'essais. Il est clair que le matériau est initialement fragile, aucun plateau de déformation plastique n'est observé.

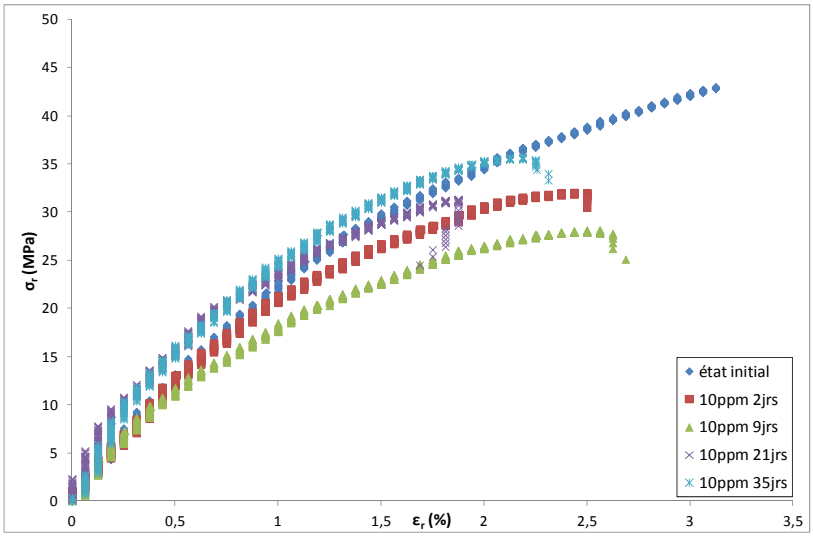


Figure 157 - Modification de la courbe de films de matrice PA66 stabilisée chargée entre 0 et 35 jours dans une eau désinfectée par 10 ppm de DOC à 17°C

Chaque condition de vieillissement a été testée en traction sur une dizaine d'éprouvettes. La Figure 158 montre que l'allongement à la rupture est relativement stable alors que, sur la Figure 159 et sur la Figure 160, la contrainte à la rupture et le module d'Young chutent avant de se stabiliser. Cette dégradation des propriétés mécanique peut être attribuée à l'absorption d'eau. Ces même

effets ont été observés sur la matrice PA66 dans l'eau distillée par Bergeret (Bergeret *et al.*, 2001) et dans l'eau chlorée par Freeman (Freeman *et al.*, 2005).

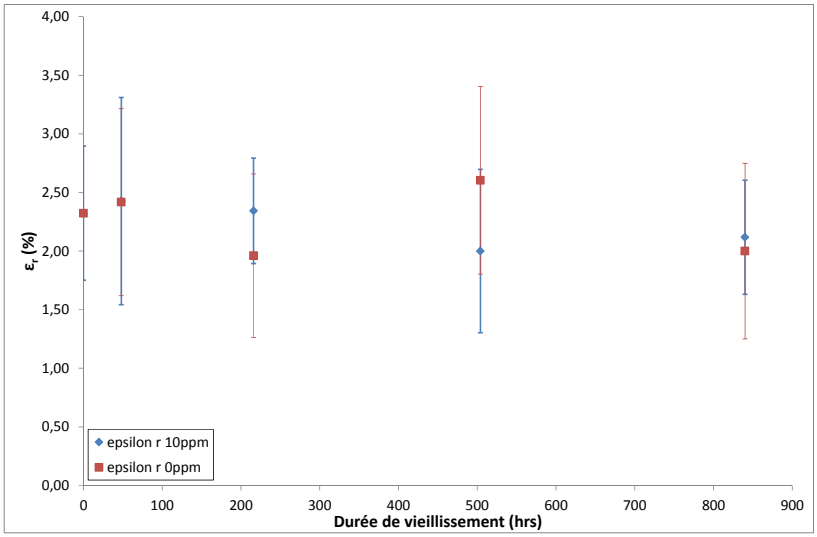


Figure 158 - Évolution de l'allongement à la rupture des films de matrice PA66 stabilisée chargée dans une eau désinfectée par 0 et 10 ppm de DOC à 17°C

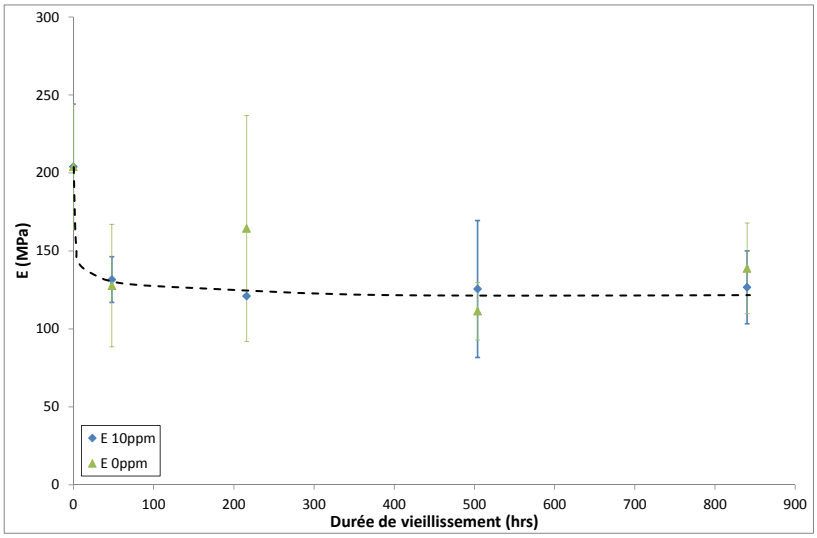


Figure 159 - Évolution du module d'Young des films de matrice PA66 stabilisée chargée dans une eau désinfectée par 0 et 10 ppm de DOC à 17°C

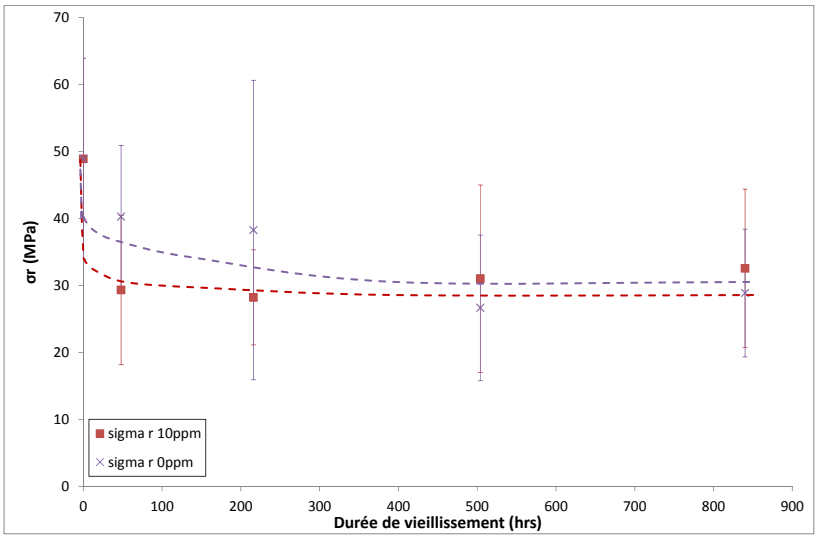


Figure 160 - Évolution de la contrainte à la rupture des films de matrice PA66 stabilisée chargée dans une eau désinfectée par 0 et 10 ppm de DOC à 17°C

La diminution brutale du module d'Young est due à la diminution de la température de la transition vitreuse (Heymans *et al.*, 2001), elle-même causée par la plastification du matériau par l'eau (Silva *et al.*, 2013). Ainsi, la matrice PA66 est moins rigide, la mobilité des chaînes est favorisée, ce qui se répercute aussi au niveau de la contrainte à la rupture (Aharoni, 1997). En effet, le phénomène de plastification par l'eau, c'est-à-dire l'insertion de molécules d'eau entre les chaînes macromoléculaires, diminue les interactions intermoléculaires et donc les énergies cohésives (Van Krevelen *et al.*, 1990). Cet effet est d'autant marqué pour les matrices PAs en raison des fortes interactions (liaisons hydrogène) entre les groupes polaires (amides) des chaînes macromoléculaires (Murthy, 2006).

L'évolution de la température de transition vitreuse peut être déterminée à partir de la loi de Fox (Fox *et al.*, 1950) :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_{PA66}}{T_{g-PA66}} + \frac{w_{eau}}{T_{g-eau}}$$

Avec w_{PA66} la fraction massique de PA66, w_{eau} la fraction massique en eau, T_{g-PA66} et T_{g-eau} les températures de transition vitreuse de la matrice PA66 sèche et de l'eau respectivement.

Il a été montré que la température de transition vitreuse chutait brutalement pour des films minces de matrice PA66 pure en fonction du temps d'immersion dans l'eau distillée et de la température de l'eau (Figure 161). Le matériau passe donc d'un état vitreux à un état caoutchoutique puisque T_{g0}≈50°C et $T_{g\infty}$≈-30°C (El-Mazry, 2013).

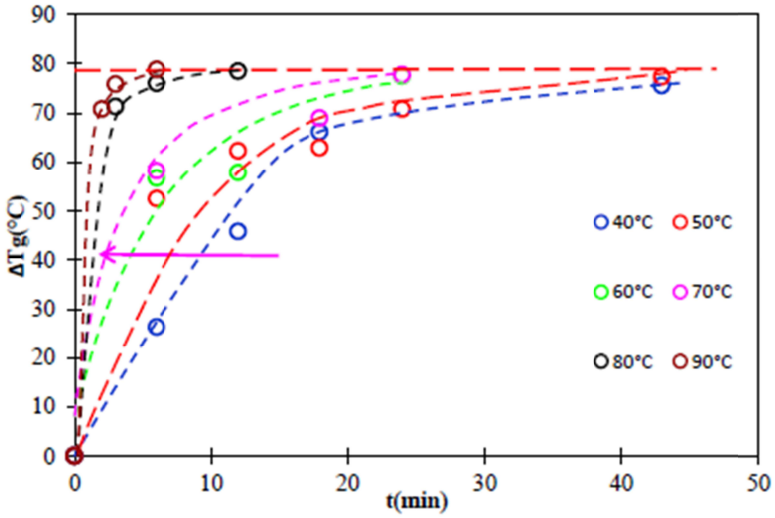


Figure 161 - Variation de la température de transition vitreuse en fonction du temps d'immersion dans l'eau distillée entre 40 et 90°C (El-Mazry, 2013)

À 60 et 80°C (d'après la norme NF EN ISO 1167, les températures des essais de pression hydrostatique présentés dans le §3 ci-après) et au vu de la Figure 161, on en déduit que le matériau a bien été plastifié en moins de trente minutes et est passé à l'état caoutchoutique.

Cependant, une incertitude demeure concernant la durée de plastification pour une immersion dans une eau à 20°C. Dans le cas de nos tuyaux de matrice PA66 stabilisée chargée, il a été possible de calculer (Équation 97) le temps au bout duquel ces échantillons seraient totalement plastifiés par l'eau (Paul *et al.*, 1976) et cela à différentes températures (Tableau 28).

Équation 97

$$t_{plastification} = \frac{e^2}{6D_{eau\ dans\ PA66}}$$

Avec e l'épaisseur de l'échantillon et D_{eau} le coefficient de diffusion de l'eau dans la matrice de PA66 qui obéit à une loi d'Arrhenius :

$$D_{eau} = D_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Avec D_0=4,24 $m^2.s^{-1}$ et E_a=67,1 $kJ.mol^{-1}$.

Tableau 28 - Temps de diffusion de l'eau dans un échantillon de matrice PA66 stabilisée chargée de 2 mm d'épaisseur

T(K)	t(h)
293	40,62
333	1,48
353	0,38

Il apparait que la plastification des échantillons sera pratiquement immédiate à T>20°C devant la durée des essais de pression hydrostatique.

3. REGIMES DE RUPTURE DE LA MATRICE PA66 STABILISEE CHARGEE

Comme cela a été dit précédemment, la durabilité d'un matériau polymère dépend des conditions environnementales (chargement, température, réactifs chimiques). En raison du caractère viscoélastique des matériaux polymères, les essais traditionnels comme les essais d'éclatement ou de traction uni-axiale sont insuffisants pour prédire leurs performances à long terme sous chargement mécanique. Lorsqu'un polymère est soumis brutalement à un chargement maintenu constant, il se déforme immédiatement à la déformation prédite par la loi de Hooke. Le matériau se déforme ensuite plus lentement. En revanche, si la contrainte est trop élevée (par exemple supérieure à la limite élastique).

3.1 Tuyaux non vieillis

À titre de comparaison, la Figure 162 montre les courbes de régression linéaire de la matrice PA66 étudiée mais aussi d'autres matrices PAs rapportées dans la littérature (BASF, 2001; Atofina, 2002b; GTI, 2005) pour des essais de pression hydrostatique selon la norme NF EN ISO 1167 (AFNOR, 2006).

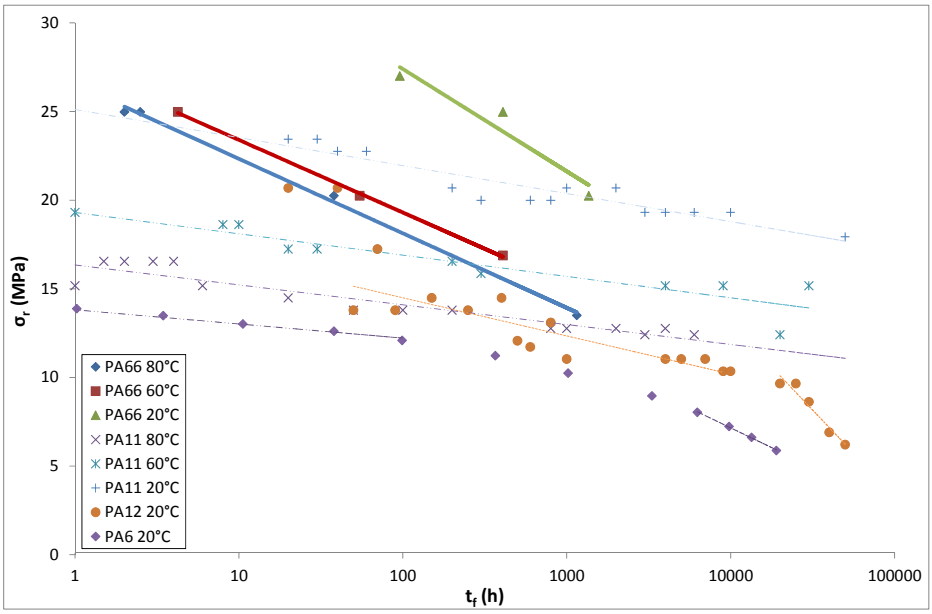


Figure 162 - Courbes de régression linéaire de la matrice PA66 stabilisée chargée (traits pleins), et des matrices PA11 (traits discontinus) (Atofina, 2002b), PA12 (pointillés) (GTI, 2005) et PA6 (tirets) (BASF, 2001)

Rappelons que les courbes de régression sont de type

$$log\sigma = B(T) - \frac{1}{m}\log t_f$$

Les valeurs de pentes sont regroupées dans le Tableau 29.

Tableau 29 - Valeurs des pentes m^{-1} des courbes de régression linéaire des matrices PA12, PA11, PA6 et PA66 avant et après vieillissement au DOC. I : régime ductile ; II : régime fragile

	T(°C)		
	20	60	80
PA 12 I	0,0728		
PA 12 II	0,6493		
PA 11	0,0329	0,0323	0,034
PA 6 I	0,024		
PA 6 II	0,311		
PA66	0,1066	0,0857	0,0969
PA66+DOC*	0,1341	0,1086	0,1313

* *se reporter à la Figure 164*

Pour les matrices PA12, 11 et 6, les valeurs de pentes en régime ductile sont relativement proches (≈0,02-0,07), la déformation des chaînes polymères pour ces trois matériaux doit se faire avec la même énergie. Comme attendu, la pente en régime fragile est environ dix fois plus faible (≈0,31-0,65)

Au vu de la Figure 162 et du Tableau 29, la matrice PA66 présente une certaine ambigüité. En effet, un seul régime est observé et l'on peut se demander s'il s'agit d'un régime ductile ou d'un régime fragile car les pentes des courbes de régression sont intermédiaires aux valeurs précédentes. Toutefois, on note qu'elles sont plus proches de celles d'un régime fragile.

En s'intéressant aux valeurs des déformations à la rupture des différentes matrices PAs aliphatiques présentées dans le Tableau 30 (les mêmes que ceux testés en pression hydrostatique), on constate que les PA6, 11 et 12 se déforment plastiquement en traction car leur déformation à la rupture est supérieure à 50% or ceci n'est pas le cas de notre matériau d'étude qui est fragile. De tels comportements en traction uniaxiale se reflètent alors lors des essais de fluage : les matériaux présentant une déformation plastique en traction présentent un régime ductile en fluage. On peut donc supposer que le régime observé en fluage pour notre matériau d'étude est un régime fragile, comme en traction uniaxiale.

Tableau 30 - Valeurs des déformations à la rupture en traction uniaxiale des différentes matrices PAs aliphatiques

	ε_r (%)	Références
PA 12	250-300%	(GTI, 2005)
	24%	(Aït Hocine *et al.*, 2008)
PA 11	330-390%	(Atofina, 2002a)
PA 6	>50%	(BASF, 2001)
	30-40%	(Steeman *et al.*, 2010)
PA66	250%	(El-Mazry, 2013)
PA66+10%GF	3-5,4%	(Bernasconi *et al.*, 2014)
PA66+30%GF	5%	(Mouhmid *et al.*, 2006)
	3,5%	(Bellenger *et al.*, 2006)
PA66+30%GF	**2,5 %**	**Cette étude**

On suppose que c'est la présence de fibres de verre dans la matrice PA66 qui réduit significativement sa déformabilité, car pour la matrice PA66 pure, la valeur de ε_r est de 250% (El-Mazry, 2013) contre 2,5% ici.

3.2 Tuyaux vieillis au dioxyde de chlore

3.2.1 Essais de pression hydrostatique

Il a été vu dans les chapitres III et IV qu'un matériau oxydé est beaucoup plus vulnérable qu'un matériau non vieilli. Pour reprendre brièvement ce qui a été présenté dans l'étude bibliographique, la Figure 163 schématise les différentes étapes d'amorçage et de propagation d'une fissure :

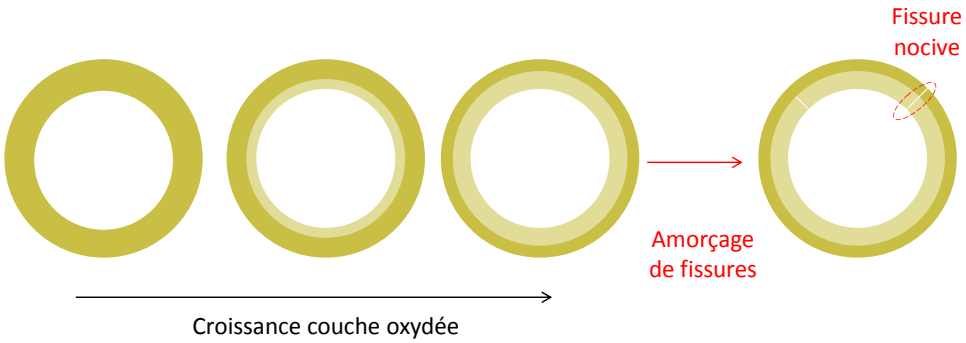


Figure 163 - Amorçage et propagation de fissures dans une couche oxydée

L'antioxydant présent initialement dans le matériau va réagir d'une part chimiquement avec les différents réactifs chimiques et, d'autre part, être extrait par lavage par l'eau circulant dans la pièce. Ainsi, la paroi interne du tuyau non protégée va s'oxyder. Ceci pourrait être vérifié par une analyse cartographique infrarouge. L'épaisseur de la couche oxydée pourrait être simulée

numériquement à partir d'un modèle cinétique couplant la consommation et la diffusion des réactifs chimiques, qui est dérivé d'un schéma mécanistique d'oxydation amorcé par le désinfectant, comme cela a été mené dans le cas de l'étude de la dégradation de canalisations en PE en contact avec de l'eau chlorée (Devilliers, 2011).

Sous sollicitation mécanique (pression interne de l'eau), le matériau est soumis à une contrainte circonférentielle en face interne. La couche oxydée étant vulnérable, cette zone est le siège de l'apparition de fissurations. D'après Yu *et al.* (Yu *et al.*, 2011), la fissure se propage spontanément dans la zone oxydée et s'arrête quand elle atteint le cœur du matériau. Les espèces oxydantes pénètrent alors dans le matériau à travers la fissure dans la couche oxydée et attaquent le cœur « sain » en pointe de fissure. Mais pour un matériau initialement fragile comme la matrice PA66 stabilisée chargée, on s'attend à ce que la fissure traverse l'intégralité de la paroi du tuyau, *i.e.* qu'elle ne s'émousse pas à l'interface entre la couche oxydée et le matériau encore intact (Figure 163).

La Figure 164 montre les résultats à partir d'essais de pression hydrostatique obtenus selon la norme NF EN ISO 1167 (AFNOR, 2006) dans cette étude. Il s'agit d'essais à 20, 60 et 80°C portant sur des tuyaux de matrice PA66 stabilisée chargée avant et après 35 jours d'immersion dans une solution à 10 ppm de DOC à 17°C.

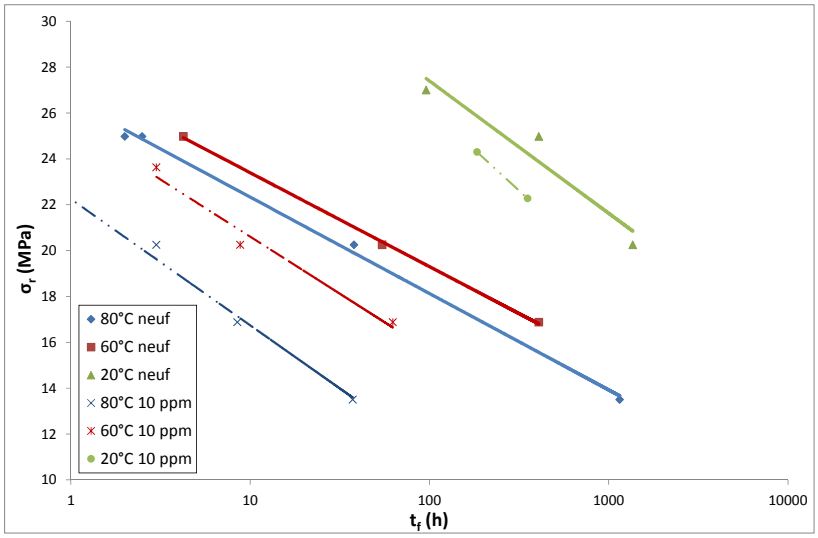


Figure 164 - Courbes de régression linéaire de la matrice PA66 stabilisée chargée avant (traits pleins) et après 35 jours d'immersion (traits pointillés) dans une eau désinfectée par 10 ppm de DOC à 17°C

On remarque que dans les deux cas (neuf et vieilli), le matériau présente un comportement fragile. Pour les échantillons vieillis au DOC, t_f est atteint plus précocement, mais la pente des droites n'est que très légèrement augmentée. Rappelons qu'il a été montré dans le paragraphe 2.1.3 que ce matériau a perdu ses antioxydants lors de son immersion dans la solution de DOC, s'est oxydé et que sa masse molaire a diminué ($M_n \approx 10$ kg.mol^{-1}, soit un tiers de sa valeur initiale). On peut supposer que la dégradation chimique n'a ici que peu d'effets sur l'évolution de la pente de régression, car le matériau est déjà initialement fragile.

Le Tableau 31 présente l'écart entre les temps de rupture des échantillons neufs et vieillis La Figure 165 montre alors que écart (rupture plus précoce) suit une loi d'Arrhenius.

Tableau 31 - Écart entre les temps de rupture des matériaux neufs et vieillis au DOC à 20, 60 et 80°C

T(°C)	Δt_f (h)
20	1,762
60	5,466
80	13,024

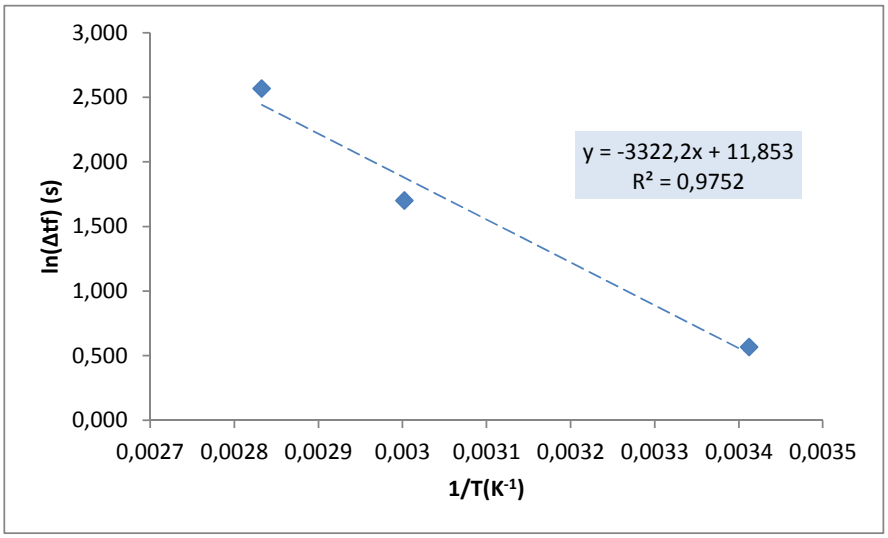


Figure 165 - Graphe d'Arrhenius de l'écart entre les temps de rupture des matériaux neufs et vieillis au DOC à 20, 60 et 80°C

Ce comportement de type arrhénien permet alors d'extrapoler à des températures plus basses, le temps au bout duquel le matériau rompra de manière précoce par rapport à un matériau neuf. Pour expliquer ce comportement, considérons le schéma de Figure 166 (Colin *et al.*, 2009b). Le régime fragile (IIu), correspondant à la droite de régression sur du matériau neuf, est translaté à des temps plus courts (régime (IIt)) après vieillissement. Pour une contrainte circonférentielle donnée, la rupture aura lieu au point A d'abscisse t_{F1}. Pour une contrainte circonférentielle plus faible, notée σ-Δσ, la rupture devrait se produire au point A' d'abscisse t_{F2}. Cependant, la dégradation se poursuit entre t_{F1} et t_{F2}, la droite de régression est une nouvelle fois translatée vers la gauche. Ainsi, la rupture se produit au point B d'abscisse t_{F3} pour la contrainte σ-Δσ. On voit au final, en reliant les points A et B par une droite que le régime fragile (IIt), correspondant à la courbe de régression du matériau vieilli, aura une pente beaucoup plus raide que le régime (IIu).

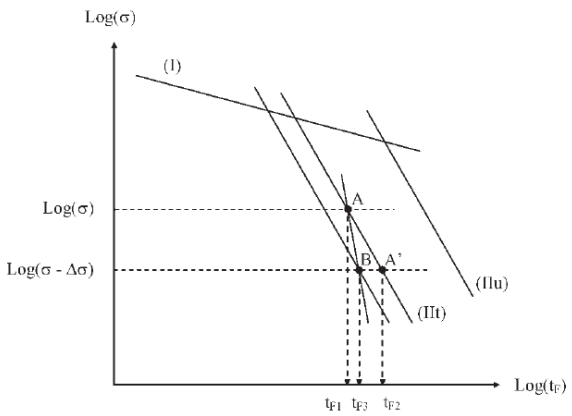


Figure 166 - Détermination de la courbe de régression linéaire en régime fragile du matériau vieilli (Colin *et al.*, 2009b)

Il n'y a, *a priori,* pas de raison de supposer que l'enveloppe de points de rupture, passant par A et B, soit une ligne droite, pourtant, comme elle est quasi verticale, cela pourrait apparaître comme un troisième régime, dû à la rupture fragile amorcée par la dégradation chimique. Dans cette étude, on n'observe pas de régime I, ni le phénomène de genoux (changement de pente dû à une transition entre le régime I et le régime II). Comme le matériau est initialement fragile, on est surement en régime II avant vieillissement.

L'étude des faciès de rupture avant et après vieillissement est cependant nécessaire pour apporter une réponse définitive.

Un constat peut néanmoins être dressé : après 35 jours dans une solution de 10 ppm de DOC à 17°C, le matériau possède une masse molaire moyenne en nombre inférieure à la valeur critique mais arbore encore de bonnes performances mécaniques en fluage, ce qui remet en question la pertinence de ce critère structural de fragilisation dans le cas d'une matrice PA66 chargée.

3.2.2 Faciès de rupture

Pour identifier les mécanismes de dégradation, les faciès de rupture des tuyaux éclatés sous pression hydrostatique de 37 bars (pression la plus élevée) à 20, 60 et 80°C (Figure 167) ont été examinés par microscopie électronique à balayage sous flux d'électrons secondaires (Figure 168).

Figure 167 - Tuyau éclaté sous pression hydrostatique de 37 bars à 80°C

D'un point de vue macroscopique, sur la Figure 167, on n'observe pas de déformation plastique du tuyau. Sur la Figure 168, tous les faciès de rupture présentent un nombre élevé d'extrémités de fibres et une déformation plastique très modérée de la matrice qui est, rappelons-le,

à l'état caoutchoutique dans les conditions des essais de pression hydrostatique (en immersion). Ceci a déjà été observé sur d'autres matrices de PAs chargées par des fibres de verre telles que les matrices PA12 (Seltzer *et al.*, 2011; Salazar *et al.*, 2014) et PA66 (Karger-Kocsis *et al.*, 1989).

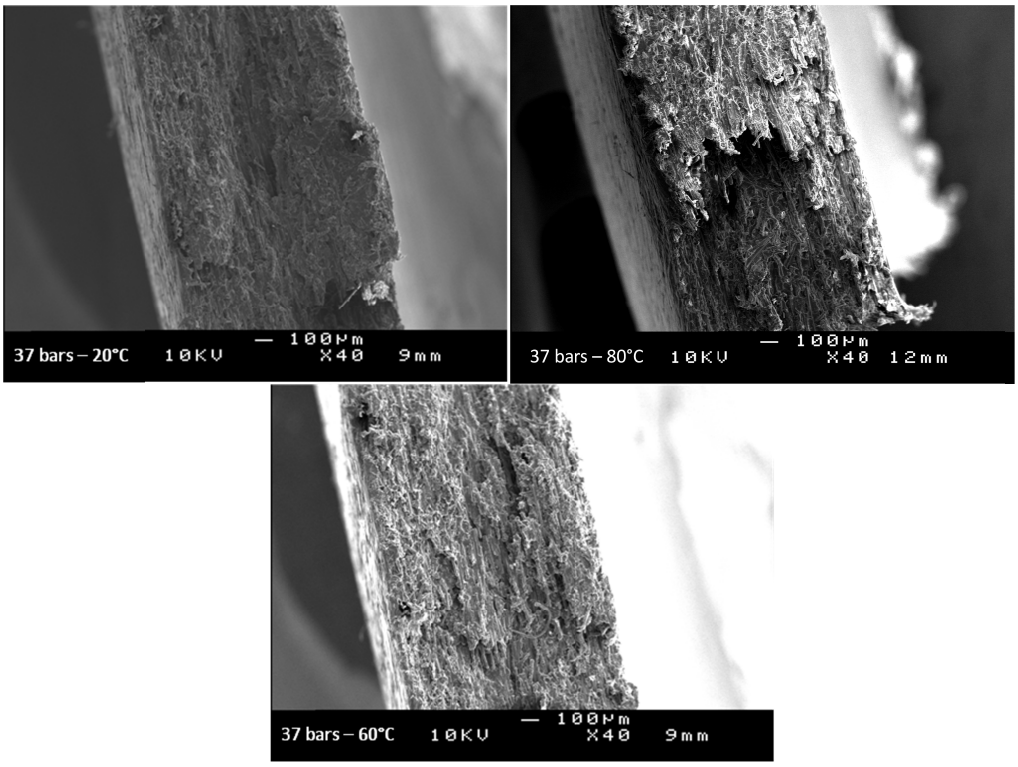


Figure 168 - Clichés MEB de faciès de rupture de tuyaux éclatés sous une pression hydrostatique de 37 bars à 20, 80 et 60°C (grossissement x40)

La matrice peut certes se déformer plastiquement, mais le taux de fibres de verre élevé (ici 30% en masse) réduit énormément cette déformation. La matrice se retrouve confinée entre les fibres. Pour mieux comprendre comment s'est produite la rupture des tuyaux, rappelons les micro-mécanismes responsables de cette rupture (Figure 169). La fissure s'amorce en surface de la fibre (D) et se propage le long de la fibre avec décohésion de la matrice (C), puis extraction (B), voire rupture de la fibre (A).

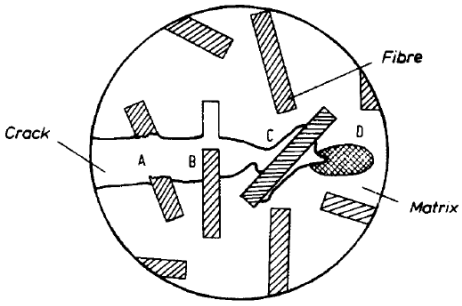


Figure 169 - Micro-mécanismes de rupture : A : Rupture de fibres ; B : Extraction de fibre ; C : décohésion fibre/matrice ; D : déformation de la matrice et rupture (Karger-Kocsis *et al.*, 1988)

La Figure 170 montre un agrandissement du faciès de rupture de notre matériau composite après un essai de pression hydrostatique de 37 bars à 80°C. La rupture s'est amorcée là où la contrainte est la plus élevée, *i.e.* en surface d'une fibre de la paroi interne du tuyau. Notons qu'on

observe quelques extractions de fibres. Quand la concentration en microfissures atteint une valeur critique, la fissure se propage rapidement de la surface à travers toute l'épaisseur de l'échantillon.

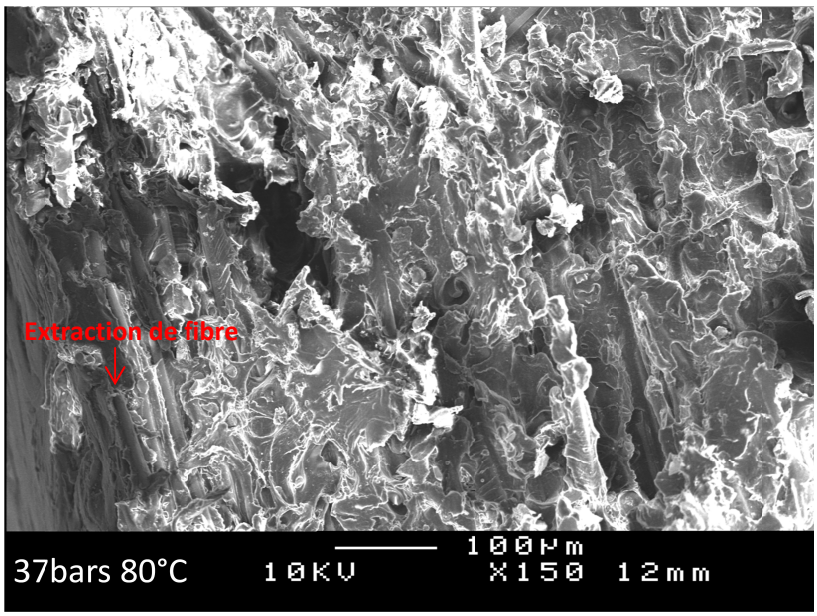


Figure 170 - Clichés MEB d'un tuyau éclaté sous une pression hydrostatique de 37 bars et à 80°C (grossissement x500). Observation de la déformation de la matrice suivie de la décohésion fibre/matrice

Ce faciès de rupture (Figure 170) est similaire à celui observé en par Mouhmid *et al.* (Mouhmid *et al.*, 2006) dans le cas d'une matrice PA66 renforcée par 50% en masse de fibres de verre (Figure 171) : l'état de surface est rugueux avec quelques extrémités de fibres mises à nues.

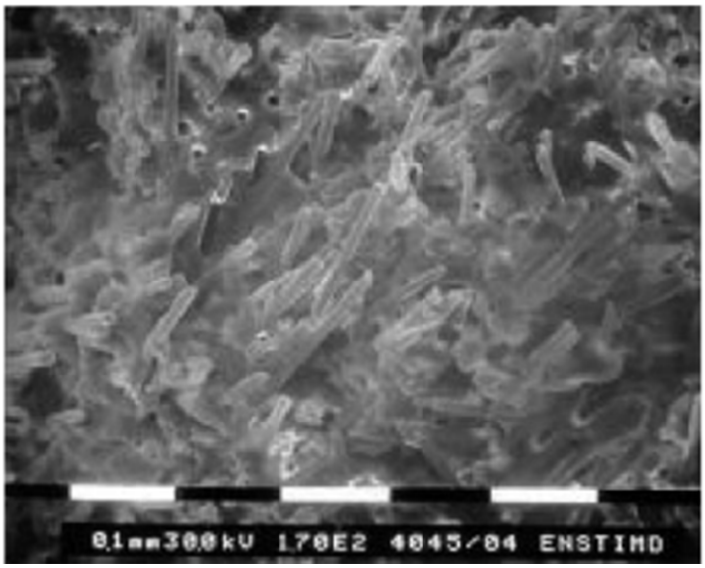


Figure 171 - Cliché MEB du faciès de rupture d'un échantillon de matrice PA66 renforcée à 50% en masse de fibres de verre (Mouhmid *et al.*, 2006)

D'autres études (Bergeret *et al.*, 2001; Bellenger *et al.*, 2006) ont été menées sur un matériau similaire au notre, mais soumis à des essais de fatigue dans un environnement hygrothermique. Ces auteurs ont observé de nombreuses extrémités de fibres mises à nu (Figure 172 et Figure 173). Ils qualifient cette rupture de fragile. Au vu du faciès de rupture de notre matériau composite (Figure 170), nous arrivons à la même conclusion.

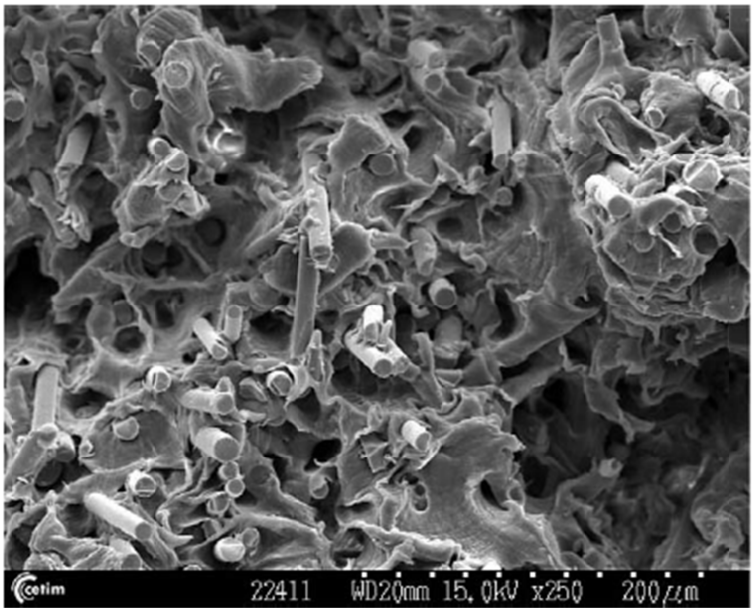


Figure 172 - Cliché MEB du faciès de rupture d'un échantillon de matrice PA66 renforcée par 30% en masse de fibres de verre après 4129 cycles de fatigue à 2 Hz et ε=0,024 (Bellenger *et al.*, 2006)

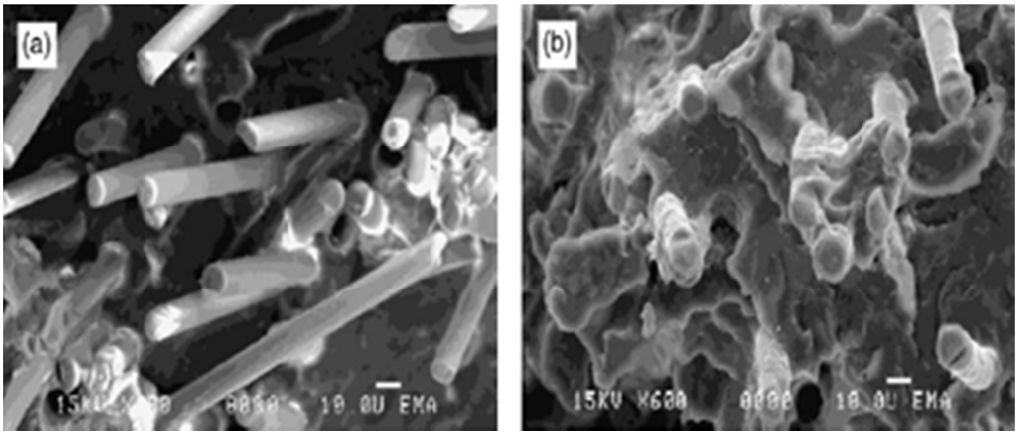


Figure 173 - Cliché MEB du faciès de rupture d'un échantillon de matrice PA66 renforcée de 30% en masse de fibres de verre après 200h de vieillissement à 135°C dans l'air a) sans traitement des fibres ; b) avec traitement des fibres (Bergeret *et al.*, 2001)

Le phénomène de décohésion fibre/matrice est d'autant plus marqué que la température est élevée (Figure 174). On remarque en effet une plus forte concentration de résine sur les fibres dans le cas de l'essai à 60°C que dans celui à 80°C (comparaisons clichés de gauche et de droite). On remarque aussi que le vieillissement au DOC favorise clairement la décohésion fibre matrice (comparaisons clichés en haut et en bas) : il n'y a quasiment plus de matrice en surface des fibres après vieillissement au DOC, ce qui indique bien le fait que l'attaque chimique a fragilisé l'interface fibre/matrice.

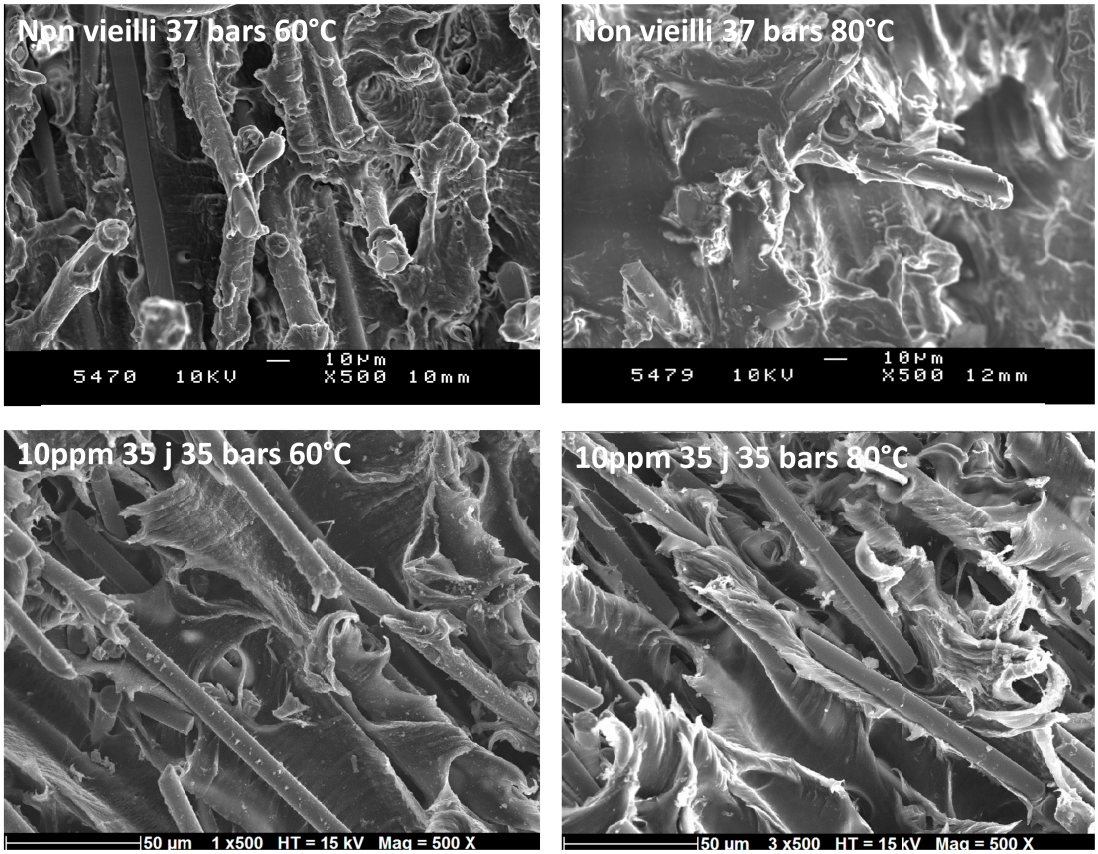


Figure 174 - Clichés MEB de faciès de rupture tuyaux éclatés sous une pression hydrostatique de 35 et 37 bars, (grossissement x500). À gauche : à 60°C. À droite : à 80°C. En haut : tuyaux non vieillis. En bas : vieillis dans une solution de 10 ppm de DOC à 17°C pendant 35 jours

CONCLUSIONS

L'objectif de ce chapitre était de montrer l'influence de l'oxydation amorcée par le DOC sur le comportement mécanique de la matrice PA66 stabilisée chargée et d'en identifier les mécanismes de rupture. Pour cela, plusieurs techniques ont été mises en œuvre.

Des essais de traction uniaxiale ont d'abord été menés sur des films minces non vieillis et vieillis au DOC. Ces essais ont montré que le matériau était principalement plastifié par l'eau, ce qui diminue certaines propriétés mécaniques comme le module d'Young et la contrainte à la rupture.

Des essais de pression hydrostatique ont été ensuite réalisés à 20, 60 et 80°C sur des tuyaux neufs et vieillis pendant 35 jours dans une solution de 10 ppm de DOC à 17°C. Ces essais nous ont permis d'établir pour la première fois des courbes de régression linéaire de ces matériaux (neufs et vieillis au DOC), et de les comparer à celles d'autres matrices PAs aliphatiques rapportées dans la littérature.

L'examen au Microscope Électronique à Balayage (MEB) des faciès de rupture des tuyaux neufs et vieillis au DOC (post-mortem) a permis de mettre en évidence l'attaque au DOC et de confirmer que leur rupture se produit dans le même régime. En effet, au vu des faciès de rupture et par analogie avec les résultats en traction uni-axiale, la rupture a pu être qualifiée de fragile. Il a aussi été montré que l'attaque du DOC fragilisait l'interface fibre/matrice.

À ce stade, il n'est pas encore possible d'établir la loi de fluage du matériau composite. Pour atteindre cet objectif, il est nécessaire de réaliser des essais de pression hydrostatique sur des temps plus longs et à d'autres concentrations de DOC pour compléter notre base de données.

Néanmoins, après 35 jours d'immersion dans une solution de 10 ppm de DOC à 17°C, le matériau présente toujours de bonnes performances mécaniques en fluage bien que sa masse molaire moyenne en nombre soit inférieure à la valeur critique de fragilisation. La pertinence de ce critère structural dans le cas d'une matrice PA66 chargée est donc posée. Ainsi, la présence d'un renfort confère à la matrice du matériau composite des propriétés mécaniques supérieures à celles de la matrice pure.

REFERENCES

AFNOR (2006) NF EN ISO 1167-1 : Détermination de la résistance à la pression interne. *Tubes, raccords et assemblages en matières thermoplastiques pour le transport des fluides*, pp. 16.

Aharoni, S.M. (1997) *n-Nylons, their synthesis, structure, and properties*. Wiley & Sons, Université du Michigan, Ann Arbor, Etats-Unis.

Aït Hocine, N., Médéric, P. et Aubry, T. (2008) Mechanical properties of polyamide-12 layered silicate nanocomposites and their relations with structure. *Polymer testing*, **27**, 330-339.

Atofina (2002a) Rilsan Polyamide Resin *Atofina Technical Polymer Division*, pp. 22.

Atofina (2002b) Thermoplastic polymers for offshore flexible pipes *Atofina Technical Polymer Division*, pp. 22.

BASF (2001) Ultramid : Applications, Product Range, Properties, Processing *BASF Publications*, pp. 75.

Bellenger, V., Tcharkhtchi, A. et Castaing, P. (2006) Thermal and mechanical fatigue of a PA66/glass fibers composite material. *International Journal of Fatigue*, **28**, 1348-1352.

Bergeret, A., Pires, I., Foulc, M.P., Abadie, B., Ferry, L. et Crespy, A. (2001) The hygrothermal behaviour of glass-fibre-reinforced thermoplastic composites: a prediction of the composite lifetime. *Polymer Testing*, **20**, 753-763.

Bernasconi, A., Cosmi, F. et Taylor, D. (2014) Analysis of the fatigue properties of different specimens of a 10% by weight short glass fibre reinforced polyamide 6.6. *Polymer testing*, **40**, 149-155.

Colin, X., Audouin, L., Verdu, J., Rozental-Evesque, M., Rabaud, B., Martin, F. et Bourgine, F. (2009b) Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. Part II—Lifetime prediction. *Polymer Engineering and Science*, **49**, 1642-1652.

Dausseins, J., El-Mazry, C., Mallet, J., Colin, X. et Correc, O. (2014) Méthode de vieillissement accéléré au dioxyde de chlore-Application au polyamide 66 non stabilisé et non chargé. *Techniques Sciences et Méthodes*, **Mai 2014**, 63-75.

Devilliers, C. (2011) Dégradation chimique du PE et influence sur le comportement, l'endommagement et la rupture en fluage: application à la durabilité des canalisations sous pression. Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure des Mines ParisTech, Paris, France.

Dong, W. et Gijsman, P. (2010b) Influence of temperature on the thermo-oxidative degradation of polyamide 6 films. *Polymer Degradation and Stability*, **95**, 1054-1062.

El-Mazry, C. (2013) Durabilité de produits innovants de robinetterie en polyamide 66. Thèse de Doctorat, Arts et Métiers ParisTech, Paris, France.

Forsström, D. et Terselius, B. (2000) Thermo oxidative stability of polyamide 6 films I. Mechanical and chemical characterisation. *Polymer Degradation and Stability*, **67**, 69-78.

Fox, T.G. et Flory, P.J. (1950) Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight. *Journal of Applied Physics*, **21**, 581-591.

Freeman, A., Mantell, S.C. et Davidson, J.H. (2005) Mechanical performance of polysulfone, polybutylene, and polyamide 6/6 in hot chlorinated water. *Solar Energy*, **79**, 624-637.

GTI (2005) Technical reference on the physical, mechanical, and chemical properties of polyamide12 (PA12) for high pressure gas distribution applications *Technical Reference Report*, pp. 52.

Heymans, N., Plummer, C.J., Decroly, P. et Hans-Henning, K.-H. (2001) Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques vol.14. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Suisse, pp. 376.

Karger-Kocsis, J. et Friedrich, K. (1988) Fatigue crack propagation in short and long fibre-reinforced injection-moulded PA 6.6 composites. *Composites*, **19**, 105-114.

Karger-Kocsis, J. et Friedrich, K. (1989) Effect of skin-core morphology on fatigue crack propagation in injection moulded polypropylene homopolymer. *International Journal of Fatigue*, **11**, 161-168.

Mouhmid, B., Imad, A., Benseddiq, N., Benmedakhène, S. et Maazouz, A. (2006) A study of the mechanical behaviour of a glass fibre reinforced polyamide 6,6: Experimental investigation. *Polymer Testing*, **25**, 544-552.

Murthy, N.S. (2006) Hydrogen bonding, mobility, and structural transitions in aliphatic polyamides. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **44**, 1763-1782.

Paul, D. et Koros, W. (1976) Effect of partially immobilizing sorption on permeability and the diffusion time lag. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **14**, 675-685.

Salazar, A., Rico, A., Rodríguez, J., Segurado Escudero, J., Seltzer, R. et Martin de la Escalera Cutillas, F. (2014) Fatigue crack growth of SLS polyamide 12: Effect of reinforcement and temperature. *Composites Part B : Engineering*, **59**, 285-292.

Seltzer, R., de la Escalera, F.M. et Segurado, J. (2011) Effect of water conditioning on the fracture behavior of PA12 composites processed by selective laser sintering. *Materials Science and Engineering: A*, **528**, 6927-6933.

Silva, L., Tognana, S. et Salgueiro, W. (2013) Study of the water absorption and its influence on the Young's modulus in a commercial polyamide. *Polymer Testing*, **32**, 158-164.

Steeman, P. et Nijenhuis, A. (2010) The effect of random branching on the balance between flow and mechanical properties of polyamide-6. *Polymer*, **51**, 2700-2707.

Van Krevelen, D.W., Te Nijenhuis, K. et NetLibrary, I. (1990) Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions. Elsevier, Amsterdam, Pays-Bas, pp. 1030.

Yu, W., Azhdar, B., Andersson, D., Reitberger, T., Hassinen, J., Hjertberg, T. et Gedde, U.W. (2011) Deterioration of polyethylene pipes exposed to water containing chlorine dioxide. *Polymer Degradation and Stability*, **96**, 790-797.

Conclusions et perspectives

Principaux acteurs du domaine de la plomberie, les fabricants de pièces de robinetterie en matière de synthèse dimensionnent principalement leurs produits de façon à ce qu'ils résistent aux contraintes mécaniques subies en condition d'usage. Or, les facteurs environnementaux tels que l'eau, la température et la présence de désinfectants chlorés peuvent altérer leur comportement à long terme et doivent être pris en compte. C'est la raison pour laquelle, le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment et le laboratoire PIMM, spécialiste de la dégradation physico-chimique des matériaux polymères, ont décidé de collaborer *via* ces travaux de thèse afin de proposer des outils d'analyse et de modélisation de la durabilité d'un matériau polymère utilisé pour la fabrication de dispositifs de protection contre la pollution de l'eau dans les réseaux d'eau intérieurs, à savoir une matrice PA66 de formulation industrielle, c'est-à-dire stabilisée contre l'oxydation et chargée de fibres de verre.

Les désinfectants chlorés tels que l'hypochlorite de sodium (eau de Javel) ou le dioxyde de chlore sont largement utilisés en France afin d'assurer la qualité microbiologique de l'eau potable. Or, de nombreuses études ont témoigné de l'agressivité chimique de ces espèces sur des matériaux organiques tels que le polyéthylène (PE), et des retours terrain ont montré des ruptures prématurées de canalisations. Ces observations ont motivé les industriels du secteur à comprendre les interactions de la matrice PA66 industrielle et l'eau potable circulant à l'intérieur des dispositifs de protection.

Un des objectifs de ce travail de thèse était de compléter le modèle cinétique de dégradation chimique, établi sur la matrice de PA66 pure, pour prendre en compte la complexité de la formulation industrielle (en particulier l'action des antioxydants) et l'attaque par le DOC. Les principaux résultats obtenus dans cette première étude étaient purement chimiques : un modèle général d'hydrolyse réversible non contrôlée par la diffusion de l'eau et un modèle général d'oxydation non contrôlée par la diffusion de l'oxygène avaient été établis. Or, en condition d'usage, ces dispositifs ne sont pas uniquement soumis à des paramètres environnementaux de nature chimique. La pression de l'eau et la plastification par l'eau sont aussi à prendre en compte sur le comportement mécanique.

Nous avons, dans un premier temps, cherché à identifier par différentes techniques spectroscopiques et chromatographiques la nature des antioxydants impliqués dans la matrice PA66. Il s'agit d'un mélange équimassique de deux antioxydants complémentaires, souvent qualifiés de synergiques : un phénol encombré (l'Irganox1098) et un phosphite organique (l'Irgafos168), connu sous le nom commercial BNX®B1171. La quantification des antioxydants et le suivi de leur disparition

au cours du vieillissement ont été réalisés par spectrophotométrie infrarouge (par le suivi des bandes d'absorption IR des antioxydants phénolique et phosphite), mais aussi par une seconde technique inédite : l'ATG en mode isotherme. Ces deux techniques ont conduit à des résultats similaires, sinon complémentaires.

L'action du DOC sur la matrice PA66 stabilisée et chargée a été caractérisée par ces deux mêmes techniques d'analyses après vieillissement accéléré dans des solutions de 2, 5 et 10 ppm de DOC à 17°C. Cependant, afin de mieux comprendre les mécanismes en jeu au niveau de l'attaque radicalaire par l'oxygène et le DOC et ceux d'action, de la consommation chimique et de la perte physique des antioxydants, il a d'abord été nécessaire de mener des vieillissements thermiques dans l'air et des vieillissements humides dans l'eau pure. Le suivi des produits de dégradation de films minces de matrice PA66 stabilisée chargée a révélé à l'échelle moléculaire, la présence de groupements aldéhydes et acides carboxyliques, qui sont les deux principaux produits de dégradation. Leur apparition se fait sans réelle période d'induction contrairement à ce que l'on peut constater sur le PE par exemple. En parallèle, la concentration en liaisons C-N diminue, celle-ci étant liée à l'augmentation du nombre de coupures de chaînes. À l'échelle macromoléculaire, la masse molaire chute sévèrement pour des températures supérieures à 140°C, alors que dans le cas de l'attaque du DOC, celle-ci est beaucoup plus modérée dans des solutions à 2 ou 5 ppm, mais est marquée après un mois d'immersion dans une solution de 10 ppm de DOC à la température de l'eau du réseau : la valeur critique de la masse molaire est atteinte au bout de 28 jours de vieillissement. Quel que soit l'environnement de vieillissement, la chimicristallisation du matériau est visible.

Le suivi analytique du vieillissement au DOC de la matrice PA66 stabilisée chargée a permis l'identification de produits de dégradation et leur quantification, mais comporte des limites, notamment au niveau de l'analyse IR, et n'apporte pas tous les éléments de réponse quant aux mécanismes de perte d'antioxydants et de dégradation de la matrice polymère.

Ainsi, un modèle cinétique a été élaboré pour décrire l'attaque de la matrice de PA66 stabilisée chargée par le DOC. Ce modèle est lui-même dérivé du schéma mécanistique de thermo-oxydation de la matrice PA66 pure, auquel ont été rajouté, l'attaque du polymère par le DOC, puis la protection contre l'oxydation de polymère par un duo d'antioxydants, et enfin, l'attaque des antioxydants par le DOC. Les constantes de vitesse des nouvelles réactions chimiques ont été ajustées par méthode inverse de manière à simuler au mieux les résultats expérimentaux des vieillissements accélérés. Le scénario d'un matériau hétérogène, *i.e.* présentant des zones contenant des antioxydants et d'autres non protégées, a été envisagé. Ce modèle microstructural permet d'expliquer l'absence de période d'induction, mais avec néanmoins une dégradation globale freinée. Ce modèle propose ainsi un mécanisme réaliste de la consommation chimique de l'antioxydant Irganox1098 prenant en compte sa fonctionnalité. De la même façon, on s'est attaché à coupler les phénomènes de perte physique (évaporation dans l'air ou extraction par l'eau) à la consommation chimique des antioxydants. Ces différents phénomènes ont été simultanément pris en compte dans le système d'équations différentielles du modèle cinétique. Les paramètres cinétiques des réactions relatives aux antioxydants utilisés dans ce modèle ont été présentés et comparés à ceux déterminés dans une étude antérieure sur le PE. Ils sont du même ordre de grandeur Enfin, La validité de ce modèle a été vérifiée avec succès en suivant la perte des antioxydants en thermo-oxydation et dans le cas de l'oxydation amorcée par le DOC, mais aussi en suivant l'évolution de la masse molaire dans ces mêmes conditions. Ce modèle peut donc maintenant être utilisé pour prédire la cinétique de

dégradation d'une matrice PA66 industrielle sur le réseau de distribution d'eau potable en condition de service.

Suite à cette étude approfondie de la compréhension de la dégradation chimique de la matrice PA66 stabilisée chargée, nous avons cherché à comprendre comment celle-ci s'endommage et rompt d'un point de vue macroscopique. Dans un premier temps, des essais de traction uniaxiale ont été réalisés sur des films minces non vieillis et vieillis au DOC. Ces essais ont montré que le matériau était principalement plastifié, ce qui diminue certaines de ses propriétés mécaniques telles que le module d'Young ou la contrainte à la rupture. Dans un second temps, des essais de pression hydrostatique ont été menés à 20, 60 et 80°C sur des tuyaux neufs et vieillis dans une solution de 10 ppm de DOC à 17°C pendant 35 jours. Les courbes de régression linéaire de ces matériaux (neufs et vieillis) ont été établies pour la première fois et comparées à celles d'autres matrices PAs aliphatiques rapportées dans la littérature. Une étude des faciès de rupture des tuyaux neufs et vieillis a aussi été entreprise. Il en ressort qu'un seul régime de rupture a été observé et au vu des faciès de rupture et par analogie avec les résultats en traction uni-axiale, la rupture a pu être qualifiée de fragile. Il a cependant été mis en évidence, à l'échelle macroscopique, que le matériau vieilli garde de bonnes propriétés mécaniques, bien que sa masse molaire soit inférieure à la valeur critique de fragilisation. La pertinence de ce critère de fragilisation structurale dans le cas d'une matrice PA66 stabilisée chargée est posée.

Ainsi, la stratégie d'étude entreprise nous a permis d'atteindre les objectifs fixés initialement, à savoir d'étudier le vieillissement de pièces de robinetterie en PA66 de formulation industrielle en contact avec le DOC, d'en proposer une modélisation cinétique et d'en réaliser une caractérisation mécanique sous pression hydrostatique. Ces résultats très encourageants conduisent à d'intéressantes **perspectives** :

- L'étude focalisée sur le vieillissement oxydant des matériaux stabilisés « modèles » : en effet dans cette étude, ces derniers n'ont pas été vieillis. Ils ont permis de mettre au point les méthodes d'analyse et de dresser des courbes d'étalonnage. Ici, l'intérêt serait de mener des vieillissements accélérés pour mener une étude exhaustive sur la consommation chimique des antioxydants, et ainsi confirmer la méthode de quantification de perte des antioxydants par analyse thermogravimétrique.

- L'étude focalisée sur le vieillissement hydrolytique/oxydant de l'interface (ou de l'interphase) fibre/matrice afin de mieux comprendre la bonne résistance du matériau composite au vieillissement (en particulier après 35 jours à 17°C dans une eau désinfectée par 10 ppm de DOC).

- L'introduction dans le schéma mécanistique de nouveaux actes chimiques élémentaires afin d'expliciter la formation d'autres produits de dégradation (en particulier, produits carbonyles et espèces chromophores) jouant aussi un rôle important dans l'altération des propriétés mécaniques et d'aspect de la matrice PA66.

- La poursuite des campagnes d'essais de pression hydrostatique sur les tuyaux vieillis au DOC. Dans cette étude, la campagne d'essais a été réalisée à la concentration de DOC la plus forte pour des raisons de temps et de moyens. L'idée serait donc de poursuivre ces essais sur des

temps plus longs et des concentrations en DOC plus faibles, afin d'établir une loi de comportement en fluage de la matrice PA66 vieillie.

- L'établissement des profils d'oxydation sur des pièces massives en matrice PA66 et la prise en compte des phénomènes de diffusion des réactifs moléculaires (oxygène, DOC, antioxydants) dans le modèle cinétique, ce qui modifiera le système d'équations différentielles uniquement établi sur films minces dans cette étude.

- L'introduction des modèles d'hydrolyse et d'oxydation amorcée par le DOC (chimie) dans un code de calcul par éléments finis (mécanique) afin d'optimiser le dimensionnement et la conception de pièces industrielles et de prédire leur durabilité en fonction des facteurs environnementaux.

Annexes

ANNEXE 1 : DETERMINATION DU COEFFICIENT D'EXTINCTION MOLAIRE A 1468 CM^{-1}

La loi de Beer-Lambert s'écrit : $A = \varepsilon\, l\, [X]$

Où :

- A est l'absorbance ou la densité optique au nombre d'onde considéré,
- ε est l'absorptivité ou le coefficient d'extinction molaire (en l.mol^{-1}.cm^{-1}),
- l est l'épaisseur de l'échantillon (en cm),
- $[X]$ est la concentration de la fonction chimique, ici $[CH_2] = 50{,}4\ mol.l^{-1}$

D'où : $\varepsilon = \frac{A}{l\,[CH_2]}$

Les valeurs des mesures sur films minces de matrice PA66 pure sont répertoriées dans le Tableau 32 et portées en fonction de l'épaisseur des films analysés sur la Figure 175.

Tableau 32 - Calcul de ε_{1468} pour les différentes épaisseurs de films analysés

épaisseur (µm)	épaisseur (cm)	A1468	ε 1468
27	0,0027	1,117	8,21
45	0,0045	1,558	6,87
39	0,0039	1,354	6,89
36	0,0036	1,141	6,29
32	0,0032	1,122	6,96
		ε moy	7,04

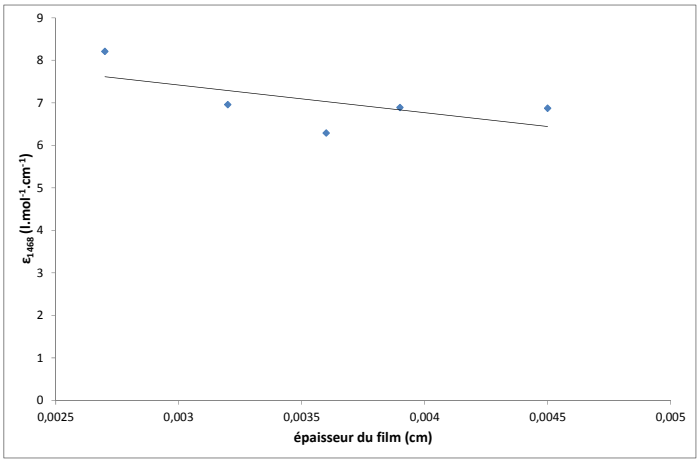


Figure 175 - ε_{1468} en fonction de l'épaisseur du film de matrice PA66 pure

ANNEXE 2 : SYSTEME DE DOSAGE PROMINENT BELLO ZON ® CDVC 20G/H

Différents modes de fonctionnement :

ProMinent Bello Zon est une machine de production de ClO_2 jusqu'à 20 g/h, pour une concentration maximale de 10 ppm. Elle peut être montée en série ou en dans une boucle de régulation. Les deux systèmes nécessitent la mise en place du bon programme de fonctionnement fourni par Veolia (vendeur machine). Lorsqu'elle est montée dans un système de boucle de régulation, elle permet de contrôler la concentration de DOC injecter dans le système, ainsi que de l'ajuster si nécessaire.

Pour passer d'un mode à l'autre, il faut changer le câblage (2 fils) accessible dans le boitier de commande, puis charger un programme spécial de fonctionnement spécial dans la machine. Deux programmes existent : un pour un fonctionnement classique de production et injection de ClO_2 dans une conduite de dérivation d'eau et un second permettant la mise en place de la machine en tant qu'organe de régulation. Monté en série dans le circuit, il produit *in-situ*, dose et ajuste la concentration grâce aux différents composants qui le constituent.

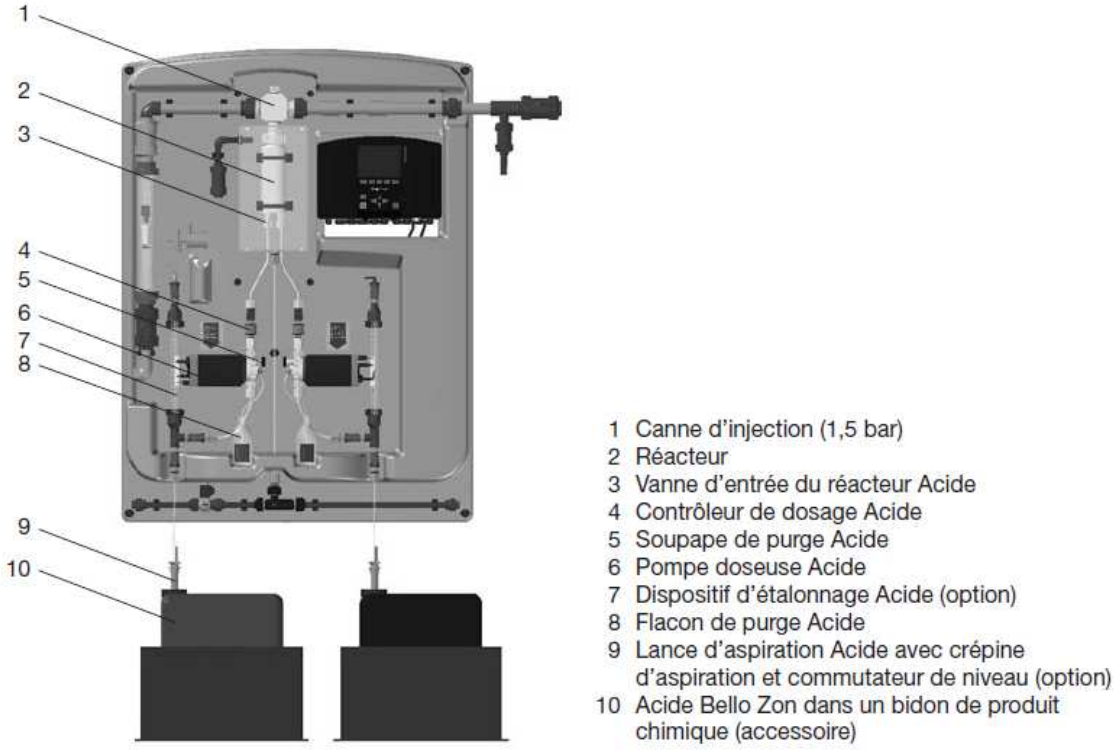


Figure 176 - Système de dosage ProMinent Bello Zon® CDVc

Boucle de régulation :

Deux pompes doseuses permettent d'injecter de l'acide chlorhydrique dilué et du chlorite de sodium dilué directement dans un réacteur afin de produire du ClO_2 qui est ensuite injecter dans le circuit. Il est nécessaire d'avoir des produits chimiques de bases dilués, car le DOC est un produit pouvant être sous forme de gaz et être très explosif.

On utilise de l'acide chlorhydrique dilué à 9% et du chlorite de sodium 7,5%, fournis par Veolia par bidons de 20 litres.

Le contrôle de la concentration en DOC s'effectue grâce à un prélèvement de fluide directement dans le circuit principal par un système de piquage reliant le circuit à une chambre d'analyse.

La chambre d'analyse est un organe important dans la régulation de la concentration en ppm. Elle comprend une sonde débitmétrique, une sonde pH et une sonde en concentration de DOC. C'est dans cette chambre que circule le fluide prélevé dans le circuit afin de contrôler la teneur en DOC.

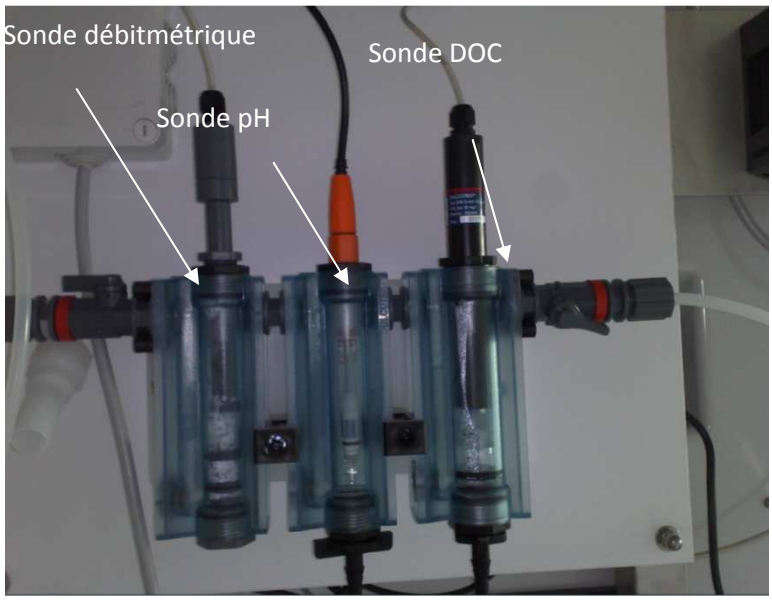


Figure 177 - Chambre d'analyse

Tableau 33 - Conditions d'utilisation du système ProMinent Bello Zon®

Température maximale d'utilisation	50°C
Sans sonde débimétrique 30°C	Pression max 6 bar
Sans sonde débimétrique 50°C	Pression max 1 bar
Avec sonde débimétrique 30°C	Pression max 2 bar

Mise en service :

Purger pompe : éliminer toute bulle d'air en purgeant les pompes. Il est nécessaire de refaire la purge plusieurs fois afin de s'en assurer. Si des bulles d'air subsistent, cela peut entrainer des erreurs de dosage car l'un ou l'autre des produits ne peut être acheminé vers le réacteur.

Remplissage réacteur : c'est une étape indispensable pour valider l'utilisation des pompes et ainsi démarrer les expériences. Il n'est pas nécessaire (et surtout non recommandé) d'aller au bout des impulsions. Quelques dizaines d'impulsions suffisent à valider l'utilisation des pompes. Cependant, s'il on veut gagner du temps, il est possible de remplir le réacteur directement en injectant via cette manipulation. Toutefois, il faut faire attention à la temporisation entre le moment où l'on injecte, la concentration désirée, et le temps de mise en régime permanent en termes de concentration.

ÉTUDE DU COMPORTEMENT À LONG TERME D'ACCESSOIRES EN POLYAMIDE 66 UTILISÉS DANS LES RÉSEAUX D'EAU INTERIEURS

RESUME : Le dioxyde de chlore se positionne actuellement comme une alternative au chlore pour la désinfection de l'eau potable. Bien que son pouvoir biocide soit aujourd'hui bien connu, il existe peu de données bibliographiques sur ses effets sur les matériaux organiques dans les réseaux d'eau intérieurs. L'utilisation du PA66 pour des clapets anti-retour est récente : son comportement à long terme est donc méconnu. L'objectif de cette étude était de progresser dans la compréhension des mécanismes d'interaction entre le dioxyde de chlore et une matrice PA66 stabilisée par un mélange de deux antioxydants et chargée de fibres de verre, mais aussi de proposer une méthode « multi-échelle » de prédiction de la durée de vie de ce matériau composite en service. Tout d'abord, une meilleure description des réactions chimiques se produisant au sein du matériau (oxydation, hydrolyse, protection du polymère par les antioxydants, attaque chimique du polymère et des antioxydants par le désinfectant) a permis d'élaborer un schéma mécanistique général de dégradation. Des équations cinétiques ont été dérivées de ce schéma mécanistique pour prédire l'évolution des modifications chimiques, en considérant une répartition hétérogène des antioxydants dans la matrice PA66 et en prenant en compte la plupart des conditions d'exposition (température de l'eau, concentration en réactifs chimiques, temps). Ensuite, le matériau vieilli a été testé en conditions d'usage grâce à des essais de pression hydrostatique pour identifier son régime de rupture.

Mots clés : polyamide 66, hydrolyse, oxydation, dioxyde de chlore, antioxydants, modélisation cinétique, pression hydrostatique, rupture, prédiction de durée de vie.

STUDY OF THE LONG TERM BEHAVIOUR OF VALVES PRODUCTS MADE OF POLYAMIDE 66 IN THE DOMESTIC WATER NETWORK

ABSTRACT: Nowadays, chlorine dioxide is an alternative of chlorine for the disinfection of drinking water. Although its biocide ability is well known, scientific literature lacks of knowledge about its effects on organic materials in domestic water networks. The use of PA 66 for valves is quite recent: its long term behavior is thus unknown. The aim of this study was to improve the knowledge of the interaction mechanisms between chlorine dioxide and a PA 66 matrix stabilized by blend of two antioxidants and reinforced by glass fibers, but also to propose a multi-scale method for the lifetime prediction of this composite material in service. First of all, a better description of the chemical reactions occurring within the material (oxidation, hydrolysis, polymer protection by antioxidants, chemical attack of polymer and antioxidants by disinfectant) has allowed elaborating a general degradation mechanistic scheme. Kinetic equations were derived from this mechanistic scheme for predicting the chemical changes, considering a heterogeneous distribution of antioxidants within the PA66 matrix and taking into account most exposure conditions (water temperature, concentration in chemical reactants, time). Then, the aged material was tested in use conditions thanks to hydrostatic pressure experiments in order to identify its failure regime.

Keywords : polyamide 66, hydrolysis, oxidation, chlorine dioxide, antioxidants, kinetic modeling, hydrostatic pressure, failure, lifetime prediction.