



HAL
open science

Thermo-oxydation des polyamides

Octavie Okamba Diogo

► **To cite this version:**

Octavie Okamba Diogo. Thermo-oxydation des polyamides. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2015. Français. NNT : 2015ENAM0002 . tel-01346299

HAL Id: tel-01346299

<https://pastel.hal.science/tel-01346299>

Submitted on 18 Jul 2016

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

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

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

Doctorat ParisTech

THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité "Mécanique - Matériaux"

présentée et soutenue publiquement par

Octavie OKAMBA-DIOGO

le 12 mars 2015

Thermo-oxydation des polyamides

Directeur de thèse : **Bruno FAYOLLE**

Co-encadrement de la thèse : **Emmanuel RICHAUD**

Jury

M. Jean-Luc GARDETTE
M. Didier GIGMES
M. Olivier LAME
M. François FERNAGUT
M. Jean GUILMENT
M. Bruno FAYOLLE
M. Emmanuel RICHAUD
M. Patrice BOURSON

Professeur, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand
Directeur de Recherche CNRS, Institut de Chimie Radicalaire
Professeur, INSA Lyon, MATEIS
Ingénieur R&D, Mécanique/Vieillessement, LEM, ARKEMA
Ingénieur R&D, Spectroscopies vibrationnelles, LEM, ARKEMA
Professeur, Arts et Métiers ParisTech, PIMM
Maître de Conférences HDR, Arts et Métiers ParisTech, PIMM
Professeur, Université de Lorraine, LMOPS

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Examinateur
Examinateur
Invité

T
H
È
S
E

Ce qui fait la vraie valeur d'un être humain, c'est de s'être délivré de son petit moi.

A. Einstein

Le succès n'est pas final, l'échec n'est pas fatal, c'est le courage de continuer qui compte.

W. Churchill

Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de thèse, Bruno Fayolle et Emmanuel Richaud qui m'ont fait confiance sur ce travail ; cela s'est clairement manifesté par l'autonomie qui m'a été accordée. Nous avons réussi à trouver un équilibre fort agréable doublée d'une complicité indéniable, cette atmosphère de travail a nourri ma productivité ainsi que ma créativité. J'adresse ma profonde gratitude au Pr Jacques Verdu pour sa collaboration, ses conseils et son amitié précieuse à mes yeux.

Mes sincères remerciements vont aussi vers mes encadrants industriels, François Fernagut et Jean Guilment. La collaboration entre le PIMM et le LEM du CERDATO-ARKEMA à travers les stages et les prestations s'est concrétisée par cette thèse dont les objectifs ont été consciemment formulés en amont ce qui m'a permis d'intégrer ce projet dans les meilleures conditions. Je leur suis reconnaissante pour l'intérêt et l'implication qu'ils ont manifestés. Un grand merci à l'indispensable Frédérique Pery, interlocutrice incontournable sur la durabilité de tous les PA d'ARKEMA.

Outre cet aspect professionnel au sein de ce groupe de travail sur l'oxydation des polyamides PIMM/LEM, je garde en mémoire les moments riches humainement que nous avons partagés tous ensemble ou les uns avec les autres.

Je suis sensible à l'attention que les membres de mon jury de thèse ont portée à mon travail. J'adresse ma profonde reconnaissance au Pr Jean-Luc Gardette pour avoir accepté de présider mon jury. Je souhaite exprimer ma gratitude envers Messieurs Didier Gignes et Olivier Lame pour leurs remarques qui ont révolutionnées mon regard sur le problème. Je tiens aussi à adresser mes amitiés au Pr Patrice Bourson pour avoir accepté d'examiner mon travail, pour ses idées innovantes, sa joie de vivre et sa générosité.

Je remercie les personnes qui ont interagies avec moi de près ou de loin au PIMM :

- *Mes co-bureaux au PIMM. Tout d'abord « Lida » Audouin et Fatma Djouani mes marraines à mon arrivée : nos discussions sur le vieillissement des polymères et la cuisine étaient fort appréciables, puis, par la suite, Manuela Da Cruz avec qui nous avons partagé nos galères de « doctorants » dans la joie et la bonne humeur, devenues une paire inséparable d'où nos surnoms « Tic et Tac » ou « Dr Jekyll et Mr Hyde ».*
- *Odile pour nos discussions métaphysiques « décalées », Gaëlle et Virginie pour les fous rires, Paulo pour l'efficacité de ces observations et la microinjection, Isabelle pour la microscopie infrarouge et sa créativité, Marion et Maéva pour nos facéties, Christophe pour nos rendez-vous « manqués » à la salle de sport et running, Sébastien parce qu'il est comme mon grand frère scientifique et Vincent pour sa collaboration des plus appréciées en diffraction des rayons X qui a ravivé mes « instincts de chercheur » en fin de thèse.*

- *Les doctorants pour la bonne ambiance dans le labo, les quelques verres partagés, les encouragements, les conseils et les relais devant le spectrophotomètre infrarouge.*
- *Il est bien sûr impossible de citer tout le monde, je vais donc remercier les membres du PIMM dans sa globalité pour m'avoir formée et pour les moments conviviaux que nous avons partagés. Je pense également à mes stagiaires qui ont été au top. Merci à tous !!!*

J'ai aussi travaillé avec des personnes accueillantes au LEM. Je pense particulièrement aux 4 fantastiques : Antoine pour m'avoir formée en GPC, sa disponibilité et son humour inépuisable, Christine pour les mesures de densité et son bureau (mon squat), Mirella et Maryline pour l'HPLC ainsi que les thés et grignotages. Je remercie Christophe Degoulet pour avoir pris de son temps pour me raconter l'histoire de la GPC, pour ses orientations et surtout merci pour sa sagesse et sa rassurante fibre paternelle ! Je pense aussi à Florence Churlaud pour l'aspect raffiné de la chimie et ses observations. Je pense à tous les membres du LEM, du SERQ, ... du CERDATO avec qui j'ai interagi, pour les essais, les discussions, les covoiturages, les parties de badminton, de volley, de jeu du palet et les midis « galettes de saucisse », Un grand merci à vous, vous étiez mon rayon de soleil normand !!

Je vais maintenant basculer vers la sphère privée et remercier mes proches :

- *la Dynfluid Team pour nos débats « expérience vs simulation » et les moments originaux du fait même de l'originalité de cette improbable amitié (on n'oubliera jamais ce cours fort « intéressant » qui nous a rapproché).*
- *Je pense aux sportifs : les badistes du ministère des sports et ceux de Villennes, aux volleyeurs IdF (Poissy, Sartrouville, Plaisir, SC9, PAC, Dunois, Vincennes) notamment ceux qui m'ont poussée à élever mon niveau d'excellence dans ce sport, des amis dans la compétition des championnats et des tournois.*
- *Les photophiles de Villennes avec qui j'ai pu m'évader dans un monde imaginaire.*
- *Mes plus fidèles amis : les CHBI, notre amitié est éternelle et sans faille, ne se ride ni ne flétri, merci pour ces moments propres à nous qui nous définissent en tant que CHBI !! et mes amis d'enfance et d'école d'ingénieur qui ont réussi à me bouger pour me sortir de mon labo.*

Parce que la famille compte plus que tout, je les remercie tous du fond du cœur pour leur soutien, les repas interminables et animés, nos sorties cinéma. Je remercie Colin pour son intarissable patience.

Je tiens à dédier ce travail à ma mère qui depuis Pointe-Noire (Congo) m'a toujours encouragée à suivre ma voie et à persévérer.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	13
CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART	17
INTRODUCTION	18
1. POLYAMIDES : GÉNÉRALITÉS	18
1.1. MODES DE PRÉPARATION	19
1.2. STRUCTURE CHIMIQUE ET MACROMOLÉCULAIRE OU CRISTALLINE	20
1.3. PROPRIÉTÉS ASSOCIÉES	27
2. OXYDATION DES POLYAMIDES	31
2.1. MÉCANISMES MIS EN JEU AU COURS DE L'OXYDATION THERMIQUE DES POLYAMIDES ALIPHATIQUES	32
2.2. STABILISATION DES POLYAMIDES	49
3. CONSÉQUENCES DE L'OXYDATION SUR LES PROPRIÉTÉS D'UTILISATION	55
3.1. JAUNISSEMENT	55
3.2. FRAGILISATION	56
CONCLUSIONS	63
CHAPITRE 2 : JAUNISSEMENT ET FRAGILISATION INDUITE PAR LA THERMO-OXYDATION DU PA11	67
INTRODUCTION	68
1. MATÉRIAUX D'ÉTUDE	70
2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES	71
2.1. SPECTROSCOPIE UV-VIS	71
2.2. MICROSCOPIE INFRAROUGE (IR)	72
2.3. CALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE À BALAYAGE	73
2.4. CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STÉRIQUE (CES)	74
2.5. ESSAIS MÉCANIQUES	75
3. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	76
3.1. HOMOGENÉITÉ DE L'OXYDATION	76
3.2. COLORATION INDUITE PAR L'OXYDATION	77
3.3. IMPACT DE L'OXYDATION À L'ÉCHELLE MACROMOLÉCULAIRE	80
3.4. MODIFICATIONS DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES	82
3.5. CRITÈRE MACROMOLÉCULAIRE POUR LA FRAGILISATION	85

3.6.	L'OXYDATION À L'ÉCHELLE DE LA MICROSTRUCTURE CRISTALLINE	86
3.7.	INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE SOLlicitATION SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES	90
	CONCLUSIONS	96
	 CHAPITRE 3 : ETUDE DE L'OXYDATION DU POLYAMIDE 11 NON STABILISE	 99
	INTRODUCTION	100
1.	ANALYSE CINÉTIQUE DES DONNÉES DE LA LITTÉRATURE SUR L'OXYDATION DES POLYAMIDES ALIPHATIQUES	102
1.1.	MODÉLISATION CINÉTIQUE : LES ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES	102
1.2.	LA PROPAGATION	103
1.3.	L'AMORÇAGE	106
1.4.	SIMULATION CINÉTIQUE DES DONNÉES DE LA LITTÉRATURE	108
1.5.	LES ÉTAPES DE TERMINAISON	110
1.6.	CONCLUSION DE L'ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	114
2.	PRINCIPAUX RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	114
2.1.	INFLUENCE DE P_{O_2} SUR LA CINÉTIQUE DE FORMATION DES CARBONYLES	115
2.2.	PREMIÈRE ESTIMATION DES PARAMÈTRES CINÉTIQUES POUR L'OXYDATION DU PA11	125
2.3.	DOSAGE DES HYDROPEROXYDES	126
2.4.	ÉVOLUTION DES MASSES MOLAIRES	128
2.5.	JAUNISSEMENT : INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA P_{O_2}	130
3.	CHROMOPHORES ET COUPURES DE CHAÎNE ... VERS LE DÉVELOPPEMENT DU MODÈLE CINÉTIQUE	131
3.1.	LES CHROMOPHORES RELATIFS AUX CARBONYLES	131
3.2.	RENDEMENT DE COUPURES DE CHAÎNE/CARBONYLES	132
	CONCLUSIONS	134
	 CHAPITRE 4 : MODELISATION CINÉTIQUE DE L'OXYDATION DU PA11 NON STABILISE	 135
	INTRODUCTION	136
1.	COMPORTEMENT DU PA11 SOUS ATMOSPHÈRE INERTE	136
1.1.	MODIFICATIONS STRUCTURALES	136
1.2.	POST-POLYCONDENSATION EN PHASE SOLIDE (PCS)	138
1.3.	MODÉLISATION CINÉTIQUE DE LA PCS	140
2.	MODÉLISATION DU PROCESSUS D'OXYDATION DU POLYAMIDE 11 NON STABILISÉ	143
2.1.	EXPLOITATION DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES ET CONSTANTES DE VITESSE	144

2.2.	DU SCHÉMA MÉCANISTIQUE « CLASSIQUE » VERS LE SCHÉMA MÉCANISTIQUE DU PA11	147
2.3.	SIMULATION DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES	151
CONCLUSIONS		155
 CHAPITRE 5 : STABILISATION DU PA11 PAR LES PHENOLS ET PAR LES SELS DE CUIVRE		157
INTRODUCTION		158
1.	MATÉRIAUX D'ÉTUDE	158
2.	LA STABILISATION PAR LES ANTIOXYDANTS PHÉNOLIQUES	160
2.1.	EFFETS DES PHÉNOLS À L'ÉCHELLE MOLÉCULAIRE	160
2.2.	INFLUENCE SUR LA DISTRIBUTION DES MASSES MOLAIRES	168
2.3.	LE JAUNISSEMENT DES FORMULES STABILISÉES PAR LES ANTIOXYDANTS PHÉNOLIQUES	169
2.4.	VERS LA MODÉLISATION CINÉTIQUE DU PA11 STABILISÉ PAR LES PHÉNOLS	173
3.	STABILISATION PAR LES SELS DE CUIVRE	178
3.1.	LA CINÉTIQUE D'OXYDATION DU PA11 STABILISÉ PAR LES SELS DE CUIVRE	178
3.2.	EFFET DES SELS DE CUIVRE SUR LES MASSES MOLAIRES	180
3.3.	LE JAUNISSEMENT DU PA11 STABILISÉ PAR LES SELS DE CUIVRE	182
4.	TEMPS À LA FRAGILISATION DES PA11 STABILISÉS	183
CONCLUSIONS		185
 CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES		187
 ANNEXES		191

Introduction générale

Les polyamides sont des thermoplastiques techniques entrant dans divers domaines d'application tels que l'automobile, le textile, les emballages médicaux et alimentaires... Ces polymères présentent des propriétés d'intérêt telles que leur tenue à haute température ou leur résistance au choc. Dans le cadre du paquet climat-énergie adopté en 2008, l'Union Européenne prévoit de réduire les émissions de gaz à effet de serre (GES) de même que la dépendance à l'égard du gaz et du pétrole. Ainsi, d'ici à 2020, un des objectifs est de réduire de 20 % les émissions GES par rapport à 1990. Certaines contraintes sont imposées aux constructeurs automobiles avec une réglementation de réduction progressive des émissions de dioxyde de carbone (CO₂) pour les véhicules neufs : de 135 g de CO₂ km⁻¹ (octobre 2012) à 95 g km⁻¹ en 2020. Or, près de 75 % de la consommation en carburant d'un véhicule est liée à son poids. L'enjeu d'innovation pour les constructeurs automobiles est de proposer des pièces techniques de plus en plus légères rendant incontournable l'utilisation des matériaux polymères.

Le polyamide est en partie un excellent candidat pour de telles applications. En 2009, ARKEMA met sur le marché le Rilsan® HT composite constitué de polyamide 11 (PA11), le « Rilsan sous capot ». La température sous capot d'un véhicule peut atteindre plus de 150 °C dans certaines zones. Un tel matériau présente de l'intérêt dans divers tableaux : coût, densité et environnement. Sur ce dernier point, il est intéressant de remarquer que 70 % du Rilsan HT est issu de matières premières renouvelables. Ce matériau participe donc à l'écoconception du véhicule d'une part en remplaçant les pièces métalliques par un matériau issu de matières premières renouvelables et d'autre part en réalisant des gains de masse conduisant à une réduction conséquente de la consommation en carburant du véhicule. Ces matériaux doivent cependant répondre aux cahiers des charges des constructeurs automobiles en termes de durabilité. Mieux comprendre les processus de dégradation et être capable de prédire le comportement mécanique au cours de l'utilisation constitue donc un enjeu capital pour les producteurs de polyamide. Outre les applications dans l'automobile, les polyamides entrent dans la conception d'accessoires dans le domaine du sport dans lequel les propriétés d'aspect, notamment affectées par la propension à jaunir induite par l'oxydation, représente une part importante des exigences des clients. Un modèle cinétique de prédiction de la fragilisation et du jaunissement induits par une thermo-oxydation constituerait donc une valeur ajoutée considérable.

La thermo-oxydation est un processus de dégradation chimique aussi appelé vieillissement thermo-oxydant des polymères. Ce processus a été largement étudié dès lors qu'il a été constaté que la modification des propriétés du polymère et sa durabilité étaient en lien étroit avec la température d'utilisation et la présence de l'oxygène dans l'air. Le premier objectif des travaux antérieurs était de contribuer à la compréhension des mécanismes mis en jeu dans ce processus de dégradation et des

moyens de le ralentir (stabilisation). La littérature présente de nombreuses études sur les mécanismes d'oxydation et leurs cinétiques associées pour les polyoléfines notamment le polyéthylène [1,2,3,4,5]. Parallèlement à ces très nombreux travaux sur les polyoléfines, peu de travaux portent sur les polyamides. Rien n'indique pourtant que l'on pourra facilement transposer les connaissances acquises sur le polyéthylène au cas des polyamides, tout au moins en ce qui concerne les mécanismes et les cinétiques d'oxydation et de stabilisation.

L'objectif de cette thèse est donc de construire un modèle cinétique de prédiction de durée de vie du polyamide. Cette construction suivra les étapes suivantes :

1. Identifier les cinétiques des mécanismes majoritaires mis en jeu lors de la thermo-oxydation des polyamides.
2. Proposer une analyse cinétique dans le but de mettre en place un modèle cinétique de prédiction de la durée de vie.
3. Rationnaliser les voies de stabilisation : les polyamides commerciaux étant formulés en présence d'antioxydants, le modèle cinétique doit prendre en compte l'action de ces additifs. Cela sous-entend une évaluation de la cinétique des mécanismes d'action des stabilisants. On notera ici que la mise en place d'un tel modèle de prédiction de la durée de vie de polyamides stabilisés est, pour l'instant, inédite dans la littérature.
4. Relier les modifications chimiques induites par l'oxydation aux propriétés d'intérêt (propriétés physiques ou mécaniques).

Cette étude est le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire d'Etudes des Matériaux, du Centre de Recherches d'ARKEMA à Serquigny (CERDATO), spécialisé dans la caractérisation physico-chimique des polymères notamment des polyamides et, le PIMM, dont la spécialité est l'étude du vieillissement des matériaux polymères. Ce travail permettra à ARKEMA, non seulement de comprendre les mécanismes d'oxydation et leur impact sur les propriétés d'intérêt du PA11 afin de mieux cibler les voies de stabilisation, mais aussi d'avoir un outil de prédiction de la fragilisation.

[1] Colin X, Fayolle B, Audouin L, Verdu J. About a quasi-universal character of unstabilised polyethylene thermal oxidation kinetics. *Polym Degrad Stab* **80**,1 (2003) 67-74.

[2] Colin X, Audouin L, Verdu J. Determination of thermal oxidation rate constants by an inverse method. Application to polyethylene. *Polym Degrad Stab* **86**,2 (2004) 309-321.

[3] Richaud E, Colin X, Fayolle B, Audouin L, Verdu J. Induction period in the low-temperature thermal oxidation of saturated hydrocarbons: Example of polyethylene. *Int J Chem Kin* **40**,12 (2008) 769-777.

[4] Colin X, Richaud E, Verdu J, Monchy-Leroy C. Kinetic modelling of radiochemical ageing of ethylene-propylene copolymers. *Rad Phys Chem* **79**,3 (2010) 365-370.

[5] Richaud E, Audouin L, Fayolle B, Verdu J, Matisová-Rychlá L, Rychlý J. Rate constants of oxidation of unsaturated fatty esters studied by chemiluminescence. *Chem Phys Lip* **165**,7 (2012)753-759.

Voici comment va s'articuler cette thèse :

La **Première partie** correspond à l'état de l'art sur le comportement des polyamides aliphatiques face à un vieillissement thermo-oxydant. Il s'agit dans un premier temps de décrire les caractéristiques de la structure chimique gouvernant leur morphologie et leurs propriétés mécaniques. Dans une seconde étape, l'oxydation thermique des polyamides sera comparée à celle des polyoléfinés en mettant en relief leur différence de réactivité face à l'oxydation ; les mécanismes et les paramètres cinétiques seront discutés. Cette partie mettra en lumière les questions ouvertes qui orienteront notre travail.

La **Seconde partie** a pour objectif d'étudier les conséquences de l'oxydation sur les propriétés d'utilisation du PA11 : sa fragilisation (propriété mécanique) et son jaunissement (propriété d'aspect). Cette étape clé de l'étude permettra de déterminer un critère de fin de vie global indispensable à la prédiction de la durée de vie. Les coupures de chaîne induites par l'oxydation s'avèreront avoir ici un rôle clé.

La **Troisième partie** est divisée en trois étapes : (1) l'analyse cinétique de la littérature permettra d'estimer certains paramètres cinétiques tout mettant en exergue le manque d'informations notamment sur les réactions de terminaison. Cela nous incitera à mener une étude complète de l'oxydation de nos films de PA11, (2) l'effet de la pression partielle d'oxygène sur la cinétique d'oxydation des films de PA11 non stabilisé donnera accès aux informations manquantes sur la terminaison concluant cette première étape de l'étude cinétique de notre matériau et (3) l'établissement des relations entre les chromophores (espèces jaunissantes) et les carbonyles (produits d'oxydation) et entre les coupures de chaîne et les carbonyles sera effectué dans cette dernière étape.

La **Quatrième partie** correspond à l'étape de simulation de l'oxydation en se basant sur une approche cinétique. Il s'agira d'exploiter les données expérimentales afin d'en tirer un certain nombre de paramètres cinétiques gouvernant non seulement le processus d'oxydation mais aussi le processus de post-polycondensation inhérent aux polyamides. Le schéma d'oxydation du PA11 sera établi à partir du « schéma standard » d'oxydation. Les simulations numériques des données expérimentales seront discutées dans cette partie.

La **Cinquième partie** est une étude de la stabilisation du PA11. Deux types de système de stabilisation seront discutés : les antioxydants phénoliques et les sels de cuivre pour lesquels il s'agira d'une étude préliminaire. L'influence des stabilisants sur les cinétiques d'oxydation sera caractérisée au travers de l'apparition des produits d'oxydation et de l'évolution des masses molaires.

1

Etat de l'art

SOMMAIRE

INTRODUCTION	18
1. POLYAMIDES : GÉNÉRALITÉS	18
1.1. MODES DE PRÉPARATION	19
1.2. STRUCTURE CHIMIQUE ET MACROMOLÉCULAIRE OU CRISTALLINE	20
1.3. PROPRIÉTÉS ASSOCIÉES	27
2. OXYDATION DES POLYAMIDES	31
2.1. MÉCANISMES MIS EN JEU AU COURS DE L'OXYDATION THERMIQUE DES POLYAMIDES ALIPHATIQUES	32
2.2. STABILISATION DES POLYAMIDES	49
3. CONSÉQUENCES DE L'OXYDATION SUR LES PROPRIÉTÉS D'UTILISATION	55
3.1. JAUNISSEMENT	55
3.2. FRAGILISATION	56
CONCLUSIONS	63

Introduction

Les polyamides font partie des matériaux polymères ayant participé au développement des pays occidentaux au cours de la seconde guerre mondiale et dans les années qui suivirent. Du fait de leur tenue thermique, les polyamides constituent des pièces pouvant être utilisées dans des conditions de température et de pression relativement sévères. Cependant, malgré cette caractéristique *propriétale* et comme la plupart des polymères, les polyamides sont sensibles à l'oxygène de l'air qui dicte leurs propriétés à long terme depuis leur préparation jusqu'à leur utilisation au quotidien en passant par la mise en œuvre et le stockage. Les réactions d'oxydation ont pour effet de modifier la structure chimique des macromolécules altérant ainsi les propriétés physiques et l'aspect du matériau jusqu'à la perte des propriétés d'utilisation.

Dans cette synthèse bibliographique, nous avons rassemblé les données disponibles dans la littérature pour proposer une analyse cinétique du comportement à l'oxydation des polyamides aliphatiques. Ce chapitre est divisé en trois parties dans lesquelles les polyamides seront régulièrement comparés aux polyoléfines, matériaux polymères plus communément utilisés et étudiés du point de vue de l'oxydation. Dans un premier temps, les caractéristiques de la structure chimique des polyamides aliphatiques seront présentées afin de mettre en lumière leur influence sur la morphologie cristalline et les propriétés physiques et mécaniques. Le but ici est de mettre en avant la corrélation entre la structure chimique et les propriétés exploitées dans les diverses applications. La seconde partie s'intéresse à l'étude du phénomène d'oxydation des polyamides aliphatiques et plus particulièrement à la thermo-oxydation en décrivant la cinétique du processus. A ce niveau, les conséquences de l'oxydation sur les propriétés d'utilisation seront décrites. Enfin, la dernière partie sera consacrée aux moyens de stabilisation du polyamide face à l'oxydation en relevant la singularité des cinétiques d'oxydation de ces matériaux stabilisés.

1. Polyamides : Généralités

Les polyamides constituent la plus ancienne famille de polymères techniques avec la préparation du poly-(ϵ -caproamide) dès 1889. Cependant, force est de constater que leur développement industriel n'est effectif qu'au cours des années trente grâce aux travaux menés parallèlement par les équipes de W. H. Carothers, aux Etats Unis et de P. Schlack, en Allemagne [1].

Les travaux de recherche de Carothers sur les polyamides aliphatiques contribuent à de nombreux dépôts de brevets pour la compagnie américaine DuPont tels que la technique de polycondensation du PA66 à partir de l'acide adipique et de l'hexaméthylène diamine, et le filage en 1936. Au même moment, Schlack dépose un brevet avec I.G Farben sur la synthèse du PA6 filable et

[1] Marchildon K. Polyamides – Still strong after seventy years. *Macrom React Eng* 5,1 (2011) 22-54.

contribue, en 1938, à la découverte de la polymérisation de l' ϵ -caprolactame. A cette époque, les polyamides sont principalement utilisés dans l'industrie du textile avec un net envol de la production des PA6 et PA66 au cours de la seconde guerre mondiale pour pallier la pénurie de soie. Ils entrent dans la confection de toiles de parachutes ou encore dans l'élaboration de renforts de pneus d'avion.

En France, les travaux de recherche sont plutôt orientés vers des polyamides aliphatiques à plus longue chaîne hydrocarbonée. En 1938, l'acide ω -amino-11-undécanoïque (Amino-11), monomère du PA11, est synthétisé par J. Zelter à partir de l'acide undécylénique de formule structurale : $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$, produit non valorisé issu du craquage de l'huile de ricin. Ce n'est que bien plus tard que M. Genas et M. Kastner préparent pour la première fois le PA11. La production industrielle débute à partir de 1955.

1.1. Modes de préparation

Les polyamides peuvent être synthétisés soit par polycondensation d'un aminoacide ($\text{H}_2\text{N-R-CO}_2\text{H}$) ou encore d'une diamine ($\text{H}_2\text{N-R-NH}_2$) et d'un diacide ($\text{HO}_2\text{C-R}'-\text{CO}_2\text{H}$), soit par polyaddition d'un lactame (amide cyclique). La nomenclature des polyamides découle du mode de synthèse (Tableau 1).

Type	Monomères		Formule développée
AABB	Diamine x + diacide y	→	PAXy
	Aminoacide x	→	PAX
AB	Lactame	→	PAX
			[-NH-(CH ₂) _{x-1} -CO-]

Tableau 1. Nomenclature des polyamides.

Le polyamide 11 (PA11) qui se présente sous la forme développée suivante : $[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}]_n$ est préparé chez ARKEMA par polycondensation de l'Amino-11 (Figure 1)

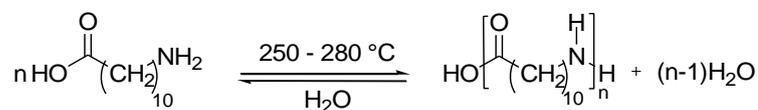


Figure 1. Mode de préparation du polyamide 11 (PA11).

La polycondensation est par définition une réaction de polymérisation réversible et équilibrée lorsque les réactifs (ou fonctions réactives) sont introduits en quantités stœchiométriques. La réaction inverse est l'hydrolyse. Il est cependant possible de déplacer l'équilibre vers la formation du polymère en éliminant l'eau et/ou en ajoutant un catalyseur de polymérisation. Pour ce faire, dans le polymériser de PA11, les réactifs suivants sont introduits :

- Le monomère (Amino-11),

- Un catalyseur de polymérisation qui a pour effet de réduire la température de réaction et d'avantager la réaction de polymérisation au détriment de l'hydrolyse [2]. De nombreuses études ont montré l'efficacité des catalyseurs acides au cours de la polycondensation des ω -aminoacide. Par exemple, l'acide phosphorique (H_3PO_4), a pour effet de favoriser l'attaque nucléophile du doublet non liant de l'azote sur le carbonyle (Figure 2) [3].

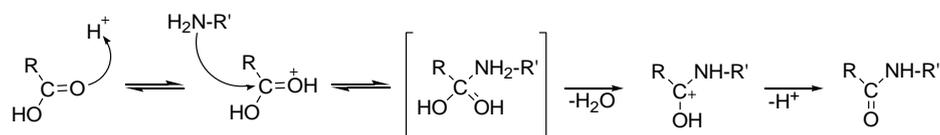


Figure 2. Mécanisme d'action d'un catalyseur acide au cours de la polycondensation du polyamide.

- Un limiteur de chaîne qui permet le contrôle du degré de polymérisation en maîtrisant la longueur des chaînes et en limitant le risque de dépolymérisation (lié à la présence d'eau). Dans notre cas, suivant la concentration d'acide phosphorique introduite, ce dernier peut avoir un double rôle : catalyseur et limiteur de chaîne.

- Des additifs : antioxydants, plastifiants,...

Afin de favoriser la réaction de polymérisation, le réacteur est soumis à un balayage d'azote éliminant l'eau issue de la réaction de polycondensation.

1.2. Structure chimique et macromoléculaire ou cristalline

1.2.1. Cohésion macromoléculaire

Les forces intermoléculaires, élevées dans le cas des polyamides en comparaison à celles des polyoléfines, ont un rôle clé dans les différentes propriétés qui les caractérisent (propriétés mécaniques ou diélectriques). Ces interactions interviennent dans la cohésion entre les chaînes macromoléculaires. L'ordre de grandeur de ces forces interactionnelles pour un polymère donné peut être déterminé en faisant l'approximation que la densité d'énergie de cohésion correspond à la somme des interactions élémentaires formées entre les groupes élémentaires (énergie de cohésion) par unité de volume molaire. Le Tableau 2 ci-après est une compilation de l'énergie de cohésion de différents polymères pour une longueur de chaîne de 5 Å.

[2] Pfaender R Dans : Solid State Polymerization. Papaspyrides CD, Vouyiouka SN Eds. Chap. 5. Catalysis in solid state polymerization. © 2009 John Wiley & Sons, Inc.

[3] Papaspyrides CD, Vouyiouka SN. Dans : Solid State Polymerization. Papaspyrides CD, Vouyiouka SN Eds. Chap. 1. Fundamentals of solid state polymerization. © 2009 John Wiley & Sons, Inc.

Polymère	Energie de cohésion (kJ mol ⁻¹)
Polyamides24.24
Polyvinyl alcool (PVAL)17.58
Polystyrène (PS)16.75
Polyacétate de vinyle (PVAc)13.40
Polychlorure de vinyle (PVC)10.86
Polyisobutylène (PI)5.02
Polybutadiène (PB)4.61
Polyéthylène (PE)4.19

Tableau 2. Energie de cohésion de différents polymères (pour une longueur de chaîne de 5 Å) [4].

Les polyamides sont des polymères semi-cristallins dont l'unité de répétition est constituée d'une chaîne hydrocarbonée flexible $-CH_2-$ et de la fonction polaire amide $-NH-CO-$, susceptible de former des liaisons hydrogène inter- et intra-moléculaires entre l'hydrogène de l'amine et l'oxygène de la fonction carbonyle de l'amide. Ces interactions électrostatiques sont très énergétiques et ont pour effet d'accroître la cohésion entre les chaînes macromoléculaires. Ainsi, il apparaît clairement, d'après ce tableau que l'énergie de cohésion des polyamides est bien supérieure à celle des autres polymères cités. Le polyéthylène (PE) qui ne contient que des méthylènes ne possèdent pas de liaisons hydrogène. De plus, malgré la présence du cycle aromatique et des interactions dipôle-dipôle de la fonction ester, le polyéthylène téréphtalate (PET) a une densité d'énergie de cohésion ($\sim 4.5 \cdot 10^8 \text{ J m}^{-3}$) inférieure à celle du PA66 ($\sim 8.5 \cdot 10^8 \text{ J m}^{-3}$), du fait de l'absence de ces liaisons hydrogène dans les polyesters [5].

A température ambiante, il a été reporté que la plupart des fonctions amide forme des ponts hydrogène (moins de un pourcent des fonctions NH sont libres) et qu'une augmentation de la température a pour effet d'accroître la teneur en NH libres [6,7].

1.2.2. Enchevêtrements

Si les chaînes de polymères sont très longues, les extrémités de chaînes peuvent être considérées comme négligeables. Dans ce cas, le polymère peut être vu comme un réseau de chaînes enchevêtrées. Bien que la nature exacte de ces enchevêtrements ne soit pas parfaitement définie, on représente souvent un nœud d'enchevêtrement comme ci-dessous [8,9] :

[4] Stivala SS, Reich L. Structure vs stability in polymer degradation. *Polym Eng Sci* **20**,10 (1980) 654-661.

[5] Van Krevelen DW. Properties of polymers : their correlation with chemical structure : their numerical estimation and prediction from additive group contributions. 4th rev. ed. K. te Nijenhuis © 2009 Elsevier

[6] Bessler E, Bier G. *Makromol Chem* **122**,1 (1969) 30-37.

[7] Garcia D, Starkweather HW. Hydrogen bonding in nylon 66 and model compounds. *J Polym Sci* **23**,3 (1985) 537-555.

[8] Wu S. Chain Structure and Entanglement. *J Polym Sci Part B Polym Phys* **27**,4 (1989) 723-741.



Figure 3. Schématisation la plus courante d'un nœud d'enchevêtrement.

On voit ici que l'enchevêtrement joue le rôle de lien entre deux chaînes et permet donc de transmettre des efforts : la présence de ces liens est alors fondamentale pour que le polymère linéaire présente des propriétés mécaniques à la rupture intéressante. Pour caractériser ce réseau, la grandeur caractéristique est la masse molaire entre nœuds d'enchevêtrement M_e :

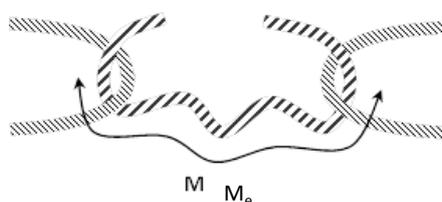


Figure 4. Masse molaire entre nœuds d'enchevêtrement M_e .

Le tableau suivant reporte les valeurs de masse molaire entre enchevêtrements (M_e) pour les polymères linéaires faiblement cristallins les plus courants. Pour un polymère donnée, ces propriétés à la rupture atteindraient alors leur valeur maximale si la masses molaire est supérieure à $5 M_e$ [10].

Polymère	M_e (kg mol^{-1})
Polystyrène (PS)	17.5
Polyamide (PA)	2
Polycarbonate (PC)	3
Polyméthyle methacrylate (PMMA)	10
Polyéthylène téréphtalate (PET)	4

Tableau 3. Compilation de masses entre enchevêtrements de différents polymères.

1.2.3. Structures cristallines

La mise en œuvre du polyamide 11 par extrusion, injection, revêtement en lit fluidisé, rotomoulage, etc, est effectuée à l'état fondu de sorte que l'étape de refroidissement apparaît comme une étape critique où les chaînes macromoléculaires vont cristalliser afin d'adopter la conformation de niveau énergétique favorable. Cette étape de cristallisation définit l'organisation des macromolécules à

[9] Wu S. Predicting chain conformation and entanglement of polymers from chemical structure. *Polym Eng Sci* **32**,12 (1992) 823-830.

[10] Creton C, Kramer EJ, Brown HR, Hui CY. Adhesion and fracture of interfaces between immiscible polymers: from the molecular to the continuum scale. *Adv Polym Sci* **156** (2001) 53-136.

température ambiante donc la morphologie cristalline qui joue un rôle clé dans les propriétés d'utilisation du matériau.

En plus d'intervenir dans la cohésion entre les chaînes macromoléculaires, les liaisons hydrogène entre -NH- et -CO- vont aussi induire un état conformationnel où les chaînes s'alignent les unes par rapport aux autres suivant deux types d'arrangement (Figure 5) :

- Parallèle : les chaînes sont décalées dans la même direction avec une distance fixe. Selon Aelion [11] et Slichter [12], il s'agirait de l'arrangement privilégié dans le cas du PA11.
- Antiparallèle : les chaînes sont décalées de manière alternée dans le sens de la direction de la chaîne. D'autres auteurs observent aussi cette configuration dans le PA11 [13,14,15].

[11] Aelion R. Structure of nylon 11. *Ann Chim (Paris)* **3** (1948) 5.

[12] Slichter WP. Crystal structures in polyamides made from ω -amino acids. *J Polym Sci* **36** (1959) 259-266.

[13] Little K. Investigation of nylon "texture" by X Ray diffraction. *Brit J Appl Phys* **10** (1959) 225-230.

[14] Dosiere M, Point JJ. Orientation of the boundary faces of nylon-11 lamellar crystals. *J Polym Sci Polym Phys Ed* **22**,18 (1984) 1383-1398.

[15] Kawaguchi A, Ikawa T, Fujiwara Y, Monobe K. Polymorphism in lamellar single crystals of nylon 11. *J Macromol Sci Phys* **B20** (1981) 1-20.

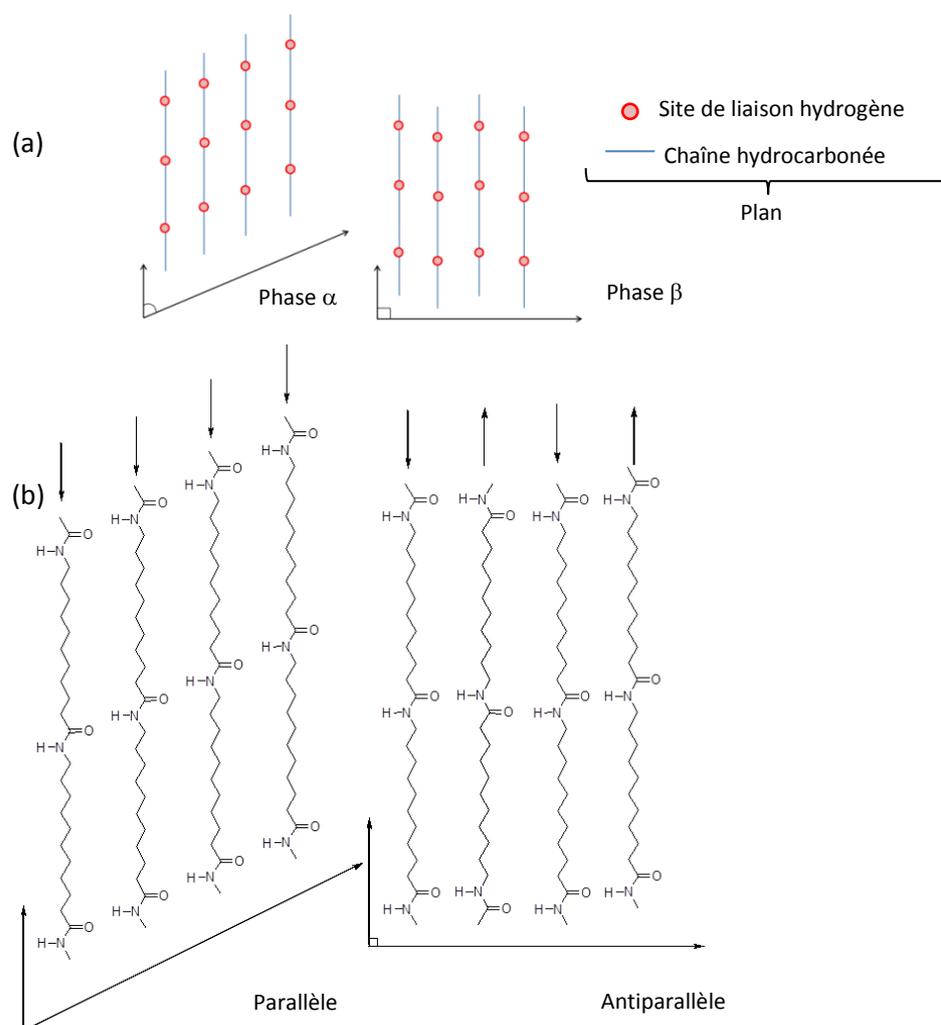


Figure 5. Configurations moléculaires des cristaux de PA11. (a) Empilement des feuillets de liaison hydrogène suivant la phase α (gauche) ou la phase β (droite) et (b) Formation des liaisons hydrogène pour une configuration parallèle (gauche) ou antiparallèle (droite) dans le PA11.

Ces types de configuration induites par les liaisons hydrogène favorisent la formation de plans ou feuillets qui s'empilent régulièrement les uns par rapport pour former des phases cristallines distinctes (Figure 5). La phase α dite « phase stable » est majoritaire dans le PA11 [10, 11, 12, 13, 14], les feuillets s'empilent de manière parallèle dans une direction pour former un réseau cristallin de type triclinique. La Figure 6, plus loin, représente la maille cristalline triclinique du PA11 avec les paramètres de maille tels que déterminés par Slichter [11], ceux-ci peuvent différer suivant le mode de cristallisation. L'axe c suit l'orientation des chaînes macromoléculaires tandis que les liaisons H sont orientées dans la direction a . Selon Balizer *et al*, cette phase est stable en-dessous de 95 °C [16].

[16] Balizer E, Fedderly J, Haught D, Dickens B, Derezzi AS. FTIR and x-ray study of polymorphs of nylon 11 and relation to ferroelectricity. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* **32,2** (1994) 365-369.

Pour la phase β (Figure 5b), les feuillets s'empilent de manière alternative dans un sens puis dans l'autre formant ainsi un réseau de type monoclinique observé notamment dans des fibres de PA11 [14].

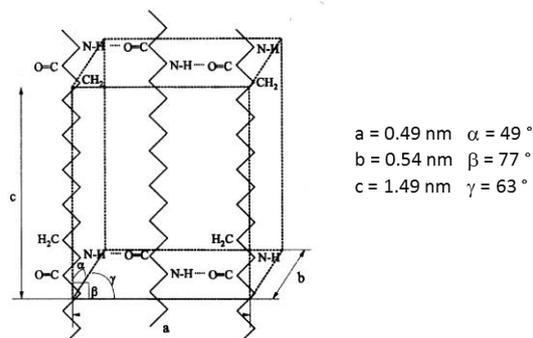


Figure 6. Maille cristalline du PA11 [17] avec les paramètres de maille de Slichter [11].

Les polyamides sont reconnus pour avoir un polymorphisme cristallin significatif lors d'un traitement thermique et suivant les conditions de cristallisation ; cependant, celui-ci reste tout de même limité par la rigidité imposée par le groupement amide. Par exemple pour le PA11, lorsque l'on réalise une trempe à partir de l'état fondu, la phase majoritaire est la phase hexagonale δ' . Ainsi, d'autres phases peuvent être représentées : les phases δ et δ' hexagonales [18,19] et γ et γ' pour les phases pseudo-hexagonales de disposition plus compacte car le nombre de liaisons hydrogène y est maximal avec un motif de répétition de chaîne court [14]. La phase cristalline majoritaire peut aussi être dépendante du catalyseur de polymérisation utilisé [20].

En 1942, Brill est le premier à montrer qu'au cours d'un traitement thermique, le PA66 passait d'une maille triclinique à une maille pseudo-hexagonale. Ce type de transition est à terme appelée transition de Brill (BT), il s'agit d'une transition cristal-cristal réversible au cours de laquelle la mobilité entre les chaînes est modifiée dans la phase cristalline ce qui induit une transition d'une phase cristalline à une autre [21]. Au cours d'un traitement thermique le polyamide 11 passe de la phase α à la phase γ [17,20,22]. Malgré plusieurs hypothèses formulées, l'origine et le mécanisme de

[17] Jolly L, Tidu A, Heizmann JJ, Bolle B. Microstructure evolution in polyamide PA11 under small uniaxial extension. *Polymer* **43**,25 (2002) 6839-6851.

[18] Newman BA, Sham TP, Pae KD. A high pressure X Ray of Nylon 11. *J Appl Phys* **48**,10 (1977) 4092-4098.

[19] Kim KG, Newman BA, Scheinbeim JI. Temperature dependence of the crystal structures of nylon 11. *J Polym Sci Polym Phys Ed* **23**,12 (1985) 2477-2482.

[20] Samyn P, Schoukens G, Van Driessche I, Van Craenenbroeck J, Verpoort F. Softening and melting mechanisms of polyamides interfering with sliding stability under adhesive conditions. *Polymer* **47**,14 (2006) 5050-5065.

[21] Brill R. *Makromol Chem* **18**,1 (1956) 294-309.

[22] Nair SS, Ramesh C, Tashiro K. Crystalline Phases in Nylon11: Studies Using HTWAXS and HTFTIR. *Macromol* **39**,8 (2006) 2841-2848.

cette transition solide ne sont toujours pas connus [23,24,25,26,27,28,29]. Au-delà de BT, la mobilité des méthylènes du squelette hydrocarboné est accrue dans la phase cristalline.

Au cours de la cristallisation, les zones cristallines se replient et s'organisent pour former des lamelles cristallines dont la régularité structurale est fonction des conditions de cristallisation. La longue période (L_p) est la somme des épaisseurs d'une lamelle cristalline (l_c) et du plan inter-lamellaire amorphe (l_a), on a: $L_p = l_a + l_c$. La Figure 7 schématise l'organisation de la phase amorphe suivant le modèle lamellaire qui comprend majoritairement des chaînes repliées plutôt que des chaînes liées dans le cas du PA11 [14].

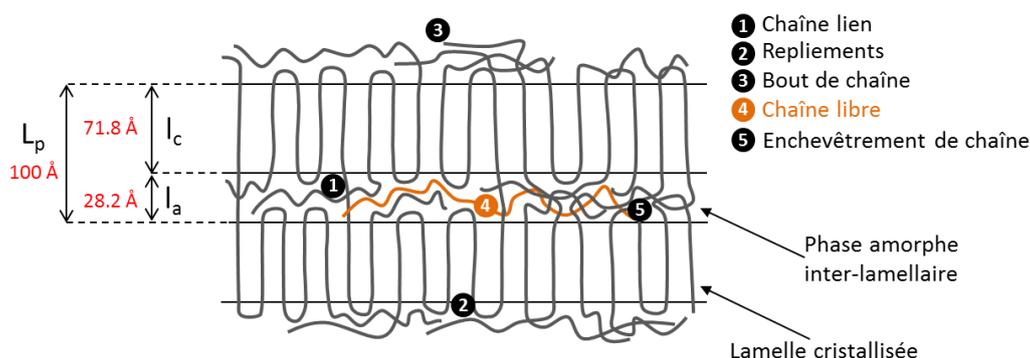


Figure 7. Organisation de la phase amorphe dans un modèle lamellaire associé aux données de Serpe et Chaupart [30].

Après l'extrusion, le refroidissement du PA11 est généralement rapide (bain d'eau froide) de sorte que l'on peut s'attendre à ce qu'une chaîne ne forme pas forcément un nombre important de repliements (2) La connectivité interlamellaire se traduit par la présence de chaînes liées (1) qui relient la phase amorphe à la phase cristalline, et par la densité d'enchevêtrements. Rhee et White trouvent

[23] Colclough ML, Baker R. Polymorphism in nylon 66. *J Mater Sci* **13**,12 (1978) 2531-2540.

[24] Hirschinger J, Muira H, Gardner KH, English HD. Segmental dynamics in the crystalline phase of nylon 66: solid state deuterium NMR. *Macromol* **23**,8 (1990) 2153-2169.

[25] Murthy NS, Curran SA, Aharoni SM, Minor H. Premelting crystalline relaxations and phase transitions in nylon 6 and 6,6. *Macromol* **24**,11 (1991) 3215-3220.

[26] Vasanathan N, Murthy NS, Bray RG. Investigation of Brill transition in Nylon 6 and Nylon 6,6 by infrared spectroscopy. *Macromol* **31**,23 (1998) 8433-8435.

[27] Cooper SJ, Coogan M, Everall N, Priestnall I. A polarised μ -FTIR study on a model system for nylon 6 6: implications for the nylon Brill structure. *Polymer* **42**,26 (2001) 10119-10132.

[28] Xiao Y, Zhu X, Chen L, He P, Yan D, Wang X. Letter : In situ Fourier Transform Infrared spectroscopic study of conformational change of nylon-10,12 during its Brill transition. *J Polym Sci Part B Polym Phys* **42**,1 (2003) 60-63.

[29] Luo J, Zhou T, Fu X, Liang H, Zhang A. Mechanism in Brill transition of polyamide 66 studied by two dimensional correlation infrared spectroscopy. *Eur Polym J* **47**,2 (2011) 230-237.

[30] Serpe G, Chaupart N. Relaxation-structure relationship in bulk and plasticized polyamide 11. *J Polym Sci Part B : Polym Phys* **34**,14 (1996) 2351-2365.

une longue période de $\sim 104 \text{ \AA}$ pour des films de PA11 ce qui correspond à 6 ou 7 unités monomères [31]. La longue période est dépendante des conditions de cristallisation.

L'orientation des chaînes en fonction de la surface de repliement est dépendante de la nature du polyamide. Par exemple, pour les PA66, 610, 612 : les repliements ne comprennent que des méthylènes [32,33,34]. Mitomo montre que suivant le type de recuit, la lamelle cristalline peut s'épaissir induisant une augmentation d'environ une unité monomère [35,36].

Les interactions électrostatiques fortes formées par les liaisons hydrogène entre les fonctions amide du polyamide sont à l'origine de la morphologie cristalline du polyamide et de la forte cohésion entre les chaînes macromoléculaires. Cette structure chimique et la morphologie cristalline induite sont elles-mêmes responsables des propriétés caractéristiques (résistance mécanique, propriétés barrière) qui vont être détaillées dans le paragraphe suivant.

1.3. Propriétés associées

1.3.1. Résistance induite par la structure chimique et supramoléculaire

Les polyamides sont insolubles dans la plupart des solvants organiques tels que les esters, les cétones, les aldéhydes, les éthers. Ils sont aussi stables en présence d'huiles, de graisses et d'hydrocarbures. Cette insolubilité est dépendante du taux de cristallinité du matériau considéré, car le solvant ne pénètre qu'à travers la zone amorphe, moins compacte. Cette propriété est aussi et surtout fonction de la capacité du solvant à créer des interactions hydrogène qui vont entrer en compétition avec les liaisons hydrogène préexistantes, à l'origine de la cohésion entre les chaînes macromoléculaires dans les zones amorphes et cristallines.

Du fait de leur polarité élevée (en particulier en comparaison des polyoléfines), les polyamides sont susceptibles d'absorber de l'eau de sorte que les propriétés mécaniques et barrières aux gaz sont dépendantes de l'humidité du milieu environnant, l'eau absorbée joue alors le rôle de plastifiant remplaçant les liaisons polymère-polymère par des liaisons polymère-molécule d'eau [37].

[31] Rhee S, White JL. Crystalline structure and morphology of biaxially oriented Polyamide-11 Films. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* **40**,23 (2002) 2624-2640.

[32] Atkins EDT, Hill MJ, Cooper SJ, Franco L. Chain-folded lamellar crystals of aliphatic polyamides. Investigation of nylons 4 8, 4 10, 4 12, 6 10, 6 12, 6 18 and 8 12. Jones NA., *Polymer* **38**,11 (1997) 2689-2699.

[33] Atkins EDT, Hill MJ, Velujara K. Structural and morphological investigations of nylon 8 chain-folded lamellar crystals. *Polymer* **36**,1 (1995) 35-42.

[34] Jones NA, Cooper SJ, Atkins EDT, Hill MJ, Franco L. Temperature-Induced Changes in Chain-Folded Lamellar Crystals of Aliphatic Polyamides. Investigation of Nylons 2 6, 2 8, 2 10, and 2 12. *J Polym. Sci. Polym Phys* **35**,4 (1997) 675-688.

[35] Mitomo H. Correspondence of lamellar thickness to melting point of nylon 6,6 single crystals. *Polymer* **29**,9 (1988) 1635-1642.

[36] Mitomo H, Nakazato K, Kuriyama I. Lamellar thickening behaviour of nylon-6,6 crystal by annealing. *Polymer* **19**,12 (1978) 1427-1432.

[37] Kawasaki K, Sekita Y. Sorption and diffusion of water vapor by nylon 6. *J Polym Sci A Gen Pap* **2** (1964) 2437-2443.

La teneur en eau absorbée est, bien sûr dépendante du taux de cristallinité, mais aussi de la concentration en motif amide : le rapport $(CH_2)/(CONH)$. Plus ce rapport $(CH_2)/(CONH)$ est élevé, moins le polyamide absorbe d'eau : la teneur en eau est plus importante dans le PA6 que pour des polyamides ayant un squelette hydrocarboné plus long tels que les PA11 et PA12 [38,39,40]. Ces derniers ont aussi une faible variation dimensionnelle face à l'humidité ce qui constitue un avantage certain pour des applications telles que l'électronique et la micro-électronique [41].

L'eau pénètre à travers la phase amorphe de la matrice polymère ce qui induit un gonflement. En absence d'hydrolyse, ce dernier peut être réversible par dessiccation. La Figure 8 ci-dessous schématise les mécanismes de sorption d'eau.

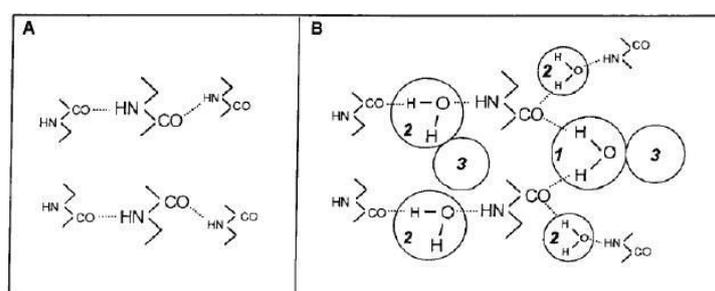


Figure 8. Schématisation du mécanisme de sorption d'eau décrite par Puffr et Sebenda [42] : A) Polyamide sec et B) polyamide exposé à l'eau avec en 1) des molécules d'eau fortement liées, 2) des molécules d'eau faiblement liées et en 3) des sites d'agrégation d'eau.

Dans un premier temps, (1) les molécules d'eau forment des liaisons avec l'oxygène de l'amide qui intervient déjà dans une autre interaction hydrogène avec l'azote d'une autre fonction amide, ces premières liaisons hydrogène n'induisent pas de rupture des interactions hydrogène déjà existantes. Cependant, lorsque la quantité d'eau absorbée augmente, les groupements amide s'éloignent de plus en plus, réduisant ainsi la force interactionnelle inter- et intra-macromoléculaire et favorisant ainsi la formation de liaisons hydrogène avec les molécules d'eau, c'est alors que sont rompues les liaisons préexistantes. Ce premier mode d'absorption d'eau atteint sa saturation une fois

[38] Razumovskii LP, Zaikov GE. Determination of the solubility and Diffusion coefficients of water in aliphatic polyamides as step to studying their hydrolysis stability. *Polym Degrad Stab* **12**,1 (1985) 1-12.

[39] Razumovskii LP, Markin VS, Zikov GE. Solubility and diffusion coefficient of water in aliphatic polyamides. *Polym Sci USSR* **27**,4 (1985) 341-346.

[40] Loo LS, Cohan RE, Gleason KK. Chain mobility in the amorphous region of nylon 6 observed under active uniaxial deformation. *Science* **288** (2000) 116-119.

[41] Monson L, Braunwarth M, Extrand CW. Moisture absorption by various polyamides and their associated dimensional changes. *J Appl Polym Sci* **107**,1 (2008) 355-363

[42] Puffr R, Sebenda JJ. On the Structure and Properties of Polyamides XXVII The Mechanism of Water Sorption in Polyamides. *J Polym Sci Part C* **16** (1967) 79-83.

qu'il y a une molécule d'eau par fonction amide (2) [43], le niveau de saturation étant alors dépendant de la température. En réalité, (3) la matrice admet une absorption complémentaire qui conduit à des sites d'agrégation d'eau également appelés *clusters* [44,45,46,47]. La propension des molécules d'eau à former des agrégats est plus élevée dans le PA12 du fait de son hydrophobicité et elle diminue avec l'hydrophilie du polyamide considéré [39].

Le phénomène de plastification induit par la sorption d'eau a pour effet de réduire la température de transition vitreuse (T_g) du fait de l'augmentation de la mobilité des chaînes macromoléculaires ainsi que la diminution du module d'Young [48,49,50].

Les polyamides sont couramment utilisés dans l'industrie de l'emballage. Cependant, l'eau a pour effet de modifier les propriétés barrières à l'oxygène, la présence d'eau dans le polymère vient modifier la perméabilité à l'oxygène en fonction de la température [51,52]. Il est à noter que la solubilité de l'oxygène dans les polyamides est dépendante de la teneur en eau [51], ce qui semble être un élément important concernant la prédiction de la durée de vie des polyamides lors de la thermo-oxydation dans des conditions « réelles ».

Les PA11 et PA12 sont couramment utilisés dans l'automobile pour les conduites de carburant ou dans l'industrie pétrolière des pipelines *off-shore*. Des récents travaux portant sur la dégradation thermique de tuyaux de PA12 en présence de fuels ont montré que la présence d'éthanol dans le fuel accélère la perte de plastifiant, le gonflement, la chute des masses molaires et donc la fragilisation de ces tuyaux [53,54].

[43] Razumovskii, LP. Markin VS, Zaikov GY. Sorption of water by aliphatic polyamides. Review. *Polym Sci USSR* **27**,4 (1985) 751-768.

[44] Zimm BH, Lundberg JL. Sorption of vapors by high polymers. *J Phys Chem* **60**,4 (1956) 425-428.

[45] Kawasaki K, Sekita Y, Kanou K. The extension of nylon 6 as a function of the extent and nature of sorbed water. *J Colloid Sci* **17**,9 (1962) 865-871.

[46] Skirrow G, Young KR. Sorption, diffusion and conduction in polyamide-penetrant systems:1. Sorption phenomena. *Polymer* **15**,12 (1974) 771-776.

[47] Chatzi EG, Ishida H, Koenig JL. An FT-IR Study of the Water Absorbed in Kevlar-49® Fibers. *Appl Spectro* **40**,6 (1986) 847-851.

[48] Silva L, Tognana S, Salguero W. Study of water absorption and its influence on the Young's modulus in a commercial polyamide. *Polym Test* **32**,1 (2013) 158-164.

[49] Lim L-T, Britt JJ, Tung MA. Sorption and transport of water vapor in nylon 6,6 film. *J Appl Polym Sci* **71** (1999) 197-206.

[50] Miri V, Persyn O, Lefebvre J-M, Seguela R. Effect of water absorption in the plastic deformation behavior of nylon 6. *Eur Polym J* **45**,3 (2009) 757-762.

[51] Gavara R, Hernandez RJ. The effect of water on the transport of oxygen through nylon-6 films. *J Polym Sci B Polym Phys* **32**,14 (1994) 2375-2382.

[52] Hernandez RJ. Effect of Water Vapor on the Transport Properties of Oxygen through Polyamide Packaging Materials. *J Food Eng* **22** (1994) 495-507.

[53] Kallio KJ, Hedenqvist MS. Ageing properties of polyamide-12 pipes exposed to fuels with and without ethanol. *Polym Degrad Stab* **93**,10 (2008) 1846-1854.

[54] Kallio KJ, Hedenqvist MS. Effects of ethanol content and temperature on the permeation of fuel through polyamide-12 based pipes. *Polym Test* **29**,10 (2010) 603-608.

1.3.2. Propriétés physiques et mécaniques

Les polyamides sont des polymères semi-cristallins dont la phase amorphe est caractérisée par la température de transition vitreuse (T_g) et la phase cristalline par la température de fusion (T_f). Cette dernière varie dans le cas des polyamides comme le taux de cristallinité suivant le rapport $(CH_2)/(CONH)$. Ainsi, les PA11 et PA12 ont un taux de cristallinité (X_C) inférieur à celui du PA6 par exemple, soit de 25 à 30 % contre un maximum pouvant atteindre ~ 45 % pour le PA6. En effet, le rapport $(CH_2)/(CONH)$ faible du PA6 sous-entend qu'il est possible de créer un nombre plus important de liaisons hydrogène. De manière générale, les zones cristallines participent à la stabilité thermique et chimique ainsi que la rigidité tandis que les zones amorphes, *via* le réseau d'enchevêtrements, contribuent à des propriétés à la rupture, telles que l'allongement à la rupture, la résistance aux chocs,...

Les propriétés de différents polyamides sont résumées dans le Tableau 4, ci-après avec les propriétés du polypropylène (PP) présentées à titre de comparaison.

Propriétés	Norme	Unité	PA6	PA66	PA46	PA612	PA11	PA12	PP**
Masse volumique	ISO 1183	$g\ cm^{-3}$	1.13	1.14	1.18	1.07	1.04	1.02	0.9-0.91
Traction :	ISO 527								
* Contrainte (rupture)	MPa	80	85	100	55	60	55	32-38
* Deformation (rupture)	%	50	45	30	150	300	250	100-600
Flexion : module	ISO 178	GPa	3	3.2	3.3	2	1.2	1.45	42-58
Choc Charpy à 23 °C avec entaille	ISO 179	$kJ\ m^{-2}$	4	3	6	4	16	9	---
Température de fusion (T_f).....	°C	215	265	295	212	187	178	160-170
Température de transition vitreuse (T_g)	°C	50	57	80	50	46	37	---

Tableau 4. Propriétés de polyamides aliphatiques et **des polypropylènes (homopolymère non chargé) avec T_f et T_g déterminés par DSC [55].

Dans le Tableau 4, la longue chaîne hydrocarbonée des PA11 et PA12 présente un intérêt notamment pour des propriétés telles que l'allongement à la rupture et la résistance aux chocs qui sont plus élevées que dans le PA6 par exemple. Du fait de leur faible taux de cristallinité, la contrainte à la rupture est relativement peu élevée mais reste plus importante que celle des polypropylènes (PP).

[55] Duval, C. *Techniques de l'ingénieur* AM3320 : Polypropylènes (PP)

La présence de la fonction polaire contribue aussi à certains autres avantages techniques. En effet, contrairement aux polyoléfines, les polyamides sont plus faciles à teindre et leur adhésivité est relativement élevée. Par exemple, des interactions électrostatiques peuvent se former avec des colorants.

La structure chimique des polyamides, et en particulier la présence des fonctions amide, est à l'origine de leurs propriétés physiques et mécaniques. Elle leur permet d'entrer dans la préparation de pièces dans des domaines d'application divers tels que l'automobile (circuits de carburant), le pétrolier (pipelines *off shore*), la câblerie, le sport... Au cours de leur utilisation et en présence d'oxygène, la fonction amide est responsable de l'oxydabilité du squelette hydrocarbonée du polymère qui conduit à terme à la détérioration des propriétés mécaniques.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons décrire ce processus d'oxydation : les mécanismes proposés par la littérature, le moyen de le retarder et les effets sur les propriétés d'intérêt.

2. Oxydation des polyamides

L'oxydation est le processus de dégradation chimique le plus significatif dans le cas des polymères et a fait l'objet de nombreuses études depuis sa première description par Hoffmann en 1861 pour la dégradation oxydative du caoutchouc [56]. La température agit comme un facteur d'accélération du processus de thermo-oxydation. La dégradation chimique se traduit physiquement par le jaunissement et la fragilisation du matériau. La durabilité du polymère considéré est alors définie par le temps à partir duquel une propriété ne répond plus à un critère préalablement défini (jaunissement ou fragilisation).

Contrairement au polyéthylène, l'unité de répétition du polyamide contient des hétéroatomes ce qui modifie par effet inductif la réactivité des méthylènes suivant leur position par rapport à la fonction amide. Cela sous-entend que l'élaboration d'un modèle cinétique décrivant l'oxydation nécessite au préalable l'identification du ou des sites réactifs d'oxydation. Nous nous proposons de commenter et de décrire le schéma mécanistique d'oxydation suggéré par Dong et Gijsman [57] tout en nous appuyant sur la littérature afin d'identifier les produits de l'oxydation et de remonter à un possible schéma standard.

[56] Hoffmann AW. *J Chem Soc* 13 (1861) 87.

[57] Dong W, Gijsman P. Influence of temperature on the thermo-oxidative degradation of polyamide 6 films. *Polym Degrad Stab* **95,6** (2010) 1054-1062.

2.1. Mécanismes mis en jeu au cours de l'oxydation thermique des polyamides aliphatiques

2.1.1. Schémas mécanistiques

Nous proposons de reprendre directement le mécanisme d'oxydation des polyamides aliphatiques publié par Dong et Gijsman [57] (Figure 9). Afin de simplifier la notation des espèces, nous les avons associées à des sigles (en bleu) désignant uniquement le groupement chimique d'intérêt.

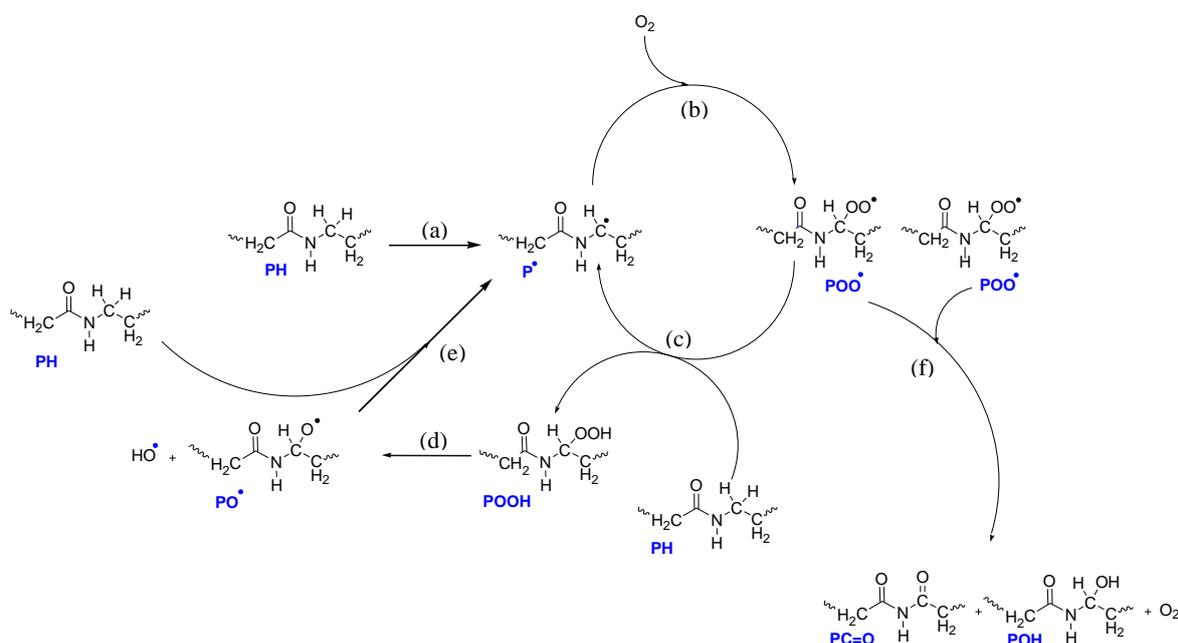
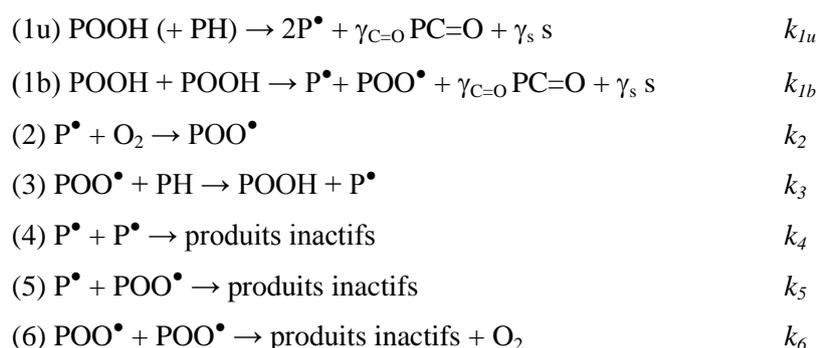


Figure 9. Mécanisme proposé par Dong et Gijsman [57].

La réaction (a) correspond à l'amorçage extrinsèque de l'oxydation (par opposition aux réactions (d) et (e) qui constituent des amorçages intrinsèques) et conduit à la formation du premier radical alkyle P^\bullet , qui réagira très rapidement avec l'oxygène au cours de la réaction (b) pour former un radical peroxy POO^\bullet . Au cours de la réaction (c), POO^\bullet va arracher l'hydrogène sur un méthylène, en particulier celui positionné en alpha de l'azote (α -N-CH₂) et former un hydroperoxyde POOH. Cette réaction conduit aussi à la formation d'un nouveau radical P^\bullet . La décomposition homolytique de l'hydroperoxyde POOH (d) conduit à la formation des radicaux α -N-alkoxy PO^\bullet et hydroxyle HO^\bullet . La réaction (e) décrit uniquement une autre voie de formation du radical P^\bullet , de même que la réaction (c), le fait que la réaction produise son propre amorceur POOH explique le caractère auto-entretenu de l'oxydation qui génère les radicaux dans le milieu. La combinaison des radicaux peroxy POO^\bullet (f) peut être définie comme une réaction de terminaison car elle ne conduit pas à des espèces radicalaires mais plutôt à l' α -N-alcool POH et à l'imide correspondant (noté PC=O).

Ce schéma est issu du schéma dit « standard » d'oxydation des polymères élaborés dès les années quarante par Bolland et Gee pour les hydrocarbures et polyoléfines dans lequel l'origine de ce premier radical alkyle P^\bullet est inconnue [58]. Cependant, dans les années cinquante, Tobolsky *et al* puis plus récemment l'équipe TEMPO du laboratoire PIMM proposent un système générant lui-même son propre amorceur de sorte que l'amorceur consiste en la décomposition uni- et/ou bi-moléculaire des hydroperoxydes [59,60,61,62]. Le schéma mécanistique de Dong et Gijsman est alors légèrement modifié et simplifié de la manière suivante :



A ces équations chimiques sont associées des constantes de vitesse (k_i) qu'il s'agira de déterminer afin de simuler les cinétiques d'oxydation. PC=O et s correspondent respectivement aux carbonyles et aux coupures de chaîne générées au cours de l'oxydation et, $\gamma_{C=O}$ et γ_s sont les rendements de formation correspondant.

Les hypothèses émises par Tobolsky *et al* associées à ce schéma sont les suivantes :

- Il n'existe qu'un seul site d'oxydation (PH) par unité monomère,
- Les radicaux HO^\bullet et PO^\bullet réagissent très rapidement sur PH pour former de nouveaux radicaux alkyles P^\bullet .
- Sous excès d' O_2 , seule la réaction de terminaison (6) est prédominante puisque, la réaction (2) étant très rapide, les radicaux P^\bullet sont transformés quasi instantanément en POO^\bullet donc les réactions de terminaison (4) et (5), faisant intervenir les radicaux alkyles (P^\bullet) sont

[58] Bolland JLB, Gee G. Kinetic studies in chemistry of rubber ABD related materials. II. Kinetics of oxidation of the unconjugated olefins. *Trans Farad Soc* **42** (1946) 236-243.

[59] Tobolsky AV, Metz DJ, Mesrobian RB. Low temperature autoxidation of hydrocarbons: the phenomenon of maximum rates. *J Am Chem Soc* **72,5** (1950) 1942-1952.

[60] Audouin L, Gueguen V, Tcharkhtchi A, Verdu J. "Closed-loop" mechanistic scheme for hydrocarbon polymer oxidation. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* **33,6** (1995)921-927.

[61] Thèse Richaud E (2006). Durabilité des Géotextiles en Polypropylène p. 22-25.

[62] Colin X, Audouin L, Verdu J. Determination of the thermal oxidation rate constants by an inverse method. Application to polyethylene. *Polym Degrad Stab* **86** (2004) 309-321.

négligeables. Lorsque l'on se trouve en défaut d'oxygène, par contre, ces réactions de terminaison doivent être prises en compte.

- Les deux modes d'amorçages (1u et 1b) coexistent dans le cas général, le mode unimoléculaire prédomine lorsque les concentrations en hydroperoxydes sont faibles et/ou lorsque les POOH sont intrinsèquement instables. Le mode bimoléculaire prédomine aux fortes concentrations de POOH, pour des POOH relativement stables intrinsèquement.

L'étude cinétique nécessite d'identifier les produits d'oxydation afin de compléter le schéma (1u -6) et d'évaluer s'il peut être adapté à notre matériau d'étude. Nous poursuivons donc notre revue de la littérature dans cette voie.

2.1.2. Sélectivité de l'acte de propagation

La présence de la fonction amide dans le cas des polyamides induit une différence de réactivité des méthylènes sur le squelette hydrocarboné au cours de la formation du radical P[•]. Les protons de la chaîne macromoléculaire peuvent être notés de la manière suivante :

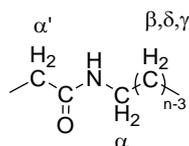


Figure 10. Notation des méthylènes dans le polyamide.

Des études en photo-oxydation et en irradiation ont montré que le premier radical est formé sur le méthylène en α de l'azote de la fonction amide, car ce dernier porte les hydrogènes les plus labiles de la chaîne [63,64,65]. Dans leur travail sur la dégradation du PA11 au cours d'une mise en œuvre par rotomoulage, Oliveira et Botelho utilisent la spectroscopie RMN afin de mettre en évidence le site d'attaque préférentiel de thermo-oxydation [66]. Ils identifient les différents protons du monomère et observent une diminution de l'intensité du pic de l'hydrogène de l' α -N-méthylène. Thanki et Singh étudient la photo-oxydation du PA66 par spectroscopie FTIR et observent une diminution linéaire de la population des méthylènes N-vicinaux avec la durée d'irradiation en suivant l'évolution du pic caractéristique des groupes $-\text{CH}_2(\text{NH})-$ à 1180 cm^{-1} [67]. Dans leur revue, DeVries

[63] Sharkey WH, Mochel WE. Mechanisms of the photooxidation of amides. *J Am Chem Soc* **81** (1959) 3000-3005.

[64] Matsui H, Schehr CA, Valentini JJ, Weber JN. Resonance Raman Spectroscopy investigation of the mechanism and kinetics of the degradation of *N, N*-hexamethylene bishexamide, a nylon 6,6 model compound. *Polymer* **42**,13 (2001) 5625-5632.

[65] Von White II G, Smith JN, Clough RL, Ohlhausen JA, Hochrein JM, Bernstein R. The origins of CO_2 and NH_3 in the thermal-oxidative degradation of nylon 6.6. *Polym Degrad Stab* **97**,8 (2012) 1396-1404.

[66] Oliveira MJ, Botelho G. Degradation of polyamide 11 in rotational moulding. *Polym Degrad Stab* **93**,1 (2008) 139-146.

[67] Thanki PN, Singh RP. Photo-oxidative degradation of nylon 66 under accelerated weathering. *Polymer* **39**,25 (1998) 6363-6367.

et Roylance montrent que l' α -N-méthylène porte les hydrogènes labiles de l'oxydation du PA6 en étudiant les spectres RPE (résonance paramagnétique électronique) [68]. Ce site d'oxydation, soit le méthylène en α de l'azote, correspond aussi à ce qui est observé au cours de la dégradation des polyuréthanes [69].

La réactivité des méthylènes du squelette hydrocarboné du polyamide au cours de la réaction (3) peut être comparée grâce aux relations semi-expérimentales de Korcek *et al* [70] qui permettent de calculer l'énergie de dissociation de la liaison C-H (notée $BDE_{(C-H)}$) concernée par la réaction. El Mazry *et al* calculent $BDE_{(C-H)}$ pour les différents méthylènes du polyamide et montrent ainsi que les α -N-méthylènes sont plus réactifs que les autres car l'énergie d'activation de la réaction est plus faible par rapport à celle des protons β -méthylènes d'où la sélectivité attendue de l'oxydation [71]. Nous nous proposons alors de modifier la boucle du schéma de Dong et Gijsman par celle de la Figure 11 ci-dessous correspondant à la boucle fermée assimilée à l'oxydation des polyoléfines [72] et transposée aux polyamides aliphatiques car leur oxydation présente des caractéristiques communes. Ce schéma souligne le caractère auto-entretenu de l'oxydation des polyamides avec la formation de nouveaux radicaux dans le milieu au cours de l'oxydation. Pour des raisons de simplification, les étapes de terminaison ne sont pas représentées.

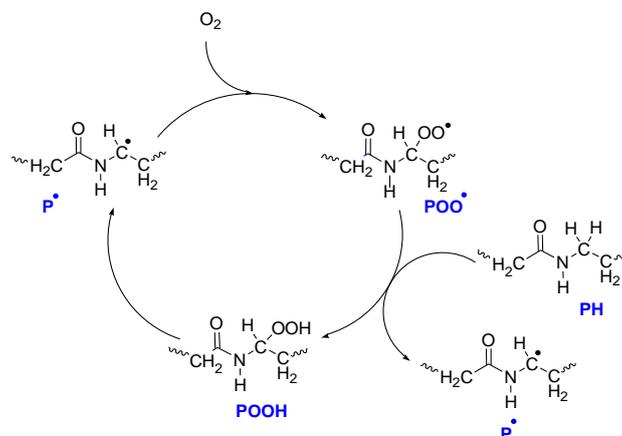


Figure 11. Oxydation des polyamides aliphatiques : schéma en boucle fermée.

[68] DeVries KL, Roylance DK. 6. The observation of molecular bond rupture during fracture in polymers. *Prog Solid State Chem* **8** (1973) 283-333.

[69] Gardette J-L, Lemaire J. Oxydation photothermique d'élastomères de polyuréthanes thermoplastiques, 1. Propriétés des hydroperoxydes formés. *Makromol Chem* **182**,10 (1981) 2723-2736.

[70] Korcek S, Chenier JHB, Howard JA, Ingold KU. Absolute rate constants for hydrocarbon autooxidation. XXV. Activation energies for propagation and the correlation of propagation rate constants with carbon-hydrogen bond strengths. *Can J Chem* **50**,14 (1972) 2285-2297.

[71] El Mazry C, Ben Hassine M, Correc O, Colin X. Thermal oxidation kinetics of additive free polyamide 6-6. *Polym Degrad Stab* **98**,1 (2013) 22-36.

[72] Rincon-Rubio LM, Fayolle B, Audouin L, Verdu J. A general solution of the closed-loop kinetic scheme for the thermal oxidation of polypropylene. *Polym Degrad Stab* **74**,1 (2001) 177-188.

Nous allons maintenant nous intéresser aux différents produits d'oxydation notamment les carbonyles issus de la décomposition des hydroperoxydes.

2.1.3. Les produits d'oxydation

2.1.3.1. Les hydroperoxydes

2.1.3.1.1. Observations expérimentales

Les hydroperoxydes sont considérés comme les produits primaires d'oxydation dont la décomposition est à l'origine de nouvelles espèces dans le milieu. Contrairement au polyéthylène, les hydroperoxydes des polyamides sont relativement instables thermiquement [73], ils se décomposent plus vite à 60 °C que ceux du PE à 85 °C [74].

Dans leur étude sur les techniques expérimentales de chimiluminescence et d'absorption d'oxygène, Gijsman et Verdun comparent le comportement de différents polymères (PP, LDPE, PA6 et PA46) [75]. La Figure 12 présente les essais d'absorption d'oxygène pour ces polymères à l'état initial à différentes températures.

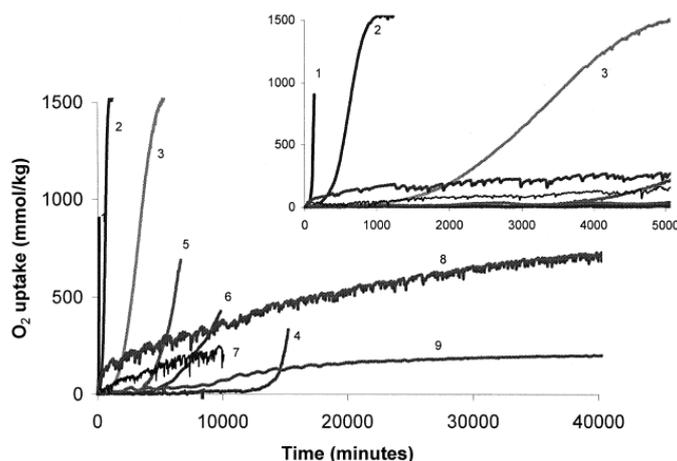


Figure 12. Absorption d'oxygène (100 % O₂) pour une poudre de PP à 120 °C (1), 100 °C (2), 80 °C (3), un film de PP stabilisé à 120 °C (4), des granulés de LDPE à 110 °C (5), une poudre de LDPE à 105 °C (6), poudre de PA6 à 135 °C (7), des granulés de PA46 à 135 °C (8) et d'une poudre de polybutadiène (PB) à 140 °C (9).

Ce graphe montre que la vitesse d'absorption d'oxygène est maximale au début de l'exposition sous O₂ témoignant d'une absence de période d'induction dans le cas des polyamides (ici,

[73] Lanská B, Matisová-Rychlá I, Rychly J. Chemiluminescence of polyamides: I. Luminescence accompanying autoxidation of lactams and thermolysis of lactam hydroperoxydes *Polym Degrad Stab* **61** (1998) 119-127

[74] Lemaire J, Arnaud R. Primary hydroperoxidation in photo oxidation of polyolefins and polyamides. *Polym Photochem* **5** (1984) 243-265.

[75] Gijsman P, Verdun F. Influence of polymer type, stabilizers and sample geometry on the relationship between chemiluminescence and oxygen uptake. *Polym Degrad Stab* **74,3** (2001) 533-542.

PA6 et PA46). Les polypropylènes et polyéthylènes, affichent, quant à eux, une période d'induction dont la longueur est dépendante de la température de l'essai.

De plus, dans leurs travaux, Dong et Gijsman montrent que, dans le PA6, la vitesse d'absorption d'oxygène augmente avec la température comme il est représenté dans la Figure 13 [57], ce qui sous-entend que la concentration maximale en hydroperoxydes augmente avec la température, ce qui n'est pas le cas pour le polypropylène par exemple [76].

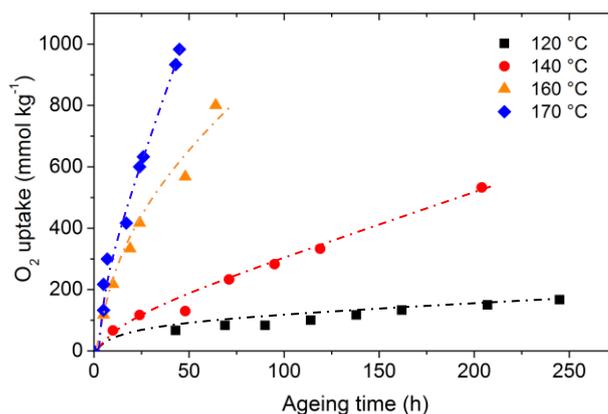


Figure 13. Absorption d'oxygène pour des films de PA6 entre 120 et 170 °C.

Dans cette même étude, ils constatent une tendance similaire à celle des courbes d'absorption d'oxygène en suivant l'évolution des carbonyles au cours du vieillissement par spectroscopie infrarouge, soit une absence de période d'induction avec une cinétique initiale d'oxydation croissante avec la température. On notera que cette absence de période d'induction est aussi observé dans le cas de réseaux époxy (par exemple : une résine DGEBA (diglycidyl éther de bisphénol A) réticulée par du polyamidoamine (PAA) [77]).

La chimiluminescence est une technique expérimentale communément utilisée dans l'étude du vieillissement des polymères. L'émission de luminescence est généralement associées à différentes réactions d'oxydation notamment la décomposition des POOH, les réactions de coupures de chaîne ou encore l'excitation des carbonyles formés [78,79,80,81,82,83,84]. Cependant, un certain nombre

[76] Richaud E, Farcas F, Fayolle F, Audouin L, Verdu J. Hydroperoxide build-up in the thermal oxidation of polypropylene – A kinetic study. *Polym Degrad Stab* **92**,1 (2007) 118-124.

[77] Zahra Y, Djouani F, Fayolle B, Kuntz M, Verdu J. Thermo-oxidative aging of epoxy coating systems. *Prog Org Coatings* **77** (2014) 380–387.

[78] Billingham NC, Then ETH, Gijsman P. Chemiluminescence from peroxides in polypropylene. Part I: Relation of luminescence to peroxide content. *Polym Degrad Stab* **34**,1-3 (1991) 263-277.

[79] Billingham NC, Grigg MN. The kinetic order of decomposition of polymer hydroperoxydes assessed by chemiluminescence. *Polym Degrad Stab* **83**,3(2003) 441-451.

[80] Celina M, George GA. An heterogeneous model for the thermal oxidation of solid polypropylene from chemiluminescence. *Polym Degerad Stab* **40**,3 (1993) 23.

d'auteurs concluent effectivement sur une relation directe entre la chimiluminescence et la décomposition des POOH, ces études permettent de conclure sur leur stabilité/instabilité au cours de l'oxydation des matériaux considérés [85,86,87]. Dans le cas des polyamides, les auteurs ayant utilisés cette technique ont montré des courbes de chimiluminescence dont la tendance est comparable à celles de mesures d'absorption d'oxygène avec une cinétique d'émission maximale en luminescence au début de l'exposition [88,89,90].

Gijsman et Verdun indiquent qu'il existe une relation linéaire entre l'intensité de luminescence et l'absorption d'oxygène, cette relation est dépendante de la température, de la matrice polymère, de la stabilisation et de l'état du matériau (poudre, granulé ou film) [75]. Ils attribuent le comportement singulier des polyamides à la faible stabilité des hydroperoxydes générés. Sachant que la concentration maximale en hydroperoxydes s'écrit :

$$[POOH]_{MAX} = \frac{k_3^2}{k_{1u} \cdot k_6} [PH]^2 \quad (\text{Eq. 1})$$

Si $(POOH)_{MAX}$ est faible, trois hypothèses peuvent être proposées et sont énoncées ci-dessous :

- Soit le produit $k_3[PH]$ est faible,
- Soit la constante de terminaison k_6 est élevée,
- Soit la constante d'amorçage unimoléculaire k_{1u} est élevée.

-
- [81] Blakey I, George GA. Simultaneous FTIR emission spectroscopy and chemiluminescence of oxidizing polypropylene: evidence for alternate chemiluminescence. *Macromolecules* **34** (2001) 1873-1880.
- [82] Fratricova M, Simon P, Schwarzer P, Wilde HW. Residual stability of polyurethane automotive coatings measured by chemiluminescence and equivalence of Xenotest and Solisi ageing tests. *Polym Degrad Stab* **91** (2006) 96-100.
- [83] Koutny M, Vaclavkova T, Matisová-Rychlá L, Rychly J. Characterization of oxidation progress by chemiluminescence: A study of polyethylene with pro-oxidant additives. *Polym Degrad Stab* **93** (2008) 1515-1519.
- [84] Maláková M, Rychlý J, Matisová-Rychlá L, Csomorová K, Janigová I, Wilde H-W. Assessing the progress of degradation in polyurethanes by chemiluminescence. I. Unstabilised polyurethane films. *Polym Degrad Stab* **92**,12 (2010) 2367-2375.
- [85] Matisová-Rychlá L, Rychlý J, Verdu J, Audouin L, Csomorova K. Chemiluminescence and thermogravimetric study of thermal oxidation of polypropylene. *Polym Degrad Stab* **49**,1 (1995) 51-55.
- [86] Richaud E, Audouin L, Fayolle B, Verdu J, Matisová-Rychlá L, Rychlý J. Rate constants of oxidation of unsaturated fatty esters studied by chemiluminescence. *Chem Phys Lipids* **165**,7 (2012) 753-759.
- [87] Verdu J, Colin X, Audouin L, Rychlý J, Matisová-Rychlá L. Chemiluminescence from the thermal oxidation of polyisoprene and polybutadiene I. Influence of oxygen pressure on the chemiluminescence of polyisoprene during its oxidation. *Polym Degrad Stab* **91**,6 (2006) 1387-1394.
- [88] Lanská B, Matisová-Rychlá L, Brozek J, Rychlý J. Chemiluminescence of polyamides II. Luminescence accompanying thermooxidation of lactam-based polyamides related to the content of end-groups of molecules. *Polym Degrad Stab* **66** (1999) 433-444.
- [89] Lanská B, Matisová-Rychlá L, Rychlý J. Chemiluminescence of polyamides. I. Luminescence accompanying autooxidation of lactams and thermolysis of lactams hydroperoxydes. *Polym Degrad Stab* **64** (1998) 119-127.
- [90] Cerruti P, Carfagna C, Rychlý J, Matisová-Rychlá L. Chemiluminescence from oxidation of polyamide 6,6. I. The oxidation of pure polyamide. *Polym Degrad Stab* **82** (2003) 477-485.

On peut supposer que l'instabilité des hydroperoxydes ne leur permet pas de s'accumuler dans la matrice polymère jusqu'à atteindre la concentration critique notée $[POOH]_C$ indispensable au démarrage de l'amorçage bimoléculaire. Nous allons donc commencer par nous intéresser à la stabilité des hydroperoxydes.

2.1.3.1.2. Analyse cinétique

Peu de données sur les constantes de vitesse d'oxydation des polyamides à longue chaîne carbonée sont disponibles dans la littérature. Dans le Tableau 5, nous avons compilé les données expérimentales de constante d'amorçage unimoléculaire k_{1u} expérimentales issues de la littérature de différents POOH :

- $[POOH]$ pour le PA11 et PA12 à 60 °C [91,92],
- $[POOH]$ pour des amides modèles à 131 et 71 °C [93].

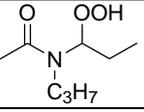
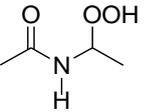
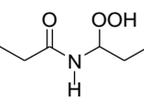
Molécule	131 °C		77 °C		60 °C		Réf.
	C_0 (mol L ⁻¹)	k_{1u} (s ⁻¹)	C_0 (mol L ⁻¹)	k_{1u} (s ⁻¹)	C_0 (mol L ⁻¹)	k_{1u} (s ⁻¹)	
	0.752	$4.78 \cdot 10^{-4}$					[93]
	0.491	$8.28 \cdot 10^{-4}$					[93]
	0.525	$8.22 \cdot 10^{-4}$					
	0.2	$6.90 \cdot 10^{-4}$	0.548	$4.35 \cdot 10^{-6}$			
	0.185	$6.38 \cdot 10^{-4}$					
	0.065	$5.50 \cdot 10^{-4}$	0.222	$1.35 \cdot 10^{-5}$			[93]
PA11					0.015-0.020	$1.35 \cdot 10^{-5}$	[91,93]
PA12					0.44	$2.1 \cdot 10^{-5}$	[91,92]
PE		$6.4 \cdot 10^{-6}$				$8.7 \cdot 10^{-10}$	[94]
PP		$5.9 \cdot 10^{-6}$				$1.1 \cdot 10^{-9}$	[95]

Tableau 5. Compilation des données de la littérature sur les constantes de vitesse de premier ordre de décomposition des POOH pour des composés modèles, PA11, PA12, PE et PP.

[91] Tang L, Sallet D, Lemaire J. Photochemistry of poly undecanamides.1. Mechanisms at short and long wavelengths. *Macromol* **15**, 5 (1982) 1432-1437.

[92] Lemaire J, Arnaud R, Gardette J-L. Low temperature thermo oxidation of thermoplastics in the solid state. *Polym Degrad Stab* **33**,2 (1991) 277-294.

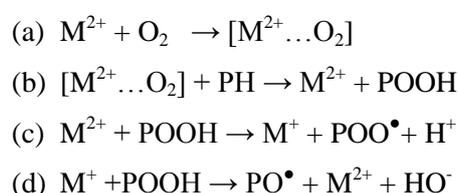
[93] Sagar BF. Auto-oxidation of *N*-alkyl-amides. Part. II. *N*-alkyl-amide hydroperoxydes and di-*N*-alkyl-amide peroxides. *J Chem Soc Part B Phys Org* (1967) 428-439.

[94] Khelidj N, Colin X, Audouin L, Verdu J, Monchy-Leroy C, Prunier V. Oxidation of polyethylene under irradiation at low-temperature and low dose rate. Part. II. Low temperature thermal oxidation. *Polym Degrad Stab* **91**,7 (2006) 1598-1605.

[95] Richaud E, Farcas F, Bartelomé P, Fayolle B, Audouin L, Verdu J. The effect of oxygen pressure on oxidation kinetics of unstabilised polypropylene. *Polym Degrad Stab* **91**,2 (2006) 398-405.

D'après le Tableau 5, $E_{1u} \sim 115 \text{ kJ mol}^{-1}$ est déterminé pour les PA11 et PA12 et $E_{1u} \sim 90 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour les molécules modèles, ces énergies sont proches entre les molécules modèles et les polyamides. Pour un processus de premier ordre, on sait que le facteur pré-exponentiel k_{1u° est étroitement lié à la fréquence de vibration moléculaire de sorte $k_{1u^\circ} \sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Les énergies d'activation déterminées sont plus faibles que pour le PE de sorte que l'amorçage présente une cinétique plus rapide pour les PA et confirment la faible stabilité des hydroperoxydes des PA.

Les sels de métaux de transition tels que les sels de cuivre, ont souvent été reportés pour leur rôle de catalyseur d'oxydation notamment dans le cas des polyoléfines [96,97] mais aussi dans les polyamides [98]. Les réactions chimiques faisant intervenir un sel métallique de transition sont décrites ci-dessous [99] :



La molécule de dioxygène est activée par le métal au cours de la réaction (a) et l'espèce intermédiaire formée réagit rapidement sur un site réactif d'une chaîne macromoléculaire pour former des hydroperoxydes (b). Les réactions schématisées en (c) et en (d) conduisent à une décomposition rédox des hydroperoxydes ce qui revient à accélérer l'amorçage et donc l'oxydation du substrat.

La décomposition des hydroperoxydes est à l'origine de la formation d'autres espèces dans le milieu telles que les imides, les aldéhydes ou encore les acides carboxyliques, ces autres produits d'oxydation sont décrits ci-dessous.

2.1.3.2. Les carbonyles et autres produits d'oxydation

Ce paragraphe a pour unique objectif de recenser les produits observés ou suggérés par différents travaux portant sur la thermo- et/ou photo-oxydation des polyamides ou de molécules modèles.

[96] Sack S, Schär S, Steger E, Wagner H. Studies on the mechanism of the copper-catalyzed thermal oxidation on low-density polyethylene. *Polym Degrad Stab* **7** (1984) 193-203.

[97] Chan MG, Allara DL. Infrared reflection studies of the mechanism of oxidation at copper-polyethylene interface. *J Colloid Inter Sci* **47,3** (1974) 697-704.

[98] Cerruti P, Rychlý J, Matisová-Rychlá L, Carfagna C. Chemiluminescence from oxidation of polyamide 6,6: II. The effect of metal salts. *Polym Degrad Stab* **84,2** (2004) 199-206.

[99] Schwarzenbach K, Gilg B, Müller D, Knobloch G, Rauquet J-R, Pota-Graziosi P *et al.* 1. Antioxidants. Dans H. Zweifel, *Plastics Additives Handbook*. © Munich: Hanser Gardner Publication, Inc.

En plus de confirmer l' α -N-méthylène en tant que site majoritaire d'oxydation, Levantovskaya [100] et Sagar [93,101] parviennent à proposer trois produits principaux d'oxydation par décomposition de l' α -N-hydroperoxide ou par isomérisation du radical peroxy correspondant (Figure 14) : (1) un aldéhyde et un amide primaire, (2) N-formylamide et (3) un imide.

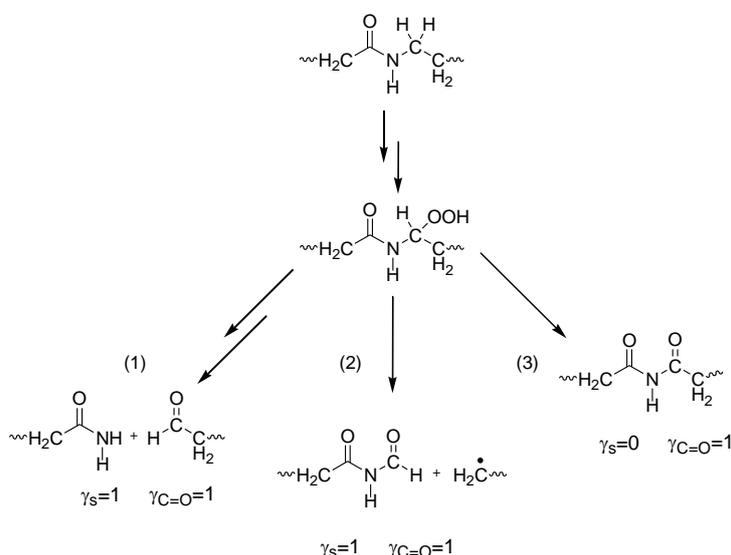


Figure 14. Produits d'oxydation des polyamides tels que décrits par Sagar [93] avec les rendements $\gamma_{C=O}$ et γ_s associés, respectivement le rendement de formation des carbonyles et celui de coupure de chaîne.

Les réactions (1) et (2) conduisent à l'apparition d'un carbonyle avec une coupure de chaîne d'où un rendement de coupure de chaîne relatif à la formation des espèces carbonyles $\gamma_s/\gamma_{C=O}$ égal à 1, sachant que le macroradical formé au cours de la réaction (2) va participer au processus radicalaire en chaîne. La formation de l'imide (3) n'induit pas de coupure de chaîne de sorte $\gamma_s/\gamma_{C=O}$ est nul pour cette réaction.

2.1.3.2.1. Les imides

L'imide apparaît pour certains auteurs comme l'espèce carbonyle majoritaire au cours de l'oxydation des polyamides [102,103]. Les Tableau 6 et 7 compilent les données expérimentales concernant les produits de décomposition de différents amides aliphatiques et cycliques ainsi que le $\gamma_s/\gamma_{C=O}$ correspondant.

[100] Levantovskaya II, Kovarshaya BM, Dralyuk GV, Neiman MB. Mechanism of thermal oxidative degradation of polyamides. *Vysokomol soyed* **6**,10 (1964) 1885-1890.

[101] Lock VM, Sagar BF. *J Chem Soc Part B Phys Org* (1966) 690-696.

[102] Lanská B. Thermo-oxidation of lactam based polyamides with carboxylic end-groups. Decomposition of 6-hydroperoxy-6-hexanelactam in the presence of carboxylic acids. *Eur Polym J* **30**,2 (1994) 197-204.

[103] Lemaire J, Gardette J-L, Rivaton A, Roger A. Dual photochemistries in aliphatic polyamides, bisphenol A polycarbonate and aromatic polyurethanes – a short review. *Polym Degrad Stab* **15**,1 (1986) 1-13.

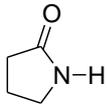
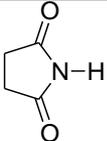
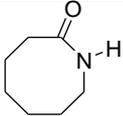
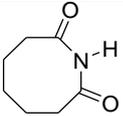
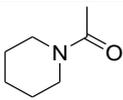
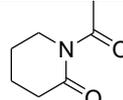
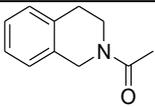
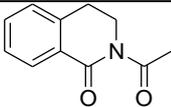
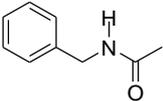
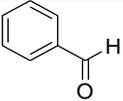
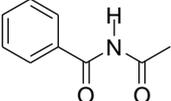
Amide	T (°C)	Produits de réaction	Rendement de réaction	$\gamma_s/\gamma_{C=O}$	Références
	80		90-93		[104,105]
	80		98		[104]
	80		42-94		[104,105]
	20		87		[104]
	20		19	0.22	[104]
			69		

Tableau 6. Compilation des données expérimentales concernant la décomposition des amides cycliques.

[104] Coniglio A, Galli C, Gentili P, Vadalà R. Oxidation of amides by laccase-generated aminoxyl radicals. *J Mol Catal B* **50**,1 (2008) 40-49.

[105] Sagar BF. Auto-oxidation of N-alkylamide. Part III. Mechanism of thermal oxidation. *J Chem Soc Part B Phys Org* (1967) 1047-1067.

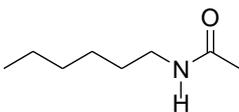
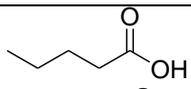
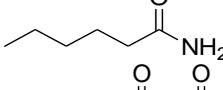
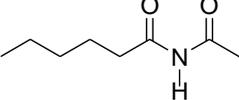
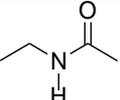
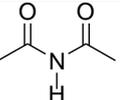
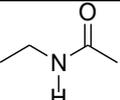
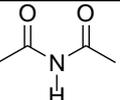
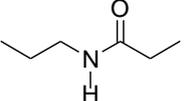
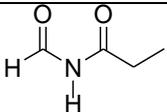
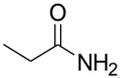
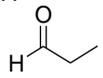
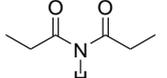
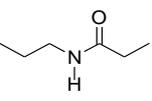
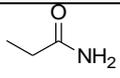
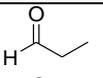
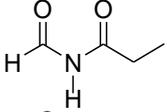
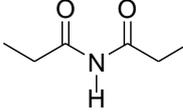
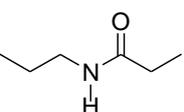
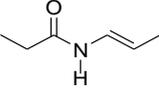
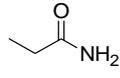
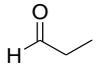
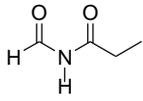
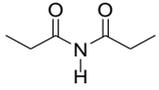
Amide	T (°C)	Produits de réaction	Rendement de réaction	$\gamma_s/\gamma_{C=O}$	Réf.
	80		14		[106]
			13		
			37		
	0		73		[106]
	75		38		[105]
	0	EtOH + 	3	0.26	[106]
		 + 	14		
			48		
	75	 + 	3	0.6	[106]
		EtOH + 	26		
			19		
	131		15	0.45	[106]
		 + 	15		
		EtOH + 	30		
			40		

Tableau 7. Compilation des données expérimentales concernant la décomposition des amides aliphatiques.

[106] Minisci F, Punta C, Recupero F, Fontana F, Pedulli F. Aerobic oxidation of *N*-alkylamides catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide under mild conditions. Polar and enthalpic effects. *J Org Chem* **67**,8 (2002) 2671-2676.

Cette compilation de données issues de la décomposition de produits modèles permet la proposition de scénarios plausibles sur le mécanisme d'oxydation des polyamides :

- (a) L'imide apparaît nettement comme le produit majoritaire dans la plupart des cas qu'il s'agisse d'amides aliphatiques ou cycliques.
- (b) Le rendement de formation de l'imide de ces amides modèles semble dépendre de la température, la concentration en imide diminue lorsque la température de décomposition augmente. Nous pouvons nous interroger sur l'existence d'un mécanisme compétitif à la formation de l'imide avec une énergie d'activation supérieure. Cette question reste ouverte pour le moment, nous nous proposons d'y répondre dans la suite de l'étude car il s'agit d'un sujet crucial pour le modèle cinétique.
- (c) La décomposition des amides hétérocycliques conduit à un rendement de formation d'imides supérieur à celui des amides aliphatiques. Cette observation peut s'expliquer par la contrainte conformationnelle induite par le cycle qui doit favoriser la formation de l'imide contrairement à l'amide aliphatique, certainement plus favorable au processus compétitif.
- (d) Les α amino-alcools n'ont pas été observés. Dans le cas où ils se formeraient, ils se décomposeraient très rapidement pour former des espèces de stabilité supérieure.

2.1.3.2.2. Aldéhydes et acides carboxyliques

Les aldéhydes apparaissent dans la voie mécanistique (1) schématisée dans la Figure 14 et sont observés dans les Tableaux 6 et 7.

Dans leur étude sur l'oxydation thermique et photochimique des nylons, Allen *et al* indiquent une relation claire entre l'apparition des carbonyles et celle de la phosphorescence [107]. Ils concluent que les aldéhydes et les cétones sont les espèces les plus susceptibles d'émettre de la phosphorescence dans la région entre 400-500 nm. Gijnsman *et al* observent aussi la formation des aldéhydes dans leur étude sur les mécanismes de thermo-oxydation de composés modèles de PA46 et PA66 [108]. Ceux-ci seraient issus de la β -scission du radical alkoyle avec deux mécanismes susceptibles de se produire chacun conduisant à la formation de radicaux (Figure 15).

[107] Allen NS, McKellar JF, Phillips GO. Phosphorescence from nylon polymers: Effects of thermal and photochemical oxidation *J. Polym Sci: Polym Chem Ed* **12**,6 (1974) 1233-1241.

[108] Gijnsman P, Tummers D, Janssen K. Differences and similarities in the thermooxidative degradation of 46 and 66. *Polym Degrad Stab* **49** (1995) 121-125.

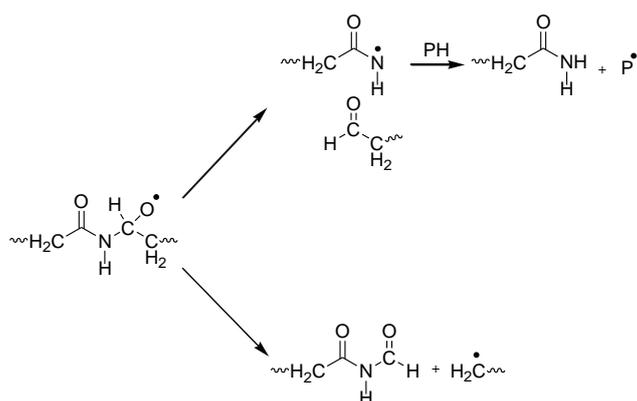


Figure 15. Mécanisme de formation des aldéhydes par β scission de la liaison C-N.

La présence des aldéhydes est importante car ceux-ci correspondent à des traceurs de coupures de chaîne.

Un processus non radicalaire au cours duquel l' α -N-alcool serait formé peut être envisagé [109]. Cet alcool de faible stabilité se décomposerait rapidement pour former un amide primaire et un aldéhyde.

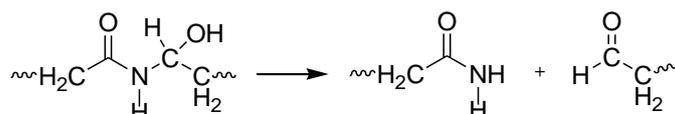


Figure 16. Décomposition de l' α -N-alcool.

Les aldéhydes sont des espèces très réactives en présence de dioxygène et sont susceptibles de s'oxyder pour former des acides carboxyliques. Botelho *et al* mettent en évidence la formation d'acide carboxylique au cours de l'oxydation par spectroscopie FTIR (infrarouge à transformée de Fourier) en mettant le PA11 en présence du tétrafluorure de soufre (SF_4) et observent l'apparition et l'augmentation du pic à 1841 cm^{-1} caractéristique du fluorure d'acyle dérivé de l'acide carboxylique [66]. Le traitement par SF_4 est généralement utilisé dans l'étude de l'oxydation des polymères pour mettre en évidence la présence des acides carboxyliques [110,111,112,113]. L'augmentation de la concentration en acide carboxylique au cours de l'oxydation du PA66 est aussi observée par Cerruti *et*

[109] Karstens T, Rossbach V. Thermooxidative degradation of polyamide 6 and 6,6. Kinetics of the formation and inhibition of UV/Vis active chromophores. *Makromol Chem* **190** (1989) 3033-3053.

[110] Heacock JF. Determination of carboxyl groups in the presence of carbonyl groups in oxidized polyolefins by using sulfur tetrafluoride *J Appl Polym Sci* **7,6** (1963) 2319-2322.

[111] Wilhelm C, Gardette J-L. Infrared identification of carboxylic acids formed in polymer photooxidation. *J Appl Polym Sci* **51,8** (1994) 1411-1420.

[112] Sinturel C, Lemaire J, Gardette J-L. Photooxidation of fire retarded polypropylene: III. Mechanism of HAS inactivation. *Eur Polym J* **36,7** (2000) 1431-1443.

[113] Rivaton A, Lalande D, Gardette J-L. Influence of the structure on the γ -irradiation of polypropylene and on the post-irradiation effects. *Nucl Inst Meth B* **222**, 1-2 (2004) 187-200.

al en spectroscopie FTIR [114]. Notons que l'observation des acides carboxyliques peut être « marquée » par la décarboxylation (formation de CO₂) [64].

2.1.3.2.3. Autres produits d'oxydation

Le vieillissement thermo-oxydant des polyamides étant responsable du jaunissement du matériau, l'enjeu d'un certain nombre d'études a été d'identifier les structures chimiques des chromophores ainsi que leur mécanisme de formation.

Pour certains auteurs, c'est l'accumulation de carbonyles α,β -insaturés au cours de l'oxydation qui est responsable du jaunissement. Deux voies de formation de ces espèces sont proposées dans la Figure 17.

Selon Fromageot *et al*, l'aldéhyde issu de la décomposition homolytique de l' α -N-alkoxyde subit une crotonisation liée à la présence de radicaux dans le milieu (a), ces espèces qui s'accumulent dans la matrice des PA6, PA11 et PA12 sont mises en évidence par le réactif de Brady (2,4-dinitrophénylhydrazine noté DNPH) [115,116,117]. D'autres auteurs comme Do *et al* proposent une réaction radicalaire complémentaire sur l'imide avec la formation du radical préférentiellement en α du carbonyle conduisant à la formation d'un imide α,β -insaturé (b) [118]. La conjugaison de ces espèces α,β -insaturées serait à l'origine du jaunissement des polyamides.

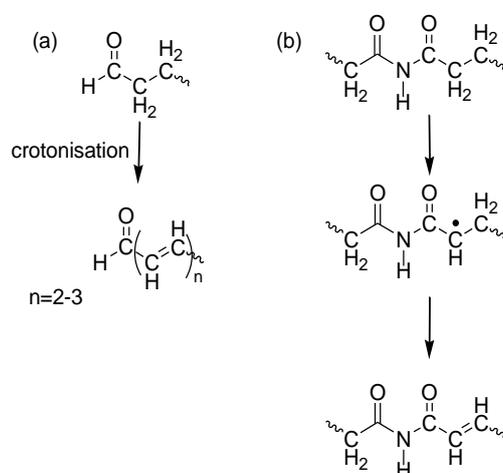


Figure 17. Formation des espèces α,β -insaturées.

[114] Cerruti P, Lavorgna M, Carfagna C, Nicolais L. Comparison of photo-oxidative degradation of polyamide 6,6 films stabilized by HALS and CuCl₂+KI mixtures. *Polym Degrad Stab* **46** (2005) 4571-4583.

[115] Fromageot D, Roger A, Lemaire J. Thermo-oxidation yellowing of aliphatic polyamides. *Angew Makromol Chem* **170**,1 (1989) 71-85.

[116] Lemaire J, Gardette J-L, Rivaton A, Roger A. Dual Photo-chemistries in Aliphatic Polyamides, Bisphenol A Polycarbonate and Aromatic Polyurethanes - A Short Review. *Polym Degrad Stab* **15**,1 (1986) 1-13.

[117] Lemaire J, Arnaud R, Gardette J-L. Low Temperature Thermo-oxidation of Thermoplastics in the Solid State. *Polym Degrad Stab* **33**,2 (1991) 277-294.

[118] Do CH, Pearce EM, Bulkin BJ, Reimschuessel HK. FT-IR Spectroscopic Study on the Thermal and Thermal Oxidative Degradation of Nylons *J Polym Sci Part A: Polym Chem* **25** (1987) 2409-2424.

Selon Kartens et Rossbach, qui ont étudié les chromophores issus de la dégradation des PA6 et 66, l'accumulation d'oligoènimines est à l'origine de la coloration du matériau [109,119]. Ces espèces sont formées par polycondensation aldolique des azométhines, aussi appelées bases de Schiff avec un rôle décisif attribué aux amines terminales (Figure 18). Cette réaction sous-entend la formation de ponts inter et/ou intra macromoléculaires donc de la réticulation. De plus, les bases de Schiff peuvent être formées à partir d'une cétone issue de l'attaque sur un β ou γ -*N*-méthylène [120] et d'une amine terminale induisant aussi de la réticulation [121].

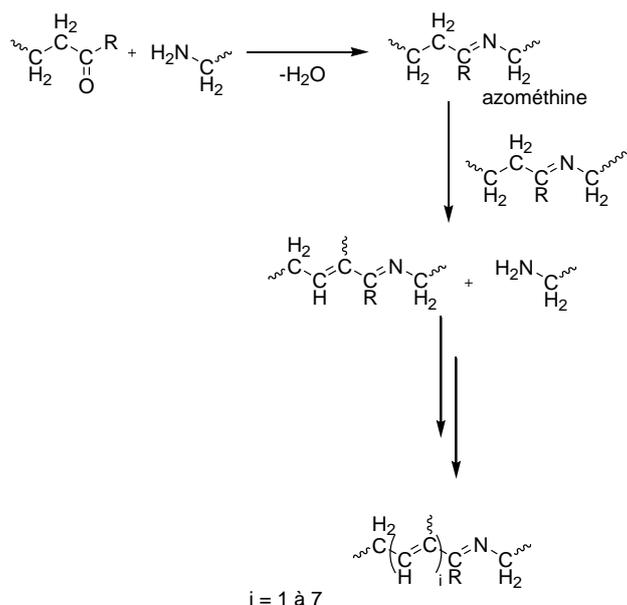


Figure 18. Polycondensation aldolique des azométhines.

Une substance jaune extraite par Li et Hu après hydrolyse d'un film de PA6 oxydé est caractérisée par différentes techniques (Spectrométrie de masse, FTIR, UV-Vis, RMN ^{13}C et ^1H) et les produits qui la composent sont identifiés comme étant des α -céto carbonyles de faible masse molaire [122]. Karstens et Rossbach évoquent aussi les α -céto carbonyles comme espèces chromophores responsables du jaunissement des polyamides au cours de l'oxydation [109].

[119] Lanská B, Doskocisová D, Matisová-Rychlá L, Puffr R, Rychlý J. Thermooxidation of lactam-based polyamides with amino end-groups. Thermooxidation of hexano-6-lactam and decomposition of 6-hydroperoxyhexano-6-lactam in the presence of primary amines. *Polym Degrad Stab* **63** (1999) 469-479.

[120] Allen NS. Thermal and photo chemical oxidation of Nylon 6,6 : Some aspects of the α,β -unsaturated carbonyl groups and hydroperoxydes. *Polym Degrad Stab* **8** (1984) 55-62.

[121] Allen NS, Harrison MJ, Follows GW, Matthews V. Thermal and Photo-chemical degradation of Nylon 6,6 polymer: Part 1- Influence of amine-carboxyl end group balance on luminescent species. *Polym Degrad Stab* **19** (1987) 77-95.

[122] Li R, Hu X. Study on discoloration mechanism of polyamide 6 during thermo-oxidative degradation *Polym Degrad Stab* **62**, 3 (1998) 523-528.

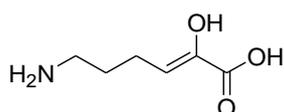


Figure 19. α -céto carbonyles de faible masse molaire observé par Li et Hu [110].

D'autres volatils que CO_2 sont observés tels que NH_3 , MeOH et différents mécanismes sont proposés [65,123].

La diversité des produits d'oxydation mise en évidence ou suggérée dans la littérature peut laisser penser qu'une modélisation cinétique de l'oxydation constitue un défi insurmontable. La grande majorité des produits détectés peut être considérée comme des produits secondaires et ne doivent intervenir dans un schéma cinétique qu'en tant que produits stables, ne jouant pas de rôle cinétique. Trois grandes observations peuvent être soulignées pour discuter de l'éventualité d'élaborer un modèle cinétique :

- (1) Les imides formés correspondent au produit majoritaire de l'oxydation des polyamides et amides modèles, ils sont directement issus de la décomposition des POOH. Ceci est une caractéristique qui simplifiera l'élaboration du modèle.
- (2) L'origine des aldéhydes est un exemple de cas problématique pour le modèle cinétique. Une solution est de proposer que leur formation est uniquement liée à la décomposition des hydroperoxydes :

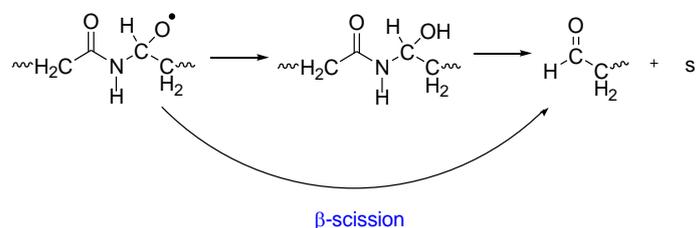


Figure 20. Réaction simplifiée : coupures de chaîne et aldéhydes.

(3) Un cas réellement problématique pour le modèle cinétique correspond à la réticulation schématisée par la Figure 18 qui fait intervenir d'autres hydrogènes que les α -N-méthylènes. Un modèle cinétique peut alors être envisagé en posant un certain nombre d'hypothèses simplificatrices. Nous tenterons de répondre à ces problématiques dans la suite de cette étude.

Les polyamides sont rarement formulés en absence d'antioxydants qui viennent accroître leur durée de vie. Modéliser l'oxydation des polyamides implique au préalable de comprendre le mode

[123] Smith JN, White II GV, White MI, Bernstein R, Hochrein JM. Characterization of Volatile Nylon 6.6. Thermal-Oxidative Degradation Products by Selective Isotopic Labeling and Cryo-GC/MS. *J Am Soc Mass Spectrom* **23** (2012) 1579-1592.

d'action et l'influence de ces stabilisants qui interviennent aussi dans le jaunissement des formulations.

2.2. Stabilisation des polyamides

Les additifs des matériaux polymères doivent répondre à un certain nombre de critères afin de garantir leur efficacité tout au long de la vie du matériau. Ils doivent résister aux conditions de mise en œuvre et survivre, le plus longtemps possible, aux conditions de stockage et d'utilisation du matériau. De plus, la législation très stricte, notamment pour les emballages alimentaires, peut imposer une résistance aux pertes physiques telles que l'évaporation ou encore l'exsudation des stabilisants au cours de l'utilisation.

Dans cette partie, les principaux antioxydants des polymères sont présentés ainsi que leur mode d'action, leurs interactions sur la chimie de l'oxydation des polyamides seront évoquées en dernier lieu.

2.2.1. Principes généraux de stabilisation des polymères

Il a été montré que la dégradation thermo-oxydante est un processus radicalaire en chaîne présentant un caractère auto-entretenu par la décomposition des hydroperoxydes qui est source de nouvelles espèces et de nouveaux radicaux dans la matrice. La Figure 21 schématise de manière minimaliste la boucle fermée du processus d'oxydation en situant l'action des inhibiteurs de radicaux et des décomposeurs d'hydroperoxydes.

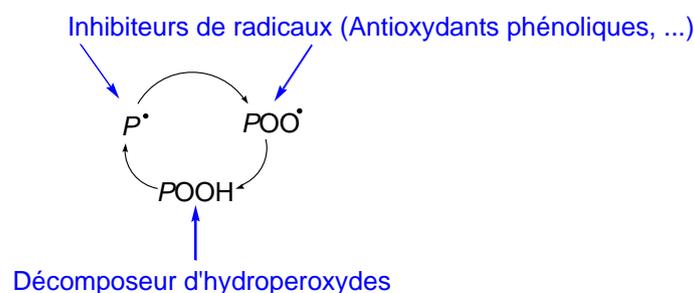


Figure 21. Action des stabilisants sur le schéma en boucle fermée de l'oxydation.

2.2.2. Les inhibiteurs de radicaux

Le mode d'action des antioxydants phénoliques est décrit sur la Figure 22, ci-dessous [124,125] :

[124] Pospíšil J. Chemical and Photochemical behavior of phenolic antioxidants in polymer stabilization – a state of the art report- Part I. *Polym Degrad Stab* **40** (1993) 217-232.

[125] Gensler R, Plummer CJG, Kausch H-H, Kramer E, Pauquet J-R. Thermo-oxidative degradation of isotactic polypropylene at high temperatures: phenolic antioxidants versus HAS. *Polym Degrad Stab* **67,2** (2000) 195-208.

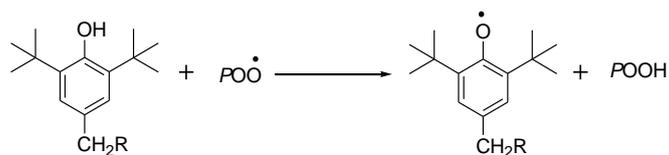
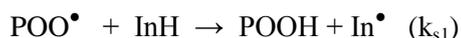


Figure 22. Mode d'action des antioxydants phénoliques.

Le radical phénoxy résultant, stabilisé par résonance et stériquement encombré, ne peut pas propager la réaction d'oxydation. De plus, il peut s'isomériser en radical cyclodiénonyle capable de contribuer également à la stabilisation en se combinant à d'autres (macro)radicaux.

Une équation simplifiée du mode d'action du phénol peut être écrite de la manière suivante [126,127] :



Où In^\bullet serait le radical stable, incapable de propager la réaction d'oxydation. La constante de vitesse k_{s1} est associée à cette première réaction de stabilisation par le phénol noté InH . On considère que les antioxydants phénoliques sont efficaces si $k_{s1}[\text{POO}^\bullet][\text{In}^\bullet] > k_3[\text{POO}^\bullet][\text{PH}]$, donc que $k_{s1} \gg k_3$. En d'autres termes, la liaison O-H du phénol doit être plus faible et plus réactive vis-à-vis des radicaux que la liaison C-H du polymère concernée par l'acte de propagation. L'encombrement stérique du stabilisant ainsi que la mobilité du stabilisant auront un rôle sur l'efficacité de la stabilisation.

Pospíšil *et al* proposent une réaction supplémentaire susceptible de se produire au cours de la stabilisation par le phénol sur les radicaux peroxydes (Figure 23) [128].

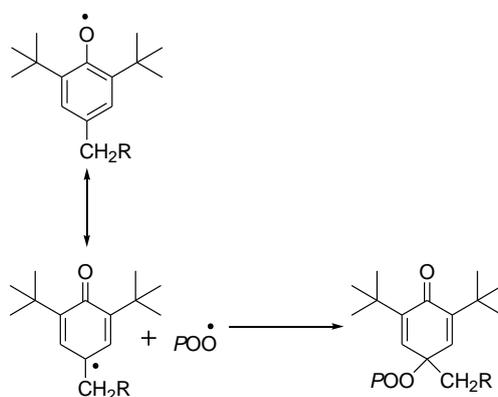
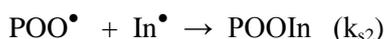


Figure 23 Réaction de stabilisation supplémentaire des phénols.

Cette seconde réaction de stabilisation peut être simplifiée de la manière suivante :



[126] Richaud E, Fayolle B, Verdu J. Polypropylene stabilization by hindered phenols – Kinetic aspects. *Polym Degrad Stab* **96** (2011) 1-11.

[127] Richaud E. Kinetic modelling of phenols consumption during polyethylene thermal oxidation. *Eur Polym J* **49** (2013) 2223 – 2232.

[128] Pospíšil J, Habicher W-D, Pilar J, Nespurek S, Kuthan J, Piringner G-O, Zweifel H. Discoloration of polymers by phenolic antioxidants. *Polym Degrad Stab* **77,3** (2002) 531–538.

La constante de vitesse k_{s2} est associée à cette réaction de stabilisation, la réaction ne conduisant pas à la formation d'un hydroperoxyde contrairement à la première réaction de stabilisation (Figure 22). Le phénol n'est plus susceptible de réagir par la suite.

De plus, les phénols sont susceptibles de réagir à plusieurs reprises car ils sont généralement constitués de plusieurs noyaux phénoliques afin d'augmenter leur efficacité. Pour exemple, l'Irganox® 1098, majoritairement utilisé dans la stabilisation des polyamides 6 et 66, possède une structure chimique comprenant deux phénols et des deux groupements amides censés augmenter la solubilité du stabilisant dans les polyamides (Figure 24).

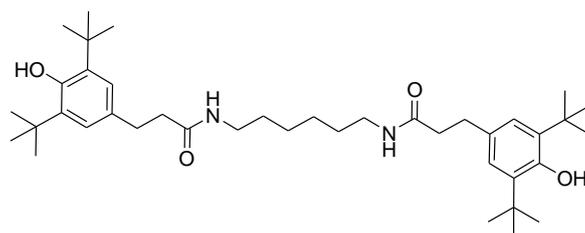


Figure 24. Structure chimique de l'Irganox® 1098.

L'effet des antioxydants sur la stabilisation des polyoléfines a été longuement étudié afin de déterminer leur efficacité [129,130,131,132,133,134]. Cependant, en comparaison, seulement peu d'études ont porté sur les cinétiques de thermo-oxydation des polyamides et sur l'efficacité des stabilisants et encore moins sur la modélisation cinétique.

Les travaux en chimiluminescence de Forsström *et al* sur l'effet de l'Irganox® 1098 (100-400 ppm) sur l'oxydation de films de PA6 indiquent toujours l'absence de période d'induction malgré la présence de l'antioxydant phénolique (Figure 25) [135].

[129] Catalina F, Peinado C, Allen NS, Corrales T. Chemiluminescence of polyethylene: The comparative antioxidant effectiveness of phenolic stabilizers in low-density polyethylene. *J Polym Sci. Part.A : Polym. Chem* **40**,19 (2002) 3312-3326.

[130] Gugumus F. Effect of temperature on the lifetime of stabilized and unstabilized PP films. *Polym Degrad Stab* **63**,1 (1999) 41-52

[131] Parrondo A, Allen NS, Edge M, Liauw CM, Fontan E. Additive interactions in the stabilization of film grade high-density polyethylene. Part I: Stabilization and influence of zinc stearate during melt processing. *J Vinyl Add Tech* **8**,2 (2002) 90-102.

[132] Jipa S, Osawa Z, Otsuki H, Nishimoto M. Chemiluminescence assessment of the effectiveness of some phenolic antioxidants for heat stabilization of irradiated LDPE. *Polym Degrad Stab* **56**,1 (1997) 45-53.

[133] Richaud E, Fayolle B, Verdu J. Polypropylene stabilization by hindered phenols – Kinetic aspects. *Polym Degrad Stab* **96**,1 (2011) 1-11.

[134] Richaud E, Farcas F, Fayolle B, Audouin L, Verdu J. Accelerated ageing of polypropylene stabilized by phenolic antioxidants under high oxygen pressure. *J Appl Polym Sci* **110**,6 (2008) 3313-3321.

[135] Forsström D, Reitberger T, Terselius B. Thermo-oxidative stability of polyamide 6 films II. Chemiluminescence techniques. *Polym Degrad Stab* **67** (2000) 255-261.

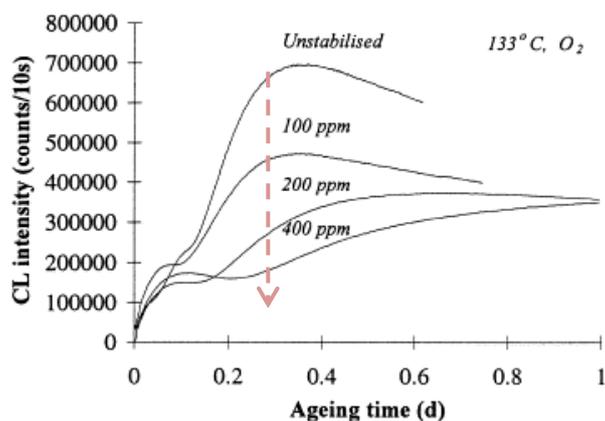


Figure 25. Courbes de chimiluminescence du PA6 stabilisé avec différentes concentrations en Irganox® 1098 vieilli sous oxygène à 133 °C [135].

Force est de constater que la vitesse initiale n'est que très faiblement impactée par la présence de l'antioxydant phénolique sachant qu'augmenter la concentration ne conduit pas à l'apparition d'une période d'induction caractéristique des polyoléfines. Cela signifie qu'il ne réduit que faiblement la concentration initiale en hydroperoxyde $[POOH]_0$ (induite par une oxydation au cours de la mise en œuvre). Cependant, son effet est significatif dans le second régime observé où l'intensité de chimiluminescence est de plus en plus réduite pour des formulations plus concentrées en Irganox® 1098. L'étude comparative de l'effet des antioxydants sur la thermo-oxydation du PA6 de Monakhova *et al* montre aussi une absence de période d'induction en présence de stabilisants [136] de même que Forsström et Terselius [137].

Outre les études en chimiluminescence, Lanská réalise des mesures de consommation de dioxygène sur les films de PA6 stabilisé [138] et des molécules modèles du PA6 [139] afin d'étudier l'efficacité des phénols et met en évidence que contrairement aux polyoléfines, la stabilisation par les phénols n'est que très peu significative. Sachant que les producteurs industriels de polyamides utilisent des antioxydants phénoliques dans leurs formules stabilisées, nous nous proposons ici d'éclaircir cette ambiguïté.

[136] Monakhova TV, Bogayevskaya TA, Shlyapnikov YA. The noninhibited and inhibited oxidation of polyamides. *Polym Sci USSR* **29**,5 (1987) 1146-1151.

[137] Forsström D, Terselius B. Thermo oxidative stability of polyamide 6 films. I. Mechanical and chemical characterization. *Polym Degrad Stab* **67** (2000) 69-78.

[138] Lanská B. Stabilization of polyamides—I. The efficiency of antioxidants in polyamide 6. *Polym Degrad Stab* **53**,1 (1996) 89-98

[139] Lanská B. Stabilization of polyamides—II. Reactions of antioxidants with peroxy radicals of 6-hexanelactam. *Polym Degrad Stab* **53**,1(1996) 99-109

2.2.3. Les décomposeurs d'hydroperoxydes

La décomposition des hydroperoxydes est la principale, sinon la seule, source de radicaux aux températures d'intérêt. Cette réaction joue donc un rôle clé au cours de l'oxydation. Comme leur nom l'indique, le rôle des décomposeurs d'hydroperoxydes est de détruire les hydroperoxydes au fur et à mesure de leur formation dans la matrice sans pour autant conduire à la formation de radicaux. Les thioesters ou les phosphites sont utilisés à ce dessein dans les polyoléfines. A titre d'exemple, le mode d'action des phosphites est schématisé dans la Figure 26 [140,141] :



Figure 26. Mode d'action des phosphites.

Les décomposeurs d'hydroperoxydes allongent ainsi la période d'induction dans le cas des polyoléfines et réduisent la vitesse d'amorçage qui est dépendante de la concentration en POOH. Ce mode de stabilisation n'est efficace que lorsque la décomposition homolytique des POOH est suffisamment lente pour que l'acte de stabilisation soit compétitif.

D'autre part, les sels de métaux de transition, et en particulier les sels de cuivre, ont aussi été identifiés comme décomposeurs d'hydroperoxydes dans le cas des polyamides [142,143], outre leur effet pro-dégradant (§ 2.1.3.1.2.). Janssen *et al* ont étudié leur mode d'action en travaillant à partir de molécules modèles de polyamide en présence de différents sels métalliques (CuI, CuCl, CuCl₂, CoCl₂,...) en combinaison ou non avec l'iodure de potassium (KI) [144]. Ils mettent en évidence l'efficacité considérable des sels de cuivre en tant qu'antioxydant et relèvent le rôle synergique de KI qui a un double effet : décomposeur d'hydroperoxydes et réducteur de Cuivre (II) [114,144,145,146]. La Figure 27 décrit le mécanisme proposé par Janssen *et al* [144].

[140] Neri C, Costanzi S, Riva RM, Farris R, Colombo R. Mechanism of action of phosphites in polyolefin stabilization. *Polym Degrad Stab* **49**,1 (1995) 65-69.

[141] Djouani F, Richaud E, Fayolle B, Verdu J. Modelling of thermal oxidation of phosphite stabilized polyethylene. *Polym Degrad Stab* **96**,7 (2011) 1349-1360.

[142] Dunn P, Samson GF. The stress cracking of polyamides by metal salts. Part. I. Metal halides. *J Appl Polym Sci* **13**,8 (1969) 1641-1655.

[143] Chao LC, Chang EP. Interaction of anhydrous ferric chloride with nylon 6. *J Appl Polym Sci* **26**,2 (1981) 603-610.

[144] Janssen K, Gijsman P, Tummers D. Mechanistic aspects of the stabilization of polyamides by combinations of metal and halogen salts. *Polym Degrad Stab* **49**,1 (1995) 127-133.

[145] Lánská B, Matisová-Rychlá L, Rychlý J. Stabilization of polyamides IV. Thermo-oxidation of hexano-6-lactam in the presence of alkali metal salts. *Polym Degrad Stab* **87**,2 (2005) 361-375.

[146] Bigger SW, Gribben M, Rogers SA. Colour changes in pigmented Nylon 6 systems containing copper iodide. *Polym Degrad Stab* **93**,9 (2008) 1711-1714.

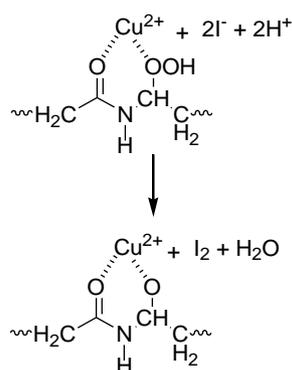


Figure 27. Mode d'action de l'iodure de cuivre.

Dans ce schéma, le cuivre est susceptible de former un complexe de coordination avec l'oxygène de la fonction amide et l'oxygène de l'hydroperoxyde inter ou intramoléculeire et induit une décomposition non radicalaire des hydroperoxydes en présence des ions iodure, cette réaction conduirait à la formation de l' α -N-alcool. Cependant, nous avons vu précédemment que cet alcool étant de faible stabilité se décomposait rapidement en induisant des coupures de chaîne. Un moyen de mettre en évidence un tel mécanisme est de comparer l'évolution des masses molaires en présence et en absence de CuI. Nous nous proposons de répondre à cette question dans le **Chapitre 5 (Chapitre 5 § 3.2.)**. Un complexe de coordination peut aussi se former entre l'oxygène et l'azote de l'amide de manière inter- et/ou intramoléculeire, ce qui a pour effet de réduire la réactivité de l' α -N-méthylène face à l'oxydation [114,147].

Dans la Figure 28 ci-dessous, les réactions (b) et (c) traduisent l'effet synergique d'un mélange de stabilisation comprenant KI et des sels métalliques.

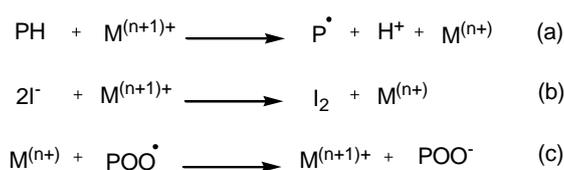


Figure 28. Mode d'action pro-oxydant du métal de transition (a) et rôle stabilisant synergique de l'iodure et de l'ion métallique (b et c).

Afin d'éviter la formation de radicaux suivant la réaction (a), les iodures vont réduire le cuivre (b) afin de le rendre disponible pour une réaction de stabilisation non radicalaire (c). On peut supposer que POO^- en présence de proton, va conduire à la formation d'un nouvel hydroperoxyde

[147] Karacan I, Tunçel KS. Thermal stabilization of poly(hexamethylene adipamide) fibers in the presence of ferric chloride prior to carbonization. *Polym Degrad Stab* **98,9** (2013) 1869-1881.

POOH. On notera également que la seule complexation du cuivre par le polyamide est susceptible d'avoir un effet de stabilisation si elle gêne les réactions rédox avec les POOH.

L'effet de stabilisation du cuivre est non seulement dépendant de la concentration introduite [145] mais aussi de la température [114], cette particularité n'a pas été observée dans le cas du nickel. Ainsi lorsque la température est inférieure à 140 °C, le cuivre agit en tant qu'antioxydant. Par contre au-delà de 140 °C, il catalyse l'oxydation comme dans le cas du polyéthylène par exemple. L'effet des sels de cuivre au cours de l'oxydation des polyamides est significativement complexe et reste à éclaircir.

3. Conséquences de l'oxydation sur les propriétés d'utilisation

Les réactions d'oxydation conduisent à la modification de la structure chimique du matériau et à des modifications physiques qui peuvent altérer les propriétés d'utilisation du matériau. Nous allons ici présenter les résultats bibliographiques en considérant dans un premier temps qu'il s'agit d'une oxydation homogène, cela devrait être vérifié dans la suite de l'étude, dans le travail expérimental sur nos échantillons.

3.1. Jaunissement

La formation de carbonyles ainsi que la conjugaison peuvent être responsable du jaunissement du matériau. Dans le cas des polyamides, plusieurs propositions ont été réalisées quant à la structure chimique du chromophore responsable du jaunissement (cf. § 2.1.3.).

La structure jaune extraite par hydrolyse d'un film de PA6 oxydé est caractérisée par spectroscopie UV-Visible par Li *et al* au cours du vieillissement thermo-oxydant (Figure 29) [122].

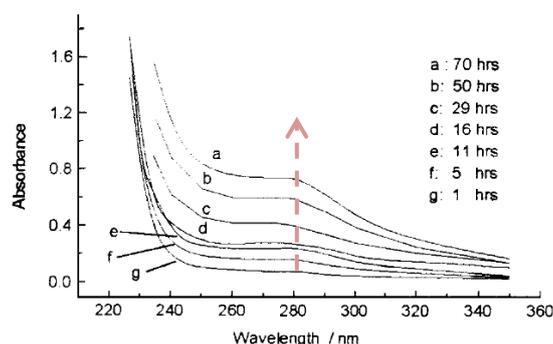


Figure 29. Evolution du spectre UV-Vis de la substance jaune issue de l'hydrolyse du PA6 vieilli à 120 °C (dans 0.4 M H₂SO₄).

Les spectres UV-Vis montrent l'évolution d'une bande d'absorption relativement nette vers 280 nm qui augmente au cours de l'oxydation, conduisant au jaunissement du matériau. Li *et al* identifient les chromophores de faible masse moléculaire comme étant des α -céto carbonyles.

Fromageot *et al* proposent, quant à eux, des chromophores de type carbonyles α,β -insaturés issus de la crotonisation des aldéhydes [115].

Les stabilisants phénoliques sont aussi susceptibles d'être à l'origine du jaunissement dans le polymère (Figure 30) [124,148,149].

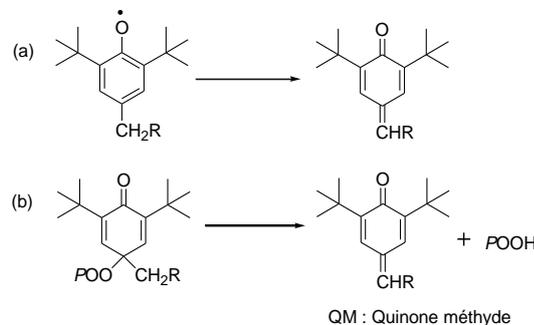


Figure 30. Formation des quinones méthydes (QM), produits d'oxydation colorés des phénols.

En effet, les quinones méthydes (QM) sont formées au cours de la stabilisation et sont des espèces chromophores. Le radical phénoxy se réarrange en radical cyclohexadienonyl. Ce dernier peut subir une dismutation (voie (a)) ou se combiner avec un radical peroxy POO^\bullet pour former un hydroperoxyde (voie (b)). Les deux voies conduiraient finalement à une QM (cf. § 2.2.2.).

Quant aux sels de cuivre, l'étude de Bigger *et al* sur l'hydrolyse du PA6 indique que ces derniers sont colorés dès la mise en œuvre du fait de la formation d'oxydes tels que Cu_2O (rouge) ou CuO (noir) et prennent une coloration jaune au cours de l'oxydation [146]. Les oxydes de cuivre ayant réagis ne sont plus susceptibles de participer à la réaction de stabilisation. Cependant, l'origine de la coloration par les sels de cuivre reste une question ouverte.

3.2. Fragilisation

La fragilisation est aussi une conséquence majeure du vieillissement thermo-oxydant des matériaux polymères. Ce processus se caractérise par une diminution de la ductilité du matériau polymère ce qui le rend sensible à toutes sollicitations mécaniques au cours de son utilisation. Il est clair qu'il existe une relation étroite entre les réactions de coupures de chaîne induite par l'oxydation et l'évolution d'un comportement ductile vers un comportement fragile du matériau. Dans le cas des polymères amorphes, il existe une masse molaire critique notée M'_c qui gouverne le comportement mécanique du polymère telle que :

[148] Bangee OD, Wilson VH, East GC, Holme I. Antioxidant-induced yellowing of textiles. *Polym Degrad Stab* **50,3** (1995) 313-317

[149] Pospisil J, Nespurek S, Pilar J. Impact of photosensitized oxidation and singlet oxygen on degradation of stabilized polymers. *Polym Degrad Stab* **93,9** (2008) 1681-1688.

- Lorsque $M_w > M'_c$, le comportement ductile est lié à la présence du réseau d'enchevêtrements permettant l'étirement des chaînes responsable de la déformation plastique [150].
- Lorsque $M_w < M'_c$, le polymère devient fragile car la densité d'enchevêtrements est fortement diminuée de sorte que les chaînes ne constituant plus un réseau mécaniquement actif, ne peuvent plus s'étirer avant la rupture.

Cependant, cette interprétation n'est pas aussi claire dans le cas des polymères semi-cristallins car la morphologie cristalline intervient aussi dans les propriétés à la rupture en particulier la déformation à la rupture qui apparaît comme un paramètre pertinent en sollicitation uniaxiale pour les polymères initialement ductiles [151]. Il est alors nécessaire de déterminer dans le cas des polyamides quels sont les paramètres structuraux qui gouvernent la transition ductile/fragile et donc la durée de vie d'un point de vue mécanique. Un critère de fin de vie d'un point de vue mécanique et microstructural reste à définir.

La littérature ne comprend que peu d'études complètes susceptibles d'être exploitées entièrement en vue d'établir des corrélations entre les modifications mécaniques, macromoléculaires et moléculaires. Nous nous proposons d'utiliser les résultats de Kiliaris *et al* [152], Forsström et Terselius [137] pour le PA6 ainsi que ceux d'El Mazry *et al* [71] pour le PA66.

3.2.1. Evolution des propriétés mécaniques

Au cours de l'étude de la thermo-oxydation du PA6, Forström et Terselius suivent l'évolution de la déformation à la rupture (ϵ_R) sur des films de 40 à 60 μm à différentes températures. Les résultats sont présentés dans la Figure 31.

[150] Kausch H-H. Polymer Fracture. 2nd revised and enlarged Springer-Verlag. © 1986 Berlin Heidelberg New York. London Paris Tokyo.

[151] Fayolle B, Audouin L, Verdu J. Oxidation induced embrittlement in polypropylene — a tensile testing study. *Polym Degrad Stab* **70**,3 (2000) 333-340.

[152] Kiliaris P, Papaspyrides CD, Pfaender R. Influence of accelerated aging on clay-reinforced polyamide 6. *Polym Degrad Stab* **94**,3 (2009) 389-396.

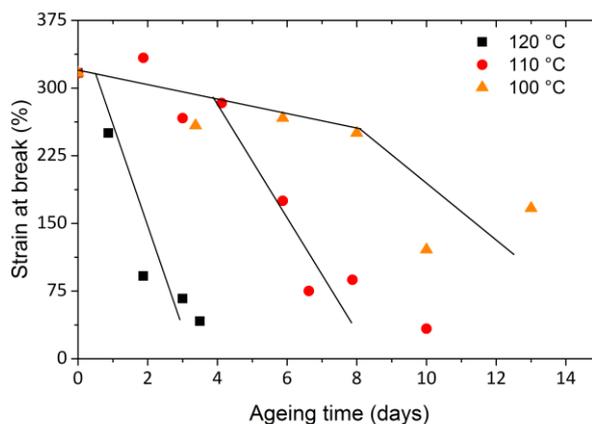


Figure 31. Evolution de la déformation à la rupture sur des films de PA6 non stabilisé (40-60 µm) [137].

Dans le cas d'un critère de fragilisation fixé lorsque ε_R atteint une valeur de 50 %, la fragilisation est observée lorsque les masses molaires atteignent 40 à 50 % de leur valeur initiale. Dès quatre jours d'exposition à 120 °C, le PA6 est fragile, tandis qu'à 100°C, la fragilisation n'est pas observée dans le domaine d'expérimentation. Ils constatent aussi que l'Irganox® B1171 (mélange 50/50 d'Irganox® 1098 et d'Irgafos® 168, antioxydant de type phosphite soit un décomposeur d'hydroperoxydes) permet légèrement de retarder la fragilisation du PA6.

3.2.2. Oxydation : Evolution des masses molaires, les coupures de chaîne et la cristallinité

Au cours la thermo-oxydation du PA6, Forsström *et al* constatent une diminution de M_n et M_w sans pour autant modifier l'indice de polydispersité (IP), qui reste proche de 2 (avec un $IP_0 \approx 2$). Ces observations sont caractéristiques d'une dégradation oxydante par coupure de chaîne aléatoire. Les coupures de chaîne peuvent être déterminées grâce aux relations de la loi de Saito [153] :

$$\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}} = s - x \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_{w0}} = \frac{s}{2} - 2x \quad (\text{Eq. 2})$$

Avec s (en mol kg^{-1}) le nombre de moles de coupures de chaîne et x (mol kg^{-1}) le nombre de moles d'actes de réticulation. Dans le cas où la réticulation est négligeable, les équations précédentes deviennent :

$$\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}} = s \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\frac{2}{M_w} - \frac{2}{M_{w0}} = s \quad (\text{Eq. 5})$$

[153] Saito O. The radiation of chemistry of macromolecules. Dans: Dole M, Ed. © 1972 New York: Academic Press.

Les données concernant l'évolution des masses molaires et des coupures de chaîne au cours du vieillissement thermo-oxydant des polyamides sont peu nombreuses et concernent principalement le PA6 et le PA66. Les résultats montrent généralement une rapide diminution de la masse molaire dès le début de l'exposition, l'évolution est moins rapide par la suite jusqu'à atteindre à terme un « pseudo-plateau », des observations similaires sont réalisées au cours de l'hydrolyse du PA6 et du PA11 [154,155,156]. La cinétique de diminution des masses molaires est bien sûr alors dépendante de la température d'exposition. La Figure 32 ci-après représente la diminution de la masse molaire moyenne en nombre (M_n) déterminée par rhéométrie au cours du vieillissement thermo-oxydant de films de PA66 à 120 °C [71] et l'évolution de s à 120 et 150 °C pour le PA66 [71] et le PA6 [152]. Les coupures de chaîne s sont calculées à partir des équations 4 et 5.

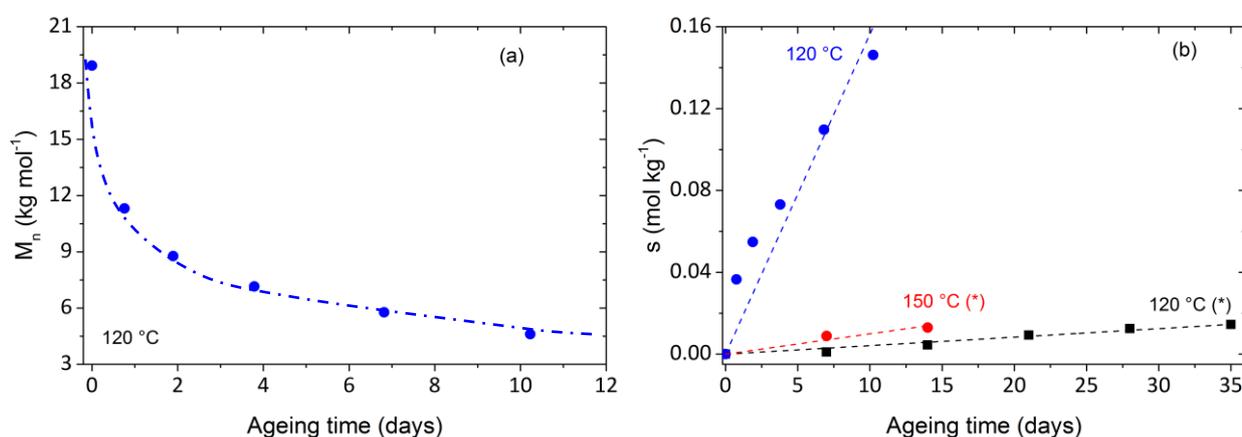


Figure 32. Evolution de la masse molaire (M_n) déterminée par rhéométrie pour des films de PA66 (30-100 μm) thermo-oxydés sous air à 120 °C [71] (a) et du nombre de coupures de chaîne s au cours de vieillissement thermo-oxydant sous air de films de PA6 *[152] à 120 et 150 °C, et de PA66 [71] (b).

La nette diminution des masses molaires dès le début de l'exposition témoigne d'un processus prédominant de coupures de chaîne par rapport à la réticulation. Les réactions de coupure de chaîne sont responsables de la diminution des masses molaires. Parmi les techniques pouvant être utilisées pour déterminer les masses molaires, la chromatographie par exclusion stérique (CES) peut être retenue comme étant l'un des moyens le plus rigoureux car elle permet de connaître M_n et M_w et rend accessible le calcul de s et x [157,158]. A l'inverse, la rhéométrie nécessite de réaliser une

[154] El-Mazry C, Correc O, Colin X. A new kinetic model for predicting polyamide 6-6 hydrolysis and its mechanical Embrittlement. *Polym Degrad Stab* **97**,6 (2012) 1049-1059.

[155] Jacques B, Werth M, Merdas I, Thominet F, Verdu J. Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water. *Polymer* **43**,24 (2002) 6439-6447.

[156] Merdas I, Thominet F, Verdu J. Hydrolytic ageing of polyamide 11—effect of carbon dioxide on polyamide 11 hydrolysis. *Polym Degrad Stab* **79**,3 (2003) 419-425.

[157] Laun S, Pasch H, Longi eras N, Degoulet C. Molar mass analysis of polyamides-11 and -12 by size exclusion chromatography in HFIP. *Polymer* **49**:21 (2008) 4502-4509.

mesure à l'état fondu d'un matériau déjà oxydé, ce dernier pouvant alors subir des coupures de chaîne secondaires par thermolyse. Quant à la viscosimétrie, elle donne accès à M_v qui, en réalité, ne correspond directement ni à M_n ni à M_w [152,155].

Les vitesses de coupures de chaîne sont dépendantes de la température de même que les cinétiques d'absorption d'oxygène et celles de formation des carbonyles. Une de questions cruciales concernant le développement d'une modélisation cinétique est la dépendance à la température de la proportion carbonyles/coupures de chaîne ($C=O/s$).

Il paraît intéressant de rechercher une corrélation entre le nombre de coupures de chaîne s et la concentration en carbonyles formés. Cette corrélation est réalisée à partir des résultats d'El Mazry *et al* dans la Figure 33.

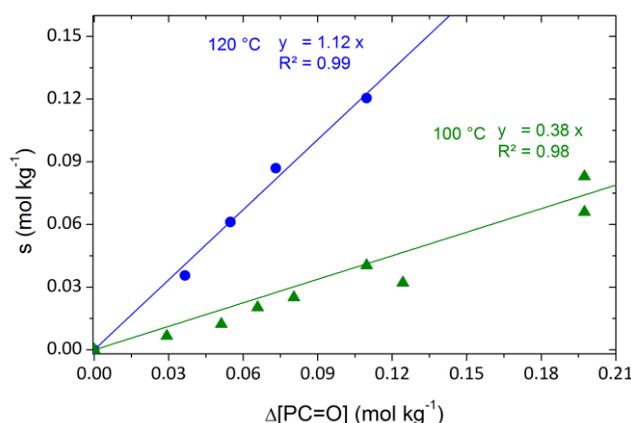


Figure 33. Nombre de coupures de chaîne en fonction des carbonyles à 100 et 120 °C pour le PA66 [71].

Ces résultats montrent que le rendement de coupures de chaîne relatif à la formation des carbonyles est dépendant de la température : inférieur à l'unité à 100 °C et supérieur de l'unité à 120 °C. Ce dernier point est en contradiction avec la compilation réalisée sur les données sur la décomposition des amides modèles dans les Tableaux 6 et 7 (§ 2.1.3.2.) où les imides seraient les carbonyles majoritaires formés au cours de l'oxydation. Or, ces espèces sont formées sans coupure de chaîne. Nous nous proposons de répondre à ces interrogations dans le cas de l'oxydation du PA11.

Les coupures de chaîne peuvent aussi être corrélées à l'évolution de la morphologie cristalline au cours de l'oxydation. Dès les années soixante, un certain nombre d'auteurs ont reporté une augmentation du taux de cristallinité au cours de processus thermo-, photo- ou radio-chimique et

[158] Mourey TH, Bryan TG. Size-exclusion chromatography in 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol. *J Chromatogr A* **964** (2002) 169-178.

se sont appuyés sur différentes techniques de caractérisation pour mettre en évidence ce phénomène notamment dans le cas des polyoléfines [159,160,161,162,163]. Les réactions de coupures de chaîne induite par l'oxydation dans la phase amorphe conduisent à la libération de fragments de chaîne macromoléculaire de plus petite taille dont la mobilité est suffisamment élevée (à l'état caoutchoutique) pour favoriser leur réorganisation et leur intégration à la surface de cristaux pré-existants, ceci ayant pour effet d'épaissir la lamelle cristalline. Ce phénomène, souvent appelé « chimicristallisation », est responsable de l'augmentation du taux de cristallinité au cours de l'oxydation et doit être dissocié du phénomène de recuit thermique qui est une cristallisation secondaire liée au fait que dans les conditions usuelles de mis en œuvre, la cristallisation est incomplète. Dans ce dernier cas, le matériau hors de l'équilibre aura alors tendance à cristalliser dès qu'une augmentation de température lui donnera une mobilité suffisante. De nombreux auteurs ont indiqué le rôle de la cristallinité sur les propriétés mécaniques au cours de la traction uniaxiale notamment sur le contrainte au seuil dans le cas de polymères semi-cristallins [164,165]. Marcellan *et al* s'appuient sur la diffraction des rayons X et la spectroscopie μ -Raman pour mettre en évidence le rôle de l'élongation des liaisons C-C du squelette hydrocarbonée des macromolécules de la phase amorphe et celle de la cristallinité au cours d'essais de traction des fibres de PA66 [166].

Kiliaris *et al* montrent ainsi une augmentation du taux de cristallinité au cours de le thermo-oxydation du PA6 [152]. Suivant le degré d'augmentation de la cristallinité, une évolution de la perméabilité aux gaz et une modification de la morphologie cristalline peut être observée au sein du matériau. Notre objectif est alors d'établir une relation quantitative entre l'évolution des masses molaires (M_w/M_n) et celle du taux de cristallinité X_C [167,168]. On introduit pour cela un rendement Y (rendement de chimicristallisation), correspondant au nombre d'unités monomères susceptible d'intégrer la phase cristalline par coupure de chaîne :

-
- [159] Oswald HJ, Turi E. The deterioration of polypropylene by oxidative degradation. *Polym Eng Sci* **5**,3 (1965) 152-158.
 [160] Mathur AB, Mathur GN. Thermo-oxidative degradation of isotactic polypropylene film: Structural changes and its correlation with properties. *Polymer* **23**,1 (1982) 54-56.
 [161] Sen K, Kumar P. Influence of gamma-irradiation on structural and mechanical properties of polypropylene yarn. *J Appl Pol Sci* **55**,6 (1995) 857-863.
 [162] Girois S, Audouin L, Verdu J, Delprat P, Marot G. Molecular weight changes during the photooxidation of isotactic polypropylene. *Polym Deg Stab* **51**,2 (1996) 125-132.
 [163] Kato Y, Carlsson DJ, Wiles DM. The photo-oxidation of polypropylene: Some effects of molecular order. *J Appl Polym Sci* **13**,7 (1969) 1447-1458.
 [164] Popli R, Mandelkern L. Influence of Structural and Morphological Factors on the Mechanical Properties of the Polyethylenes. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* **25**,3 (1987) 441-483.
 [165] Humbert S, Lame O, Vigier G. Polyethylene yielding behaviour: What is behind the correlation between yield stress and crystallinity? *Polymer* **50**,15 (2009) 3755-3761.
 [166] Marcellan A, Bunsell AR, Laiarinandrasana L, Piques R. A multi-scale analysis of the microstructure and the tensile behaviour of polyamide 66 fibre. *Polymer* **47**,1 (2006) 367-378.
 [167] Fayolle B, Richaud E, Colin X, Verdu J. Review: Degradation induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state. *J Mater Sci* **43**,22 (2008) 6999-7012.
 [168] Fayolle B, Verdu J, Radiation aging and chemi-crystallization processes in polyoxymethylene. *Eur Polym J* **47**,11 (2011) 2145-2151.

$$Y = \frac{1}{M_m} \cdot \frac{dX_c}{ds} \quad (\text{Eq. 5})$$

Avec M_m la masse molaire de l'unité de répétition (en kg mol^{-1}) soit $0.113 \text{ kg mol}^{-1}$ pour le PA6 et $M_e = 2 \text{ kg mol}^{-1}$.

Nous proposons de réaliser la corrélation entre les coupures de chaîne et le taux de cristallinité au cours du vieillissement du PA6 à 120 et 150 °C dans la Figure 34 d'après les résultats de Kiliaris *et al* [152].

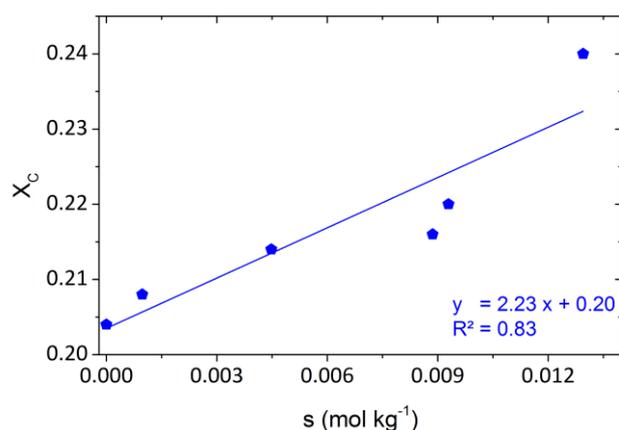


Figure 34. Détermination du rendement de chimie-cristallisation pour des films de PA6 [152].

On obtient : $Y \sim 20$ monomères par coupure de chaîne soit un segment de 2.23 kg mol^{-1} . Ce rendement de chimicristallisation est très extrêmement élevé, le fragment libéré est de l'ordre de grandeur de la masse entre enchevêtrements. Nous tenterons de déterminer Y pour le PA11.

Trois points peuvent être tirés de cette revue bibliographique de la fragilisation des polyamides aliphatiques induite par l'oxydation :

- M_n diminue dès le début de l'exposition confirmant l'absence de période d'induction,
- Les coupures de chaîne s sont largement inférieures aux carbonyles formés,
- Le rendement de chimie-cristallisation Y est très élevé.

3.2.3. Corrélations entre échelle macromoléculaire et macroscopique : détermination de M'_c

Au cours de leur travaux, El Mazry *et al* déterminent la masse molaire critique M'_c en portant la déformation à la rupture en fonction de la masse molaire moyenne (M_n ou M_w) afin de déterminer la masse molaire critique M'_c qui correspond à la transition ductile/fragile par coupure de chaîne du PA66, telle que $M'_c = 17 \text{ kg mol}^{-1} (M_n)$ [71]. Cependant, la valeur de M'_c déterminée par El

Mazry *et al* sont à prendre avec précaution car le comportement mécanique pour des masses molaires supérieures à 20 kg mol^{-1} n'est pas exploré.

M'_c n'a de sens que lorsqu'elle est comparée avec la masse molaire entre enchevêtrements M_e , afin de vérifier que M'_c est de l'ordre de M_e ce qui signifie que la fragilisation du polymère intervient lorsque le réseau d'enchevêtrements est sérieusement endommagé. Dans le cas des polymères amorphes, on sait que $M'_c \sim 5 M_e$ [10,169]. Le cas des polymères fortement cristallins est plus complexe à cause des mécanismes de déformation plastique spécifique [170]. Dans ces cas, on observe que $M'_c \sim 50 M_e$ [164] par exemple : M'_c (POM)=70-90 kg mol^{-1} [171] et M'_c (PE)= 90 kg mol^{-1} [167].

Conclusions

Cette étude bibliographique a permis de présenter les mécanismes d'oxydation et les caractéristiques cinétiques des polyamides à partir des travaux antérieurs notamment sur des amides modèles. Le caractère singulier des polyamides a été mis en évidence avec l'absence de la période d'induction (qui est généralement observée dans le cas des polyoléfines) et l'instabilité des hydroperoxydes dont la vitesse de décomposition est remarquablement élevée en comparaison avec le PE et le PP.

L'analyse bibliographique révèle un certain nombre de zones d'ombre concernant la thermo-oxydation des polyamides aliphatiques, notamment dans le cas du PA11, que nous nous proposons d'éclaircir dans la suite de ce travail. Ces points sont les suivants :

- La nature de l'amorçage : la possibilité d'utiliser un modèle en boucle fermée,
- L'existence ou non d'un processus de co-oxydation induisant l'intervention d'autres sites réactifs que les α -N-méthylènes,
- L'évolution des hydroperoxydes en thermo-oxydation, produits clés de l'oxydation, vont permettre d'affiner le modèle cinétique tout en le contraignant,
- Le rapport coupures de chaîne/carbonyles ainsi que sa dépendance à la température et à la pression partielle d'oxygène,

[169] Sha Y, Hui CY, Ruina A, Kramer EJ. Continuum and Discrete Modeling of Craze Failure at a Crack Tip in a Glassy Polymer. *Macromol* **28**,7 (1995) 2450-2459.

[170] Fayolle B, Colin X, Audouin L, Verdu J. Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene. *Polym Degrad Stab* **92**,2 (2007) 231-238.

[171] Fayolle B, Verdu J, Piccoz D, Dahoun A, Hiver J-M, G'Sell C. Thermooxidative Aging of Polyoxymethylene, Part 2: Embrittlement Mechanisms. *J Appl Sci* **111**,1 (2009) 469-475.

- L'influence de la pression partielle d'oxygène, qui est peu documentée alors qu'elle offre l'opportunité d'estimer plusieurs constantes de vitesse indépendamment les unes des autres,
- Les connaissances lacunaires sur les variations des masses molaires notamment déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (CES) donnant accès à M_n et M_w de manière précise.

Si l'on s'intéresse aux relations structure-propriétés liant les données de sortie du modèle aux variations de propriétés mécaniques et physiques, on s'aperçoit également qu'il faudrait élucider :

- Le lien entre la chute des masses molaires et le processus de fragilisation dans le cas du PA11,
- Le rôle de la morphologie cristalline et de la chimicristallisation dans le processus de fragilisation,
- L'influence de la température de sollicitation sur le processus de la fragilisation.

Enfin, nous avons vu que les phénols sont utilisés en tant qu'antioxydant des polyamides. Cependant, s'il est vrai qu'ils semblent améliorer la durabilité en se basant uniquement sur les propriétés mécaniques, leur effet de stabilisation n'est pas aussi marqué que dans le cas de la stabilisation des polyoléfines. De plus, les produits de stabilisation participent aussi au jaunissement du polymère. Les sels de cuivre, quant à eux, présentent un effet stabilisant plus net notamment lorsqu'ils sont combinés avec l'iodure de potassium. La littérature contient peu d'études cinétiques sur l'action des stabilisants au cours de l'oxydation des polyamides.

En conclusion, par le biais d'un modèle cinétique et de l'élaboration de relations structure-propriétés pertinentes, nous souhaitons contribuer à la compréhension du processus d'oxydation des polyamides et à la prédiction de leur durée de vie. La Figure 35 schématise notre stratégie d'étude.

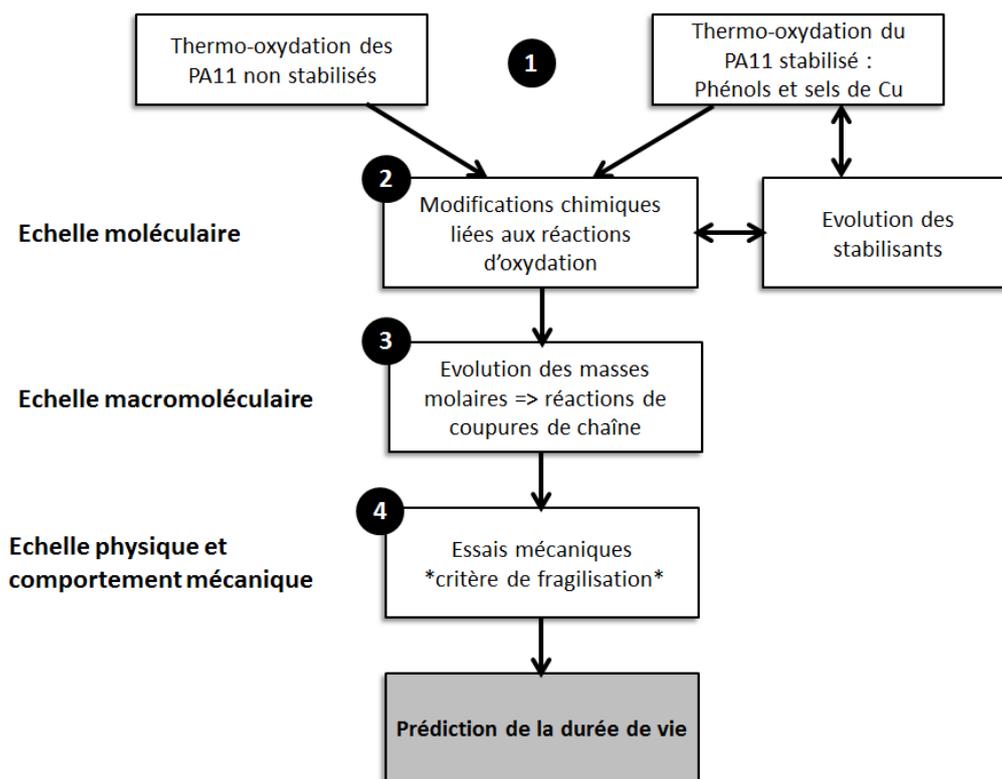


Figure 35. Stratégie de prédiction de la durée de vie.

En suivant cette stratégie, notre manuscrit débutera par les conséquences de l'oxydation sur les propriétés fonctionnelles (mécaniques et jaunissement) pour ensuite remonter sur les mécanismes et les cinétiques des modifications chimiques induites par l'oxydation.

Nous nous proposons donc tout d'abord d'établir dans le **Chapitre 2** des relations entre les évolutions chimiques du PA11 au cours de son oxydation et les processus de fragilisation et de jaunissement, ces derniers pilotant la durée de vie. Il est à noter que ces relations doivent en principe être valables quelles que soient la cinétique d'oxydation et les caractéristiques initiales du PA11.

Le **Chapitre 3** est dédié à la mise en évidence expérimentale des cinétiques des modifications induites par l'oxydation à l'échelle moléculaire et à l'échelle macromoléculaire de PA11 non stabilisé. Une attention toute particulière sera mise sur les liens possibles entre les cinétiques d'apparition des produits d'oxydation et les cinétiques de coupure de chaîne.

Le **Chapitre 4** est consacré à la construction du modèle cinétique PA11 non stabilisé et à l'identification des paramètres qui le constituent. Des comparaisons simulation-expérience seront réalisées.

Enfin, le **Chapitre 5** s'intéressera à l'action de deux familles de stabilisants. En se basant sur la caractérisation des cinétiques d'oxydation de PA11 stabilisés, les mécanismes de stabilisation et leur incorporation dans le modèle cinétique seront discutés.

2

Jaunissement et Fragilisation induite par la thermo-oxydation du PA11

SOMMAIRE

INTRODUCTION	68
1. MATÉRIAUX D'ÉTUDE	70
2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES	71
2.1. SPECTROSCOPIE UV-VIS	71
2.2. MICROSCOPIE INFRAROUGE (IR)	72
2.3. CALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE À BALAYAGE	73
2.4. CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STÉRIQUE (CES)	74
2.5. ESSAIS MÉCANIQUES	75
3. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	76
3.1. HOMOGENÉITÉ DE L'OXYDATION	76
3.2. COLORATION INDUITE PAR L'OXYDATION	77
3.3. IMPACT DE L'OXYDATION À L'ÉCHELLE MACROMOLÉCULAIRE	80
3.4. MODIFICATIONS DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES	82
3.5. CRITÈRE MACROMOLÉCULAIRE POUR LA FRAGILISATION	85
3.6. L'OXYDATION À L'ÉCHELLE DE LA MICROSTRUCTURE CRISTALLINE	86
3.7. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE SOLlicitATION SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES	90
CONCLUSIONS	96

Introduction

Les polyamides produits par ARKEMA entrent dans la préparation de pièces dont le domaine d'application est variable (c'est-à-dire la température d'application) et peut aller de la température ambiante (sport) à des températures élevées pouvant atteindre plus de 150 °C (dans le cas de certaines pièces sous capot utilisées dans l'automobile). Ainsi, la demande et le niveau d'exigence des clients relatifs à la durabilité des matériaux diffèrent suivant les conditions d'utilisation. Dans un premier temps, nous nous focaliserons sur une propriété mécanique (typiquement l'allongement à la rupture) et un critère de fin de vie associé à cette propriété correspondant à la valeur seuil en dessous de laquelle le matériau est considéré comme fragile. Le critère de fin de vie utilisé par ARKEMA se base sur la norme ISO 2578 selon laquelle un comportement fragile correspond à une diminution de 50 % de la valeur initiale de la propriété mécanique considérée.

Voici quelques exemples de cahier des charges concernant la durabilité des polyamides suivant l'application :

- Afin de classer les pièces dans une catégorie « haute température », les constructeurs automobiles demandent une tenue mécanique de 1000 heures à 150 °C ou une tenue en pointe (courte durée) à 175 °C. Généralement, ce sont des essais de choc qui sont réalisés. Cependant, les essais de traction sont effectués par le producteur dans le cadre de l'homologation matière chez le constructeur automobile.
- Pour les applications pétrolières, il s'agit principalement de tuyaux *offshore* soumis à des contraintes à des températures modérées. La demande du client est plutôt orientée vers des tenues mécaniques pouvant aller jusqu'à des dizaines d'années pour des températures entre 60 et 80 °C. Les tests mécaniques sont directement réalisés sur des tubes.
- Dans le sport où l'utilisation est généralement à température ambiante, les critères d'aspect sont généralement les plus considérés et notamment le jaunissement. Il est aussi à noter que le produit doit supporter le stockage avant utilisation et les transports (container en ambiance humide).

Les études sur les phénomènes de fragilisation par coupures de chaîne [1,2] ont permis de mettre en évidence l'existence d'une masse molaire critique M'_c séparant les régimes ductile et fragile. Cependant la comparaison de M'_c avec la masse molaire entre enchevêtrements M_e permet de distinguer ces deux cas :

[1] Kausch H- H, Heymans N, Plummer CJ, Decroly P, Matériaux Polymères. Propriétés Mécaniques et Physiques. Principes de Mise en Œuvre. © 2001, Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.

[2] Fayolle B, Richaud E, Colin X, Verdu J. Review: degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state. *J Mater Sci* **43**,22 (2008) 6999-7012

- Dans le cas des polymères amorphes ou semi-cristallins à faible taux de cristallinité, le rapport M'_c/M_e est de quelques unités. Cela signifie que la fragilisation advient lorsque le réseau d'enchevêtrements a subi une dégradation importante.
- Dans le cas des polymères semi-cristallins à phase amorphe caoutchoutique et à taux de cristallinité relativement élevé, le rapport M'_c/M_e est environ dix fois supérieur à celui des polymères amorphes. La fragilisation advient alors que le réseau d'enchevêtrements est très peu affecté. On sait que le paramètre critique pilotant la fragilisation est la distance interlamellaire.

La PA11 appartient de toute évidence à la première famille. On peut donc partir de l'hypothèse que le désenchevêtrement de chaîne (dans la phase amorphe), sous l'effet de l'étirage, joue un rôle clé dans la rupture. Bien sûr, le désenchevêtrement est d'autant plus rapide que les chaînes sont plus courtes, le temps caractéristique du processus étant plus ou moins proportionnel au cube de la masse molaire.

Un modèle cinétique donne accès au nombre de coupures de chaîne, ce dernier permet de calculer la masse molaire à tout instant. On s'attend à ce que le comportement à la rupture passe brutalement du mode ductile au mode fragile lorsque la masse molaire approche de sa valeur critique M'_c (Figure 36). Ceci signifie qu'au passage de ce seuil, la probabilité de défaillance du matériau dans une large gamme de conditions de sollicitation va augmenter fortement et brutalement. La masse molaire critique est donc un critère de fin de vie physico-chimique particulièrement intéressant car d'utilisation très générale.

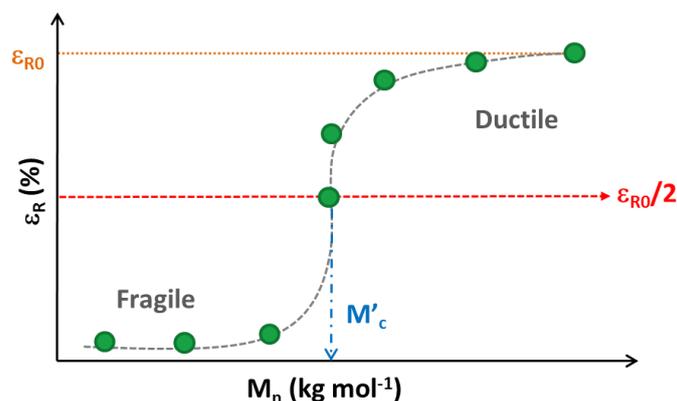


Figure 36. Détermination de la masse molaire critique M'_c .

Nous savons que la vitesse de dégradation est une fonction croissante de la température et que la connaissance de cet effet est cruciale dans un contexte d'étude de durabilité. Cependant, s'agissant de fragilisation, à notre connaissance, la totalité des travaux sur ce thème porte sur les propriétés à la rupture à température ambiante alors que, si le polymère est utilisé à température supérieure à

l'ambiante, c'est logiquement à cette température qu'il devrait être testé. **La température de sollicitation a-t-elle une influence sur le critère de fin de vie ?** Nous nous proposons de répondre à cette question.

En ce qui concerne le jaunissement, il correspond à l'accumulation de chromophores ayant une absorption sélective dans le proche UV et le violet-bleu. Compte tenu de l'absence de pic bien défini dans le spectre UV, ce dernier n'est pas d'un grand secours pour l'identification des chromophores. Cette dernière ne peut donc être envisagée que par des méthodes indirectes, notamment comparatives, en tentant d'établir des liens quantitatifs entre l'absorption des chromophores et la concentration de produits d'oxydation connus. Ce type de corrélation est proposé dans le Chapitre 3 (§ 3.1.).

1. Matériaux d'étude

Différents grades de PA11 non stabilisés produits par ARKEMA sont étudiés. Ils diffèrent par leur masse molaire initiale. Pour des raisons de confidentialité, la composition exacte de ces grades ne sera pas révélée. Leur comportement mécanique sera comparé à celui d'un film de PA11 stabilisé par un phénol (0.12 % Irganox® 1098) et à celui d'une plaque épaisse de PA11 non stabilisé, afin de voir l'influence de la stabilisation et celle de la géométrie de l'éprouvette.

Le Tableau 8 présente d'une façon exhaustive l'ensemble des polyamides et le type d'échantillon ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques et mécaniques avant vieillissement. Le choix de ces matériaux et la géométrie des éprouvettes choisies a pour but de mettre en évidence le caractère « intrinsèque » d'un critère de fragilisation, c'est-à-dire propre à la famille des PA11.

Nom échantillon	M _{no} (kg mol ⁻¹)	M _{wo} (kg mol ⁻¹)	IP ₀	X _C	T _f (°C)	ε _{RO} (%)	Géométrie éch.	[1098] wt (%)
BESNO	21.7	45.5	2.1	0.22	187.5	279-368	film	--
BESHVO	19.8	39.7	2.0	0.20	189.0	304	film	--
LMFO	12.5	23.8	1.9	0.26	188.4	313	film	--
BMNO	12.6	23.8	1.9	0.24	189.5	336	film	--
BESNO pl	13.2	42.2	3.2			437	plaque	--
BESNO 3	21.3	46.8	2.2	0.24	187.6	379	film	0.12

Tableau 8. Caractéristiques initiales des matériaux d'étude.

BESNO est ici notre grade de référence et la matrice polymère de toutes autres formulations stabilisées. L'épaisseur des films varie entre 60 et 120 μm . Les films sont mis en œuvre de la manière suivante :

- (1) La base BESNO se présente sous la forme de poudre. Dans un premier temps, le *compound* BESNO 3 (de même que tous les autres *compounds*) est préparé par extrusion bi-vis à 240 °C à partir d'un mélange physique de poudres (antioxydant + BESNO). Afin de conserver la même histoire thermique, BESNO est aussi extrudé par bi-vis pour former des granulés.
- (2) Les granulés sont mis en œuvre sous forme de film dans une extrudeuse mono-vis Randcastle RCP-0750 à 240 °C.

Les films BESHVO, BMNO et LMFO ont été fournis par l'usine de Serquigny, ARKEMA et sont préparés suivant un protocole similaire.

Les plaques BESNO pl de 1 mm d'épaisseur (25×25 mm) ont été préparées par micro-injection à 240 °C à partir de granulés de la base BESNO sur l'Inserject ®16/10 KAP (Tech SERT). Bou Malhab décrit la mise en œuvre par micro-injection ainsi que l'Inserject® utilisé [3].

2. Techniques expérimentales

Avant de procéder aux vieillissements, les échantillons sont séchés dans des étuves sous vide pendant 18 heures à 50 °C. Ils sont ensuite placés dans des étuves ventilées XUO 32 (France Etuves) à 110 °C. La température de l'étuve est régulièrement vérifiée à l'aide d'un thermocouple. Les échantillons sont régulièrement prélevés pour caractérisation.

2.1. Spectroscopie UV-Vis

Afin d'étudier le jaunissement, des spectres UV-Vis sont réalisés en transmission directement sur les films vieillis. La mesure est réalisée sur un spectrophotomètre Lambda 35 de PerkinElmer entre 200 et 800 nm, afin de suivre l'épaule à 280 nm (**Chapitre 1 § 3.1**). Cette technique a été préférée à la colorimétrie qui permet de quantifier la couleur d'un corps et donne accès à l'indice de jaunissement (*Yellowness Index* – YI), généralement employée dans l'industrie. Le colorimètre, qui prend en compte la sensibilité de l'œil humain aux différentes longueurs d'onde par un traitement électronique, est inutilisable dans notre cas pour l'analyse du phénomène en termes de concentrations des espèces absorbantes. C'est la raison pour laquelle la simple mesure d'absorbance est préférable. Le choix du traceur de jaunissement pour l'absorbance à 280 nm est justifié par la présence d'un épaulement dans le spectre UV-Visible à cette longueur d'onde.

[3] Bou Malhab N. Thèse (2012) Moulage par micro-injection des polymères semi-cristallins : Microstructures et textures des matériaux.

2.2. Microscopie infrarouge (IR)

Avant d'aller plus loin dans l'étude de la fragilisation, il est impératif de définir si celle-ci est « globale » ou « locale » [4]. Nous appellerons « fragilisation globale » une fragilisation induite par une dégradation homogène dans la totalité du volume de l'échantillon, elle se limite à l'étude d'échantillons de faible épaisseur [5,6]. Nous appellerons « fragilisation localisée » une fragilisation liée à la dégradation superficielle induite par une oxydation contrôlée par la diffusion d'O₂ dans un échantillon épais [7,8,9,10,11,12,13]. Dans un tel cas, la distribution des masses molaires dans l'échantillon vieilli serait fortement affectée par l'hétérogénéité de l'échantillon et l'analyse des relations entre comportement à la rupture de l'échantillon (épais) et structure du polymère deviendrait impossible, le matériau vieilli serait inapproprié pour l'identification d'un critère de fragilisation intrinsèque au matériau. Cependant, elle resterait possible pour des coupes microtomiques d'épaisseur assez faible pour que la dégradation puisse être considérée homogène. Seulement, les essais mécaniques sur ce type de coupes présentent des difficultés considérables, de sorte que nous nous contenterons d'interpréter les résultats obtenus sur des films. Dès lors que les relations entre dégradation et fragilisation « globale » sont connues, et que la distribution du degré de dégradation dans l'épaisseur est établie, la mécanique à la rupture devrait permettre de définir le comportement à la rupture d'un échantillon épais ayant subi une oxydation hétérogène.

Afin d'indiquer si dans notre cas d'étude l'oxydation est homogène ou hétérogène, la microscopie IR est utilisée qui permet de déterminer la distribution spatiale des carbonyles à travers l'épaisseur d'un échantillon épais (BESNO pl). Nous procédons de la manière suivante :

Une coupe de 40 µm est réalisée à travers l'épaisseur de la plaque à l'aide du microtome LEICA MR 2255 avec un angle du couteau en titane de 45 ° pour faciliter la coupe. Les analyses sont effectuées en mode transmission sur le microscope IR Spotlight™ 300 FTIR (PerkinElmer) équipé

[4] Fayolle B. Thèse (2001) Fragilisation du polypropylène induite par oxydation.

[5] Celina MC. Review article. Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction. *Polym Degrad Stab* **98**,12 (2013) 2419-2429.

[6] Fayolle B, Audouin L, Verdu J. A critical molar mass separating the ductile and brittle regimes as revealed by thermal oxidation in polypropylene. *Polymer* **45**,12 (2004) 4323-4330.

[7] Carlsson DJ, Wiles DM. Surface changes during photooxidation of polypropylene. *J Polym Sci Part B : Polym Lett* **8**,6 (1970) 419-424.

[8] Vasil'ev VA, Kudryavfseva GA, Pavlov NN. Inhomogeneous thermo-oxidative degradation during heat ageing of aliphatic polyamides in bulk. *Polym Sci USSR* **28**,10 (1986) 2373-2379.

[9] Wyzgoski MG. The effect of oven aging in polypropylene. *J Appl Polym Sci* **26**,5 (1981) 1689-1704.

[10] Bykov Ye V, Ye.V. Bystritskaya Ye V, Karpukhin ON. Evaluation of the thickness of the radiation-oxidized layer of irradiated polyethylene. *Polym Sci USSR* **29**,7 (1987) 1479-1485.

[11] Rabello MS, White JR. The role of physical structure and morphology in the photodegradation of polypropylene. *Polym Degrad Stab* **56**,1 (1997) 55-73.

[12] Blakey I, George GA. Raman spectral mapping of photo-oxidised polypropylene. *Polym Degrad Stab* **70**,2 (2000) 269-275.

[13] Yakimets I, Lai D, Guigon M. Effect of photo-oxidation cracks on behaviour of thick polypropylene samples. *Polym Degrad Stab* **86**,1 (2004) 59-67.

d'un détecteur MCT 100×100 refroidi à l'azote liquide [14,15]. Le logiciel SpectrumIMAGE™ (PerkinElmer) permet de piloter le porte-échantillon motorisé sur les axes x et y afin de réaliser un balayage automatique à travers la section. Le domaine spectral est de 4000 à 600 cm⁻¹ avec une résolution de 4 cm⁻¹ et le spectre est une accumulation de 16 scans. Les spectres sont collectés puis analysés sur le logiciel Spectrum 10™ (PerkinElmer). La méthode de détermination des carbonyles est décrite dans la suite de l'étude (cf. **Chapitre 3 § 2.1**).

2.3. Calorimétrie différentielle à balayage

Le taux de cristallinité est déterminé par calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour *Differential Scanning Calorimetry*) sur la Q1000 de ThermalAnalysis Instruments (TA). Environ 5 mg d'échantillon est placé dans une coupelle en aluminium non hermétique (Standard Pan et Standard Lid chez TA). La procédure expérimentale correspond à un cycle de chauffe de 25 °C à 250 °C à 10 °C min⁻¹. Cette technique permet de déterminer l'enthalpie de fusion ΔH_f . Le taux de cristallinité est calculé à partir de l'équation suivante :

$$X_C = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ} \quad (\text{Eq. 1})$$

Avec ΔH_f° l'enthalpie de fusion pour un PA11 100 % cristallin égale à 226.4 J g⁻¹ [16].

Bien que la DSC ne donne accès qu'à une information globale sur la cristallinité, elle a été préférée à la diffraction des rayons X (DRX) plus précise mais cette dernière se révèle être une technique lourde dans le cas d'échantillons anisotropes ce qui est le cas des films mis en œuvre par extrusion car les échantillons présentent une orientation des cristaux (dans la direction de l'extrusion). Un calcul précis du taux de cristallinité implique de réaliser des figures de pôle et une analyse complexe qui sort du cadre de cette thèse [17,18,19].

[14] Gutiérrez GG. Thèse (2010) Oxydation des nanocomposites à matrice polyoléfinique.

[15] Gutiérrez G, Fayolle B, Régnier G, Medina J. Thermal oxidation of clay-nanoreinforced polypropylene. *Polym Degrad Stab* **95**,9 (2010) 1708-1715.

[16] Inoue M. Studies on crystallization of high polymers by differential thermal analysis. *J Polym Sci Part A: Gen Pap* **1**,8 (1963) 2697-2709.

[17] Rhee S, White JL. Crystalline Structure and Morphology of Biaxially Oriented Polyamide-11 Films. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* **40**,23 (2002) 2624-2640.

[18] Mendoza R. Thèse (2005) Morphologies induites dans les pièces en polyoléfine moulées par injection.

[19] Shanak H, Astrid Naumann A, Lion J, Götz W, Pelster R. Orientation of nano-crystallites and anisotropy of uniaxially drawn α -polyamide 6 films: XRD, FTIR, and microwave measurements. *J Mater Sci* **49**,23 (2014) 8074-8083.

2.4. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

La CES a été choisie pour le suivi des masses molaires car elle permet d'accéder à plus d'informations que la viscosimétrie (qui donne uniquement accès à M_v) [20]. De plus, ici, la séparation est réalisée à basse température contrairement à la rhéométrie où l'échantillon déjà oxydé se trouve porté à haute température ce qui induit une dégradation supplémentaire qui peut fausser les résultats [21].

Les échantillons (films et plaques) sont mis en solution dans de l'1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropan-2-ol (HFiP) de pureté > 99 % fourni par VWR. En pratique, des découpes de 15 à 17 mg de film/plaque sont placées dans un flacon et pesées à l'aide d'une balance directement connectée à un « titreur » (Metrohm) permettant de délivrer le volume exact d'HFiP pour une solution de concentration finale 1 mg mL⁻¹. L'HFiP étant hygroscopique, il est nécessaire de bien fermer les flacons une fois le mélange terminé. Après une légère agitation manuelle, les solutions sont laissées au repos à température ambiante pendant la nuit. Puis, après filtration à travers des filtres Acrodisc CR PTFE 0.2 µm (PALL Light Sciences), les échantillons sont placés dans le chromatographe Water Alliance 2695 pour y être injectés. L'injection dont le volume est de 100 µL est réalisée à température ambiante. Le système chromatographique est monté comme suit :

- 1 pré-colonne de 8 mm de diamètre et 50 mm de long remplie de silice greffée de 7 µm, la taille des pores est de 1000 et 100 Å. Elle a pour rôle de protéger le système de séparation en cas d'impuretés ou de bouchage.
- 2 colonnes de 8 mm de diamètre et de 300 mm de long montées en série avec le même remplissage que la pré-colonne.

Ces colonnes, fournies par Polymer Standards Services (PSS, Mainz, Germany), sont maintenues à 40 °C, le débit de la phase mobile (HFiP + 0.05 mol L⁻¹ trifluoroacétate de potassium - KTFAC) est de 1 mL min⁻¹. Le détecteur différentiel d'indice de réfraction qui utilise une source lumineuse dont la longueur d'onde est centrée autour de 880 nm est un WATERS 410. Les données sont traitées avec le logiciel PSS WinGPC v.5. La calibration est réalisée par des PMMA (polyméthacrylate de méthyle) quasi homodisperses dont la masse molaire varie entre 420 et 1900000 g mol⁻¹ de sorte que le logiciel nous donne les masses molaires exprimées en équivalent PMMA. La courbe de calibration est ajustée par un polynôme d'ordre 5. Par contre, dans ce rapport, les masses molaires seront toujours exprimées en équivalent PA11, le calcul permettant d'accéder à ces données à

[20] Jacques B, Werth M, Merdas I, ThomINETTE F, Verdu J. Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water. *Polymer* **43**,24 (2002) 6439-6447.

[21] El-Mazry C, Ben Hassine M, Correc O, Colin X. Thermal oxidation kinetics of additive free polyamide 6-6. *Polym Degrad Stab* **98**,1 (2013) 22-36.

partir des masses molaires en équivalent PMMA (étalons) est décrit dans l'Annexe 1. Cette Annexe décrit aussi le mode de détermination des insolubles par le logiciel PSS WinGPC.

2.5. Essais mécaniques

Les essais de traction uniaxiale sont réalisés sur une machine de traction Instron® 5881 qui présente la particularité d'être équipée d'une enceinte thermostatée permettant le contrôle de la température au cours de l'essai. Trois températures d'essais ont été choisies en plus de la température ambiante (25 °C) : 50, 80 et 110 °C. Les haltères (de longueur de la zone utile L_0 de 20 mm pour les films et 13 mm pour les plaques) sont découpées à l'aide d'un emporte-pièce après vieillissement et maintenues au cours de l'essai par des mors pneumatiques adaptés à la caractérisation de films. La vitesse de traction est de 10 mm min^{-1} avec une cellule de force de 1 kN. Les essais sont réalisés sur 7 éprouvettes par temps de vieillissement.

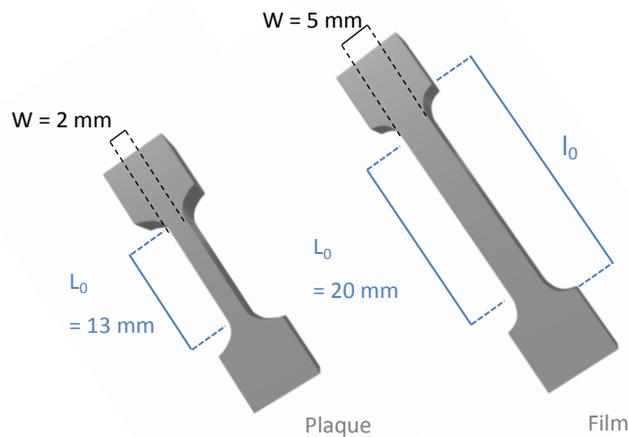


Figure 37. Géométrie des éprouvettes de traction (film et plaque).

Les résultats sont présentés sous forme de courbes de la contrainte nominale (déterminée à l'aide du capteur de force) en fonction de la déformation nominale axiale. Pour rappel, en supposant que la déformation est homogène dans l'éprouvette, la contrainte nominale σ et la déformation nominale ε sont obtenues telles que :

$$\sigma = \frac{F}{S_0} ; \varepsilon = \frac{d}{l_0} \quad (\text{Eq. 2})$$

Avec d le déplacement imposé et l_0 la longueur de référence du capteur, F est la force mesurée et S_0 correspond à la section initiale utile de l'éprouvette telle que $S_0 = B.W$ et B correspond à l'épaisseur de l'échantillon. L'Annexe 2 vient justifier le choix de ne pas utiliser d'extensomètre vidéo sur l'ensemble de nos mesures.

Le matériau se fragilisant au cours de l'oxydation, son évolution se caractérise par un raccourcissement du plateau plastique (Figure 38) avec une courbe initiale t_0 (en vert sur la figure) correspondant à un échantillon après recuit. La déformation et la contrainte à la rupture, respectivement ε_R et σ_R , sont les paramètres que nous allons suivre au cours du vieillissement, sachant que seule la déformation à rupture permet de suivre la disparition du plateau caractéristique de la déformation plastique [6].

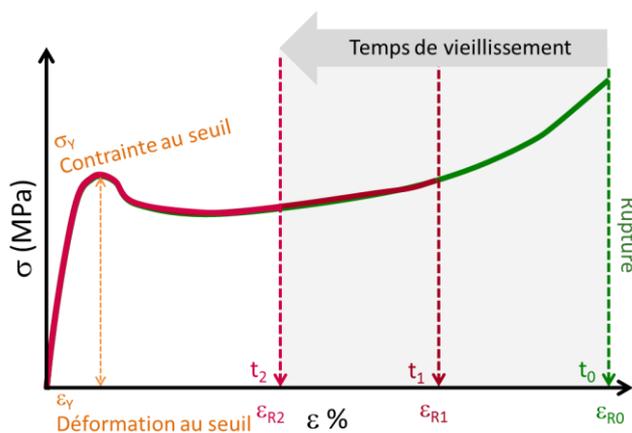


Figure 38. Schématisation de la diminution du plateau plastique au cours du vieillissement d'un polyamide aliphatique.

3. Résultats et discussions

3.1. Homogénéité de l'oxydation

Dans le cas d'échantillons de faible épaisseur (typiquement $\sim 100 \mu\text{m}$) exposés sous l'air à température modérée (typiquement $< 450 \text{ K}$), il a souvent été vérifié pour de nombreux polymères que l'oxydation n'est pas contrôlée par la diffusion de l'oxygène [22,23,24,25,26,27]. Dans notre cas, l'un des moyens de vérifier cette hypothèse est de suivre l'évolution du profil de concentration en carbonyles dans l'épaisseur d'une plaque mince (1 mm) par microscopie IR : si l'oxydation est homogène pour cette épaisseur, elle le sera dans le cas des films de notre étude pour les mêmes

[22] Billingham NC, Walker TJ. Autoxidation of Poly-4-methylpentene-1. I. The Role of Diffusion in Autoxidation Kinetics. *J Polym Sci Polym Chem Ed* **13**,5 (1975) 1209-1222.

[23] Cunliffe AV, Davis A. Photo-oxidation of thick polymer samples—Part II: The influence of oxygen diffusion on the natural and artificial weathering of polyolefins. *Polym Degrad Stab* **4**,1 (1982) 17-37.

[24] Gillen KT, Clough RL. Rigorous experimental confirmation of a theoretical model for diffusion-limited oxidation. *Polymer* **33**,20 (1992) 4353-4365.

[25] Gardette J-L. Heterogeneous photooxidation of solid polymers. *Makromol Chem* **232**,1 (1995) 85-103.

[26] Wise J, Gillen KT, Clough L. Quantitative model for the time development of diffusion-limited oxidation profiles. *Polymer* **38**,8 (1997) 1929-1944.

[27] Coquillat M, Verdu J, Colin X, Audouin L, Nevière R. Thermal oxidation of polybutadiene. Part 1: Effect of temperature, oxygen pressure and sample thickness on the thermal oxidation of hydroxyl-terminated polybutadiene. *Polym Degrad Stab* **92**,7 (2007) 1326-1333.

conditions de vieillissement (en particulier la température d'exposition). La Figure 39 ci-dessous montre un agrandissement dans la région des carbonyles pour des spectres à travers l'épaisseur d'une plaque BESNO pl vieillie 900 heures en étuve à 110 °C (a) et la distribution des carbonyles à travers l'épaisseur pour différentes durées d'exposition (b).

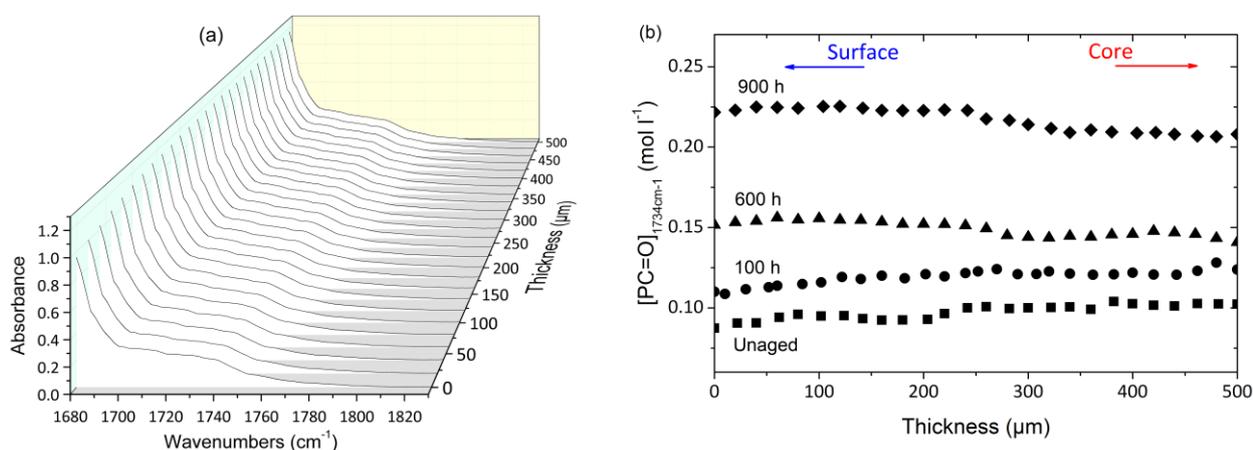


Figure 39. Spectres IR dans la région des carbonyles ($1800-1680 \text{ cm}^{-1}$) à travers l'épaisseur d'un échantillon vieilli 900h sous air à 110 °C (a) et distribution de la concentration en carbonyles à travers l'épaisseur pour différents temps d'exposition sous air à 110 °C (b).

La Figure 39 prouve que le spectre IR reste inchangé dans la zone des carbonyles que l'on soit à la surface ou dans le cœur, et que les produits d'oxydation sont distribués de façon homogène à travers l'épaisseur quel que soit le temps de vieillissement. Ces résultats militent en faveur d'une oxydation homogène dans le cas de nos plaques donc également pour nos films à 110 °C. Ces résultats sont en accord avec les observations d'Ahlblad *et al* sur l'étude des profils d'oxydation du PA66 au cours de la thermo-oxydation sous air, révélant une épaisseur de couche oxydée de 0.4-0.5 mm à 110 °C et 0.2-0.3 mm à 130 °C [28]. Nous validons ainsi notre hypothèse de départ selon laquelle la fragilisation est « globale » dans notre cas et doit donc permettre de mettre en évidence un critère intrinsèque au matériau gouvernant la fragilisation.

3.2. Coloration induite par l'oxydation

La Figure 40 présente les spectres UV-Vis d'un film BESNO au cours d'un vieillissement sous air à 110 °C.

[28] Ahlbad G, Forsström D, Stenberg B, Terselius B, Reitberger T, Svensson LG. Oxidation profiles of polyamide 6,6 studied by imagind chemiluminescence and FTIR. *Polym Degrad Stab* 55,3 (1997) 287-293.

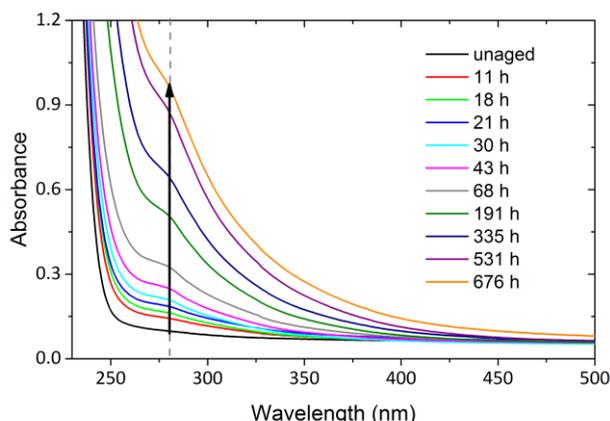


Figure 40. Evolution du spectre UV-Vis de BESNO au cours du vieillissement sous air à 110 °C.

Les mêmes observations peuvent être réalisées sur les autres grades de PA11 étudiés. Il apparaît clairement que l'absorption augmente dans une large bande spectrale (250-470 nm) avec l'apparition et la croissance d'un épaulement à 280 nm. Ces spectres sont comparables à ceux observés dans la littérature [29,30]. Les échantillons absorbent dans la partie du spectre visible qui correspond au violet-bleu ($\lambda > 380$ nm) de sorte que les échantillons qui étaient transparents au départ (après mise en œuvre) deviennent jaune puis brun. La Figure 41 ci-dessous correspond à une photo des plaques jaunies.



Figure 41. Photo de plaques de PA11 jaunies au cours d'un vieillissement sous air à 110 °C au bout de 200, 400 et 1000 heures.

L'évolution de l'absorbance à 280 nm, notre traceur de jaunissement, est présentée dans la Figure 42 pour les différents grades de PA11 au cours du vieillissement sous air à 110 °C.

[29] Li R, Hu X. Study on discoloration mechanism of polyamide 6 during thermo-oxidative degradation. *Polym Degrad Stab* **62**,3 (1998) 523-528.

[30] Dong W, Gijsman P. Influence of temperature on the thermo-oxidative degradation of polyamide 6 films. *Polym Degrad Stab* **95**,6 (2010) 1054-1062.

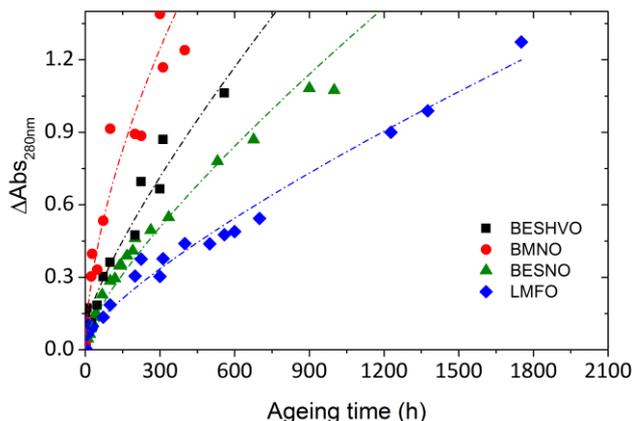


Figure 42. Evolution de $\Delta\text{Abs}_{280\text{nm}}$ pour les films des différents grades de PA11 au cours d'un vieillissement sous air à 110 °C.

Les cinétiques affichent ici un comportement assimilable à ce qui a été reporté sur les cinétiques d'oxydation de polyamides aliphatiques [30] : la vitesse de jaunissement est maximale au début de l'exposition puis diminue ensuite de façon auto-ralentie. Dans la littérature, un certain nombre d'hypothèses ont été émises quant à la structure des chromophores. L'objectif n'est pas ici de les identifier exactement mais plutôt de déterminer les facteurs influant sur les cinétiques de jaunissement. Il semble que le catalyseur de polycondensation agit sur les cinétiques de jaunissement. Dans la Figure 43, l'évolution de la vitesse initiale de jaunissement est portée en fonction de la concentration en catalyseur. Même si son identité ne peut être révélée, cette figure montre clairement l'influence en premier plan de ce catalyseur sur la vitesse de jaunissement.

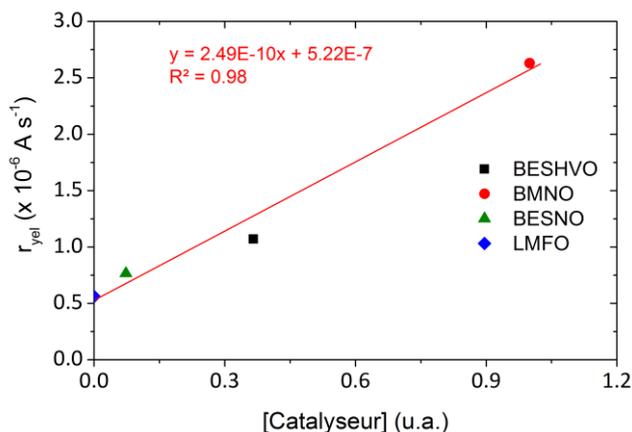


Figure 43. Evolution de la vitesse initiale de jaunissement en fonction de la concentration en catalyseur (110 °C).

On remarquera dans la suite de l'étude que les deux échantillons présentant les valeurs extrêmes de jaunissement : LMFO et BMNO, ont une même distribution des masses molaires. Il semble donc que le jaunissement ne soit pas dû à une réactivité particulière des extrémités de chaînes.

3.3. Impact de l'oxydation à l'échelle macromoléculaire

Il est attendu que les masses molaires soient modifiées au cours de la thermo-oxydation du fait des réactions de réticulation et de coupures de chaînes. La distribution des masses molaires par CES au cours du vieillissement sous air à 110 °C du BESNO est présentée dans la Figure 44.

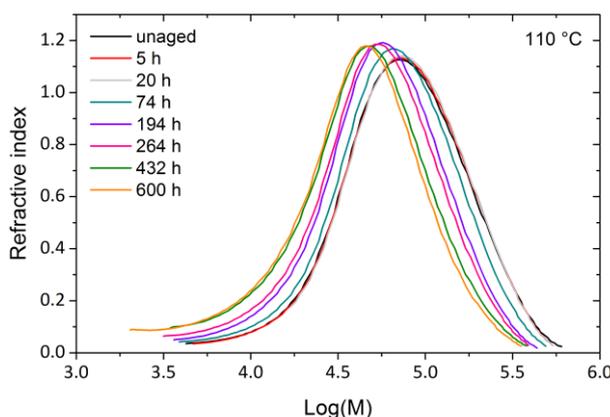


Figure 44. Distribution des masses molaires pour les films BESNO pour quelques temps d'exposition sous air à 110 °C.

Globalement, la forme de distribution reste inchangée avec un décalage vers les faibles masses molaires au cours du vieillissement, aussi bien pour les plaques que pour les films des autres grades de PA11. Ces observations viennent encore confirmer l'homogénéité de l'oxydation car dans le cas opposé (oxydation hétérogène), il y aurait eu soit l'apparition d'un pic secondaire soit la distribution se serait élargie vers les faibles masses molaires. Il est à noter que pour tous les échantillons, il a été vérifié que le rapport entre la surface du chromatogramme et la quantité d'échantillon injectée est aussi resté constante, cela signifie que la partie insoluble est négligeable (**Annexe 1**). Ainsi, la distribution des masses molaires reste représentative pour la totalité des échantillons.

La distribution par CES donne accès aux valeurs des masses molaires moyennes M_n et M_w . La Figure 45 ci-après présente les variations cinétiques de M_w et de l'indice de polydispersité (PI) pour les différents grades de PA11 sous air à 110 °C.

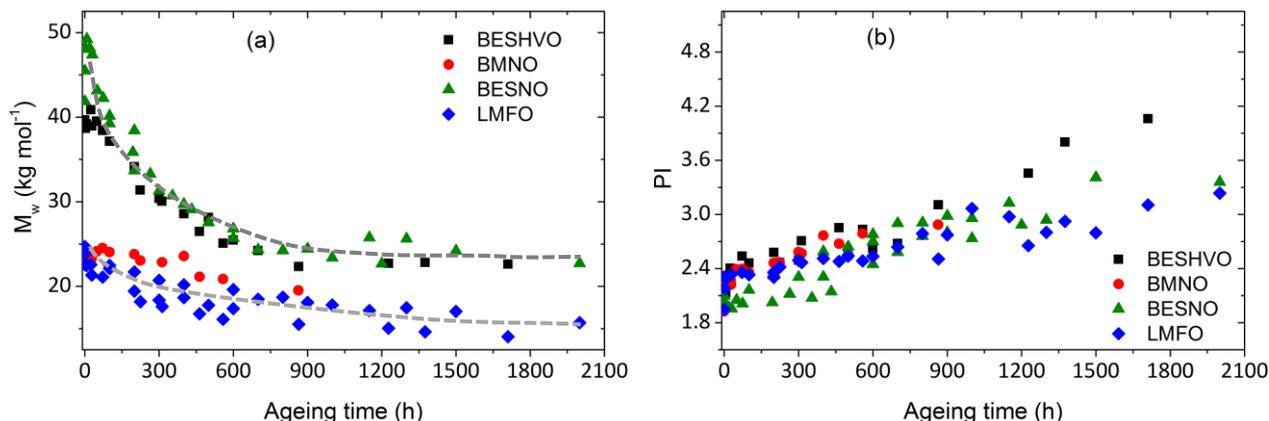


Figure 45. Variation cinétique de M_w (a) et de PI au cours des vieillissements sous air à 110 °C des films de PA11 (b).

Pour tous les échantillons, M_w diminue de manière régulière puis s'auto-ralentit et semble tendre vers une valeur pseudo-asymptotique de l'ordre de 25 kg mol^{-1} pour les échantillons de masse molaire initiale (M_{w0}) élevée (BESHVO et BESNO) et $\sim 15 \text{ kg mol}^{-1}$ pour les échantillons de faibles masse molaire initiale (BMNO et LMFO) (Figure 45a). Des observations analogues ont été réalisées sur des échantillons soumis à la thermo-oxydation [21,31] ou à l'hydrolyse [32,33]. La vitesse initiale semble varier en raison de M_{w0} , c'est l'analyse du nombre de coupures de chaîne qui permettra de comprendre cette différence.

L'indice de polydispersité augmente et passe de 2 à 3 dans tous les cas pour des expositions inférieures à 1200 heures. On observe une augmentation très nette au début de l'exposition dans le cas de BESHVO et BMNO tandis que BESNO et LMFO subissent une augmentation plus lente mais régulière tout au long de l'oxydation (Figure 45b).

La connaissance de M_n et M_w permet de calculer s et x qui correspondent respectivement au nombre d'actes de coupure de chaîne et au nombre d'actes de réticulation à l'aide des équations issues de Saito [34] (cf. **Chapitre 1 § 3.2.2.**).

[31] Pavlov NN, Kudrjavitseva GA, Abramova IM, Vasiljeva VA, Zezina LA, Kazaryan LG. Structural and Chemical Changes in Aliphatic Polyamides During Artificial Ageing. *Polym Degrad Stab* **24,4** (1989) 389-397.

[32] Chaupart N, Serpe G, Verdu J. Molecular weight distribution and mass changes during polyamide hydrolysis. *Polymer* **39,6-7** (1998) 1375-1380.

[33] El Mazry C, Correc O, Colin X. A new kinetic model for predicting polyamide 6-6 hydrolysis and its mechanical embrittlement. *Polym Degrad Stab* **97,6** (2012) 1049-1059.

[34] Saito O. On the effect of high energy radiation to polymers I. Cross-linking and degradation. *J Phys Soc Jap* **13,2** (1958) 198-206.

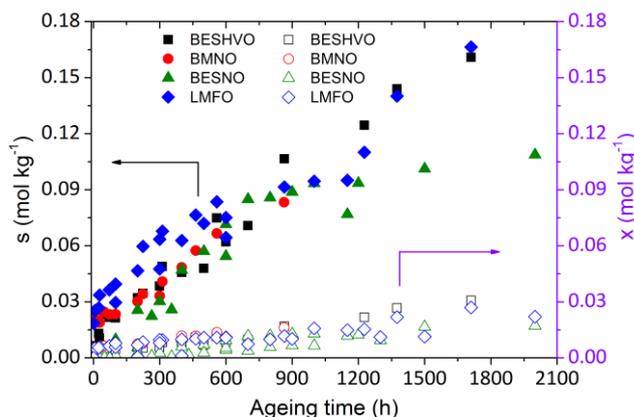


Figure 46. Cinétiques de s et x pour tous les grades des PA11 vieillis à 110 °C sous air.

Notons qu'en dérivant l'équation de Saito, on obtient :

$$\left(\frac{dM_n}{dt}\right)_{t=0} = -M_{n0}^2 \left(\frac{ds}{dt}\right)_{t=0} \quad (\text{Eq. 2})$$

On voit donc que pour une vitesse initiale de coupures de chaîne donnée, la vitesse de chute de la masse molaire est d'autant plus forte que la valeur initiale de M_n est élevée ce qui explique, partiellement, les différences observées sur la Figure 45a.

La Figure 46 rend compte du caractère prédominant des coupures de chaîne par rapport à la réticulation au cours de l'oxydation, avec s toujours largement supérieur à 4x pour tous les grades sous air à 110°C.

3.4. Modifications des propriétés mécaniques

Les essais de traction sont réalisés sur les films vieillis de différents grades de PA11. Les courbes de traction (contrainte-déformation) du BESNO à différents temps de vieillissement sont présentées dans la Figure 47.

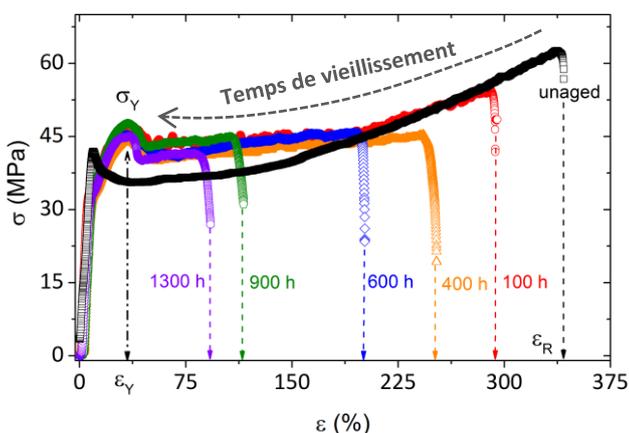


Figure 47. Courbes de traction (contrainte-déformation) de films de BESNO vieillis sous air à 110 °C pour des essais de traction réalisés à température ambiante.

La Figure 47 appelle les commentaires suivants :

- a) Les propriétés au seuil de plasticité varient dans la période initiale d'exposition (< 100 h) : soient une augmentation légère de la contrainte et plus forte de la déformation, mais restent pratiquement stables au cours du vieillissement. La Figure 48 est un schéma des modifications des propriétés au seuil entre un échantillon vierge (non vieilli) et un échantillon vieilli. Il semble que le seuil comporte deux composantes correspondant à deux « crochets » sur la courbe de traction. Le premier « crochet » à faible déformation (~ 10 %) est étroit (1), tandis que le second (~ 30 %) est plus large, il est inexistant dans l'échantillon vierge. L'exposition à 110 °C aux temps courts a pour effet de faire apparaître très rapidement le second « crochet » (2) alors que l'amplitude du premier diminue fortement. On peut attribuer ces changements initiaux à un effet de recuit qui correspond à une cristallisation secondaire (§ 3.6.) ayant pour effet d'accroître la contrainte au cours de l'essai de traction [35,36,37,38,39]. Humbert *et al* proposent une relation entre la largeur du « double crochet », indicateur de la concentration en transmetteurs de contrainte (chaînes liens et enchevêtrements), et l'épaisseur de la lamelle cristalline L_C [40] permettant d'expliquer de manière physique le lien entre la cristallinité et la contrainte au seuil dans le cas du PE. Un épaissement du crochet induirait une diminution de la concentration en transmetteurs de contrainte.

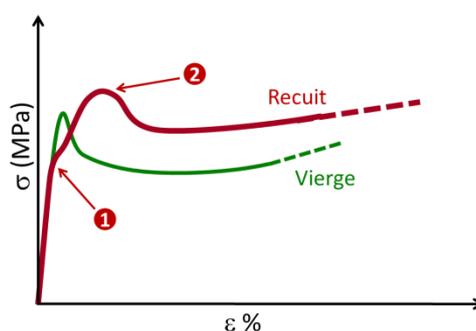


Figure 48. Schématisation des modifications des propriétés au seuil dans la période initiale d'exposition.

[35] Brooks NW, Duckett RA, Ward IM. Investigation into double yield points in polyethylene. *Polymer* **33**,9 (1992) 1872-1880.

[36] Shan G, Yang W, Yang M, Xie B, Li Z, Feng J. Data Interpretation. Effect of crystallinity level on the double yielding behavior of polyamide 6. *Polym Test* **25**,4 (2006) 452-459.

[37] Seguela R, Darras O. Phenomenological aspects of the double yield of polyethylene and related copolymers under tensile loading. *J Mater Sci* **29**,30 (1994) 5342-5352.

[38] Lucas JC, Failla MD, Smith FL, Mandelkern L, Peacock AJ. The Double Yield in the Tensile Deformation of the Polyethylenes. *J Polym Eng* **35**,13 (1995) 1117-1123.

[39] Hedesiu C, Demco DE, Kleppinger R, Buda AA, Blümich B, Remerie K, Litvinov VM. The effect of temperature and annealing on the phase composition, molecular mobility and the thickness of domains in high-density polyethylene. *Polymer* **48**,3 (2007) 763-777.

[40] Humbert S, Lame O, Vigier G. Polyethylene yielding behaviour: What is behind the correlation between yield stress and crystallinity? *Polymer* **50**,15 (2009) 3755-3761.

- b) Après cette période de recuit, la courbe de traction ne varie qu'à l'étape finale de rupture qui se produit de plus en plus tôt : le domaine de plasticité diminue au cours du vieillissement. La grandeur mécanique significative est la déformation à la rupture ou l'énergie à la rupture. Un durcissement des courbes de traction est observé et la littérature associe ce phénomène à la diminution du réseau d'enchevêtrements et de chaînes liens [41,42,43,44,45].
- c) L'allure de la courbe cinétique de variation relative de la déformation à la rupture (Figure 49) présente en général trois étapes :
- Une phase d'augmentation initiale plus ou moins courte que nous pouvons associer à l'effet de recuit.
 - Une phase de chute rapide, de forte amplitude, qui correspond à la transition entre régime ductile et fragile (ou semi-fragile). Sauf dans un cas très particulier, c'est en toute logique dans cette zone que devrait se trouver le critère de fin de vie. On notera que la durée de vie devrait différer peu du moment que ce critère correspond à une valeur comprise entre 25 et 50 % de la valeur initiale de ϵ_R .
 - Une phase finale de diminution lente lorsque le point représentatif de la rupture s'approche du seuil de plasticité. On constate que si le critère de fin de vie est pris dans cette zone, l'erreur sur la durée de vie serait beaucoup plus grande que dans la phase précédente.

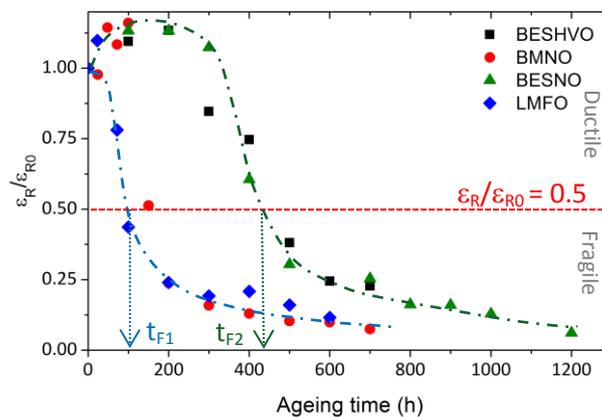


Figure 49. Cinétique de ϵ_R/ϵ_{R0} pour les films de différents grades de PA11.

[41] Haward RN. Strain hardening of thermoplastics. *Macromol* **26** (1993) 5860-5869.

[42] van Melick HGH, Govaert LE, Meijer HEH. Strain hardening in glassy polymers. *Polymer* **44,8** (2003) 2493-2502.

[43] Hoy RS, Robbins MO. Strain hardening of polymer glasses : Effect of entanglements density, temperature, and rate. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* **44** (2006) 3487-3500.

[44] Makke A, Lame O, Perez M, Barrat J-L. Influence of tie and loop molecules on the mechanical properties of lamellar block copolymers. *Macromol* **45,20** (2012) 8445-8452.

[45] Wendlandt M, Tervoort TA, Suter UW. Strain-hardening modulus of cross-linked glassy poly(methyl methacrylate). *J Polym Sci Part B: Polym Phys* **48,13** (2014) 1464-1472.

Dans la Figure 49, la durée de vie t_F correspond au temps nécessaire à atteindre le critère $\epsilon_R/\epsilon_{R0} = 0.5$. Elle varie telle que BMNO et LMFO ~ 100 h (t_{F1}) \ll BESNO et BESHVO ~ 450 h (t_{F2}). La chute de la déformation à la rupture est d'autant plus rapide que M_{n0} est faible.

Il est à noter que pour une meilleure lisibilité des résultats, les barres d'erreur ne sont pas représentées mais une grande dispersion au niveau de la transition ductile-fragile a été observée ; elle est liée au caractère relativement brutal du processus de fragilisation et à l'hétérogénéité de la déformation le long de la longueur utile associés à la probabilité de présence des défauts.

3.5. Critère macromoléculaire pour la fragilisation

Afin de mettre en évidence un critère « matériau » gouvernant la fragilisation (et donc indépendant de la masse molaire initiale du polyamide), il est alors nécessaire de croiser les évolutions de la déformation à la rupture avec celle de masse molaire (en première approche M_n). En plus des quatre polyamides étudiés au paragraphe précédent, nous souhaitons ajouter à notre analyse les matériaux/géométries suivants : le film stabilisé BESNO 3 (0.12 % Irganox 1098) avec $L_0 = 20$ mm et les plaques BESNO pl. Les Figures 50a et b montrent la variation de ϵ_R/ϵ_{R0} en fonction de M_n pour la totalité des échantillons lors d'une exposition sous air à 110°C .

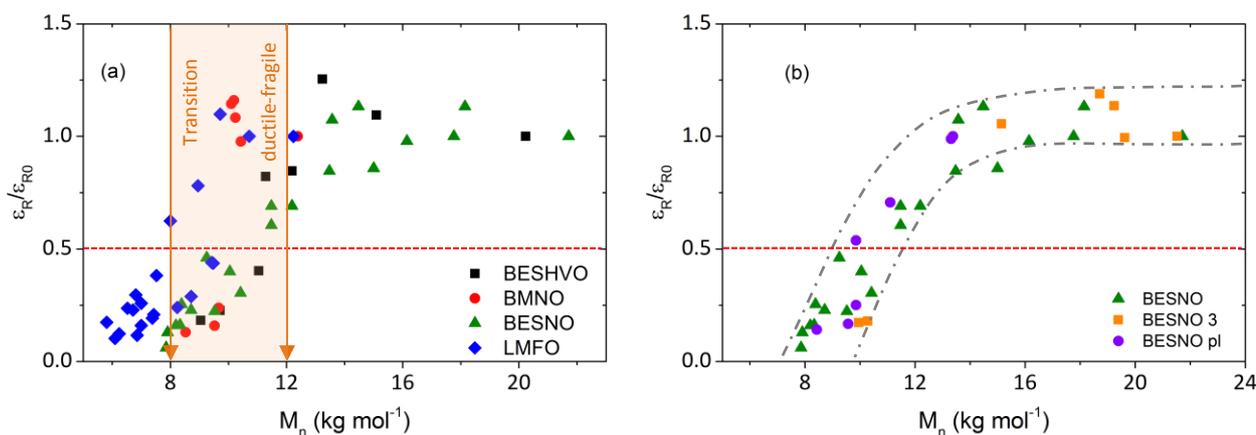


Figure 50. Universalité de la masse molaire critique M'_C et influence de la géométrie de l'éprouvette.

Ces graphes permettent de déterminer une masse molaire moyenne en nombre critique séparant un domaine ductile d'un domaine fragile telle que $M'_C \sim 10 (\pm 2)$ kg mol^{-1} .

Nos résultats montrent que M'_C est indépendant de :

- M_{n0} (Figure 50a),
- du mode de stabilisation qui a simplement pour effet de décaler t_F vers un temps d'exposition plus long (au bout de 3200 heures pour BESNO 3 contre ~ 450 heures pour BESNO),

- de la géométrie de l'échantillon dans le domaine d'épaisseur étudié où nous restons dans un domaine de déformation plane.

3.6.L'oxydation à l'échelle de la microstructure cristalline

L'oxydation se produisant dans la phase amorphe [46,47], il a souvent été reporté que l'augmentation du taux de cristallinité est lié au phénomène de chimicristallisation [48,49,50,51] (cf. **Chapitre 1 § 3.2.2.**). On pourrait s'attendre à ce que ce phénomène ait un impact marqué sur la fragilisation [52]. La question est de savoir, dans notre cas : **qui, de M_n ou de X_C , est un critère gouvernant la fragilisation du PA11 ?**

Les cinétiques de variation de X_C sont tracées sur la Figure 51. Ces résultats sont en adéquation avec ceux obtenus par Thanki *et al* en photo oxydation du PA66 [53] qui montre aussi une faible augmentation de X_C . Comme dans notre cas, X_C augmente de 15 à 20 % : BESNO et LMFO pour lesquels X_C passe, respectivement, de 0.22 à 0.27 et de 0.23 à 0.26 au bout de 1000 heures à 110 °C. De même, Pavlov *et al* constatent aussi une augmentation de la densité et du taux de cristallinité au cours des vieillissements du PA6 et du PA12 sous air et sous atmosphère inerte (50 à 160 °C) [32]. Il n'a pas été observé de modification de la température de fusion.

-
- [46] Hawkins WL, Matreyek W, Winlows FH. The morphology of semicrystalline polymers. Part I. The effect of temperature on the oxidation of polyolefins. *J Polym Sci* **41**,138 (1959) 1–11.
- [47] Knight JB, Calvert PD, Billingham NC. Localization of oxidation in polypropylene. *Polymer* **26**,11 (1985) 1713-1718.
- [48] Kostoski D, Stojanović Z. Radiation-induced crystallinity changes and melting behavior of drawn isotactic polypropylene. *Polym Degrad Stab* **47**,3 (1995) 353-356.
- [49] Rabello MS, White JR. Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene — I. Chemicrystallization. *Polymer* **36**,26 (1997) 6379-6387.
- [50] Fayolle B, Verdu J, Piccoz D, Dahoun A, Hiver JM, G'Sell C. Thermooxidative aging of polyoxymethylene, part 2: Embrittlement mechanisms. *J Appl Polym Sci* **111**,5 (2009) 469-475.
- [51] Fayolle B, Verdu J. Radiation aging and chemi-crystallization processes in polyoxymethylene. *Eur Polym J* **47**,11 (2011) 2145-2151.
- [52] Fayolle B, Richaud E, Colin X, Verdu J. Review : Degradation-induces embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state. *J Mater Sci* **43**,22 (2008) 6999-7012.
- [53] Thanki PN, Ramesh C, Singh RP. Photo-irradiation induced morphological changes in nylon 66. *Polymer* **42**,2 (2001) 535-538.

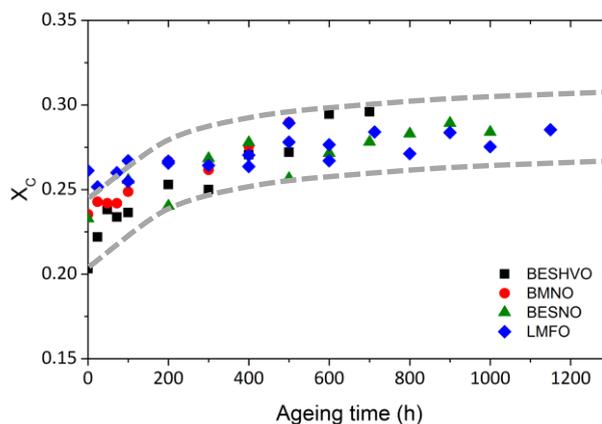


Figure 51. Cinétiques de X_C pour les différents grades de PA11 (110 °C).

De plus, les thermogrammes DSC montrent l'apparition d'un nouveau pic (~ 130 °C) au pied du pic principal de fusion (~ 188 °C), témoin d'une modification de la morphologie cristalline après le recuit et au cours de la dégradation, ce qui est en adéquation avec les observations de Thanki *et al* sur le PA66. Les coupures de chaîne qui affectent la phase amorphe, libèrent des segments de macromolécules du réseau d'enchevêtrements. Ces segments vont se réorganiser pour intégrer la phase cristalline. Dans les zones amorphes les plus éloignées des lamelles, de nouveaux cristallites peuvent se nucléer et former des cristaux de petites tailles fondant à environ 130 °C.

La rupture peut s'amorcer dans la zone amorphe sous l'effet d'une contrainte macroscopique imposée à l'échantillon. La diminution des masses molaires facilite la cavitation, donc la concentration locale des contraintes. Dans un échantillon de masse molaire élevée où les chaînes liens sont nombreuses, la contrainte en question va entraîner l'extraction des chaînes des cristaux, le cisaillement des lamelles et, en définitive, une déformation ductile. Dans un échantillon dégradé où les chaînes liens sont peu nombreuses, la cavitation ne peut conduire qu'à une rupture fragile. Il est alors possible d'expliquer, en première approche, le comportement macroscopique du matériau face à la traction uniaxiale, sachant que le processus de séparation interlamellaire est le processus qui intervient majoritairement dans le polymère pour ce type de sollicitation [54,55,56]. La Figure 52 est une interprétation du processus proposée par Fayolle dans sa thèse [4].

[54] Bowden PB, Young RJ. Review: Deformation mechanisms in crystalline polymers. *J Mater Sci* **9**,12 (1974) 2034-2051.

[55] Lin L, Argon AS. Review: Structure and plastic deformation of polyethylene. *J Mater Sci* **29**,2 (1994) 294-323.

[56] Pawlak A, Galeski A, Rozanski A. Cavitation during deformation of semicrystalline polymers. *Prog Polym Sci* **39**,5 (2014) 921-958.

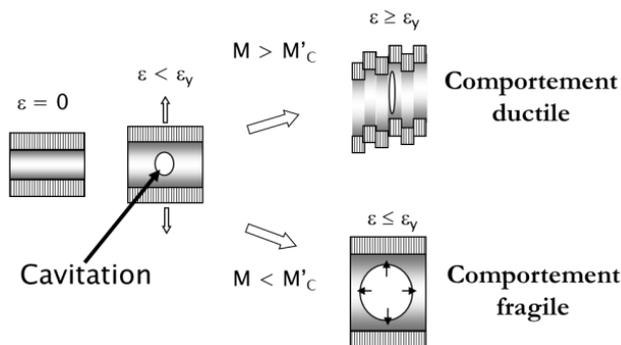


Figure 52. Interprétation du mécanisme intervenant à l'échelle de la lamelle dans la transition d'un comportement ductile à un comportement fragile au cours d'une sollicitation uniaxiale [4].

Pour aller plus loin, une relation entre le taux de cristallinité et le nombre de coupures de chaîne peut être établie *via* le concept de rendement de chimicristallisation Y (cf. **Chapitre 1 § 3.2.2.**). Ce rendement correspond à 20 unités monomères (2.26 kg mol^{-1}) pour le PA6, calculé d'après la littérature [57]. Dans le cas de du PA11, il est déterminé à ~ 4 unités monomères (0.73 kg mol^{-1}) par acte de coupure à partir du graphe de la Figure 53.

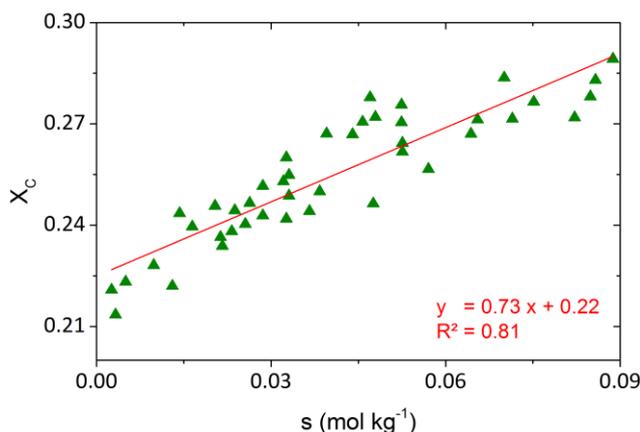


Figure 53. Détermination de rendement de chimicristallisation Y pour le grade BESNO (vieillessement sous air à 110°C).

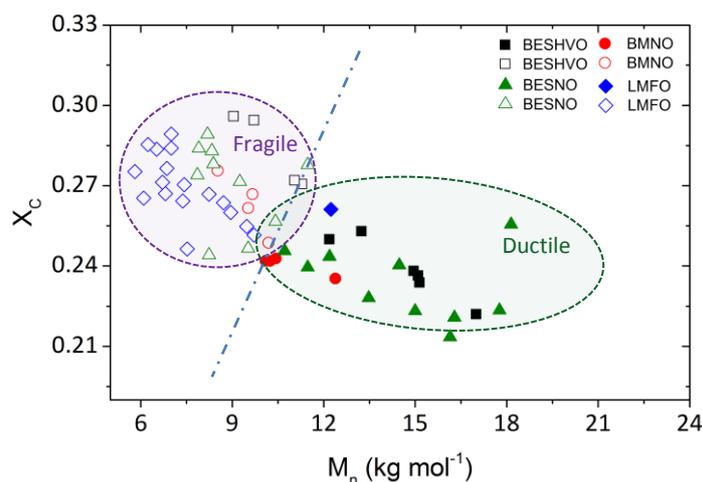
Le PA11 a un rendement de chimicristallisation faible, assimilable à celui du PET ($Y \sim 5-6$) par opposition au PE (~ 45) ou au POM ($\sim 40-50$) [2]. Il est possible de comparer ces résultats au nombre de motifs monomères entre enchevêtrements N_e . Dans le cas du PA11, la longueur du fragment susceptible d'intégrer la phase cristalline ne correspond pas à une fraction importante de la masse entre-enchevêtrement contrairement aux autres matériaux cités pour lesquels cette fraction peut être supérieure à 50 % de M_e (Tableau 9).

[57] Kiliaris P, Papaspyrides CD, Pfaender R. Influence of accelerated aging on clay-reinforced polyamide 6. *Polym Degrad Stab* **94,3** (2009) 389-396.

Polymère	M_m (kg mol ⁻¹)	M_e (kg mol ⁻¹)	N_e	Y	Y/ N_e
PE	0.014	1.39	100	45	0.45
POM	0.032	2.59	81	40–50	0.47-0.62
PET	0.192	1.45	7.6	5–6	0.66-0.79
PA11	0.183	4.00	22	4	0.18

Tableau 9. M_e et Y pour les différents polymères [2].

Sachant que le processus de coupure de chaîne s'accompagne d'une augmentation de la cristallinité, il est légitime de penser qu'il y ait un effet de second ordre sur la transition ductile-fragile. Nous nous proposons d'examiner la possibilité d'établir un critère mixte X_C/M_n pour les différents grades de PA11. Pour cela, X_C est porté en fonction de M_n dans la Figure 54 en indiquant si le comportement est ductile (symboles pleins) ou fragile (symboles ouverts) lorsque le matériau est sollicité en traction uniaxiale à température ambiante (25°C).


Figure 54. Etablissement d'un critère mixte de fin de vie X_C/M_n pour tous les grades de PA11.

Il apparaît d'après ce graphe que la transition ductile-fragile ne peut être décrite uniquement en termes de masse molaire critique (ce qui correspondrait sur la Figure 54 à une frontière verticale) : en effet, un PA11 de masse molaire de 11 kg mol⁻¹ peut présenter un comportement ductile si son taux de cristallinité est inférieure à 0.25 et fragile si $X_C > 0.25$. Ainsi, la prédiction de la fragilisation du PA11 ne peut se faire que par une prise en compte simultanée de la valeur de la masse molaire et du taux de cristallinité. Cependant, nous avons vu plus haut que la diminution de la masse molaire et l'augmentation de cristallinité étaient fortement corrélées aux coupures de chaîne. Quoiqu'il en soit, un modèle de prédiction de fin de vie se basant sur la fragilisation nécessite donc de pouvoir simuler le processus de coupure de chaîne et de réticulation en prédisant les variations de M_n (et M_w).

3.7. Influence de la température de sollicitation sur les propriétés mécaniques

Le paragraphe précédent était dédié à l'établissement de relations entre la microstructure du polymère (M_n , X_C) et les propriétés à la rupture mesurées à 25°C. On se propose ici d'étudier l'influence de la température de sollicitation sur la transition ductile-fragile, autrement dit sur M'_c . Des essais mécaniques ont été réalisés à différentes températures : 50, 80 et 110 °C après vieillissement, le choix de ces températures permettant de solliciter le PA11 de part et d'autre de la température de transition vitreuse ($T_g \sim 60$ °C cf. **Annexe 3**). On rappelle que la température de vieillissement reste égale à 110 °C sous air. BESNO et LMFO sont les deux grades retenus pour la suite de l'étude afin de poursuivre nos observations sur des matériaux présentant différentes masses molaires initiales (M_{n0}). Les propriétés mécaniques sont étudiées en suivant d'une part, la contrainte au seuil (σ_Y) qui correspond aux petites déformations et d'autre part, la déformation et la contrainte à la rupture (σ_R, ϵ_R) pour les grandes déformations.

3.7.1. Comportement aux petites déformations

La contrainte au seuil (σ_Y) diffère peu d'un grade de PA11 à l'autre et elle est peu affectée par l'oxydation comme en témoigne la Figure 55. Or, il est souvent observé que la contrainte au seuil peut être corrélée au taux de cristallinité (X_C), l'activation de la plasticité étant alors attribuée au cisaillement des lamelles cristallines [58,59,60,61,62,63]. Autrement dit, une augmentation du taux de cristallinité induit nécessairement une augmentation de σ_Y au cours du vieillissement.

Nous savons pourtant que le taux de cristallinité augmente dans notre cas. Cependant, on voit que la dépendance σ_Y par rapport à X_C est relativement faible : $\frac{\Delta\sigma_Y}{\Delta X_C} \sim 100$ MPa de sorte que pour les variations observées de X_C , les variations attendues de la σ_Y sont de quelques MPa (Figure 55).

[58] Popli R, Mandelkern L. Influence of Structural and Morphological Factors on the Mechanical Properties of the Polyethylenes. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* **25**,3 (1987) 441-483.

[59] van der Wal A, Mulder JJ, Gaymans RJ. Fracture of polypropylene: 2. The effect of crystallinity. *Polymer* **39**,22 (1998) 5477-5481.

[60] Darras O, Seguela R. Tensile yield of polyethylene in relation to crystal thickness. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* **31**,7 (1993) 759-766.

[61] Brooks NW, Ghazali M, Duckett RA, Unwin AP, Ward IM. Effects of morphology on the yield stress of polyethylene. *Polymer* **40**, 4 (1999) 821-825.

[62] Rozanski A, Galeski A. Plastic yielding of semicrystalline polymers affected amorphous phase. *Int J Plast* **41** (2013) 14-29.

[63] Jordens K, Wilkes GL, Janzen J, Rohlfing DC, M.B. Welch MB. The influence of molecular weight and thermal history on the thermal, rheological, and mechanical properties of metallocene-catalyzed linear polyethylenes. *Polymer* **41**,19 (2000) 7175-7192.

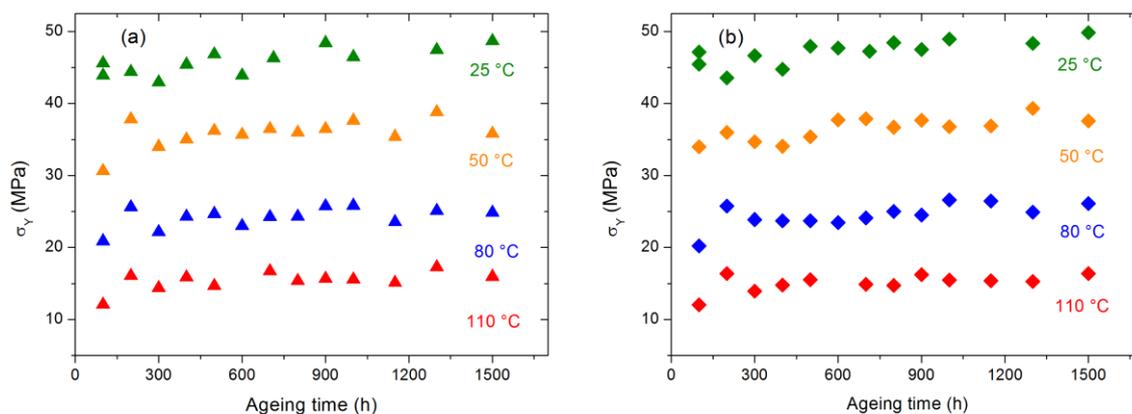


Figure 55. Cinétiques de σ_Y au cours de l'oxydation pour BESNO (a) et LMFO (b).

Ces observations sont en adéquation avec les résultats de Brooks et Mukhtar et ceux de Xiong *et al* qui conduisent des essais mécaniques à différentes températures pour des polyéthylènes différant par leur épaisseur de lamelles cristallines [64,65].

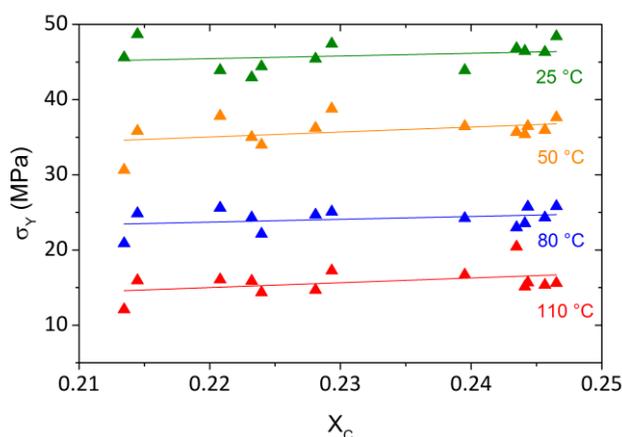


Figure 56. Corrélation σ_Y et X_C pour le BESNO suivant la température de sollicitation mécanique pour une vitesse de déformation donnée.

On notera ici que l'influence de X_C sur σ_Y n'est pas modifiée par le fait que la phase amorphe se trouve dans un état vitreux ($T=25^\circ\text{C}$) ou dans un état caoutchoutique ($T=110^\circ\text{C}$) au cours du vieillissement.

[64] Brooks NWJ, Mukhtar M. Temperature and stem length dependence of the yield stress of polyethylene. *Polymer* **41,4** (2000) 1475-1480.

[65] Xiong B, Lame O, Chenal JM, Rochas C, Seguela R, Vigier G. In-situ SAXS study and modeling of the cavitation/crystal-shear competition in semi-crystalline polymers: Influence of temperature and microstructure in polyethylene. *Polymer* **54,20** (2013) 5408-5418.

3.7.2. Comportement aux grandes déformations

L'étude du comportement mécanique d'un matériau polymère à « haute température » implique l'intervention de deux mécanismes ayant un effet inverse, illustré par la Figure 57 :

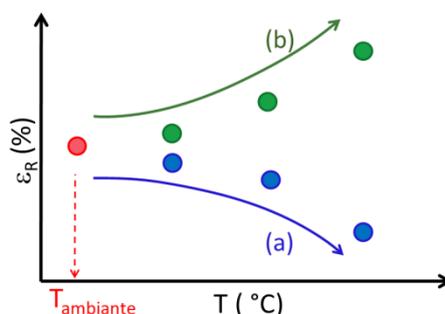


Figure 57. Deux scénarios d'évolution de ϵ_R au cours de l'essai de traction à température élevée.

Dans le premier cas (a), les chaînes acquièrent une plus grande mobilité du fait de l'augmentation de la température de sollicitation favorisant un processus de désenchevêtrement (et donc défavorisant la plasticité). Or, l'enchevêtrement dans la phase amorphe contribue à la déformation plastique ; ainsi, on devrait s'attendre à ce que la température de sollicitation induise une diminution de ϵ_R pour une masse molaire donnée.

Dans le second cas (b), augmenter la température a pour effet de réduire les contraintes dans les différentes phases ce qui réduit les processus de fragilisation notamment l'endommagement par cavitation (suivant la loi d'Eyring) [66]. Ainsi, ϵ_R surviendrait pour une déformation plus grande. Ainsi, ϵ_R augmenterait avec la température pour une masse molaire donnée.

Les courbes de traction aux différentes températures de sollicitation des BESNO non vieilli sont tracées dans la Figure 58. A ces courbes sont superposées les points correspondant aux couples (ϵ_R, σ_R) au cours du vieillissement (110 °C sous air). Cette représentation permet d'illustrer clairement le processus de fragilisation [67] et l'effet de la température sur les propriétés mécaniques.

[66] Nanzai Y. Molecular kinetics of yield deformation and ductile fracture in polymer glasses. *Prog Polym Sci* **18**,3 (1993) 437-479.

[67] Pabiot J, Verdu J. Change in mechanical behavior of linear polymer during photochemical aging. *Polym Eng Sci* **21**,1 (1981) 32-38.

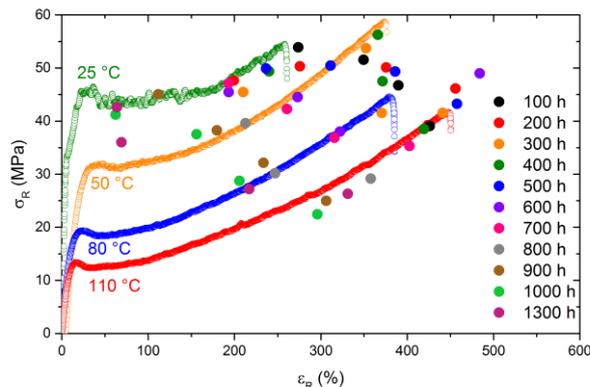


Figure 58. Courbes de traction de BESNO non vieilli après recuit (symboles ouverts) et les points (représentatifs des couples contrainte-déformation à la rupture au cours du vieillissement), la température indiquée correspond à la température de sollicitation.

La Figure 58 montre que la courbe de traction correspond globalement à l'enveloppe de rupture (ensemble des couples ϵ_R - σ_R). Autrement dit, le vieillissement thermique (après l'étape de recuit) affecte peu la loi de comportement du matériau dans l'étape de rupture.

Une interprétation fine de ce comportement nécessiterait probablement la mise en œuvre d'essais de traction avec un extensomètre optique permettant la mesure des déformations et contraintes locales « vraies » (**Annexe 2**). En ce qui concerne l'effet de la température sur ϵ_R , on peut supposer que le résultat devrait fortement dépendre de la vitesse de chargement. Des essais conduits à faibles vitesses (ou à la limite, le chargement statique dans le cadre d'essais de fluage) devraient favoriser le désenchevêtrement donc la rupture fragile [68,69].

La Figure 59 permet de résumer la variation des propriétés mécaniques aux grandes déformations (ϵ_R) et aux petites déformations (σ_Y) en fonction de la température de sollicitation pour quelques temps de vieillissement (initial, 100h, 500h et 1000h) sous air à 110 °C.

[68] Yoda M, Nabetani M, Okabe H. Creep crack growth characteristics of polypropylene film at various temperatures. *Eng Fract Mech* **70**,15 (2003) 2235-2246.

[69] Deblieck RAC, van Beek DJM, Remerie K, Ward IM. Failure mechanisms in polyolefines: The role of crazing, shear yielding and the entanglement network. *Polymer* **52**,14 (2011) 2979-2990.

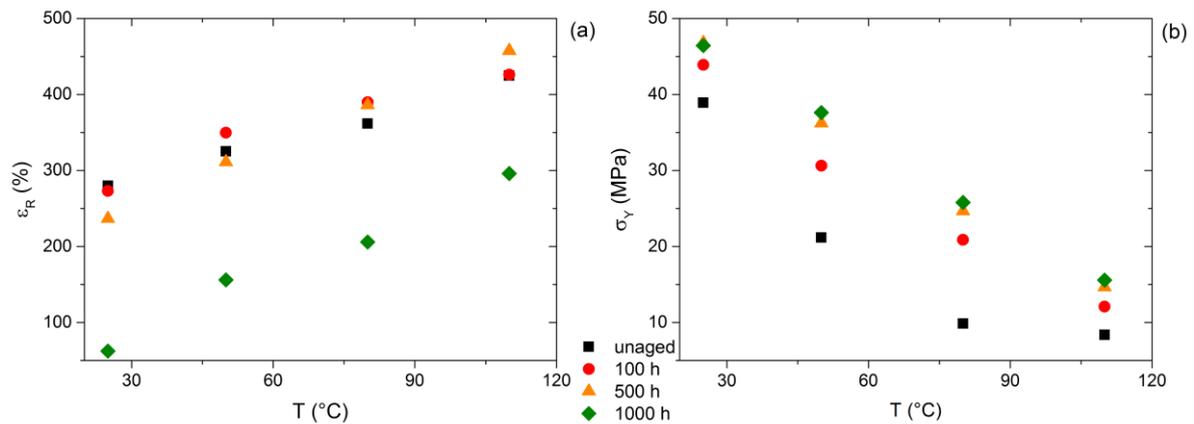


Figure 59. ϵ_R et σ_Y en fonction de la température de sollicitation (25, 50, 80 et 110 °C) pour quelques temps de vieillissement (sous air à 110 °C).

La Figure 59 confirme que l'on se trouve dans le cas (b) décrit précédemment à la Figure 57. Connaissant le mécanisme prépondérant, il est intéressant de voir comment évolue la masse molaire critique M'_C avec la température de sollicitation. Dans la Figure 60 nous avons porté la déformation à la rupture normalisée (ϵ_R/ϵ_{R0}) en fonction de la masse molaire M_n au cours de l'oxydation sous air à 110 °C pour les différentes températures de sollicitation (entre 25 et 110 °C), dans le but de déterminer M'_C en fonction de la température d'essai.

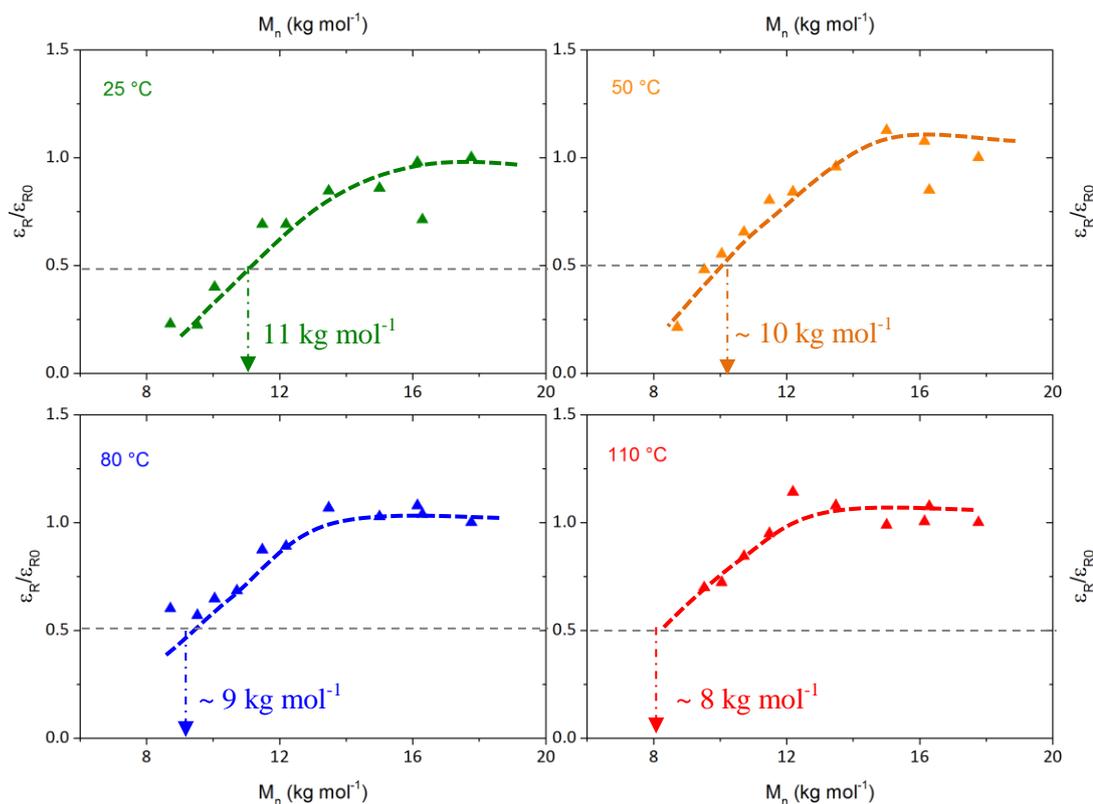


Figure 60. Influence de la température de sollicitation sur M'_c .

La Figure 60 met en évidence que la masse critique M'_c diminue lorsque la température de sollicitation augmente, M'_c passe de 11 kg mol^{-1} (température ambiante) à $\sim 8 \text{ kg mol}^{-1}$ à 110 °C . On constate qu'à basse température (25 et 50 °C), le seuil de fragilisation est largement dépassé alors qu'à hautes température, il n'est pas tout à fait atteint (80 °C) ou même loin d'être atteint (110 °C) au terme de l'exposition. Dans ce dernier cas, la valeur de M'_c est extrapolée à $\sim 8 \text{ kg mol}^{-1}$.

Ces résultats, inédits dans la littérature, confirmeraient que la transition ductile-fragile induite par la thermo-oxydation du PA11 est dépendante de la température de sollicitation. La fragilisation pour $M_n < M'_c$ (et le taux de cristallinité associé) serait alors associée à l'activation de mécanismes d'endommagement de type cavitation, ces derniers se trouvant favorisés par la disparition du réseau d'enchevêtrement et/ou par une contrainte au seuil (σ_y) élevée, mécanisme prédominant dans notre cas (pour ce type d'essai mécanique). Zhang *et al* réalisent les mêmes observations au cours de leur étude sur le comportement ductile et fragile du polypropylène isotactique [70].

[70] Zhang XC, Butler MF, Cameron RE. The ductile-brittle transition of irradiated isotactic polypropylene studied using simultaneous small angle X-ray scattering and tensile deformation. *Polymer* **41**,10 (2000) 3797-3807.

Nous nous proposons de résumer nos résultats dans un graphe présentant l'évolution de M'_c en fonction de la température de sollicitation pour la vitesse de déformation choisie (Figure 61) : on obtient une relation linéaire dans le domaine expérimental telle que $M'_c = 0.035 T + 21.39$ (avec T la température absolue). On rappelle que M'_c est directement liée à ϵ_R . D'un point de vue appliqué, si le PA11 présente une masse molaire de 8 kg mol^{-1} suite à son oxydation et qu'il est sollicité en continu à 110 °C , son comportement sera « ductile ». Cependant, il suffira que la température d'utilisation chute d'une vingtaine de degrés pour que le polymère devienne alors « fragile ».

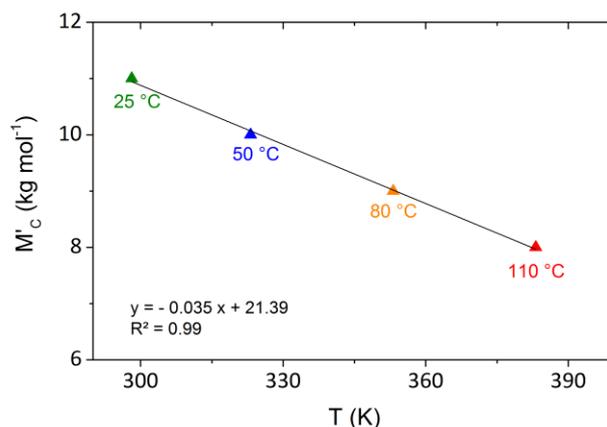


Figure 61. Influence de la température de sollicitation sur la masse molaire critique M'_c pour des échantillons vieillis à 110 °C .

L'élaboration d'un modèle cinétique d'oxydation permettant de prédire l'évolution des masses molaires suivant les conditions d'utilisation doit permettre de prédire l'évolution du critère de fin de vie avec la température de sollicitation.

Conclusions

Ce chapitre consacré à l'étude des conséquences macroscopiques de l'oxydation sur le polyamide 11 a permis de répondre à des questions fondamentales préliminaires à l'élaboration d'un modèle cinétique de prédiction de la durée de vie à la fragilisation.

Il apparaît que les coupures de chaîne correspondent aux actes clé de l'oxydation car ils sont responsables de l'évolution de la masse molaire et de celle de la microstructure cristalline, se traduisant à terme par la fragilisation du matériau à l'échelle macroscopique. L'établissement de la relation entre les modifications à l'échelle macromoléculaire et macroscopique (mécanique à température ambiante) a été réalisé grâce à la détermination de la masse molaire M'_c qui est indépendante de la masse molaire initiale M_{n0} et du mode de stabilisation. De plus, il apparaît que le critère de fin de vie est fonction de la température de sollicitation, M'_c diminuant avec la température de sollicitation du fait de la réduction des contraintes dans les différentes phases. La modélisation

cinétique de l'oxydation doit permettre de simuler les variations des masses molaires donc du nombre de coupures de chaîne, ce qui rendra alors possible la prédiction de la fragilisation par ce biais. De même, l'évolution de la cristallinité devra être simulée grâce au rendement de chimicristallisation.

La question suivante émerge pour la suite de notre étude : **les relations entre les échelles microscopique et macromoléculaire évoluent-elles aussi avec la température de vieillissement (notamment le rapport $\gamma_{C=O}/\gamma_s$) ?**

Dans la suite de l'étude (Chapitre 3), il s'agira d'établir les relations entre les modifications à l'échelle moléculaire et macromoléculaire où les coupures de chaîne auront à nouveau un rôle clé.

3

Etude de l'oxydation du polyamide 11 non stabilisé

SOMMAIRE

INTRODUCTION	100
1. ANALYSE CINÉTIQUE DES DONNÉES DE LA LITTÉRATURE SUR L'OXYDATION DES POLYAMIDES ALIPHATIQUES	102
1.1. MODÉLISATION CINÉTIQUE : LES ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES	102
1.2. LA PROPAGATION	103
1.3. LES ÉTAPES DE TERMINAISON	110
1.4. AMORÇAGE : ANALYSE CINÉTIQUE	106
1.5. SIMULATION CINÉTIQUE DES DONNÉES DE LA LITTÉRATURE	108
2. PRINCIPAUX RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	114
2.1. INFLUENCE DE P_{O_2} SUR LA CINÉTIQUE DE FORMATION DES CARBONYLES	115
2.2. PREMIÈRE ESTIMATION DES PARAMÈTRES CINÉTIQUES POUR L'OXYDATION DU PA11	125
2.3. DOSAGE DES HYDROPEROXYDES	126
2.4. ÉVOLUTION DES MASSES MOLAIRES	128
2.5. JAUNISSEMENT : INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA P_{O_2}	130
3. CHROMOPHORES ET COUPURES DE CHAÎNE ... VERS LE DÉVELOPPEMENT DU MODÈLE CINÉTIQUE	131
3.1. LES CHROMOPHORES RELATIFS AUX CARBONYLES	131
3.2. RENDEMENT DE COUPURES DE CHAÎNE/CARBONYLES	132
CONCLUSIONS	134

Introduction

Comme nous l'avons vu dans la synthèse bibliographique du **Chapitre 1**, la fragilisation et le jaunissement semblent être des conséquences directes du processus de vieillissement thermo-oxydant. Comprendre les mécanismes mis en jeu permet de mieux définir les réactions cinétiquement déterminantes dans le but d'élaborer un modèle cinétique dont les données de sortie pourront être transcrites en termes de variations de propriétés et de temps nécessaire pour atteindre des seuils critiques caractérisant la durée de vie.

La plupart des auteurs ayant étudié l'oxydation thermique des polyamides et de molécules modèles afin d'élaborer des mécanismes partent de l'hypothèse selon laquelle la propagation de l'oxydation résulte de l'arrachement de l'hydrogène sur le méthylène en alpha de l'azote. Cette sélectivité est mise en évidence par des arguments expérimentaux [1,2]. En faisant l'approximation que cette réaction est 100 % sélective (ce qui peut paraître surprenant pour une réaction radicalaire) et que l'amorçage résulte uniquement de la décomposition de l' α -N-hydroperoxyde, le schéma mécanistique peut être sans doute simplifié (Figure 62) :

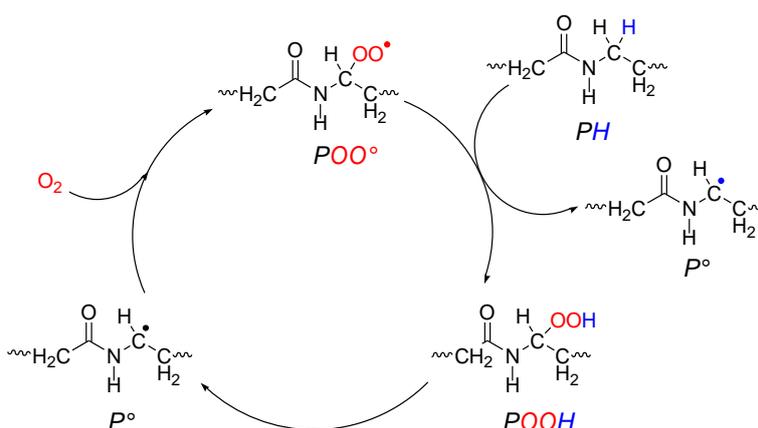


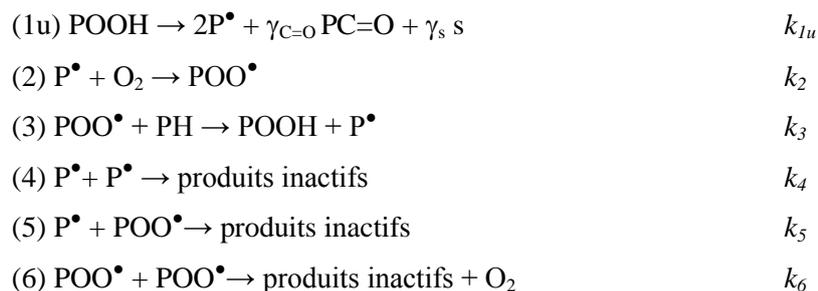
Figure 62. Schéma en boucle fermée de l'oxydation d'un polyamide aliphatique.

La Figure 62 ci-dessus schématise l'oxydation des polyamides aliphatiques qui présente des caractéristiques communes avec l'oxydation de nombreuses molécules modèles et des polyoléfinés. Cela signifie qu'elle présente un caractère auto-entretenu, la réaction produisant son propre amorceur : l'hydroperoxyde (POOH). De nombreuses réactions telles que les réactions de terminaison et la décomposition des hydroperoxydes menant à la formation des carbonyles et aux coupures de chaîne ne sont pas représentées pour des raisons de simplicité.

[1] DeVries KL, Roylance DK. 6. The observation of molecular bond rupture during fracture in polymers. *Prog Solid State Chem* **8** (1973) 283-333.

[2] Oliveira MJ, Botelho G. Degradation of polyamide 11 in rotational moulding. *Polym Degrad Stab* **93**,1 (2008) 139-146.

Les équations chimiques dérivées du schéma de la Figure 62 et des réactions implicitement associées sont reprises ci-dessous :



On associe une constante de vitesse k_i à chaque équation chimique (i). Les rendements chimiques $\gamma_{\text{PC=O}}$ et γ_s correspondent respectivement aux rendements de formation des espèces carbonyles et de coupure de chaîne. Les réactions de coupures de chaîne ont un rôle capital dans l'étude de l'oxydation car elles sont le lien entre les évolutions du comportement du matériau aux différentes échelles : moléculaire, macromoléculaire et macroscopique (mécanique établi dans le **Chapitre 2**). Ici, nous souhaitons corréler l'évolution de la structure chimique et celle de la masse molaire. Pour ce faire, nous allons déterminer l'influence de différents paramètres sur l'évolution du nombre de coupures de chaîne :

$$\frac{ds}{dt} = f(T, P_{\text{O}_2}, k_{1u}, k_4, k_5, k_6)$$

L'objectif de ce troisième chapitre est de proposer :

- (1) Une analyse cinétique des données de la littérature permettant de définir les ordres de grandeurs de certains paramètres cinétiques.
- (2) Une étude expérimentale permettant de déterminer les rendements $\gamma_{\text{PC=O}}$ et γ_s ainsi que certaines constantes de vitesse (k_i) pour lesquelles la littérature ne donne pas suffisamment d'informations. Les données expérimentales vont permettre de confirmer certaines hypothèses.

1. Analyse cinétique des données de la littérature sur l'oxydation des polyamides aliphatiques

1.1. Modélisation cinétique : les équations différentielles

Nous rappelons ici les hypothèses du schéma mécanistique du modèle cinétique proposées par Tobolsky *et al* [3], celles de l'étude de la littérature (**Chapitre 1 § 2.**) ainsi que les résultats de l'étude expérimentale du **Chapitre 2** :

- Il n'existe qu'un seul site réactif majoritaire noté PH par unité monomère,
- Les radicaux PO• et HO• réagissent très rapidement avec les sites PH pour former de nouveaux radicaux P•.
- Sous excès d'O₂, seule la réaction de terminaison (6) est prédominante puisque les terminaisons (4) et (5) faisant intervenir les radicaux alkyles (P•) sont négligeables.
- En défaut d'oxygène, les réactions de terminaison (4) et (5) doivent être prises en compte.
- L'amorçage (1u) est lié à la présence d'une faible concentration en hydroperoxydes présente initialement dans la matrice, notée [POOH]₀. On fait l'hypothèse d'un amorçage uniquement unimoléculaire du fait de l'instabilité élevée des POOH des polyamides aliphatiques.
- Dans le cas de nos échantillons (≤ 1 mm), nous avons mis en évidence que l'oxydation est homogène dans le chapitre précédent (cf. **Chapitre 2 § 3.1.**). Ainsi, l'oxydation n'étant pas limitée par la diffusion d'O₂, les réactions chimiques se produisent de manière homogène (à l'échelle macroscopique) à travers la totalité de la matrice polymère, sachant que l'oxydation ne se produit que dans la phase amorphe [4].

Les équations chimiques peuvent être dérivées en équations mathématiques permettant de décrire la consommation d'oxygène et la formation des produits d'oxydation.

Supposons, en première approximation, que la contribution des terminaisons (4) et (5) est négligeable donc sous excès d'oxygène et que l'amorçage est uniquement unimoléculaire, le système d'équations différentielles s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{d[P^\bullet]}{dt} = 2k_{1u}[POOH] - k_2[P^\bullet][O_2] + k_3[POO^\bullet][PH] \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\frac{d[POO^\bullet]}{dt} = k_2[P^\bullet][O_2] - k_3[POO^\bullet][PH] - 2k_6[POO^\bullet]^2 \quad (\text{Eq. 2})$$

$$\frac{d[POOH]}{dt} = -k_{1u}[POOH] + k_3[POO^\bullet][PH] \quad (\text{Eq. 3})$$

[3] Tobolsky AV, Metz DJ, Mesrobian RB. Low temperature of hydrocarbons: the phenomenon of maximum rates. *J Am Chem Soc* **72**, 5 (1950) 1942-1952.

[4] Zlatkevich L. Chemiluminescence study of polymer oxidative stability. *J Polym Sci Polym Phys* **23**,8 (1985) 1691-1702.

$$\frac{d[PH]}{dt} = -\gamma_{1u}k_{1u}[POOH] - k_3[POO^\bullet][PH] \quad (\text{Eq. 4})$$

Avec γ_{1u} le rendement des sites réactifs PH consommés par acte d'amorçage.

Le processus d'oxydation décrit ici n'étant pas contrôlé par la diffusion d'oxygène, la vitesse de consommation en O_2 est donnée par :

$$\frac{\partial[O_2]}{\partial t} = -k_2[P^\bullet][O_2] + k_6[POO^\bullet]^2 \quad (\text{Eq. 5})$$

Dans un premier temps, si on fait l'hypothèse que les carbonyles et le nombre de coupures de chaîne ne sont produits qu'au cours de l'amorçage (on reviendra sur cette hypothèse par la suite), on a :

$$\frac{d[PC=O]}{dt} = \gamma_{PC=O}k_{1u}[POOH] \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\frac{ds}{dt} = \gamma_s k_{1u}[POOH] \quad (\text{Eq. 7})$$

La modélisation cinétique repose sur un système d'équations différentielles prenant en compte la variable « temps » et permettant de décrire l'évolution de la concentration des espèces réactives (O_2 , PH, P^\bullet , POO^\bullet , POOH) intervenant dans le schéma mécanistique. La définition de la concentration d'autres espèces telles que les carbonyles (PC=O) ou encore du nombre de coupures de chaîne (s) implique d'ajouter de nouveaux paramètres : les rendements de formation des espèces considérées et de proposer certaines hypothèses additionnelles. Au total, le système comprend une dizaine de paramètres à déterminer au cours de ce travail ce qui représente un réel défi.

Nous allons donc passer en revue la littérature pour nous aider à résoudre ces problèmes.

1.2. La propagation

Dans l'analyse cinétique, la réaction de propagation (3) est généralement liée à la réactivité des méthylènes de la chaîne hydrocarbonée et celle-ci est prédite par la loi de Korcek *et al* utilisée à partir de l'énergie de dissociation de la liaison C-H concernée (notée $BDE_{(C-H)}$ pour *Bonding Dissociation Energy*) [5]. Cette méthode est un moyen de prédire la constante de vitesse de propagation k_3 :

$$\log k_3 (30^\circ C) = 16.4 - 0.048 \times BDE_{(C-H)} \quad (\text{Eq. 8})$$

[5] Korcek S, Chenier JHB, Howard JA, Ingold KU. Absolute rate constants for hydrocarbon autooxidation. *Can J Chem* 50,14 (1950) 2285-2297.

$$E_3 = 0.55 \times (BDE_{(C-H)} - 261.5) \quad (\text{Eq. 9})$$

Il est possible d'obtenir la valeur de $BDE_{(C-H)}$, lorsque $k_3(T)$ pour $T \neq 30 \text{ }^\circ\text{C}$ est disponible, en résolvant (Eq. 10) qui combine (Eq. 8) et (Eq. 9) :

$$k_3(30 \text{ }^\circ\text{C}) = k_3(T) \cdot \exp\left[-\frac{550 \times (BDE_{(C-H)} - 261.5)}{R} \times \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (\text{Eq. 10})$$

Certaines données comprenant E_3 ou $k_3(T)$ pour des amides disponibles dans la littérature [6,7] sont compilées dans le Tableau 10, de sorte que les $BDE_{(C-H)}$ déterminées peuvent être comparées à celle de la polyglycine (polymère) [7].

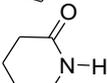
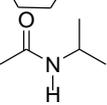
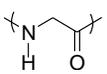
Molécules	T (K)	k_3 ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	E_3 (kJ mol^{-1})	Réf.	$BDE_{(C-H)}$
	364	11.8		[6]	351.5
			55.5		362.9
	353	0.98	54.4	[6]	376.6 360.9
			54.4	[7]	350

Tableau 10. Estimation des $BDE_{(C-H)}$ à partir des valeurs de paramètres cinétique issues de la littérature.

$BDE_{(C-H)}$ sont très proches pour chacune des espèces : $\sim 355 - 360 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $E_3 \sim 53 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

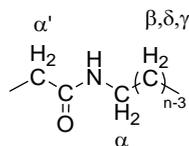


Figure 63. Notation des méthylènes dans le polyamide.

Ces résultats mettent en évidence la réactivité relativement élevée des PA par rapport au PE ($E_3 = 73 \text{ kJ mol}^{-1}$). Il est intéressant de différencier la réactivité des différents méthylènes de la chaîne

[6] Denisov ET, Afanas'ev IB. Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology. © 2005 Boca Raton, London, New York, Singapore: CBC Taylor & Francis Group.

[7] Rauk A, Yu D, Taylor J, Shustov GV, Block DA, Armstrong DA. Effects of structure on $(\alpha)\text{C-H}$ bond enthalpy of amino acid residues : relevance to H transfer in enzyme mechanisms and in protein oxidation. *Biochem* **38,8** (1999) 9089-9096.

hydrocarbonée d'un PA. Les γ -méthylènes sont supposés avoir une réactivité très proche de celle des méthylènes d'un PE du fait de leur position éloignée par rapport à l'azote (Figure 63). L'effet inductif ne peut se propager au-delà de deux carbones sur un squelette aliphatique et montre que l' α -N-méthylène est le site principal de réaction. Cela a aussi été confirmé lors d'un travail interne chez ARKEMA en collaboration avec l'INSA de Rouen ; α -N-hydroperoxyde est le seul produit d'oxydation observé par spectroscopie RMN ^1H (résonance magnétique nucléaire du proton) après une série d'expositions dans des conditions différentes d'oxydation d'échantillons de PA11 (oligomères dans de l'HFIP) [8]. Il est donc certain que les hydrogènes portés par les carbones α sont les plus réactifs au cours de la thermo-oxydation. Ainsi, en première approximation, on fait l'hypothèse que seul α -N-(C-H) est le site réactif dans le PA de sorte que l'on a, à l'état initial, $[\text{PH}]_0 = 10.5 \text{ mol L}^{-1}$ pour le PA6 et 5.5 mol L^{-1} pour le PA11 avec l'unité de répétition $M_m = 0.226 \text{ kg mol}^{-1}$ pour le PA6 et $0.183 \text{ kg mol}^{-1}$ pour le PA11.

Le graphe de la Figure 63 ci-après présente le diagramme d'Arrhénius de la constante de vitesse de propagation k_3 pour le PA, le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP) et le polybutadiène (PB) avec des $\text{BDE}_{(\text{C-H})}$: k_3 étant déduite de la loi de Korcek avec $\text{BDE}_{(\text{C-H})} = 355 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour le PA.

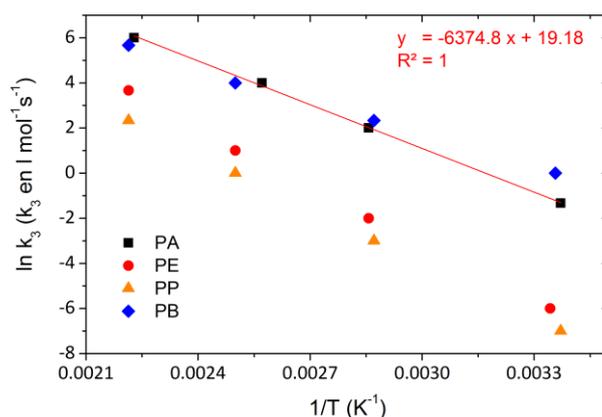


Figure 64. Diagrammes d'Arrhenius de k_3 dans le PA, le PE ($\text{BDE}_{(\text{C-H})} = 395 \text{ kJ mol}^{-1}$), le PP ($\text{BDE}_{(\text{C-H})} = 385 \text{ kJ mol}^{-1}$) et le PB ($\text{BDE}_{(\text{C-H})} = 345 \text{ kJ mol}^{-1}$) déterminé d'après les lois de Korcek *et al* [5].

Les méthylènes allyliques du PB et les α -N-méthylènes du PA ont une réactivité très proche et ils sont bien plus réactifs que les C-H tertiaires avec une constante de vitesse k_3 bien plus élevée que celle du PP [9].

[8] Michel X, Rapport de stage Ingénieur – INSA Rouen (2013). Etude du mécanisme de dégradation du Polyamide 11 en conditions oxydantes.

[9] George GA. An oxyluminescence investigation of the auto-oxidation of nylon 66. *Polym Degrad Stab* **1,3** (1979) 217-236.

1.3. L'Amorçage

Nous avons noté dans le Chapitre 1 (§ 2.1.3.1.) que le caractère singulier de la cinétique d'oxydation des polyamides réside dans l'absence de période d'induction y compris à basses températures (< 100 °C). Dans le cadre d'une analyse cinétique suivant notre schéma mécanistique, ce comportement peut s'expliquer par une instabilité des hydroperoxydes formés. Ainsi, si les POOH se décomposent dès leur formation, ils sont incapables de s'accumuler dans la matrice polymère et ne peuvent atteindre une concentration critique indispensable au démarrage d'une décomposition bimoléculaire. Dans ce cas, la décomposition des POOH reste unimoléculaire durant la totalité du déroulement de l'oxydation. Contrairement à l'approche de El Mazry *et al* [10] qui proposent un amorçage uni et bimoléculaire, il semble préférable de ne retenir qu'un amorçage exclusivement unimoléculaire [11]. En suivant notre schéma mécanistique, la concentration en hydroperoxydes devrait augmenter et tendre vers une valeur asymptotique notée $[\text{POOH}]_{\infty}$ qui correspond à l'état stationnaire : pour une décomposition unimoléculaire, $[\text{POOH}]_{\infty} = k_3^2/k_{1u}k_6.[\text{PH}]^2$. Dans l'état stationnaire, la décomposition des POOH par la réaction (1u) est compensée par leur formation au cours de la réaction de propagation (3).

Si l'on fait l'hypothèse que $[\text{POOH}]_{\text{MAX}}$ est proche de $[\text{POOH}]_{\infty}$, une comparaison des $[\text{POOH}]_{\text{MAX}}$ dans le cas des polyoléfines [12,13] et du PA6 [14] est proposée dans le Tableau 11 ci-après. Ce tableau met en évidence la faible stabilité des hydroperoxydes des PA par rapport à ceux du PE car $[\text{POOH}]_{\text{MAX}}$ est faible. Ainsi, d'après (Eq. 12), la constante de vitesse k_{1u} doit être très élevée pour $[\text{POOH}]_{\infty}$ faible. On constate aussi que $[\text{POOH}]_{\text{MAX}}$ augmente avec la température dans le cas du PA6 alors que l'on est dans le cas inverse dans le cas du PE et du PP.

[10] El Mazry C, Ben Hassine M, Correc O, Colin X. Thermal oxidation kinetics of additive free polyamide 6-6. *Polym Degrad Stab* **98**,1 (2013) 22-36.

[11] Sagar BF. Auto-oxidation of *N*-alkyl-amides. Part. II. *N*-alkyl-amide hydroperoxydes and di-*N*-alkyl-amide peroxides. *J Chem Soc Part B Phys Org* (1967) 428-439.

[12] Richaud E, Farcas F, Fayolle B, Audouin L, Verdu J. Hydroperoxide build-up in the thermal oxidation of polypropylene- A kinetic study. *Polym Degrad Stab* **92**,1 (2007) 118-124.

[13] Salvaggio M, Bagatin R, Fornaroli M, Fanutti S, Palmery S, Battistel E. Multi components analysis of low density polyethylene oxidative degradation. *Polym Degrad Stab* **91**,11 (2006) 2775-2785.

[14] Dong W, Gijsman P. The influence on the thermo-oxidative degradation of polyamide 6 films. *Polym Degrad Stab* **95**,6 (2010) 1054-1062.

Polymère	T (°C)	[POOH] _{MAX} (mmol L ⁻¹)	Réf.
PE	160	228	[13]
PE	160	326	[13]
PP	120	800	[12]
PP	100	1000	[12]
PP	80	1200	[12]
PP	60	1500	[12]
PA6	140	20	[14]
PA6	120	7	[14]

Tableau 11. Compilation des données sur [POOH]_{MAX} pour les polyoléfines et le PA6.

Sous excès d'oxygène, seule la réaction de terminaison (6) est effective. La vitesse maximale de consommation d'oxygène ou d'apparition des carbonyles est alors définie suivant l'équation suivante :

$$r_{ox\ MAX} = \frac{\partial [O_2]}{\partial t} = 2 \frac{k_3^2}{k_6} [PH]^2 \quad (\text{Eq. 11})$$

Suivant (Eq. 11) pour [POOH]_{MAX} proche de [POOH]_∞, on écrit l'énergie d'activation suivante :

$$E_{POOH} = 2E_3 - E_{1u} - E_6 \quad (\text{Eq. 12})$$

E_{POOH} traduit la stabilité thermique des POOH. Pour $E_{POOH} > 0$, POOH devient plus stable à température élevée. On rappelle que $E_3 \sim 53 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour le PA et 73 kJ mol^{-1} pour le PE [15] de sorte que :

$$E_{1u} + E_6 < 106 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ pour le PA avec } E_{POOH} > 0 \quad (\text{Eq. 13})$$

$$E_{1u} + E_6 > 146 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ pour le PE avec } E_{POOH} < 0 \quad (\text{Eq. 14})$$

Nous avons vu que E_6 est faible (entre 0 et 20 kJ mol^{-1}), de sorte que les inégalités (Eq. 13 et 14) démontrent que E_{1u} , l'énergie d'activation de décomposition unimoléculaire des POOH, est plus faible pour les PA (soit $E_{1u} < 106 \text{ kJ mol}^{-1}$) contrairement au PE ($E_{1u} = 140 \text{ kJ mol}^{-1}$). George reporte que $E_{1u} = 65 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour le PA66 [16]. Nous avons déterminé dans le **Chapitre 1** (§ 2.1.3.1.2.) que

[15] Colin X, Audouin L, Verdu J. Determination of oxidation rate constants by an inverse method. Application to polyethylene. *Polym Degrad Stab* **86,2** (2004) 309-321.

[16] George GA. An oxyluminescence investigation of the auto-oxidation of nylon 66. *Polym Degrad Stab* **1,3** (1979) 217-236.

l'énergie d'activation $E_{1u} \sim 115 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour les polyamides et $E_{1u} \sim 90 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour les molécules modèles. Ces valeurs confirment la faible valeur d' E_6 dans le cas des PA par rapport au PE.

La détermination exacte de l'énergie d'activation E_6 et les conclusions quant à la coexistence des processus de terminaison faisant intervenir P^\bullet et POO^\bullet , sont des questions qui restent encore ouvertes et nécessitent de réaliser des vieillissements sous une large gamme de pression partielle d' O_2 (P_{O_2}) [17]. La partie expérimentale aura pour rôle de répondre à ces questions dans le cas du PA11.

1.4. Simulation cinétique des données de la littérature

En nous basant sur les éléments acquis, nous avons ensuite tenté de simuler les courbes de consommation d'oxygène et la formation des carbonyles au cours de l'oxydation de film de PA6 à différentes températures publiées par Dong et Gijsman [14]. Les hypothèses concernant les conditions initiales et certains autres paramètres se trouvent comme suit :

A $t=0$, $[P^\bullet] = [POO^\bullet]=0$ dans toute l'épaisseur de l'échantillon (oxydation homogène pour un échantillon dont l'épaisseur est inférieure à 1 mm), $[POOH]_0 = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ [18] et pour le PA6, $[PH]=[PH]_0 = 12 \text{ mol L}^{-1}$. La résolution du système d'équations différentielles implique de faire l'hypothèse que l'état stationnaire est atteint.

- L'amorçage est uniquement unimoléculaire,
- k_2 est arbitrairement fixé à $10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ car à partir d'une certaine valeur élevée, sous excès d'oxygène, la cinétique d'oxydation n'est plus sensible à la variation de k_2 ,
- k_3 est déterminée à partir de la Figure 64,
- $S_{O_2} = 1.7 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ (solubilité de l'oxygène).

Le système d'équations différentielles est résolu sous Matlab (*ode23s*) et une approche « essai et erreur » conduit à déterminer les deux constantes de vitesse manquantes (k_{1u} et k_6) en ajustant les simulations sur les résultats expérimentaux (Figure 65). Ces simulations respectent les tendances cinétiques.

[17] Richaud E, Farcas F, Bartoloméo P, Fayolle B, Audouin L, Verdu J. Effect of oxygen pressure on the oxidation kinetics of unstabilised polypropylene. *Polym Degrad Stab* **91**,2 (2006) 398-405.

[18] Richaud E, Fayolle B, Audouin L, Verdu J. Induction period in the low-temperature thermal oxidation of saturated hydrocarbons: Example of polyethylene. *Int J Chem Kin* **40**,12 (2008) 769-777.

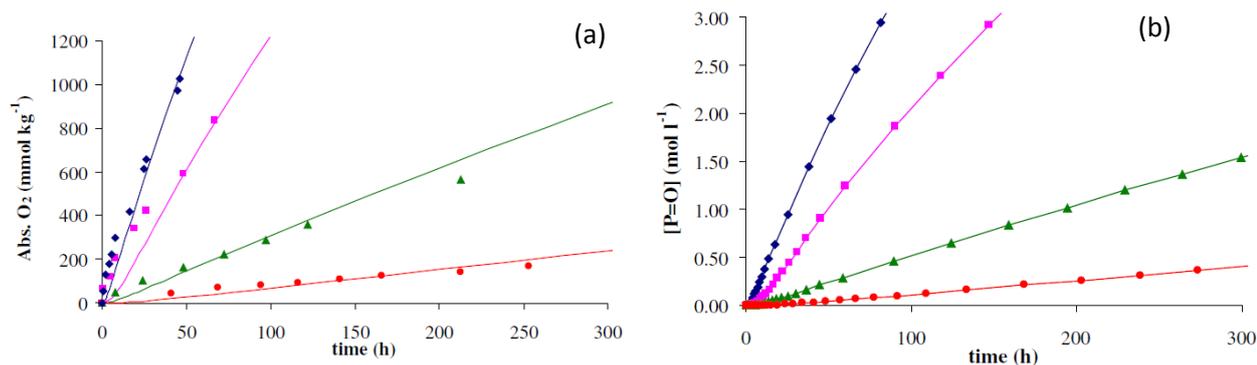


Figure 65. Simulation numérique des courbes d'absorption d'oxygène de Dong et Gijsman [14] (a) et formation des carbonyles (b).

Les paramètres cinétiques associés à ces simulations sont reportés dans le Tableau 12.

T (°C)	k_{1u} (s ⁻¹)	k_2 (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	k_3 (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	k_6 (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	[POOH] (mol L ⁻¹)
170	$5 \cdot 10^{-4}$	10^8	170	$5 \cdot 10^{11}$	0.017
160	$3 \cdot 10^{-4}$	10^8	121	$5 \cdot 10^{11}$	0.014
140	$1 \cdot 10^{-4}$	10^8	60	$5 \cdot 10^{11}$	0.010
120	$3 \cdot 10^{-5}$	10^8	27	$5 \cdot 10^{11}$	0.007

Tableau 12. Meilleur jeu de constantes cinétiques pour les simulations des données expérimentales de Dong et Gijsman [14].

Ces paramètres cinétiques conduisent à déterminer $E_{1u} \sim 82 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $E_6 = 0$, ce qui est en adéquation avec l'inégalité (Eq. 13) et sont en accord avec les observations issues de notre analyse de la littérature (**Chapitre 1 § 2.1.3.1.1.**) à savoir que k_{1u} est élevé (contre $\sim 6 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ pour les PE et PP à 131 °C) de même que k_6 [19]. Les paramètres cinétiques issus des simulations numériques peuvent être comparés aux données issues de la littérature.

Un certain nombre de données sur la consommation d'oxygène pour les PA principalement proposées par Gijsman *et al* [14,20,21,22] devrait permettre de déterminer la valeur d' E_6 . La Figure 66 correspond au diagramme d'Arrhenius du rapport k_3^2/k_6 pour les données de Gijsman *et al*.

[19] Colin X, Audouin L, Verdu J. Determination of thermal oxidation rate constants by an inverse method. Application to polyethylene. *Polym Degrad Stab* **86**,2 (2004) 309-321.

[20] Gijsman P, Verdun F. The influence of polymer type, stabilizers and samples geometry on the relationship between chemiluminescence and oxygen uptake. *Polym Degrad Stab* **74**,3 (2001) 533-542.

[21] Janssen K, Gijsman P, Tummers D. Mechanistic aspects of the stabilization of polyamides by combinations of metal and halogen salts. *Polym Degrad Stab* **49**,1 (1995) 127-133.

[22] Gijsman P, Tummers D, Janssen K. Differences and similarities in the thermooxidative degradation of polyamide 46 and 66. *Polym Degrad Stab* **49**,1 (1999) 121-125.

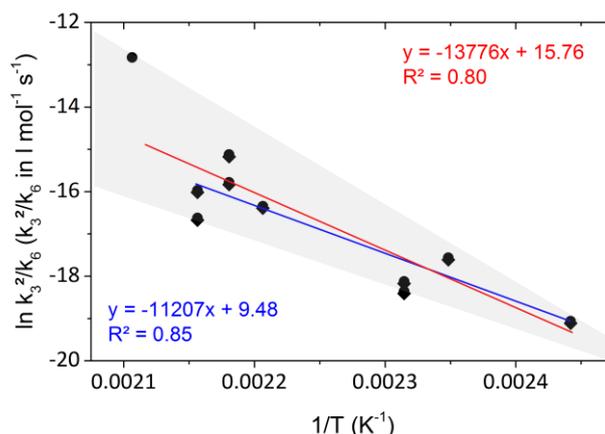


Figure 66. Diagramme d'Arrhenius de k_3^2/k_6 issu d'une compilation des données de la littérature [17-20]. Deux régressions linéaires sont proposées : celle avec la pente la plus importante prend en compte les données à 180 °C avec une énergie d'activation de 115 kJ mol⁻¹, l'autre régression ne prend pas en compte ces données afin d'améliorer la corrélation, l'énergie d'activation correspondante est de 93 kJ mol⁻¹.

D'après la Figure 66 et (Eq. 11), nous pouvons en déduire que l'énergie d'activation de l'oxydation est telle que :

$$E_{\text{OX}} = 2E_3 - E_6 \sim 90-115 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Les résultats de Bernstein *et al* sont en accord avec la limite haute de l'énergie d'activation de l'oxydation [23]. En chimiluminescence, les valeurs maximales de l'énergie d'activation sont estimées à 73 kJ mol⁻¹ [24] et 110 kJ mol⁻¹ [25] à partir de ($I_{\text{CL MAX}}$). Toutes ces données convergent donc vers une faible valeur d' E_6 (~ 0-20 kJ mol⁻¹).

A cette étape de l'étude, on constate que le modèle cinétique permet de réaliser des simulations relativement satisfaisantes grâce à l'analyse des données de la littérature bien que peu nombreuses. Toutefois, les valeurs de constante de vitesse de terminaison k_6 posent certaines questions et nous conduisent à une analyse plus poussée des processus de terminaison.

1.5. Les étapes de terminaison

Le schéma réactionnel comprend trois étapes de terminaison (4, 5 et 6) faisant intervenir les radicaux P^\bullet et POO^\bullet . Sous excès d'oxygène, nous avons indiqué plus tôt que les constantes de vitesse des réactions de terminaison (4) et (5) sont négligeables, ce qui réduit le nombre de paramètres à déterminer dans le modèle cinétique. On peut alors s'interroger sur l'intérêt de déterminer les

[23] Bernstein R, Derzon DK, Gillen KT. Nylon 6,6 accelerated aging studies: the thermal oxidative degradation and its interaction with hydrolysis. *Polym Degrad Stab* **88**,3 (2005) 480-488.

[24] Cerruti P, Carfagna C, Rychly J, Matisova-Rychla L. Chemiluminescence from oxidation of polyamide 6,6. I. The oxidation of pure polyamide. *Polym Degrad Stab* **82**,3 (2003) 477-485.

[25] Tcharkhtchi A, Audouin L, Tremillon JM, Verdu J. Oxyluminescence of polyamide 12. *Polym Degrad Stab* **44**,3 (1994) 335-441.

constantes de vitesse de terminaison k_4 et k_5 . Or, ces constantes restent indispensables au modèle cinétique car à pression atmosphérique dans l'air, nous nous trouvons loin du régime d'excès d'oxygène et les radicaux P^\bullet jouent un rôle important.

Le schéma de la Figure 67 décrit l'influence de la pression partielle d'oxygène (P_{O_2}) sur la vitesse d'oxydation. Il permet de montrer l'implication des différentes constantes de vitesse de terminaison (k_4 , k_5 et k_6) lorsque l'on fait varier P_{O_2} pour un essai isotherme. A pression atmosphérique, les réactions (4) et (5) jouent un rôle significatif ; augmenter P_{O_2} conduit à réduire la contribution de ces deux réactions jusqu'à ce qu'elles deviennent négligeables, on se trouve alors en excès d'oxygène. La vitesse de réaction r_{OX} augmente avec P_{O_2} jusqu'à atteindre une valeur maximale notée $r_{OX\ MAX}$. On peut définir arbitrairement la pression critique d'oxygène notée P_C au-delà de laquelle la vitesse d'oxydation devient quasi indépendante de P_{O_2} , c'est-à-dire où les hypothèses propres au régime en excès d'oxygène deviennent valides. Ce type de traitement permet d'isoler les différentes constantes de vitesse.

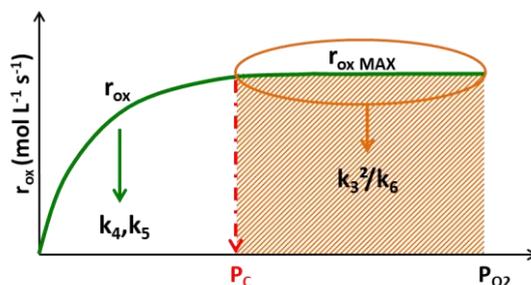


Figure 67. Influence de pression partielle d'oxygène (P_{O_2}) sur la vitesse d'oxydation : implication des différentes constantes de terminaison.

P_C correspond à une concentration critique en oxygène $[O_2]_C$. La loi de Henry permet de déterminer la concentration en oxygène à l'équilibre telle que :

$$[O_2] = S_{O_2} \times P_{O_2} \quad (\text{Eq. 15})$$

Avec S_{O_2} la solubilité de l' O_2 dans la phase amorphe du PA.

Dans les PA, $S_{O_2} = 1.5 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ [26] soit $[O_2]_{\text{atm}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ sous pression atmosphérique. Selon la littérature sur le PE [27] et le PA66 [10], S_{O_2} n'est pas supposée varier de manière significative avec la température.

[26] Hernandez RJ. Effect of water vapor on the transport properties of oxygen through polyamide packaging materials. *J Food Eng* **22**,1-4 (1994) 495-507.

[27] Van Krevelen DW, Te Nijenhuis K. Properties of polymers, their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group distributions. 4th ed. © 2009 Amsterdam: Elsevier.

A l'état stationnaire, il a été montré que [28] :

$$r_{ox} = r_{ox\ MAX} \frac{\beta[O_2]}{1+\beta[O_2]} \quad (\text{Eq. 16})$$

$$\text{Avec } \beta = \frac{k_2 k_6}{k_3 k_5 [PH]} \quad (\text{Eq. 17})$$

$r_{ox\ MAX}$ et β peuvent être déterminés graphiquement en traçant $1/r_{ox} = f(1/[O_2])$ tels que :

$$\frac{1}{r_{ox}} = \frac{1}{r_{ox\ MAX}} + \frac{1}{\beta \cdot r_{ox\ MAX} \cdot [O_2]} \quad (\text{Eq. 18})$$

La concentration critique $[O_2]_C$ correspond à l'équation suivante selon Achimsky *et al* [28] :

$$[O_2]_C = \frac{1.2}{\beta^{-1}} \quad (\text{Eq. 19})$$

Un certain nombre d'auteurs a étudié l'influence de la P_{O_2} sur l'oxydation dans les PA [29,30,31]. Les graphes $|1/r_{OX} = f(1/[O_2])|$ et $r_{OX} = f(P_{O_2})$ sont tracés à partir des données expérimentales de Monakhova *et al* [14] à 155 et 200 °C (Figure 68). Certains paramètres cinétiques peuvent être calculés.

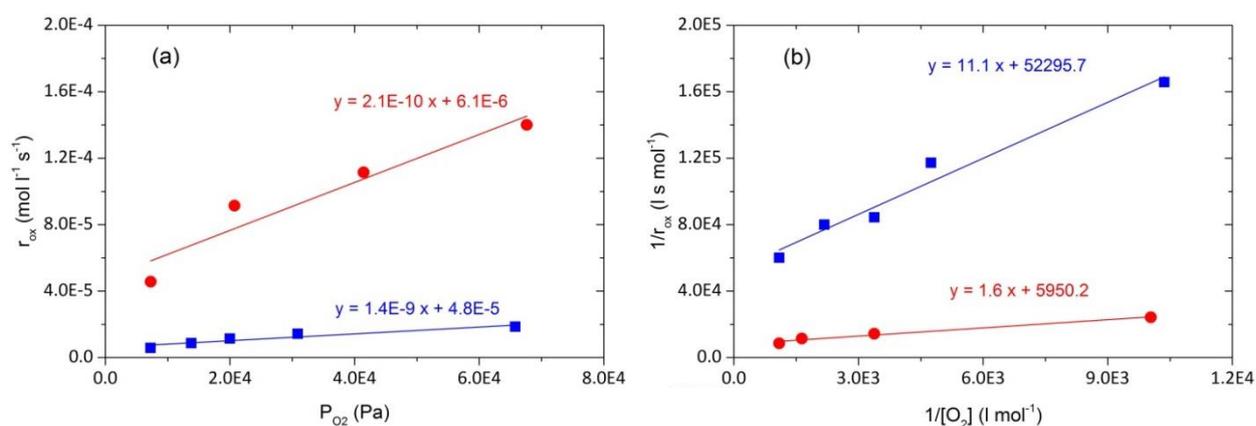


Figure 68. Influence de P_{O_2} sur la vitesse d'oxydation à 155 (■) et 200 °C (●) (a) et $1/r_{OX}=f(1/[O_2])$ (b).

[28] Achimsky L, Audouin L, Verdu J, Rychlá L, Rychlý J. The effect of oxygen pressure on the rate of polypropylene oxidation determined by chemiluminescence. *Eur Polym J* **35,4** (1999) 557-563.

[29] Monakhova TV, Bogayevskaya TA, Shalyapnikov Yu A. The noninhibited and inhibited oxidation of polyamides. *Polym Sci USSR* **29,5** (1987) 1146-1151.

[30] Belyakov VK, Kosobutskaya TA, Belyakova IV, Kozlova MV, Sokolov LB. Thermo-oxidative degradation of polyamides and polyimides. *Polym Sci USSR* **15,7** (1973) 1660-1674.

[31] Margolin AL, Kabanova IA, Postnikov LM, Shlyapintokh VY. On the photo-oxidation of aliphatic polyamides. *Polym Sci USSR* **18,5** (1976) 1258-1264.

Ces graphes montrent une relation linéaire entre les différents paramètres dans le domaine expérimental. Les paramètres cinétiques sont présentés dans le Tableau 13.

T (°C)	$1/r_{OX\ MAX}$ (L s mol ⁻¹)	$r_{OX\ MAX}$ (mol L ⁻¹ s ⁻¹)	$1/\beta \cdot r_{OX\ MAX}$ (s)	β (L mol ⁻¹)	$\beta^2 \cdot r_{OX\ MAX}$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	$[O_2]_c$ (mol L ⁻¹)
155	52295	$1.9 \cdot 10^{-5}$	11.1	4711	424.4	$1.1 \cdot 10^{-3}$
200	5950.2	$1.7 \cdot 10^{-4}$	1.6	3634	2219.1	$1.4 \cdot 10^{-3}$

Tableau 13. Paramètres cinétiques associés.

β est dépendant de la température, son énergie d'activation est telle que $E_2+E_6-E_3-E_5$ (Eq. 17). β peut être redéfini en réécrivant (Eq. 17) et (Eq. 18) afin d'obtenir une relation comprenant $r_{OX\ MAX}$ et la constante de vitesse k_6 :

$$\beta = \frac{k_2}{k_5} \cdot \sqrt{\frac{2k_6}{r_{OX\ MAX}}} \quad (\text{Eq. 19})$$

$$\text{De sorte que : } k_6 = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{k_5}{k_2} \cdot \beta\right)^2 \cdot r_{OX\ MAX} \quad (\text{Eq. 20})$$

$\beta^2 \cdot r_{OX}$ peut être déterminé (cf. Tableau 13) cependant le rapport k_5/k_2 reste inconnu et devra être déterminé par ailleurs.

D'après les données de k_3 de la Figure 63 et en faisant sortir k_3 à partir de (Eq. 11), il est possible de déterminer les constantes de vitesse k_3 et k_6 à partir des données expérimentales de $r_{OX\ MAX}$ issus du Tableau 11. Le Tableau 14 présente ces estimations à 155 et 200 °C.

	155 °C	200 °C	E (kJ mol ⁻¹)
k_3 (mol L ⁻¹ s ⁻¹)	102	421	51.4
k_6 (mol L ⁻¹ s ⁻¹)	$3.1 \cdot 10^{10}$	$5.9 \cdot 10^{10}$	25

Tableau 14. Estimation des valeurs des constantes k_3 et k_6 à partir des résultats issus de la Figure 67.

Les réactions de terminaison faisant intervenir les radicaux POO^\bullet se déroulent probablement à des vitesses élevées du fait de l'existence d'un processus de dismutation tel que le mécanisme de Russel [32,33,34], mais également du fait que la valeur de k_6 est ici un peu « artificielle » et prend en compte l'influence de la terminaison (5) qui n'est pas, comme on le verra plus tard, négligeable sous 100 % d'oxygène à 0.1 MPa.

[32] Celina M, George GA. A heterogeneous model for the thermal oxidation of solid polypropylene from chemiluminescence analysis. *Polym Degrad Stab* **40**,3 (1993) 323-335.

[33] Kron A, Stenberg B, Reitberger T, Billingham NC. Chemiluminescence from oxidation of polypropylene: Correlation with peroxide concentration. *Polym Degrad Stab* **53**,1 (1996) 119-127.

[34] Philippart JL, Gardette JL. Thermo-oxidation of isotactic polypropylene in $^{32}O_2$ - $^{36}O_2$: comparison of the mechanisms of thermo- and photo-oxidation. *Polym Degrad Stab* **73**,1 (2001) 185-187.

1.6. Conclusion de l'étude bibliographique

Nous pouvons ainsi confirmer les observations suivantes :

- (1) Les α -N-méthylènes sont très réactifs vis-à-vis de l'oxydation par rapport aux autres méthylènes du polyamide 11, de sorte qu'en première approximation, on peut considérer qu'il s'agit du site exclusif d'oxydation.
- (2) Les α -N-hydroperoxydes sont très instables du fait de l'effet inductif lié à l'azote vicinal. Cela induit un comportement spécifique de l'oxydation des polyamides : l'absence de période d'induction, même à basse température, les hydroperoxydes se décomposent principalement de façon unimoléculaire, [POOH] est très faible par rapport aux polyoléfines et enfin l'énergie d'activation de décomposition des POOH est aussi faible comparée aux polyoléfines. La prise en compte d'un autre site de réaction induirait la construction d'un modèle de co-oxydation [35], bien que complexe un tel modèle est clairement envisageable [36].
- (3) La sélectivité du site réactif α -N-CH₂ est aussi attestée par le fait que l'arrachement de l'hydrogène est plus rapide que dans le cas des polyoléfines, avec $E_3 \sim 53 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour α -N-CH₂.
- (4) Les réactions de terminaison sont aussi très rapides, probablement à cause de l'efficacité des processus de dismutation.

Cependant, ces simulations nous ont conduits à définir une valeur élevée de constante de vitesse de terminaison k_6 , au-delà des limites physiques généralement admises (10^9 - $10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Cela signifie qu'il existe une erreur au niveau de la prise en compte des réactions de terminaison. La question que l'on peut se poser ici est la suivante : **n'avons-nous pas surestimé la constante de terminaison k_6 ?** C'est pourquoi nous nous devons de poursuivre par une étude expérimentale plus pointue permettant d'évaluer la participation des réactions de terminaison (4) et (5), en nous appuyant sur l'étude de l'effet de la concentration en oxygène (effet de P_{O_2}) inaccessible dans la littérature. Les résultats alimenteront les données nécessaires à l'élaboration du modèle cinétique. Il s'agira aussi d'avancer dans l'établissement des relations entre échelle moléculaire et échelle macromoléculaire au travers des coupures de chaîne.

2. Principaux résultats expérimentaux

L'objectif dans cette étape expérimentale est de déterminer l'influence de la pression partielle d'oxygène (P_{O_2}) sur la cinétique d'oxydation, on se réfère à la Figure 65. L'enjeu est de

[35] Levchik SV, Weil ED, Lewin M. Review Thermal decomposition of aliphatic nylons. *Polym Int* **48**,7 (1999) 532-557.

[36] Colin X, Richaud E, Verdu J, Monchy-Leroy C. Kinetic modelling of radiochemical ageing of ethylene- propylene copolymers. *Radiat Phys Chem* **79**,3 (2010) 365-370.

déterminer la pression critique au-delà de laquelle on est certain d'être en excès d'oxygène afin d'ajuster nos calculs sur les paramètres cinétiques de la réaction de terminaison (6). On joue aussi sur la contribution des réactions (4) et (5) en travaillant en défaut d'oxygène à différentes P_{O_2} . En plus de l'effet de P_{O_2} , nous allons aussi étudier l'effet de la température de vieillissement sur la cinétique d'oxydation mais aussi sur les masses molaires (échelle macromoléculaire) et sur les propriétés d'aspect (jaunissement). Il s'agira de tenter de répondre à un certain nombre de questions provenant de notre précédente analyse cinétique de la littérature concernant :

- Le rendement de coupures de chaîne : El Mazry *et al* [10] mettent en évidence un rapport $s/C=O$ proche de l'unité, tandis que l'étude des données expérimentales de Sagar [11] puis Lemaire *et al* [37] indiquent que les imides sont les produits majoritaires, ceux-ci étant formé sans coupures de chaîne, le rapport $s/C=O$ devrait être inférieur à 1. **Quels résultats aurons-nous pour le PA11 ?**

- Les valeurs élevées de la constante de terminaison k_6 issues de nos tentatives de simulation des données de la littérature nous poussent à nous interroger sur leur validité. **Comment être sûr d'avoir attribué la bonne valeur à k_6 ?**

Pour tenter de répondre à ces questions, des vieillissements oxydants sont réalisés à différentes P_{O_2} sur le film de grade BESNO de 70 μm ($M_{w0} = 45.5 \text{ kg mol}^{-1}$ et $PI = 2$). Comme décrit dans le **Chapitre 2**, les films sont séchés dans une étuve sous vide pendant une nuit à 50 °C avant de procéder aux vieillissements. La température d'exposition est comprise entre 90 et 165 °C. Les vieillissements sous P_{O_2} sont réalisés dans des autoclaves thermostatées à 110 °C. Après deux purges sous oxygène, l'autoclave est placée sous la P_{O_2} cible de l'étude (0.3 - 1.6 MPa). Les échantillons vieillis sont caractérisés par spectrophotométries Infrarouge (IR) et UV-Visible, et par chromatographie d'exclusion stérique (CES).

2.1. Influence de P_{O_2} sur la cinétique de formation des carbonyles

Les spectres IR (4000-400 cm^{-1}) sont réalisés directement sur les films vieillis en mode transmission sur le spectrophotomètre PerkinElmer Frontier avec une résolution optique de 4 cm^{-1} et 32 scans.

[37] Lemaire J, Gardette J-L, Rivaton A, Roger A. Dual photo-chemistries in aliphatic polyamides, bisphenol A polycarbonate and aromatic polyurethanesd A short review. *Polym Degrad Stab* **15**,1 (1986) 1-13.

2.1.1. Analyse de l'évolution des spectres IR au cours des vieillissements et attribution des pics

La spectroscopie IR est très fréquemment utilisée dans l'étude de l'oxydation des polymères, notamment pour identifier et/ou quantifier les carbonyles [38,39,40,41]. La Figure 69 est un agrandissement dans la zone d'absorption des carbonyles au cours d'un vieillissement sous air et sous P_{O_2} (1.6 MPa) à 110 °C.

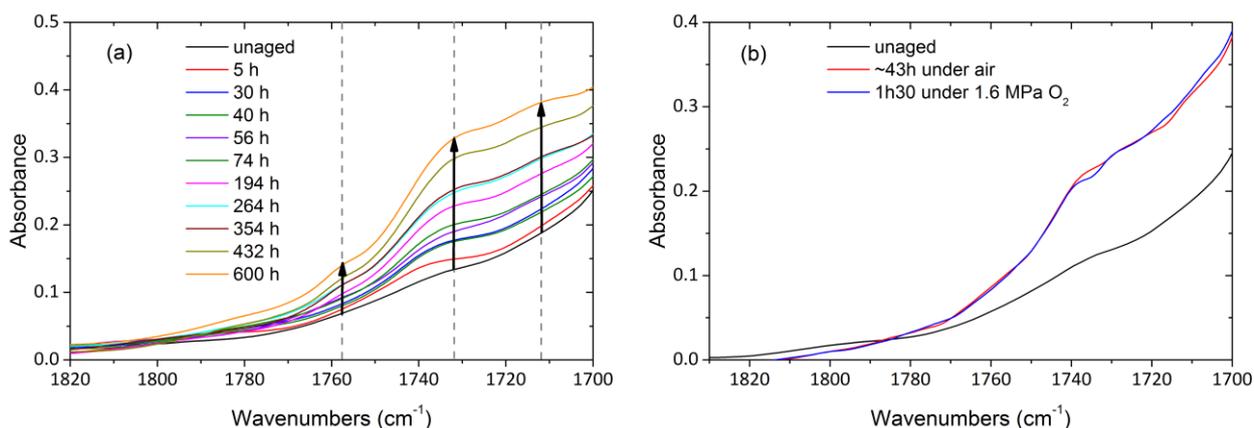


Figure 69. Agrandissement dans la zone des carbonyles d'un film (a) vieilli à 110 °C sous air et (b) comparaison des spectres d'un film vieilli sous air et sous 1.6 MPa (O_2) à 110 °C.

Les spectres IR montrent que l'absorption augmente au cours de l'oxydation dans une large gamme spectrale (1770 – 1700 cm^{-1}). La Figure 69a indique que trois pics significatifs apparaissent et augmentent au cours du vieillissement. La Figure 69b est une comparaison entre les spectres d'un PA11 oxydé sous air et sous P_{O_2} élevée (1.6 MPa) à un degré d'oxydation approximativement similaire. Ces spectres ont la même forme mettant en évidence qu'une oxydation sous P_{O_2} élevée ne modifie pas sensiblement la proportion relative des espèces carbonyles formées au cours de la décomposition des POOH, cela suggère une certaine similitude dans les mécanismes responsables de la formation des carbonyles sous air et sous excès d'oxygène.

[38] Mailhot B, Gardette J-L. Fourier transform infrared and Fourier transform Raman analysis of styrenic polymers. *Vib Spectr* **11**,1 (1996) 69-78.

[39] Girois S, Delprat P, Audouin L, Verdu J. Oxidation thickness profiles during photooxidation of non-photostabilized polypropylene. *Polym Degrad Stab* **56**,2 (1997) 169-177.

[40] Haillant O, Lemaire J. Natural and artificial photo-aging of non-stabilized and pigmented, hindered-amine stabilized propylene-ethylene copolymers. *Polym Degrad Stab* **91**,11 (2006) 2748-2760.

[41] Haillant O. Spectroscopic characterization of the stabilising activity of migrating HALS in a pigmented PP/EPR blend *Polym Degrad Stab* **93**,10 (2008) 1793-1798.

Afin de mieux distinguer les différents pics, l'outil de déconvolution mathématique des pics d'OriginLab® (OriginPro® 2015) est utilisé. Un exemple de déconvolution est proposé dans la Figure 70.

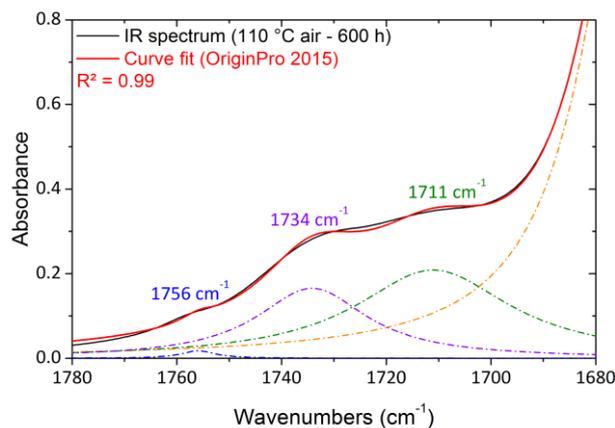


Figure 70. Déconvolution mathématique par OriginPro® 2015 du spectre IR d'un film de PA11 après 600 heures sous air à 110 °C.

Ainsi, les trois pics caractéristiques qui émergent du massif sont détectés à 1756, 1734 et 1711 cm^{-1} ; ils sont observés quelle que soit la condition de thermo-oxydation (air ou O_2). Ce massif correspond à un épaulement sous la bande d'absorption de l'amide II saturée pour l'épaisseur de film considérée ($\nu_{\text{C=O}} \approx 1650 \text{ cm}^{-1}$). La diversité des espèces contenues dans le massif n'est pas étonnante car, par exemple, la décomposition des hydroperoxydes peut expliquer, à elle seule, plusieurs sources de carbonyles (Figure 71) :

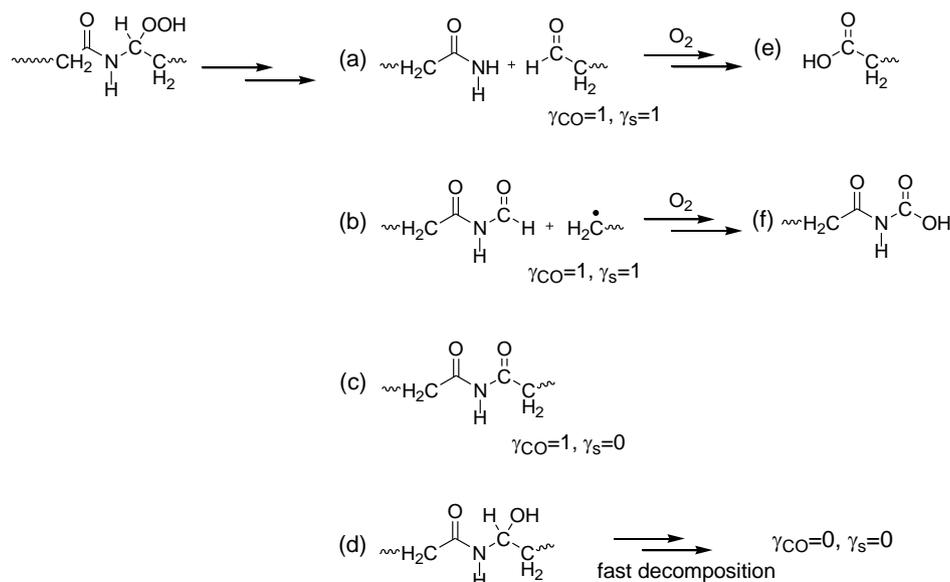


Figure 71. Formation de quelques espèces carbonyles au cours de la dégradation thermo-oxydante des polyamides aliphatiques, avec le rendement de formation des carbonyles ($\gamma_{\text{C=O}}$) ainsi que celui des coupures de chaîne (γ_{s}) associés aux réactions chimiques correspondantes.

L'étude de Sagar sur l'oxydation de *N*-alkylamides révèle que les imides (c) sont les produits majoritaires de l'oxydation [11], ce que nous avons aussi constaté dans la compilation des données expérimentales (**Chapitre 1 § 2.1.3.2.**). Cependant, il existe d'autres voies de réaction faisant intervenir les radicaux alkoxyyles telles que la formation de l'alcool résultant (d) après arrachement d'un hydrogène (probablement instable) ou d'une β -scission (b) conduisant à la formation d'un côté d'une chaîne terminée par un formamide et de l'autre un macroradical primaire. Il est raisonnable de supposer que les aldéhydes formés (a) de même que le formamide (b) vont subir rapidement une « sur-oxydation » en présence d'oxygène pour former les acides carboxyliques correspondants (e et f). Oliveira et Botelho mettent en évidence la présence d'acides carboxyliques et d'esters au cours de la thermo-oxydation du PA11 [2]. De plus, Lemaire et *al* expliquent la formation des acides carboxyliques par l'hydrolyse des imides [37,42].

Il nous a semblé intéressant d'affiner l'étude de l'absorption des carbonyles, l'objectif étant d'en tirer parti dans l'analyse cinétique.

2.1.2. Attribution des bandes dans la région des carbonyles et identification du traceur d'oxydation

Les différentes bandes d'absorption sont attribuées en nous s'aidant des équations chimiques de la Figure 71 (Tableau 15).

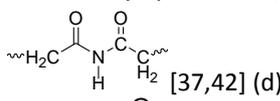
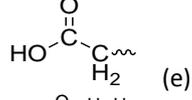
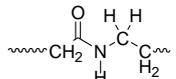
Bande d'absorption (cm ⁻¹)	Structure chimique de l'espèce carbonyle
1756	Acides carboxyliques isolés [43]
1734	 [37,42] (d)
1711	 (e)
1680	

Tableau 15. Attribution des bandes d'absorption sous l'épaulement dans la région des carbonyles (1770-1700 cm⁻¹).

Nous avons observé que tous les pics d'absorption dans la gamme spectrale ici attribuée aux carbonyles (1770-1700 cm⁻¹) augmentent dans les mêmes proportions au cours du vieillissement. Ces observations sont cohérentes avec l'hypothèse selon laquelle les produits stables d'oxydation

[42] Roger A, Sallet D, Lemaire J. Photochemistry of aliphatic polyamides. 4. Mechanisms of photooxidation of polyamide 6, 11 and 12 at long wavelengths. *Macromol* **19**,3 (1986) 579-584.

[43] Cerruti P, Lavorgna M, Carfagna C, Nicolais L. Comparison of photo-oxidative degradation of polyamide 6,6 films stabilized with HALS and CuCl₂+KI mixtures. *Polymer* **46**,13 (2005) 4571-4583.

proviendraient d'un seul et unique précurseur, qui serait probablement le radical α -N alkoxy (instable).

On peut supposer de façon raisonnable que l'évolution d'un pic d'absorption donné dans cette région, par exemple celui à 1734 cm^{-1} attribué aux imides, produit majoritaire supposé de l'oxydation des PA [11,37], est représentative, à un facteur constant près, de la totalité de la conversion au cours du processus d'oxydation. La Figure 72 montre une corrélation entre l'absorbance de l'imide à 1734 cm^{-1} et l'aire sous la région des carbonyles ($1762\text{-}1698\text{ cm}^{-1}$) qui prend en compte toutes les autres espèces dans cette gamme spectrale pour des échantillons vieillis sous air ($90\text{-}165\text{ °C}$) et à 110 °C sous O_2 ($0.3\text{-}1.6\text{ MPa}$).

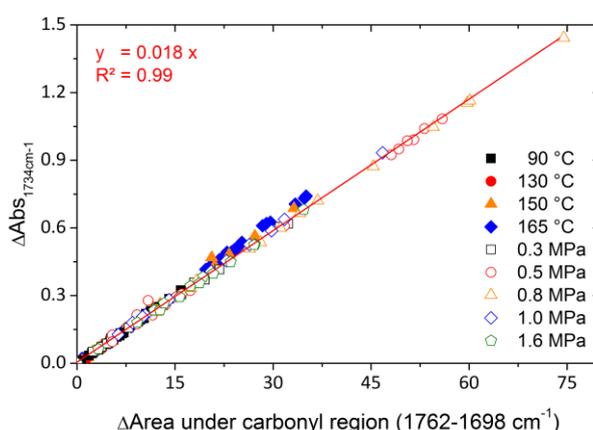


Figure 72. Corrélation entre l'aire sous la région des carbonyles ($1762\text{-}1698\text{ cm}^{-1}$) et la hauteur du pic à 1734 cm^{-1} pour différents échantillons vieillis.

La spectroscopie IR permet de déterminer la concentration d'une espèce par la loi de Beer Lambert qui nécessite la connaissance du coefficient d'extinction molaire (ϵ) de l'espèce considérée.

$$A = \epsilon \cdot e \cdot C \quad (\text{Eq. 22})$$

Avec A , l'absorbance au pic d'absorption de l'espèce, e , l'épaisseur de l'échantillon (en cm) et C la concentration de l'espèce (en mol L^{-1}).

La littérature est pauvre en données sur l'absorptivité des imides aliphatiques. Il est apparu impératif d'identifier les pics d'absorption des imides et de déterminer leur ϵ à partir d'imides modèles. Nous avons choisi le diacétamide fourni par Sigma Aldrich (D5950 ALDRICH) sous forme de poudre. L'Annexe 4 décrit les étapes expérimentales ayant conduit à la détermination du coefficient d'absorption molaire ϵ_{imide} . Les coefficients d'absorption molaires des carbonyles sont compilés dans le Tableau 16.

Espèce carbonyle	Bande IR (cm^{-1})	ϵ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Réf.
R-CONH-R'	1680	502	[44]
RCO ₂ H	1712	680	[45]
	1715-1710	847	[46]
	1715	590	[47]
Diacetamide	1737	285	Annexe 3

Tableau 16. Valeurs des coefficients d'extinction molaire des différentes espèces carbonyles.

D'après les Tableaux 15 et 16, on propose les attributions suivantes : les acides carboxyliques (1756 et 1711 cm^{-1}) et les imides (1734 cm^{-1}), et les coefficients d'absorption molaire correspondants : ϵ_{acide} ($680 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) et ϵ_{imide} ($285 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). L'acide lié (1711 cm^{-1}) correspond à un dimère d'acide carboxylique [48], nous avons choisi de lui associer le même coefficient d'extinction molaire que la bande caractéristique de l'acide isolé à 1756 cm^{-1} .

Ces données permettent le calcul de la concentration de chaque espèce directement à partir des pics d'absorption du spectre IR (sans déconvoluer). Le Tableau 17 présente les concentrations pour quelques échantillons vieillis.

Durée d'exposition (h)	T (°C)	P _{O₂} (MPa)	[Acide carb. associé] (mol L^{-1})	[Imide] (mol L^{-1})	[Acide carb. isolé] (mol L^{-1})
194	110	atm	0.0595	0.1191	0.0389
600	110	atm	0.0849	0.1709	0.0535
9	150	atm	0.0549	0.1122	0.0250
135	150	atm	0.1730	0.3561	0.0679
28	110	0.3	0.0853	0.1656	0.0322
28	110	0.5	0.1281	0.2511	0.0484
28.5	110	0.8	0.1684	0.3453	0.0696
32	110	1.0	0.1667	0.3422	0.0664

Tableau 17. Concentration des espèces carbonyles au cours de quelques vieillissements.

[44] Link WE, Buswell KM. Application of infrared spectroscopy to analysis of primary fatty amide mixtures. *J Am Oil Chem Soc* **39** (1962) 39-44.

[45] Carlsson DJ, Wiles DM. The photodegradation of polypropylene films. III. Photolysis of polypropylene hydroperoxides. *Macromol* **6,2** (1969) 597-606.

[46] Domke WD, Steinke H. Oxidative structures in polyolefins: FTIR method of quantitative determination. *J Polym Sci Part A Polym Chem* **24,10** (1986) 2701-2705.

[47] Lacoste J, Carlsson DJ. Gamma-, photo-, and thermally-initiated oxidation of linear low density polyethylene: a quantitative comparison of oxidation products. *J Polym Sci Part A Polym Chem* **30,3** (1992) 493-500.

[48] Philippart JL, Sinturel C, Arnaud R, Gardette JL. Influence of the exposure parameters on the mechanism of photooxidation of polypropylene. *Polym Degrad Stab* **64,2** (1999) 213-225.

Les résultats sont en accord avec la littérature selon laquelle les imides sont les espèces majoritairement formées [11,37] et mettent en évidence la conservation de la proportion des espèces quelles que soient les conditions de vieillissement tout au long de l'exposition.

Cependant, nous avons vu précédemment (Figure 70) que les différentes bandes de carbonyles se recouvraient partiellement. Pour des dosages quantitatifs, nous avons deux options :

- Négliger le recouvrement en déterminant directement la concentration à partir du pic des imides non déconvolué à 1734 cm^{-1} , notée $[\text{Imide}]_{\text{rout}}$,
- Déconvoluer les différents pics pour calculer la concentration notée $[\text{Imides}]_{\text{dec}}$. Cette technique est théoriquement la meilleure bien que relativement fastidieuse.

On peut observer sur la Figure 73 qu'une relation étroite existe entre les valeurs des concentrations obtenues par les deux méthodes, la déconvolution ne présente donc un intérêt que si une grande précision quantitative est recherchée.

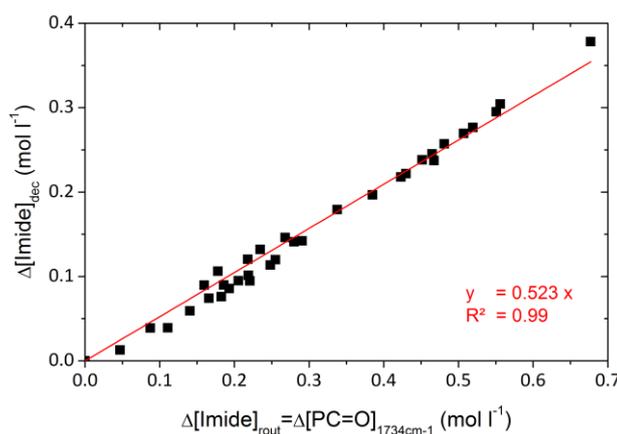


Figure 73. Corrélation entre les différents modes de détermination de la concentration en imides au cours.

Du fait de la concentration élevée en imides par rapport aux acides, nous allons considérer, en première approximation, que la concentration $[\text{Imide}]_{\text{rout}}$ est une sous-estimation de la concentration globale en carbonyle dans l'échantillon. De plus, du fait de l'incertitude liée à l'absorptivité molaire et à l'attribution des bandes IR, il a été choisi de plutôt prendre en compte une concentration plus globale en carbonyles obtenue directement sur le spectre IR à 1734 cm^{-1} avec ϵ_{imide} . Ainsi, nous décidons de renommer $\Delta[\text{Imide}]_{\text{rout}}$ par $\Delta[\text{PC=O}]_{1734\text{cm}^{-1}}$ qui devient notre traceur d'oxydation.

2.1.3. Cinétiques d'oxydation

Bien que les carbonyles soient des produits secondaires de l'oxydation, on fait l'hypothèse que la vitesse globale d'oxydation est soit proportionnelle soit même égale (si la longueur de chaîne

cinétique est assez faible et la conversion assez faible) à leur vitesse d'accumulation. Les carbonyles sont plus simples à déterminer que les hydroperoxydes ou encore que de réaliser des mesures d'absorption d'oxygène.

Les cinétiques de formation des carbonyles au cours des différentes expositions (sous air à différentes températures et sous P_{O_2} à 110 °C) sont présentées dans la Figure 74.

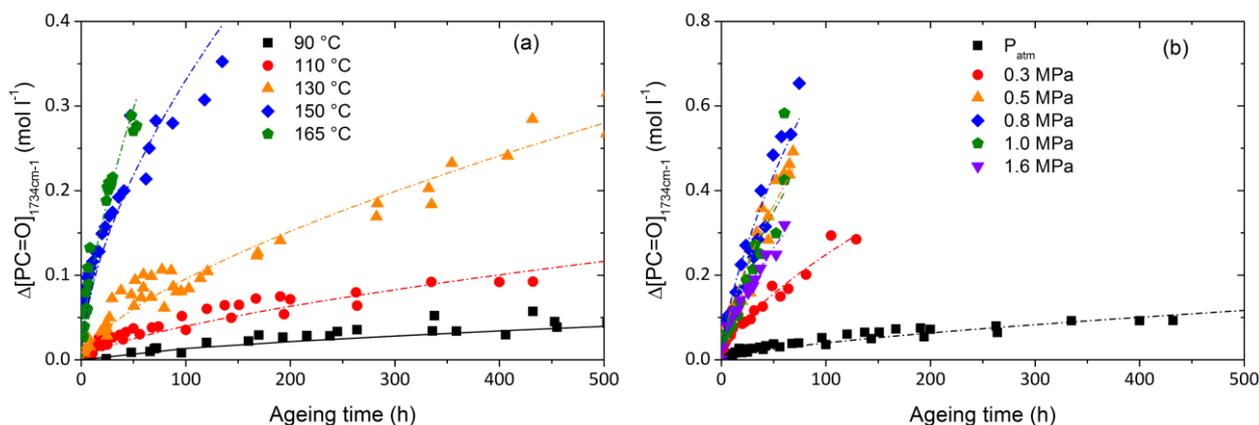


Figure 74. Cinétiques d'oxydation (formation des carbonyles) au cours de vieillissement sous air entre 90 et 165 °C (a) et sous oxygène (entre 0.3 et 1.6 MPa) à 110 °C (b).

La Figure 74a montre que la température a pour effet d'augmenter la vitesse initiale d'oxydation, qui correspond à la vitesse maximale. On sait depuis longtemps que la vitesse d'oxydation est, moyennant un ensemble d'hypothèses simplificatrices, une fonction hyperbolique de la pression d'oxygène et cela reste vrai dans les cas réels, par exemple le cas du polypropylène [17].

2.1.4. Mesures IR *in situ*

L'absence de période d'induction nous a conduit à mettre en place une technique de suivi par IR en continu (*in situ*) permettant de se concentrer sur le début de l'exposition afin d'obtenir une mesure plus précise de la vitesse initiale d'oxydation. Nous avons fait l'acquisition d'une cellule chauffante démontable Harrick (HPL-TC-13-3) fournie par EuroLabo qui permet de réaliser différentes conditions d'exposition (températures et pressions de gaz) tout en réalisant des mesures IR répétées dans un intervalle de temps préalablement déterminés pour une durée d'exposition donnée. La cellule chauffante, le mode opératoire et le traitement des spectres sont décrits dans l'**Annexe 5**.

La Figure 75 présente un agrandissement de la région des carbonyles des spectres IR issus du *monitoring* IR *in situ* au cours d'un essai de vieillissement à 110 °C sous 1.0 MPa d' O_2 . Cette figure montre qu'un vieillissement dans la cellule chauffante n'induit pas de modifications par rapport aux

expositions traditionnelles avec les trois bandes d'absorption caractéristiques dans cette région du spectre IR du PA.

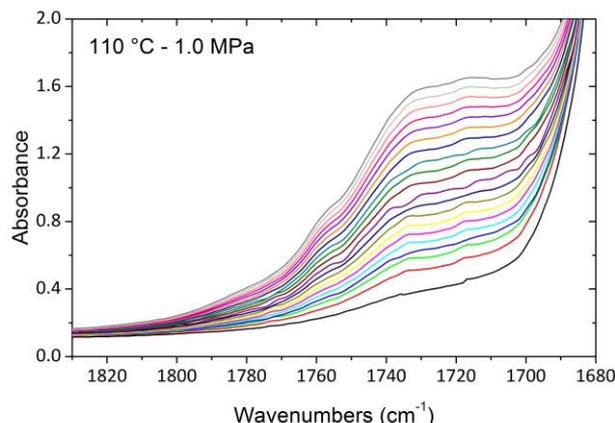


Figure 75. Agrandissement de la région des carbonyles des spectres IR issus d'un vieillissement *in situ* à 110 °C sous $P_{O_2} = 1.0$ MPa d'un film BESNO.

Afin de comparer les cinétiques d'oxydation issues des deux méthodes (mesures IR conventionnelles et mesures IR *in situ*), des essais de vieillissement *in situ* sont menés sous air à différentes températures (110 - 150 °C) et à 110 °C sous P_{O_2} (entre 0.3 et 1.0 MPa).

La Figure 76 présente les cinétiques d'oxydation *in situ* associées (symboles ouverts) et comprend les données issues des mesures IR conventionnelles (symboles pleins).

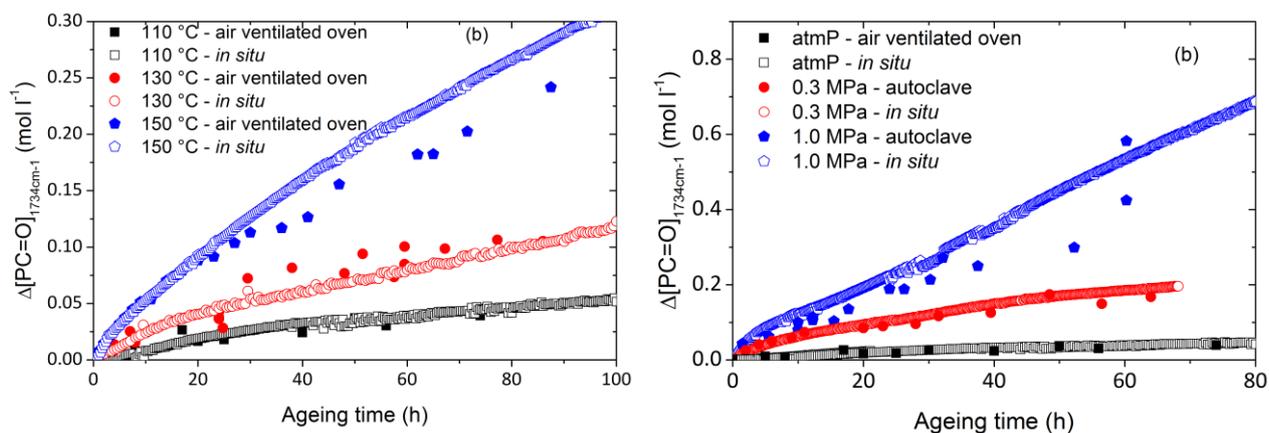


Figure 76. Cinétiques comparatives d'apparition des carbonyles issues des mesures IR *in situ* (symboles ouverts) et mesures IR conventionnelles (symboles pleins) sous P_{atm} entre 110 - 150 °C (a) et à 110 °C sous pression partielle d'oxygène (0.3 - 1.0 MPa) (b).

La Figure 76 montre que les cinétiques de formation des carbonyles (sous air et sous P_{O_2}) se superposent clairement aux résultats issus d'une mesure conventionnelle notamment lorsque l'on se concentre dans les 20 premières heures d'exposition pour les essais sous P_{O_2} . Le *monitoring* en continu

des absorbances dans cette région permet d'être plus précis dans la détermination de la vitesse initiale qui se trouve être également la vitesse maximale. Il apparaît d'après ces résultats que dans notre cas, la mesure IR *in situ* peut se substituer à une mesure IR traditionnelle (après exposition en autoclave ou étuve).

Afin de mettre en évidence l'effet de P_{O_2} sur la vitesse d'oxydation dans le cas de notre PA11, la vitesse initiale (r_{OX}) est portée en fonction de P_{O_2} à 110 °C dans la Figure 77.

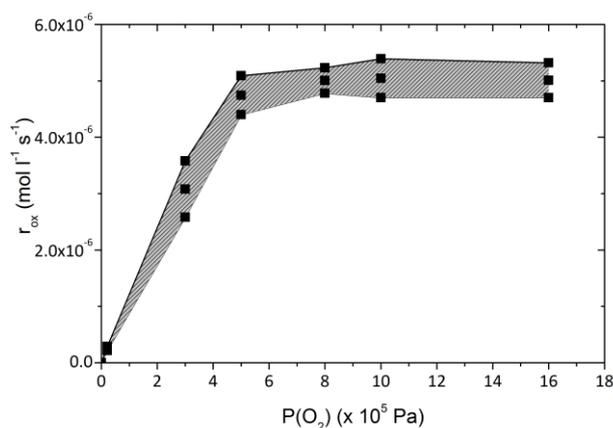


Figure 77. Influence de P_{O_2} : vitesse d'oxydation en fonction de la pression partielle d'oxygène à 110 °C.

La forme pseudo-hyperbolique associée à l'effet de P_{O_2} se distingue nettement avec r_{OX} qui devient indépendante de P_{O_2} au-delà de la pression critique d'oxygène P_C qui correspond dans notre cas à 0.5 MPa donc pour une concentration critique en oxygène : $[O_2]_C \sim 7.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ avec $S_{O_2} = 1.7 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ [10], l'expression de $[O_2]_C$ est aussi donnée par l'expression suivante :

$$[O_2]_C \approx \frac{k_3 k_5 [PH]}{k_2 k_6} \quad (\text{Eq. 23})$$

Quelle que soit la validité des hypothèses, ce résultat montre que lorsque la pression d'oxygène dépasse cette valeur critique, on se trouve en excès d'oxygène, autrement dit chaque radical P^\bullet formé trouve une molécule d'oxygène avec laquelle il réagit très rapidement (arbitrairement, $k_2 = 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Autrement dit la quantité des radicaux P^\bullet disponibles pour d'autres réactions est négligeable. A l'inverse, en défaut d'oxygène et en particulier dans l'air à P_{atm} ($P_{O_2} = 0.02 \text{ MPa}$), une part non négligeable des P^\bullet formés réagit par d'autres voies que l'addition d'oxygène, en particulier les réactions (4) et/ou (5).

Nous avons dorénavant les données suffisantes pour estimer certains paramètres cinétiques comme nous l'avons fait dans notre analyse des données de la littérature (§ 1.3).

2.2. Première estimation des paramètres cinétiques pour l'oxydation du PA11

Nous proposons les approximations suivantes pour un faible taux de conversion (début de l'exposition) :

- l'oxydation se fait de manière sélective avec une attaque préférentielle sur l' α -N-CH₂ et dans le cas du PA11, [PH] = 5.5 mol L⁻¹,

- les hydroperoxydes se décomposent de manière unimoléculaire du fait de leur instabilité élevée.

Sous excès d'O₂ (pour P_{O₂} > 0.5 MPa), les réactions de terminaison (4) et (5) sont négligeables, ce qui simplifie le modèle cinétique dont la résolution devient réalisable sachant que k₂ et k₃ sont connus :

- k₂ est arbitrairement fixée à 10⁸ L mol⁻¹ s⁻¹, la cinétique d'oxydation ne dépendant que très peu de k₂ sachant tout de même que l'oxygène a une forte affinité pour les radicaux alkyles P[•].
- k₃ est déterminée suivant (§ 1.2.) telle que k₃[PH]~100 s⁻¹ à 110 °C.
- Les énergies d'activation s'écrivent de la manière suivante d'après (Eq. 11) : E_{OX} = 2E₃-E₆.

D'après (Eq. 23), on obtient k₅/k₆ = 1.36·10³.

Les graphes d'Arrhénius correspondant aux cas suivants sont présentés en Figure 78 :

-l'oxydation sous P_{atm} pour les PA10,10 ; PA11,10T (semi-aromatique), PA11 et PA12 non stabilisés,

- l'oxydation sous P_{atm} pour le PA6 [14],

- l'oxydation sous oxygène excès d'oxygène pour le PA11 (2.0 MPa).

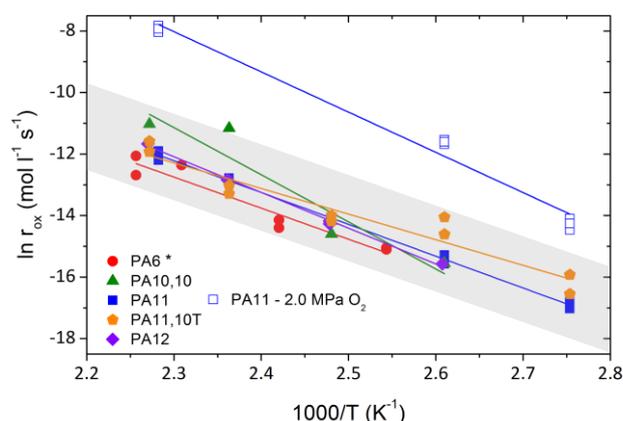


Figure 78. Courbes d'Arrhenius sous air pour des polyamides aliphatiques et semi-aliphatiques d'ARKEMA, les données sur le PA6* sont issues de Dong et Gijnsman [14].

La Figure 78 conduit aux remarques suivantes :

- sous P_{atm} , du PA6, PA10,10, PA11,10T, PA11 et PA12 présentent des droites très proches ce qui confirme l'oxydation du site préférentiel $\alpha\text{-N-CH}_2$ pour les PA aliphatiques ou semi-aliphatiques,

- L'énergie d'activation de r_{OX} sous excès d'oxygène, $E_{\text{OX}} \sim 101 \text{ kJ mol}^{-1}$: avec $E_3 \sim 53 \text{ kJ mol}^{-1}$, on obtient $E_6 \sim 5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ces résultats sont proches de ceux de l'analyse cinétique réalisée dans le paragraphe 1.5. de ce chapitre.

2.3. Dosage des hydroperoxydes

Contrairement aux polyoléfines et au polystyrène, les hydroperoxydes du PA ne peuvent être suivis par spectrophotométrie IR dans la région des hydroxyles dans la région de 3400 cm^{-1} [12,49,50,51]. Dans cette région, l'épaulement sous la bande $\nu_{\text{N-H}} \text{ liés}$ (3301 cm^{-1}) comprend aussi la bande $\nu_{\text{N-H}} \text{ libre}$ [52,53] en plus des hydroperoxydes, des alcools et des -OH des acides carboxyliques, ce qui constitue un obstacle à l'utilisation de la spectroscopie IR dans la détermination de la concentration en hydroperoxydes. Il n'a pas non plus été possible d'utiliser la spectroscopie RAMAN à $\nu_{\text{POOH}} \sim 890 \text{ cm}^{-1}$, l'absorption du catalyseur masque celle des hydroperoxydes. Cependant, les hydroperoxydes sont des produits cruciaux au cours de la dégradation thermo-oxydante de sorte que leur détermination et leur suivi est fondamental dans la modélisation cinétique sous air et sous oxygène notamment pour la validation du modèle.

Pour ce faire, nous avons effectué des dosages basés sur la méthode proposée par Petrùj *et al* [54]. D'autres auteurs ont utilisé cette technique pour doser les hydroperoxydes des PA au cours de la photo-oxydation [37,42,55]. On place le film BESNO ($\sim 10 \text{ mg}$) dans un erlenmeyer dans lequel on verse 10 mL d'HFIP (1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol). Après dissolution de l'échantillon, on ajoute 4 mL d'une solution méthanolique d'ammonium de sulfate de fer (sels de Mohr) ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)

[49] Achimsky L, Audouin L, Verdu J. Kinetic study of the thermal oxidation of polypropylene. *Polym Degrad Stab* **57**,3 (1997) 231-240.

[50] Audouin L, Girois S, Achimsky L, Verdu J. Effect of temperature on the photooxidation of polypropylene films. *Polym Degrad Stab* **60**,1 (1998) 137-143.

[51] Sinturel C, Lemaire J, Gardette JL. Photooxidation of fire retarded polypropylene II. Photooxidation mechanism. *Eur Polym J* **35**,10 (1999) 1783-1790.

[52] Thanki PN, Singh RP. Photo-oxidative degradation of nylon 66 under accelerated weathering. *Polymer* **39**,25 (1998) 6363-6367.

[53] Gonçalves ES, Poulsen L, Ogilby PR. Mechanism of the temperature-dependent degradation of polyamide 66 films exposed to water. *Polym Degrad Stab* **92**,11 (2007) 1977-1985.

[54] Petrùj J, Zehnacker S, Sedlář J, Marchal J. Trace determination of hydroperoxydes in LDPE by spectrophotometry. *Polym Degrad Stab* **15**,3 (1986) 193-204.

[55] Fromageot D, Lemaire J, Sallet D. Photo-oxydation de polyamides aliphatiques N-substitués par des groupements alkyles. *Eur Polym J* **26**,12 (1990) 1321-1328.

acidifiée par deux gouttes d'acide sulfurique 1 N ainsi que 4 mL d'une solution méthanolique de thiocyanate d'ammonium ($2 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). La solution qui est incolore au départ devient rosée. Le mélange est précautionneusement agité à la main, placé dans l'obscurité pendant 30 minutes puis filtré à travers un filtre Acrodisc CR PTFE $0.2 \mu\text{m}$ (Pall Light Sciences) avant l'analyse sur le spectrophotomètre UV-Visible (Lambda 25 PerkinElmer). La concentration en hydroperoxydes est estimée à partir du complexe de thiocyanate de fer à 503 nm avec $\varepsilon = 16\,800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

L'évolution des hydroperoxydes au cours d'essais de vieillissement sous air et sous oxygène (0.5 et 1.6 MPa d' O_2) à $110 \text{ }^\circ\text{C}$ est présentée dans la Figure 79.

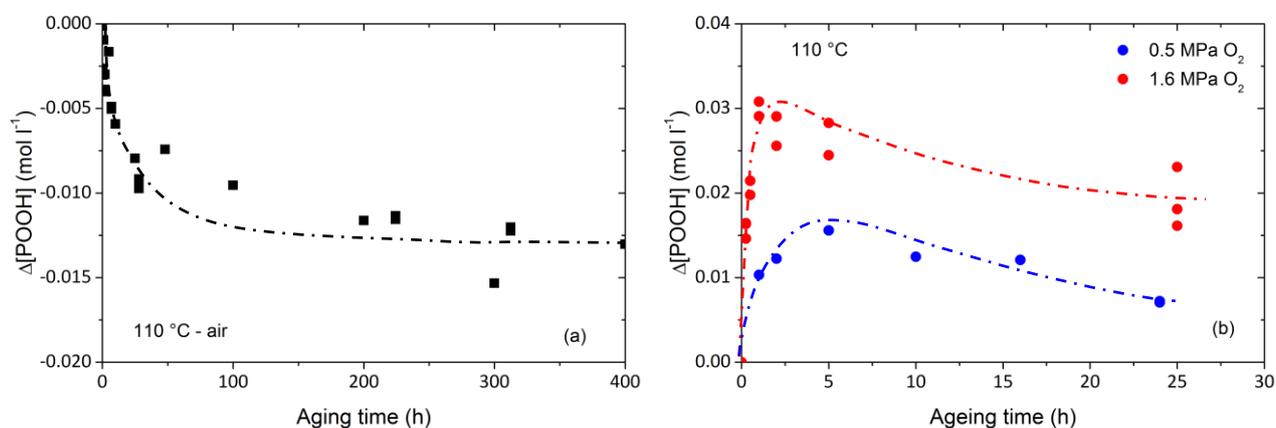


Figure 79. Evolution des hydroperoxydes au cours d'un vieillissement sous air à $110 \text{ }^\circ\text{C}$ sous air (a) et sous P_{O_2} (0.5 et 1.6 MPa) (b).

Les dosages des échantillons non vieillis permettent de déterminer la concentration initiale en hydroperoxydes $[\text{POOH}]_0 = 30 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ($\pm 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), ce résultat est en accord avec ceux de Lemaire *et al* [37] pour lesquels $[\text{POOH}] \sim 20 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ pour le PA11 non stabilisé. On constate aussi que la concentration en hydroperoxydes diminue très rapidement au début d'exposition sous air puis $[\text{POOH}]$ tend vers une valeur asymptotique.

Sous pression partielle d'oxygène, les dosages montrent une augmentation très rapide au tout début de l'exposition jusqu'à atteindre une valeur maximale : $\Delta[\text{POOH}]_{\text{max}} \sim 15 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ à 0.5 MPa (au bout de 5 heures) et $30 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ à 1.6 MPa (au bout de 2 heures). Après ce pic, la concentration en hydroperoxydes diminue lentement. Ces résultats montrent que sous pression partielle d'oxygène, la formation des POOH est plus rapide que leur décomposition jusqu'à une concentration maximale, au-delà de laquelle la décomposition devient prédominante, ce qui conduit à la diminution lente de la concentration des hydroperoxydes. **Pour quelle raison $[\text{POOH}]$ diminue après avoir atteint une valeur maximale ?**

Il est possible que cette diminution soit liée à la diminution des sites d'oxydation (PH) dans la phase amorphe. Le modèle cinétique doit permettre de vérifier cette hypothèse en travaillant avec une concentration variable ou constante en PH au cours de l'oxydation. Nous répondrons à cette interrogation dans le **Chapitre 4** destiné à la modélisation cinétique.

2.4. *Evolution des masses molaires*

Nous avons constaté dans le **Chapitre 2** qu'au cours d'une oxydation sous air à 110 °C, les masses molaires diminuent rapidement au début de l'oxydation pour tendre vers une valeur asymptotique, l'oxydation étant homogène. Ici, nous allons étudier l'influence de la température et P_{O_2} sur la diminution des masses molaires moyenne M_w et sur les nombres s et x , correspondant respectivement au nombre d'actes de coupures de chaîne et au nombre de réticulation par unité de masse (Figure 80a à d). s et x sont issus des équations de Saito [56] :

$$\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}} = s - x \quad (\text{Eq. 25})$$

$$\frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_{w0}} = \frac{s}{2} - 2x \quad (\text{Eq. 26})$$

[56] Saito O. The radiation of chemistry of macromolecules. Dans: Dole M, Ed. © 1972 New York: Academic Press.

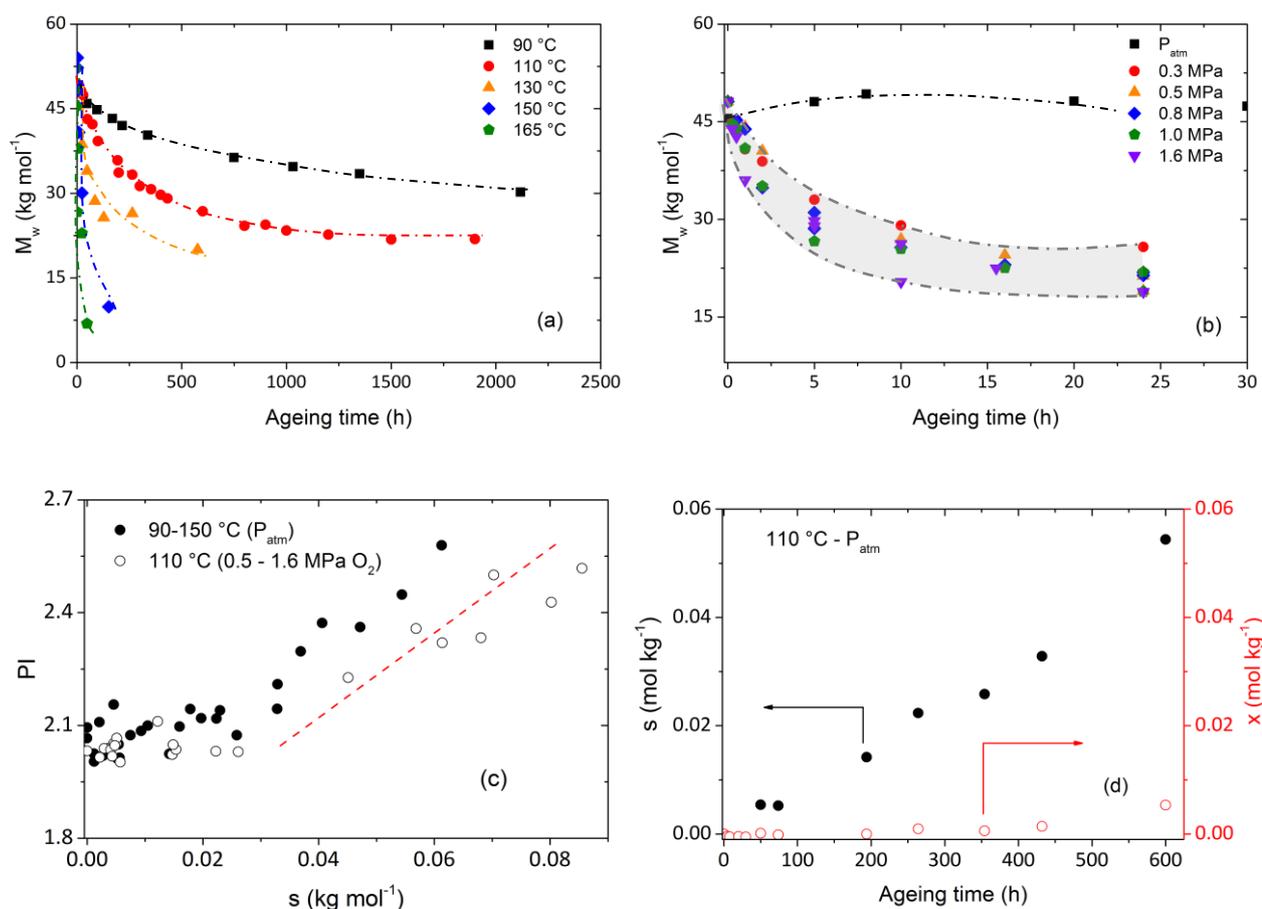


Figure 80. Evolution de la masse molaire moyenne M_w au cours de vieillissements isothermaux sous air de 90 à 165 °C(a) et à 110°C sous air jusqu'à 1.6 MPa d'O₂ (b), évolution de PI (l'indice de polydispersité) en fonction du nombre de coupures de chaîne (s) pour les essais à sous air (90-150 °C) et sous P_{O₂} (0.5-1.6 MPa) (c) et les nombres s et x au cours de vieillissement isothermique (90-150 °C) et sous P_{O₂} à 110 °C (0.5-1.6 MPa) (d).

Les différents graphes de la Figure 80 mettent en évidence un comportement macromoléculaire complexe qu'il est possible de résumer comme suit :

- (a) La température a pour effet d'accélérer la diminution de la masse molaire (Figure 80a)
- (b) Le processus de post-condensation est observé dans les conditions d'exposition les plus douces, au tout début de l'exposition sous air à 110 °C (Figure 80b) et à 90 °C. Il est lié à la présence de groupements terminaux encore réactifs. Ce processus sera largement décrit dans le **Chapitre 4** (§ 1.2. et 1.3.).
- (c) A moyen terme dans les cas précités et à court terme dans les autres cas, la masse molaire diminue de façon importante et l'indice de polydispersité reste égal à 2.0-2.1 pendant une période initiale, mettant en évidence l'existence d'un phénomène quasi exclusif et homogène de coupures statistiques de chaîne (Figure 80c).

- (d) A partir d'un certain degré d'oxydation correspondant à $s \sim 0.026 \text{ mol kg}^{-1}$, l'indice de polydispersité tend à augmenter significativement. Les équations de Saito mettent en évidence le processus de réticulation expliquant l'augmentation de l'indice de polydispersité (Figure 80c and d).
- (e) La Figure 80d montre clairement la prédominance des réactions des actes de coupures de chaîne par rapport à celles des actes de réticulation. La réticulation n'est pas favorisée mais elle n'est pas totalement inhibée lorsque P_{O_2} est augmentée. On attribue généralement la réticulation à des couplages de macroradicaux P^\bullet défavorisée sous excès d'oxygène. Il nous faudra tenter d'imaginer un autre mécanisme pour expliquer ce résultat.

2.5. Jaunissement : Influence de la température et de la P_{O_2}

Des cinétiques de jaunissement au cours du vieillissement à 110 °C ont déjà été présentées dans le **Chapitre 2** dans lequel nous avons mis en évidence l'influence de la concentration en catalyseur. Dans cette partie, il s'agit de mettre en évidence l'influence de la température et de P_{O_2} sur ces cinétiques.

La Figure 81a et b présente les cinétiques de jaunissement de films de PA11 non stabilisé au cours de vieillissements sous air (90-150 °C) et sous P_{O_2} à 110 °C (0.3-1.6 MPa).

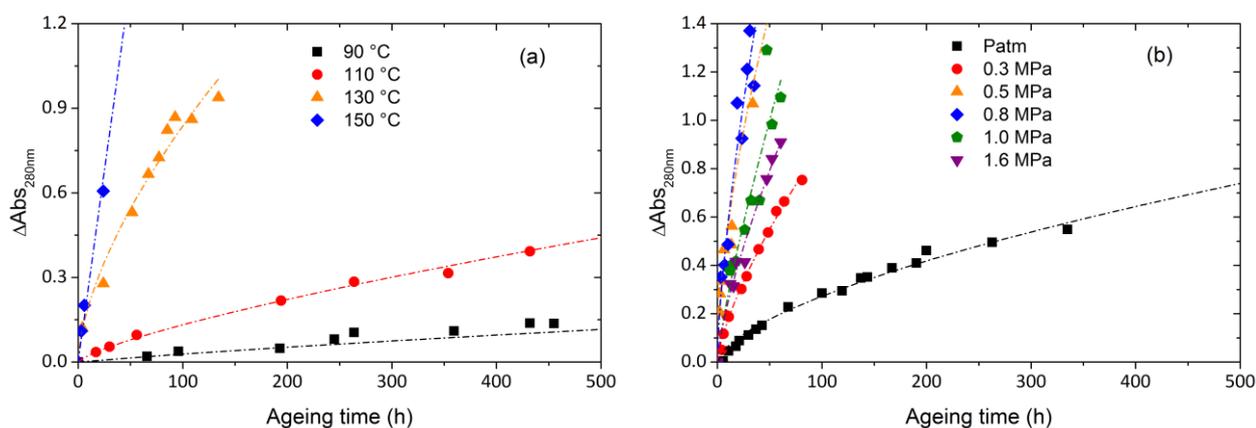


Figure 81. Cinétique de jaunissement au cours de vieillissement sous air (90-150 °C (a) et sous P_{O_2} à 110 °C (0.3-1.6 MPa) (b).

Ces courbes affichent les mêmes caractéristiques que les cinétiques d'oxydation (Figure 80 a et b) avec l'absence de période d'induction, une vitesse maximale en début d'exposition.

La question est maintenant de chercher à connaître les relations qui lient le jaunissement aux données de sortie du modèle. Idéalement, il est préférable de connaître le chemin réactionnel conduisant des espèces réactives P^\bullet , POO^\bullet et/ou $POOH$ aux chromophores et ainsi pouvoir écrire :

$$\text{Chromophores} = f(P^\bullet, POO^\bullet, POOH) \quad (\text{Eq. 26})$$

Ici, en supposant que les chromophores et les carbonyles ont le même précurseur, nous allons plutôt tenter de contourner cette difficulté en faisant l'hypothèse que leur concentration est proportionnelle, sachant que l'on peut aisément exprimer la concentration des carbonyles (Eq. 6).

3. Chromophores et coupures de chaîne ... vers le développement du modèle cinétique

3.1. Les chromophores relatifs aux carbonyles

Dong et Gijssman [14] proposent une corrélation entre le jaunissement et les produits d'oxydation au cours du vieillissement thermo-oxydant de films de PA6 sous air entre 120 et 170 °C. De la même manière, nous nous sommes intéressés à une corrélation entre l'évolution des carbonyles $[PC=O]_{1734\text{cm}^{-1}}$ et celle de notre traceur de jaunissement (absorbance à 280 nm) au cours des différents vieillissements (Figure 82).

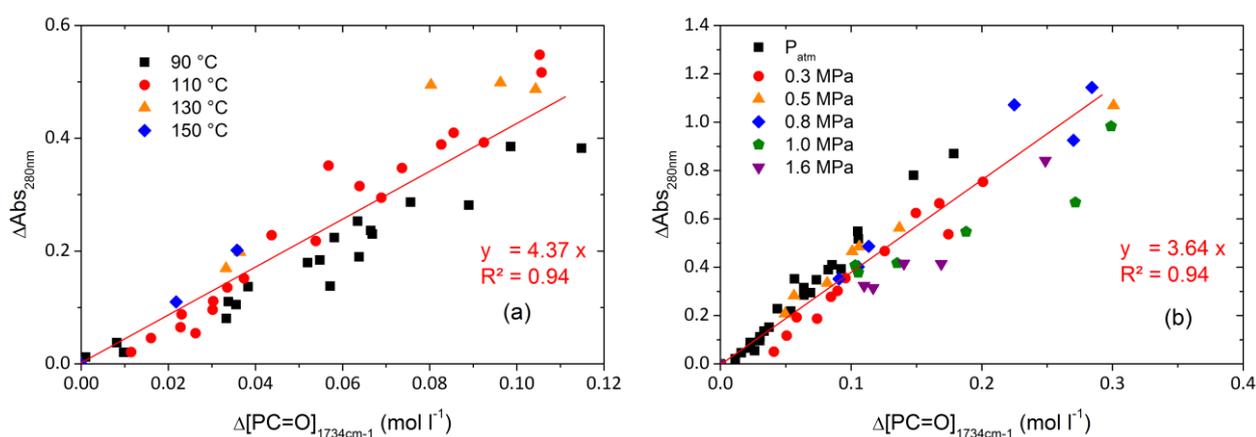


Figure 82. Influence de la température (90-150 °C) sous air (a) et influence de P_{O_2} (0.3-1.6 MPa – 110 °C) sur la corrélation $\Delta\text{Abs}_{280\text{nm}}/\Delta[PC=O]_{1734\text{cm}^{-1}}$ (b).

Ces résultats indiquent que le rapport entre la concentration en carbonyles et celle des espèces chromophores restent sensiblement constantes tout au long de l'exposition quelles que soient les conditions d'exposition. En d'autres termes, il est tentant de supposer que les chromophores sont

des espèces portant des groupements carbonyles et sont considérés comme des produits « primaires » de l'oxydation.

Suivant une brève revue bibliographique, plusieurs types de carbonyles peuvent être suggérés :

- (a) $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}-\text{CO}-$ issu de la dismutation d'un radical alkyle ($\alpha\text{-N-CH}^\bullet$) avec un autre radical [42]. Cependant, comme nous l'avons vu, cette réaction n'est pas censée se produire sous excès d'oxygène.
- (b) Les composés biacétyles $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CO}-$ [57] générés par un mécanisme faisant intervenir un autre site réactif ($\beta\text{-N-CH}_2$) différent de l' $\alpha\text{-N-CH}_2$. Le rendement de ce type de réactions secondaires devrait augmenter avec le degré d'oxydation. Or, dans notre cas, le rendement de formation des chromophores est maximal dès le début de l'exposition, ce qui est en désaccord avec cette hypothèse.
- (c) Les composés issus de la décomposition des $\alpha\text{-N-POOH}$ ou ceux issus de la recombinaison de radicaux POO^\bullet (au cours de la réaction de terminaison 6), il s'agit des imides, des aldéhydes, des acides carboxyliques et de leur dérivés (les carbonyles α,β insaturés issus de la crotonisation des aldéhydes (cf. **Chapitre 1 § 2.1.3.1.3.**).

Une corrélation entre la cinétique de formation des produits jaunissants et celles des carbonyles valide quelles que soient la pression partielle d'oxygène et la température milite plutôt en faveur de la troisième hypothèse, à conditions que les terminaisons sous air et sous excès d'oxygène conduisent à des proportions relatives comparables en carbonyles et en chromophores. Cependant, nous manquons encore d'informations pour identifier exactement les espèces en question. Quoiqu'il en soit, l'hypothèse selon laquelle il existe un rapport de proportionnalité entre l'indice de jaunissement caractérisé par l'absorbance à 280 nm et l'avancement global de l'oxydation caractérisé par l'absorbance du pic des carbonyles (1734 cm^{-1}) n'est pas remise en cause pour l'instant. Cette relation peut donc être mise à profit, en pratique, pour prédire le jaunissement à partir du modèle cinétique d'oxydation.

3.2. Rendement de coupures de chaîne/carbonyles

Le nombre de coupures de chaîne s , déterminé à partir des équations de Saito, est porté en fonction de la concentration en carbonyles pour tous les différents essais de vieillissement (Figure 83).

[57] Li R, Hu X. Study on discoloration mechanism of polyamide 6 during thermooxidative degradation. *Polym Degrad Stab* **62**,3 (1998) 523-528.

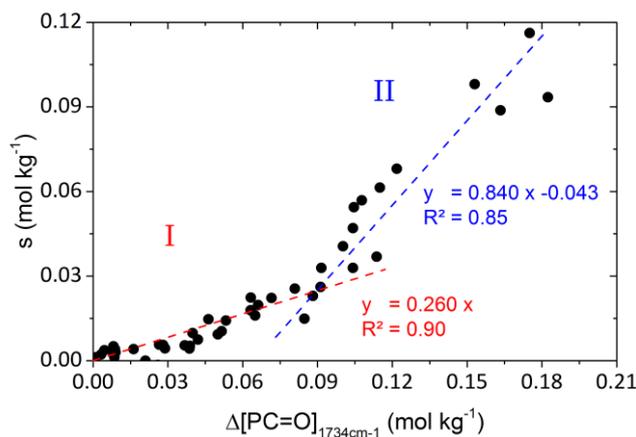


Figure 83. Nombre de coupures de chaîne s en fonction de la concentration en carbonyles pour tous points confondus (air et P_{O_2} à $110\text{ }^{\circ}\text{C}$).

En début d'exposition (soit pour $\Delta[\text{PC}=\text{O}]_{1734\text{cm}^{-1}} \leq 0.09\text{ mol kg}^{-1}$), on observe une relation approximative de proportionnalité entre $\Delta[\text{PC}=\text{O}]_{1734\text{cm}^{-1}}$ et s , le rapport est ~ 0.26 coupures de chaîne par groupement carbonyle. Ce ratio augmente lorsque le degré de conversion augmente pour devenir supérieur à 0.5 (soit 0.84) mais reste plus faible que celui du polyéthylène. Il est possible d'expliquer cette rupture de pente par un changement de régime d'oxydation.

Dans la période initiale de la Figure 83, l'attaque radicalaire serait limitée aux sites α - N -méthyléniques. Cependant, la concentration de ces sites diminuant, l'attaque des autres sites (β et γ - N -méthylènes) deviendraient de plus en plus probables. Or ces sites, comme pour le PE, donnent lieu à une coupure par carbonyle formé [58], ce qui expliquerait l'augmentation du rapport $s/[\text{PC}=\text{O}]$. Dans un premier temps, le début de l'oxydation suggère que les méthylènes différents des α - N - CH_2 ne sont pas significativement attaqués.

Le faible rendement initial en coupures de chaîne trouve une explication simple : nous avons vu que le produit majoritaire d'oxydation du site α - N -méthylène est l'imide correspondant, structure formée sans coupure de chaîne, vraisemblablement par dismutation du radical alkoxy correspondant (Figure 70). La coupure de chaîne qui se trouve en compétition avec ce processus efficace ne peut pas avoir un rendement élevé.

Rappelons que la coupure de chaîne peut avoir plusieurs origines, en particulier la décomposition non radicalaire de l' α - N -alcool [37], mais ce processus est lui aussi en compétition avec la formation de l'imide (Figure 70), ou encore l'hydrolyse des imides conduisant à l'amide et à l'acide carboxylique [42] mais une telle hypothèse est difficile à supporter sur la base des arguments

[58] Khelidj N, Colin X, Audouin L, Verdu J, Monchy-Leroy C, Prunier V. Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part II. Low temperature thermal oxidation. *Polym Degrad Stab* **91**,7 (2006) 1598-1605.

cinétiques, la concentration stationnaire en eau étant supposé infime dans les conditions des essais. Cette dernière hypothèse modifierait le rapport imide/acide carboxylique au cours du temps, inversement à ce qui se produit dans le cas où ce seraient les α -N-alcools qui se décomposeraient. Le changement de régime serait donc aussi dû à la décomposition des α -N-alcool, phénomène pour lequel nous aurons à déterminer une cinétique.

Nous avons pu établir les relations qui lient les produits d'oxydation aux chromophores et aux coupures de chaîne permettant ainsi d'associer ces espèces et événements à un degré d'oxydation.

Conclusions

Dans cette partie, nous nous sommes focalisés sur l'étude du vieillissement thermo-oxydant pour le PA11 (pour une oxydation homogène dans l'épaisseur de l'échantillon) complétant ainsi les données de la littérature jusqu'ici plutôt axées sur la photo-oxydation ou la thermo-oxydation du PA6 ou PA66 (60 et 150 °C).

Nos campagnes d'essais (T, P_{O2}) nous ont permis :

- D'estimer des paramètres et constantes cinétiques en confirmant la valeur élevée de la constante de vitesse d'amorçage k_{1u} et en déterminant la faible valeur de l'énergie d'activation de la réaction de terminaison (6).
- De déterminer une corrélation unique entre le degré d'oxydation (concentration en carbonyles) et la totalité des espèces jaunissantes. Après une discussion sur la nature possible des chromophores, nous avons conclu qu'ils sont susceptibles de porter un groupement carbonyle.
- De démontrer que les réactions de coupure de chaîne prédominent largement sur les réactions de réticulation, cela indique aussi que la terminaison entre P^\bullet et POO^\bullet ne devrait pas conduire à des dialkyles peroxydes (POOP) ou alors que ceux-ci sont très instables et se décomposent très rapidement. Le rendement de coupures de chaîne est ~ 4 fois inférieur à celui des carbonyles. Cela confirme que les radicaux alkoxyles conduisent principalement à des imides sans coupure de chaîne. Cependant, au-delà d'un certain degré d'oxydation, la réticulation apparaît mais reste tout de même très minoritaire.
- De doser les hydroperoxydes, produits primaires d'oxydation qui constituent un élément de validation du modèle cinétique. Nous avons observé des concentrations en hydroperoxydes relativement faibles en comparaison avec les valeurs observées pour les polyoléfines et les élastomères hydrocarbonés.

4

Modélisation cinétique de l'oxydation du PA11 non stabilisé

SOMMAIRE

INTRODUCTION	136
1. COMPORTEMENT DU PA11 SOUS ATMOSPHERE INERTE	136
1.1. MODIFICATIONS STRUCTURALES	136
1.2. POST-POLYCONDENSATION EN PHASE SOLIDE (SSP)	138
1.3. MODÉLISATION CINÉTIQUE DE LA PCS	140
2. MODÉLISATION DU PROCESSUS D'OXYDATION DU POLYAMIDE 11 NON STABILISÉ	143
2.1. EXPLOITATION DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES ET CONSTANTES DE VITESSE	144
2.2. DU SCHÉMA MÉCANISTIQUE « CLASSIQUE » VERS LE SCHÉMA MÉCANISTIQUE DU PA11	147
2.3. SIMULATION DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES	151
CONCLUSIONS	155

Introduction

Le chapitre précédent a montré qu'il était envisageable de prédire le nombre de coupures de chaîne en fonction des conditions d'exposition, tout au moins aux conversions faibles à modérées correspondant à la fragilisation du PA11. Cette grandeur joue en effet un rôle clé car elle permet de prédire, outre la masse molaire, certaines caractéristiques de la morphologie cristalline (taux de cristallinité et, éventuellement la distance interlamellaire) et de la phase amorphe, en particulier l'état du réseau d'enchevêtrements. Nous avons établi un critère de fin de vie mixte (M_n , X_C) « universel » pour tous les échantillons. Le présent chapitre va porter sur la prédiction de M_n (gouvernant X_C *via* le rendement chimicristallisation) quelles que soient les conditions d'exposition (T ou P_{O_2}).

En étudiant la variation des masses molaires, nous avons aussi constaté précédemment, qu'outre la prédominance des coupures de chaîne induites par l'oxydation, la masse molaire augmentet dans une période initiale d'exposition lorsque le processus d'oxydation est lent (sous l'air à 90 et 110 °C). Ce phénomène est attribué à la post-polycondensation en phase solide (PCS) qui, en première approche, est supposée ne pas interférer avec l'oxydation. Outre le cas de l'hydrolyse réversible du PA11 [1], ce phénomène a aussi été observé dans le PA6, PA610 et PA12 [2,3]. Ainsi, prédire la fragilisation nécessite de comprendre la PCS, c'est pourquoi nous consacrerons la première partie de ce chapitre à ce phénomène.

1. Comportement du PA11 sous atmosphère inerte

Pour analyser la cinétique de post-polycondensation en phase solide, il a impérativement fallu la décorrélérer du processus de coupures de chaîne induite par l'oxydation. C'est pourquoi des expositions sous atmosphère inerte (N_2) ont été réalisées. Un film de PA11 de grade BESNO est placé dans un autoclave à 150 °C sous 0.5 MPa d'azote et est caractérisé par spectroscopie IR et par chromatographie d'exclusion stérique (CES) après différents prélèvements.

1.1. Modifications structurales

La Figure 84 ci-dessous présente un agrandissement de la région des carbonyles pour un échantillon exposé sous N_2 . On peut faire l'observation suivante : le pic des imides (1734 cm^{-1}) paraît

[1] Jacques B, Werth M, Merdas I, Thominet F, Verdu J. Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water. *Polymer* **43**,24 (2002) 6439-6447.

[2] Vasil'ev VA, Kudrjavitseva GA, Pavlov NN. Inhomogeneous thermo-oxidative degradation during heat of aliphatic polyamides in bulk. *Polym Sci USSR* **28**,10 (1986) 2373-2376.

[3] Pavlov NN, Kudrjavitseva GA, Abramova IM, Vasiljeva Va, Zezina LA, Kazaryan LG. Structural and chemical changes in aliphatic polyamides during artificial ageing. *Polym Degrad Stab* **24**,4 (1989) 389-397.

augmenter très sensiblement au bout de deux heures, cela est peut-être dû à la décomposition des hydroperoxydes initialement présents. Par la suite aucune modification du spectre n'est décelable. Dans l'ensemble, les modifications d'intensité du pic des imides sont inférieures à la limite de sensibilité de l'appareil, on peut donc dire que le traitement thermique à 150°C sous N₂ ne crée pas des quantités significatives de groupements carbonyles.

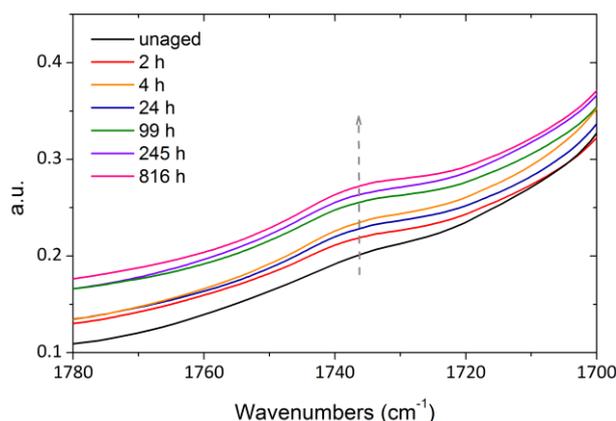


Figure 84. Evolution de la région des carbonyles du spectre IR de BESNO au cours d'un vieillissement sous N₂ (0.5 MPa) à 150 °C.

En réalité, dès que le matériau est de nouveau en présence d'oxygène, l'oxydation présente une cinétique similaire à celle d'un échantillon non traité préalablement. La Figure 85 présente les cinétiques sous air à 110 °C d'échantillons BESNO traité thermiquement préalablement (48 heures sous 0.5 MPa N₂ à 110 °C) ou non. Cependant, il est possible de déceler une légère courbure vers le haut pour l'échantillon traité au préalable sous N₂ (légère rupture de pente au bout de 10 heures d'exposition sous air) attribuable à une plus faible concentration d'hydroperoxydes au début de l'exposition sous O₂. En effet, les hydroperoxydes initialement présents avant traitement sous N₂ ont pu se décomposer (ce qui est cohérent avec la légère apparition des imides observés dès 2 heures d'exposition sous N₂ à 150 °C dans la Figure 84). Il en résulterait alors une vitesse initiale d'oxydation plus faible pour l'échantillon traité sous N₂ que pour l'échantillon non traité et la courbure vers le haut plus faible dans le premier cas.

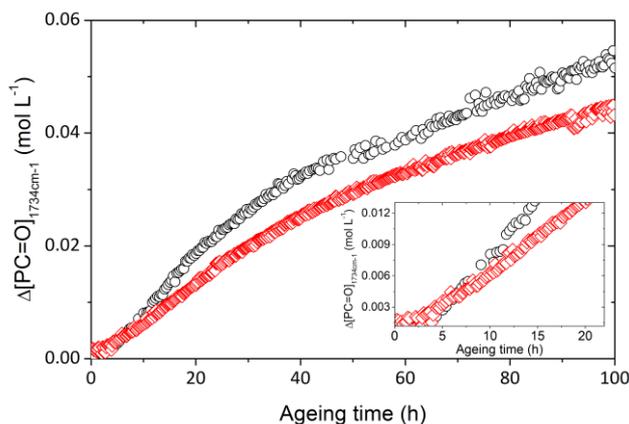


Figure 85. Evolution de la formation des carbonyles avec (○) ou sans (●,○) exposition préalable sous atmosphère inerte à 110 °C sous air.

1.2. Post-polycondensation en phase solide (PCS)

La Figure 86 présente l'évolution des masses molaires moyennes M_n et M_w au cours de l'exposition sous N_2 à 150 °C (a) et l'évolution de la vitesse de croissance de M_w (notée r_{PCS}) au cours du temps (b).

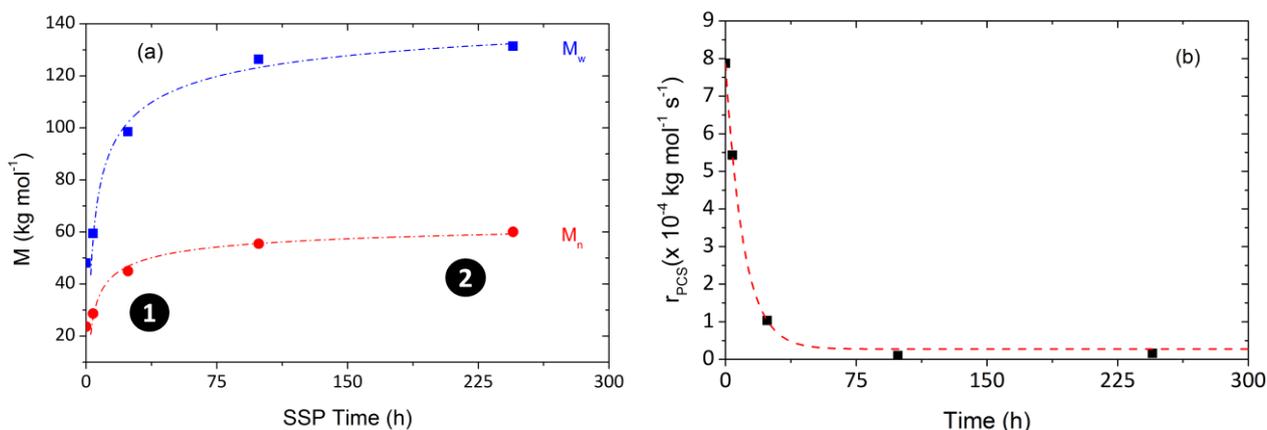


Figure 86. Evolution de M_n et M_w au cours d'un vieillissement à 150 °C sous 0.8 MPa N_2 (a) et l'évolution de la vitesse d'augmentation de M_w associée (b).

Les résultats montrent clairement une augmentation de M_w et M_n au cours de cet essai, ce phénomène est bien sûr thermiquement activé. On remarque que les masses molaires augmentent très rapidement en début d'exposition (jusqu'à ~ 50 heures) puis tend vers une valeur asymptotique au-delà de 100 heures ($M_w \sim 130 \text{ kg mol}^{-1}$). La vitesse r_{PCS} décroît de manière quasi hyperbolique. L'augmentation des masses molaires est, de toute évidence, liée à la condensation des groupements acide et amine terminaux. Dans le cas présent, ce phénomène est une post-polycondensation en phase

solide. Xie réalise les mêmes observations pour le PA6 et montre l'activation thermique de ce phénomène [4]. Des modèles morphologiques permettent d'expliquer l'évolution des masses molaires (Figure 87 et 88).

Dans un polymère semi-cristallin, la phase amorphe contient les oligomères de faible poids moléculaire, les bouts de chaîne et les catalyseurs [5,6]. Les chaînes macromoléculaires les plus longues sont partiellement piégées dans la phase cristalline ce qui limite la mobilité des bouts de chaîne qui s'inscrit dans une demi-sphère comme schématisé dans la Figure 87.

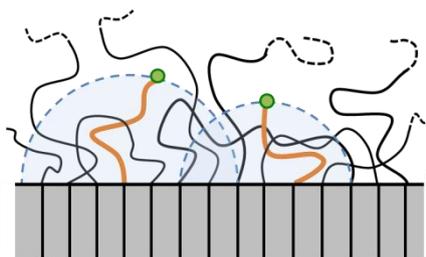


Figure 87. Mobilité des bouts de chaîne limitée par une demi-sphère.

Dans la Figure 88, on constate que lorsque les groupes terminaux sont distants de d , le complexe transitoire est activé et la réaction de polycondensation se produit. On peut considérer que la distance d a le même sens que le rayon de cage r_0 décrit par Buchachenko et Emanuel [7]. La phase amorphe est en réalité constituée d'une distribution de chaînes terminales de longueur L . Le rayon R_0 correspond au rayon relatif à la sphère dans laquelle la fonction terminale réactionnelle est mobile. La rencontre entre les groupes terminaux est possible grâce à la translation de la totalité de la macromolécule, la mobilité des groupements terminaux ou encore par diffusion chimique (réaction d'échange).

[4] Xie J. Kinetics of the solid-state polymerization of nylon-6. *J Appl Polym Sci* **84**,3 (2002) 616-621.

[5] Ravindranath K, Mashelkar RA. Modeling of poly(ethylene terephthalate) reactors. IX. Solid state polycondensation process. *J Appl Polym Sci* **39**,6 (1990) 1325-1345.

[6] Zimmerman J. Equilibria in solid phase polyamidation. *J Polym Sci Polym Lett* **2** (1964) 955-958.

[7] Buchachenko AL, Emanuel NM. Chapter 4: Migration of active species. Dans *Chemical Physics of Polymer Degradation and Stability* ©1987 VNU Science Press BV, Utrecht, The Netherlands.

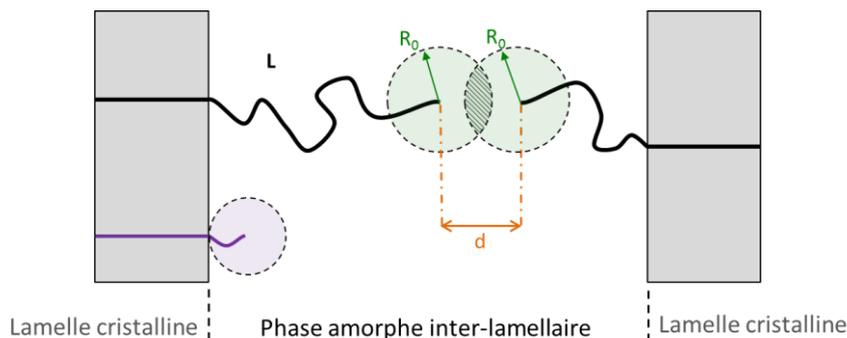


Figure 88. Schéma de l'influence de la longueur de chaîne L sur la mobilité des bouts de chaîne et sphères de réactivité des bouts de chaîne.

L'évolution des masses molaires suit donc deux étapes (Figure 86) : Dans un premier temps, (1) la distribution des bouts de chaîne peut être considérée comme homogène comme à l'état fondu, les groupes terminaux se trouvent à de faibles distances d les uns des autres de sorte qu'ils ne leur est pas nécessaire de diffuser. Ensuite, au fur et à mesure, (2) la diffusion des groupes terminaux devient un facteur limitant affectant la vitesse de réaction identiquement à ce qui est observé, par exemple, au cours de la vitrification des résines époxy lors de leur polymérisation [8,9]. La PCS en tant que procédé de préparation des polyamides est largement décrite dans l'Annexe 6, elle permet de préparer des polymères de masses molaires élevées.

De plus, nous avons précédemment montré par IR l'absence de produits issus de coupures de chaîne tels que les acides carboxyliques au cours de ce même essai. Nous mettons ainsi en évidence le processus de post-polycondensation qui dans ce cas ne se trouve pas en compétition avec les coupures contrairement aux vieillissements thermo-oxydant décrits dans le Chapitre 3.

1.3. Modélisation cinétique de la PCS

Supposons que les deux groupements terminaux (NH_2 et COOH) soient en concentrations rigoureusement stœchiométriques et que la réaction soit une simple condensation du deuxième ordre, on peut écrire la réaction de condensation suivante :

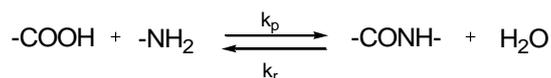


Figure 89. Réaction de condensation du polyamide (polyamidation).

[8] Simon SL, Gillham JK. Reaction kinetics and TTT cure diagrams for off-stoichiometric ratios of a high-Tg epoxy/amine system. *J Appl Polym Sci* **46,7** (1992) 1245-1270.

[9] Simon SL, Gillham JK. Thermosetting cure diagrams: Calculation and application. *J Appl Polym Sci* **53,6** (1994) 709-727.

La réaction inverse (l'hydrolyse) est généralement considérée comme négligeable car : $k_r[NH_2][H_2O] \ll k_p[NH_2][COOH]$, on a donc forcément $[H_2O]$ très faible.

A tout instant, pour une concentration en mol L⁻¹, on a :

$$[COOH] = [NH_2] = \frac{1}{M_n} \times \rho_{PA11} \quad (\text{Eq. 1})$$

Avec $\rho_{PA11} = 1.013 \text{ kg L}^{-1}$ (phase amorphe).

L'expression de la vitesse de formation des amides peut s'écrire :

$$\frac{d[CONH]}{dt} = k_p [COOH][NH_2] \quad (\text{Eq. 2})$$

Et celle de la consommation des groupes terminaux :

$$\frac{d[COOH]}{dt} = \frac{d[NH_2]}{dt} = -k_p [NH_2]^2 \quad (\text{Eq. 3})$$

L'intégration de (Eq. 3) donne :

$$\frac{1}{[NH_2]} - \frac{1}{[NH_2]_0} = kt \quad (\text{Eq. 4})$$

Donc :

$$M_n = M_{n0} + kt \quad (\text{Eq. 5})$$

On en déduit alors que d'après (Eq. 5), la masse molaire devrait augmenter linéairement et indéfiniment avec le temps, or ce n'est pas le cas ici.

En réalité, les groupements fonctionnels ne se trouvent pas en quantité stœchiométrique à l'état initial de sorte que l'égalité (Eq. 3) n'est pas appropriée et l'évolution des concentrations en amine et en acide carboxylique terminaux s'écrit simplement comme suit :

$$\frac{d[COOH]}{dt} = \frac{d[NH_2]}{dt} = -k_p [COOH][NH_2] \quad (\text{Eq. 6})$$

Le dosage des groupes terminaux est réalisé par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹H) dont le mode opératoire constitue une routine propre au centre de recherches d'ARKEMA, on obtient :

$$[NH_2]_0 = 0.04 (\pm 0.005) \text{ mol L}^{-1} \text{ et } [COOH]_0 = 0.06 (\pm 0.005) \text{ mol L}^{-1}.$$

On choisit de résoudre numériquement le système d'équations différentielles à l'aide du solveur *ode23s* de MatLab® (R2009a), k_p est un paramètre à déterminer par méthode inverse numérique sur nos résultats expérimentaux présentés à la Figure 86.

Après optimisation de la valeur de k_p , la simulation numérique des données expérimentales sont présentées dans la Figure 90.

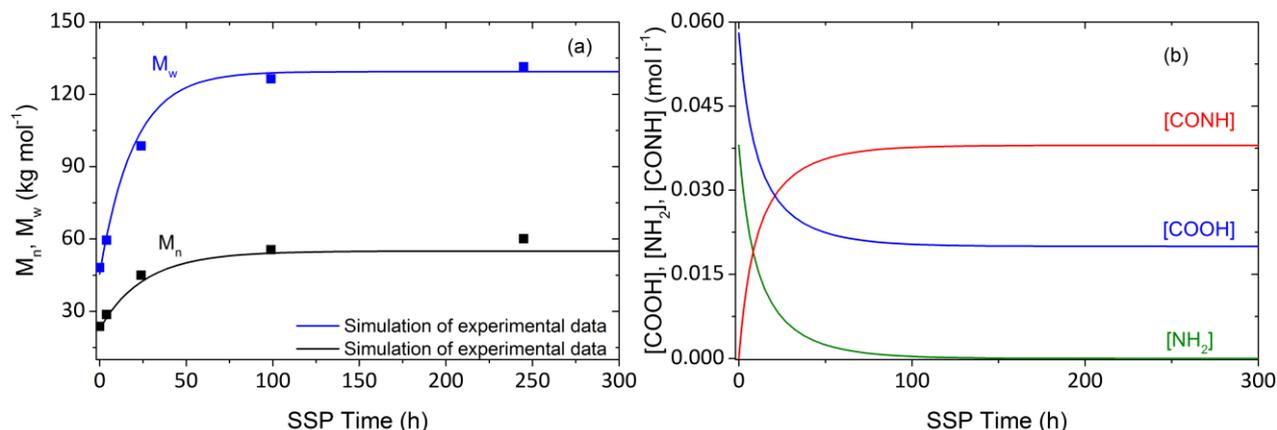


Figure 90. Simulation des données expérimentales de la PCS du PA11 (BESNO) sous 0.5 MPa N_2 à 150 °C : évolution de M_n et M_w (a) et de la concentration en groupements terminaux $[\text{COOH}]$ et $[\text{NH}_2]$ et en fonction amide $[\text{CONH}]$ (b).

On obtient : $k_p \sim 5 \cdot 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 150 °C.

Nous avons aussi souhaité simuler les données de Xie à 190 °C sous N_2 (Figure 91), on détermine : $k_p = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ [4].

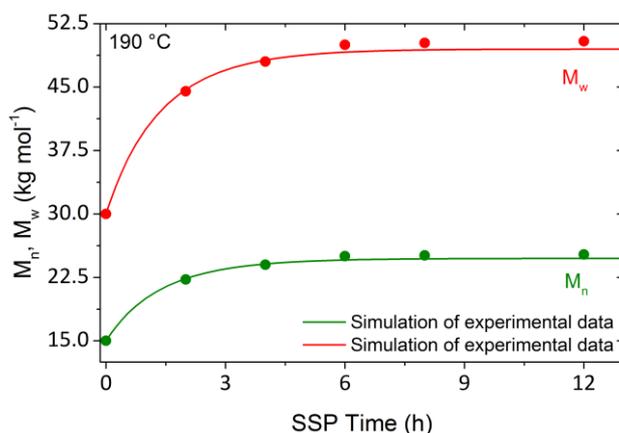


Figure 91. Simulation des données expérimentales de Xie [4] au cours de la PCS à 190 °C sous N_2 .

A ce stade, il semble intéressant de comparer l'ensemble des valeurs de k_p en fonction de la température dans un diagramme d'Arrhenius. Pour cela, on présente dans la Figure 91 l'ensemble des valeurs de constante de vitesse de post-polycondensation k_p issues de la littérature et des points de nos simulations numériques précédentes (Figures 90 et 91) : la tendance globale mise en évidence permet donc d'estimer une énergie d'activation pour la constante de vitesse k_p .

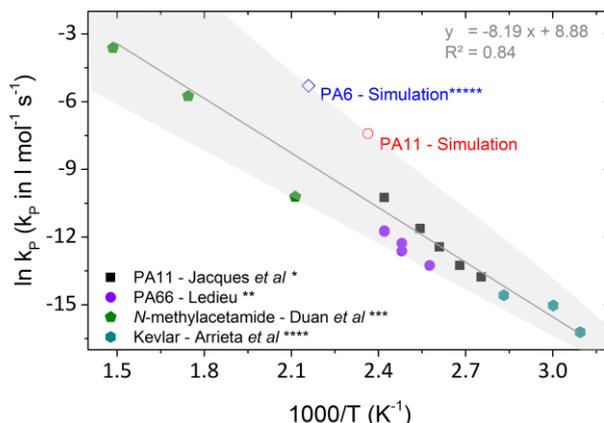


Figure 92. Diagramme d'Arrhenius de k_p , compilation des données de *[1], **[10], *[11], ****[12] et le point issu des simulations de nos données expérimentales sous N_2 à 150 °C (○) et celui issu des simulations de PCS à 190 °C sous N_2 de Xie*****[4].**

L'énergie d'activation associée à la PCS selon la Figure 92 est $\sim 68 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Ces résultats indiquent clairement qu'il est possible de simuler le processus de PCS à partir des masses molaires lorsque les concentrations initiales en groupements terminaux sont connues. Il s'agit maintenant de prendre en compte les processus d'oxydation.

2. Modélisation du processus d'oxydation du polyamide 11 non stabilisé

Les données expérimentales à notre disposition permettent de proposer un modèle cinétique qui a pour rôles :

- De contribuer à la compréhension du processus d'oxydation car le fait d'être capable de simuler la totalité de nos résultats (M_n et M_w , hydroperoxydes et carbonyles dans notre cas) valide l'utilisation de ce modèle. Il est à noter que la validation du modèle est garantie par sa contrainte paramétrique et par l'établissement de paramètres cinétiques physiquement raisonnables. Sachant que l'ordre de grandeurs de certains d'entre eux a été estimé dans le **Chapitre 3**. D'autres constantes peuvent être déterminées par le biais d'essais spécifiques : c'est le cas des constantes de terminaison avec les essais sous excès d'oxygène pour la réaction de recombinaison $POO^\bullet + POO^\bullet$.

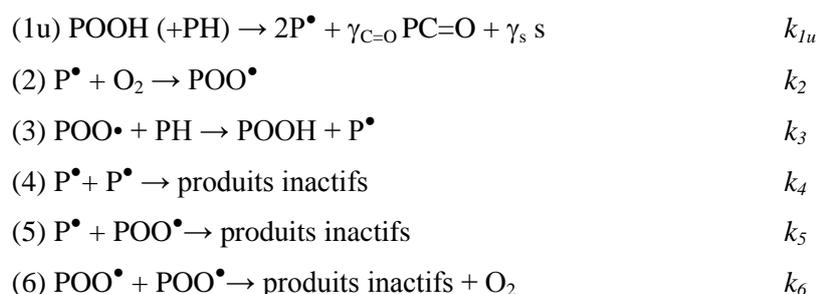
[10] Ledieu B, Thèse (2010) : Vieillessement en milieu eau/glycol du polyamide 66 renforcé fibres de verres courtes pour application boîte d'eau de radiateur de refroidissement moteur.

[11] Duan P, Dai L, Savage PE. Kinetics and mechanism of N-substituted amide hydrolysis in high-temperature water. *J Super Fluids* **51** (2010) 362-368.

[12] Arrieta C, David E, Dolez P, Vu-Khanh T. Hydrolytic and photochemical aging studies of a Kevlar®-PBI blend. *Polym Degrad Stab* **96,8** (2011) 1411-1419

- D'estimer la durée de vie du polyamide dans les conditions d'utilisation. Si les paramètres cinétiques sont déterminés à différentes températures et qu'ils obéissent idéalement à la loi d'Arrhenius, il est alors possible d'extrapoler à la température d'utilisation.

On rappelle ci-dessous le schéma mécanistique « classique » adapté à un modèle cinétique généralement utilisé pour les polyoléfines, dans lequel seul l'amorçage unimoléculaire est indiqué :



Avec $\gamma_{\text{C=O}}$ et γ_s correspondent, respectivement, au rendement de formation des carbonyles et celui des coupures de chaîne.

Dans la suite de ce chapitre, nous nous proposons d'affiner ce modèle en y intégrant les spécificités de l'oxydation du PA notamment en décrivant la formation des carbonyles et en prenant en compte les réactions de coupures de chaîne, la réticulation ainsi que la post-polycondensation.

2.1. Exploitation des données expérimentales et constantes de vitesse

On rappelle ici que notre température cible d'étude de l'oxydation est 110 °C.

2.1.1. Amorçage

Les α -N-hydroperoxydes dont l'effet inductif sur la fonction amide conduit à une décomposition que l'on suppose être unimoléculaire associée à une constante de vitesse k_{1u} élevée [13].

En théorie, la constante de vitesse d'amorçage peut être déterminée à partir des informations suivantes :

- La longueur de la période d'induction,
- La concentration maximale en hydroperoxydes,
- La décomposition des hydroperoxydes au cours de la thermolyse (sous atmosphère inerte).

[13] Sagar BF. Auto-oxidation of N-alkyl-amides. Part. II . N-alkyl-amide hydroperoxydes and di-N-alkyl-amide peroxides. *J Chem Soc Part B Phys Org* (1967) 428-439.

L'analyse cinétique des données de Lemaire *et al* permet de confirmer un régime cinétique de premier ordre pour la décomposition des hydroperoxydes du PA11 avec une constante de vitesse k_{1u} de $1.5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ [14]. Les tentatives d'estimation de k_{1u} à partir des données de la littérature par l'utilisation d'un modèle simplifié, nous donnent une valeur de $2.0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ à $110 \text{ }^\circ\text{C}$ (**Chapitre 3 § 1.4.**).

2.1.2. Propagation

Les constantes de vitesse de propagation sont supposées avoir des caractéristiques communes avec celles des autres matériaux polymères étudiés tels que les polyoléfines et les élastomères hydrocarbonés :

- La valeur de la constante de vitesse de propagation k_2 , associée à la réaction de la molécule de dioxygène (diradical) sur un radical alkyle P^\bullet , est généralement très élevée dans nos modèles cinétiques ($k_2 \sim 10^7\text{-}10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Cependant, les meilleures simulations pour le PA11 ont été obtenues pour $k_2 = 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (**Chapitre 3 § 1.4.**).
- k_3 est étroitement liée à l'énergie de dissociation de la liaison C-H (notée $BDE_{(C-H)}$). Dans le cas du PA11, $BDE_{(C-H)} < 360 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour l' α -N-méthylène (PH) et $\sim 390\text{-}395 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour les autres méthylènes. D'après les résultats du **Chapitre 3** (§ 2.2.) :

$$k_3 = \exp(19.517) \times \exp\left(-\frac{55000}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 11})$$

La concentration des sites réactifs PH (α -N-CH₂), est telle que :

$$[PH] = \frac{\rho_{PA11}}{M_m} \quad (\text{Eq. 12})$$

Avec ρ_{PA11} la densité de la phase amorphe du PA11 (1.013 kg L^{-1}) et M_m la masse molaire de l'unité de répétition ($0.183 \text{ kg mol}^{-1}$), $[PH] \sim 5.5 \text{ mol L}^{-1}$.

2.1.3. Terminaisons

La constante de terminaison k_6 peut être déterminée à partir de la valeur de la vitesse d'oxydation ou encore par la concentration maximale en hydroperoxydes sous excès d'oxygène en résolvant l'équation suivante :

$$r_{OX MAX} = \frac{k_3^2 [PH]^2}{k_6} \quad (\text{Eq. 13})$$

[14] Lemaire J, Arnaud R, Gardette JL. Thermo oxidation of thermoplastic in the solid state. *Polym Degrad Stab* **33,2** (1991) 277-294.

En traçant la courbe $1/r_{OX} = f(1/[O_2])$, il est possible de déterminer $r_{OX\ MAX}$ et β . $[O_2]$ qui correspond à la concentration en O_2 soluble dans la phase amorphe est déterminée par l'équation de Henry telle que :

$$[O_2] = S_{O_2} \times P_{O_2} \quad (\text{Eq. 14})$$

Avec $S_{O_2} = 1.7 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$.

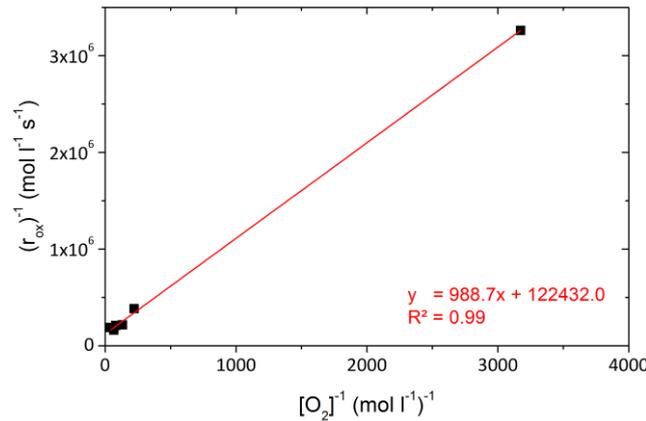


Figure 93. Détermination de β à 110 °C.

La Figure 93 nous permet donc de déterminer :

$$\frac{1}{r_{OX\ MAX}} = 122432 \quad (\text{Eq. 15})$$

Ainsi, $r_{OX\ MAX} = 8.17 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $k_6 \sim 3000/8.17 \cdot 10^{-6} \sim 3.5 \cdot 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

La constante de vitesse de terminaison k_5 reste inconnue ; cependant, les valeurs des constantes de terminaison k_4 , k_5 et k_6 peuvent être déterminées en réalisant des essais à différentes pressions partielles d'oxygène notamment afin de déterminer le ratio k_5/k_6 ($1.36 \cdot 10^3$ à 110 °C) qui peut être estimé à partir de la pression critique (**Chapitre 3 § 2.2**). Une solution analytique est de résoudre :

$$\beta^{-1} = \frac{k_3 k_5 [PH]}{k_2 k_6} \quad (\text{Eq. 16})$$

La Figure 93 permet aussi de déterminer β car on a la pente :

$$\frac{1}{\beta \times r_{OX\ MAX}} = 988.7 \quad (\text{Eq. 17})$$

Ainsi $\beta \sim 120 \text{ L mol}^{-1}$.

Un autre moyen de trouver β est de le déterminer à partir de la concentration d'hydroperoxydes à l'état stationnaire ($[POOH]_s$) avec les équations suivantes pour un amorçage unimoléculaire :

$$\beta = \frac{[POOH]_s}{[POOH]_s [O_2] - [POOH]_{\infty} [O_2]} \quad (\text{Eq. 18})$$

Qui donne sous excès d'oxygène ($P_{O_2} > 0.5 \text{ MPa}$) :

$$[POOH]_s = [POOH]_{s \text{ excès } O_2} \times \frac{\beta \cdot [O_2]}{1 + \beta \cdot [O_2]} \quad (\text{Eq. 19})$$

Avec :

- $[POOH]_s \sim 0.02 \text{ mol L}^{-1}$.
- $[POOH]_{s \text{ excès } O_2}$ correspond à la concentration en hydroperoxydes à l'état stationnaire sous excès d'oxygène. Dans le cas du PA11 : $[POOH]_{s \text{ excès } O_2} \sim 0.05 \text{ mol L}^{-1}$.

Ici, on obtient $\beta \sim 700 \text{ L mol}^{-1}$.

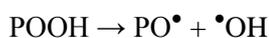
Avec $k_3[PH] = 55 \text{ s}^{-1}$ et en fixant $k_2 = 10^6 \text{ L mol}^{-1}$ et $k_6 \sim 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, on a la constante de vitesse $k_5 \sim 8 \cdot 10^9 - 5 \cdot 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Enfin, la constante de vitesse de terminaison k_4 suit une relation classique telle que : $k_4 \sim k_5 > k_6$ [15] du fait de la réactivité élevée des radicaux alkyles P^\bullet en comparaison avec les radicaux peroxydes POO^\bullet . On rappelle que la limite physique des constantes de vitesse de terminaison k_4 et k_5 est de $10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bien qu'il peut arriver que ces constantes excèdent ce seuil [16,17,18,19].

2.2. Du schéma mécanistique « classique » vers le schéma mécanistique du PA11

Dans le chapitre précédent, nous avons constaté que les imides représentent deux tiers des espèces carbonyles formées quelle que soit la pression partielle d'oxygène or les résultats en thermolyse de montrent que les hydroperoxydes conduisent principalement aux imides. Comprendre les mécanismes conduisant à ces résultats est indispensable à l'établissement du modèle cinétique.

Décomposition des hydroperoxydes



[15] Gillen KT, Wise J, Clough RL. General solution for the basic autoxidation scheme. *Polym Degrad Stab* **47** (1995) 149-161.

[16] Koenig SH, Brown RD. H_2CO_3 as Substrate for Carbonic Anhydrase in the Dehydration of HCO_3^- . *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **69**,9 (1972) 2422-2425.

[17] Philipp V, Davis TP, Barner-Kowolli C. Easy Access to Chain-Length-Dependent Termination Rate Coefficients Using RAFT Polymerization. *Macromol Rapid Comm* **26**,16 (2002) 952-956.

[18] Bowry VW, Ingold KU. Kinetics of nitroxide radical trapping. 2. Structural effects. *J Am Chem Soc* **114** (1992) 4992-4996.

[19] de Sainte Claire P. Degradation of PEO in the solid state: a theoretical kinetic model. *Macromol* **42**,10 (2009) 3469-3482.



L'effet cage constitue un phénomène pouvant intervenir au cours de l'amorçage et de la terminaison où une paire de radicaux, avec une mobilité réduite, peut être formée dans un milieu très visqueux. L'existence d'une dismutation dans la cage impliquant un radical hydroxyle a été contestée car la petite taille de ce radical devrait lui permettre d'échapper facilement de la cage. Malgré cela, nous conservons cette réaction car il existe des évidences fortes de son existence.

L'effet cage peut être décrit par le terme suivant :

$$\frac{d[\text{P}^\bullet]}{dt} = 2(1 - \gamma_1)k_1(1 - x_c)[\text{POOH}] \quad (\text{Eq. 20})$$

Les hydroxyamides sont des espèces instables qui vont rapidement se décomposer pour former des aldéhydes par coupure de chaîne. On peut écrire l'équation bilan de décomposition des hydroxyamides de la manière suivante :

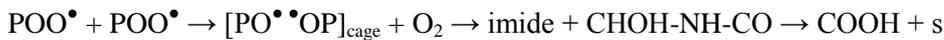


En présence d'oxygène, les aldéhydes formés au cours du processus d'oxydation vont s'oxyder en acides carboxyliques, ceux-ci sont détectés par spectroscopie IR. On peut écrire l'équation bilan suivante pour la décomposition unimoléculaire :



Produits de terminaison (6)

La terminaison de la réaction (6) conduit à la formation de la paire de radicaux alkoxydes PO^\bullet dans la cage favorisant la dismutation. On écrit :



Les équations différentielles suivantes permettent de décrire l'évolution des imides et des acides carboxyliques :

$$\frac{d[\text{imide}]}{dt} = \gamma_1 k_{1u}(1 - x_c)[\text{POOH}] + k_6(1 - x_c)[\text{POO}^\bullet]^2 \quad (\text{Eq. 21})$$

$$\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = \frac{ds}{dt} = (1 - \gamma_1)k_{1u}(1 - x_c)[\text{POOH}] + k_6(1 - x_c)[\text{POO}^\bullet]^2 \quad (\text{Eq. 22})$$

Il reste à déterminer le rendement γ_1 . D'après l'hypothèse de l'état stationnaire, on peut indiquer l'égalité suivante :

$$2(1 - \gamma_{imide})k_{1u}(1 - x_c)[POOH] = 2k_6(1 - x_c)[POO^\bullet]^2 \quad (\text{Eq. 23})$$

On écrit alors :

$$\frac{ds}{d[imide]} = \frac{d[COOH]}{d[imide]} = 2 - 2\gamma_1 \quad (\text{Eq. 24})$$

Le rapport $ds/d[imide]$ peut être déterminé grâce aux points issus de la courbe $s = f(\Delta[PC=O]_{1734\text{cm}^{-1}})$ tracée dans la Figure 83 (**Chapitre 3 § 3.2.**), on rappelle que l'on a établi une corrélation entre $\Delta[PC=O]_{1734\text{cm}^{-1}}$ et $\Delta[imide]$, de sorte que l'on peut utiliser $ds/d[imide] \sim 0.5-0.6$ et $\gamma_1 \sim 0.70-0.75$. Cela signifie que près de 75 % des hydroperoxydes se décomposent pour former des imides. Nous rappelons que les essais sont conduits à température modérée soit 110 °C en atmosphère sèche ce qui nous conduit à négliger l'hydrolyse des imides.

Produits de terminaison (4) et (5)

A pression partielle d'oxygène modérée, les réactions de terminaison (4) et (5) faisant intervenir les radicaux P^\bullet et POO^\bullet sont à prendre en compte et elles entrent en compétition avec la terminaison (6) pour $POO^\bullet + POO^\bullet$. Il est possible d'envisager deux mécanismes pour la terminaison (5) telles que :



La réaction de dismutation (5.2) sous-entend un arrachement d'un hydrogène en position β de l'azote. Cette réaction peut être considérée comme négligeable du fait de la faible réactivité des β - et γ -méthylènes par rapport au α -méthylènes.

Nous avons montré que les rapports $s/imide$ et $acide\ carboxylique/imide$ restent inchangés quelle que soit la pression partielle d'oxygène (**Chapitre 3 § 3.2.** et Figure 83). En d'autres termes, cela signifie que quelle que soit la proportion relative des terminaisons $POO^\bullet + POO^\bullet$ et $P^\bullet + POO^\bullet$, les imides et les acides carboxyliques sont formés dans les mêmes proportions. Une explication possible de ces résultats est de considérer que le dialkylperoxyde (POOP) est instable thermiquement et se décompose :



Ou



D'après les travaux de Sagar [13], la constante de vitesse d'une telle réaction (décomposition des peroxydes) est très proche de la valeur de celle d'une réaction analogue faisant intervenir les hydroperoxydes POOH. On propose alors l'égalité suivante :

$$k_{d2} = k_{1u}$$

Pour une oxydation générant purement des coupures de chaîne, il a été montré que l'indice de polydispersité (PI) tend vers 2 [20]. Dans le cas de la thermo-oxydation du PA11, nous avons observé que l'indice de polydispersité augmente légèrement tandis que M_n et M_w diminuent. Ces observations indiquent qu'il se produit des réactions de réticulation bien que ce phénomène est très minoritaire ($s \gg 4x$). Ces réactions sont favorisées par la diminution de la concentration en oxygène pour $P_{O_2} < P_c$ (**Chapitre 3 § 3.2.** et Figure 77). En effet, sous air, la terminaison $P^\bullet + P^\bullet$ est importante et peut devenir prédominante lorsque que la concentration en oxygène soluble tend vers zéro, on suggère que la réticulation (x) fait intervenir P^\bullet . Ces radicaux alkyles P^\bullet peuvent réagir des deux manières :

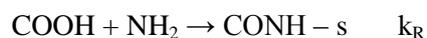
- Par dismutation : $P^\bullet + P^\bullet \rightarrow PH + >C=C<$
- Par réticulation : $P^\bullet + P^\bullet \rightarrow x$

Cependant, en absence de données quantitatives, l'équation suivante est proposée :

$$\frac{dx}{dt} = \gamma_4 k_4 (1 - x_c) [P^\bullet]^2 \quad (\text{Eq. 25})$$

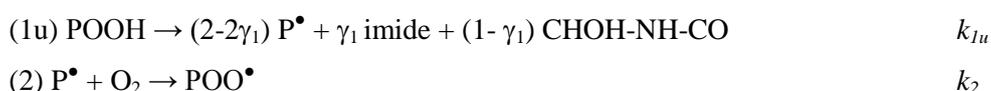
γ_4 correspond à un paramètre ajustable qu'il faudra déterminer à partir des données expérimentales des masses molaires (M_n, M_w).

Nous avons vu précédemment que les acides carboxyliques peuvent se condenser en présence des amines terminales résiduelles, il s'agit de la post-polycondensation qui se traduit par une augmentation de la masse molaire en début d'exposition au cours d'un vieillissement thermo-oxydant. Ce phénomène doit maintenant être associé aux coupures de chaîne si l'on veut traduire les modifications à l'échelle macromoléculaire au cours de l'oxydation. On modifie alors l'équation chimique associée à k_p qui devient k_R :

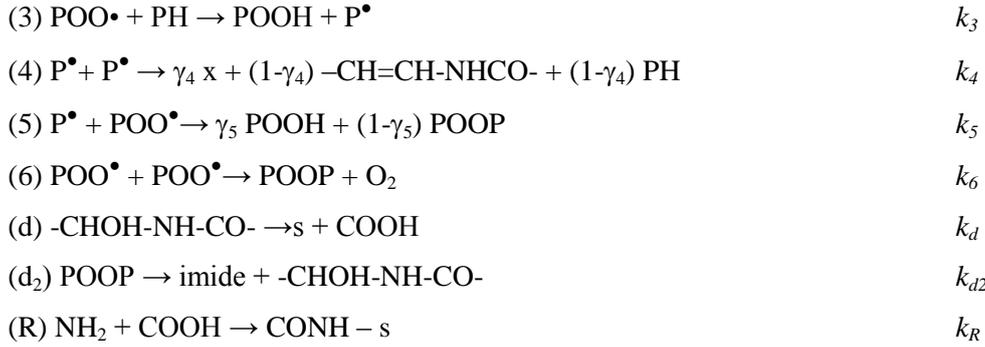


Bilan associé au modèle des polyamides aliphatiques

Ci-dessous, on écrit les équations chimiques associées à l'oxydation du polyamide non stabilisé ainsi que les équations différentielles décrivant l'évolution des différentes espèces chimiques :



[20] Fayolle B, Colin X, Audouin L, Verdu J. Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene. *Polym Degrad Stab* **92,2** (2007) 231-238.



$$\frac{d[\text{P}\cdot]}{dt} = (1 - x_C) \{ (2 - 2\gamma_1) k_{1u} [\text{POOH}] - k_2 [\text{O}_2] [\text{P}\cdot] + k_3 [\text{PH}] [\text{POO}\cdot] - 2k_4 [\text{P}\cdot]^2 - k_5 [\text{P}\cdot] [\text{POO}\cdot] \} \quad (\text{Eq. 25})$$

$$\frac{d[\text{POO}\cdot]}{dt} = (1 - x_C) \cdot \{ k_2 [\text{O}_2] [\text{P}\cdot] - k_3 [\text{PH}] [\text{POO}\cdot] - k_5 [\text{P}\cdot] [\text{POO}\cdot] - 2k_6 [\text{POO}\cdot]^2 \} \quad (\text{Eq. 26})$$

$$\frac{d[\text{POOH}]}{dt} = (1 - x_C) \cdot \{ -k_{1u} [\text{POOH}] + k_3 [\text{PH}] [\text{POO}\cdot] + \gamma_5 k_5 [\text{POOH}] \} \quad (\text{Eq. 27})$$

$$\frac{d[\text{PH}]}{dt} = (1 - x_C) \cdot \{ -(2 - \gamma_1) k_{1u} [\text{POOH}] - k_3 [\text{PH}] [\text{POO}\cdot] + k_p [\text{COOH}] [\text{NH}_2] \} \quad (\text{Eq. 28})$$

$$\frac{d[\text{POOP}]_{\text{cage}}}{dt} = (1 - x_C) \cdot \{ (1 - \gamma_5) k_5 [\text{P}\cdot] [\text{POO}\cdot] - k_{d2} [\text{POOP}]_{\text{cage}} \} \quad (\text{Eq. 29})$$

$$\frac{d[\text{imide}]}{dt} = (1 - x_C) \cdot \{ \gamma_1 k_{1u} [\text{POOH}] + k_6 [\text{POO}\cdot]^2 + k_{d2} [\text{POOP}]_{\text{cage}} \} \quad (\text{Eq. 30})$$

$$\frac{ds}{dt} = (1 - x_C) \cdot \{ k_d [\text{CHOH} - \text{NH} - \text{CO}] + k_{d2} [\text{POOP}]_{\text{cage}} + (1 - \gamma_1) k_{1u} [\text{POOH}] + k_6 [\text{POO}\cdot]^2 \} \quad (\text{Eq. 31})$$

$$\frac{d[\text{CONH}_2]}{dt} = (1 - x_C) \cdot \{ k_d [\text{CHOH} - \text{NH} - \text{CO}] \} \quad (\text{Eq. 32})$$

$$\frac{d[\text{CHOH-NH-CO}]}{dt} = (1 - x_C) \cdot \{ (1 - \gamma_1) k_{1u} [\text{POOH}] + k_6 [\text{POO}\cdot]^2 + k_{d2} [\text{POOP}]_{\text{cage}} - k_d [\text{CHOH} - \text{NH} - \text{CO}] \} \quad (\text{Eq. 33})$$

$$\frac{d[\text{CONH}]}{dt} = (1 - x_C) \cdot \{ k_R [\text{COOH}] [\text{NH}_2] + k_{R2} s [\text{CONH}_2] + k_d [\text{CHOH} - \text{NH} - \text{CO}] \} \quad (\text{Eq. 34})$$

$$\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = (1 - x_C) \cdot \{ -k_R [\text{COOH}] [\text{NH}_2] + k_{R2} [\text{COOH}] [\text{CONH}_2] + k_d [\text{CHOH} - \text{NH} - \text{CO}] \} \quad (\text{Eq. 35})$$

$$\frac{d[\text{NH}_2]}{dt} = (1 - x_C) \cdot \{ -k_R [\text{COOH}] [\text{NH}_2] - k_{R2} s [\text{NH}_2] \} \quad (\text{Eq. 36})$$

On considère que $[\text{POOP}]_{\text{cage}} = \text{POOP}$ et k_p devient k_R .

2.3. Simulation des données expérimentales

Notre étude expérimentale complète sur l'oxydation du PA11 (suivi des carbonyles, des hydroperoxydes et des masses molaires sous air et sous excès d'oxygène) a été menée à 110 °C pour le grade BESNO, nous nous proposons donc de simuler ces données dans un premier temps. Les équations différentielles sont résolues par le solveur *ode23s* de MatLab® (R2009a).

Ici, on souhaite appliquer les contraintes induites par la résolution analytique pour résoudre le problème ainsi que les contraintes physiques appliquées aux constantes de vitesse [15]. La démarche décrite précédemment est appliquée ; cela signifie que l'on utilise tout d'abord les simplifications induites par une exposition sous excès d'oxygène, puis on travaille sous air (en défaut d'oxygène) pour déterminer les constantes de vitesse de terminaison k_4 et k_5 . Le jeu de constantes de vitesse (sauf la constante de propagation k_3 et la constante de post-polycondensation k_R) est déterminé par itérations successives en appliquant la méthode inverse numérique.

En principe, la difficulté d'une telle méthode numérique est liée à l'interdépendance des constantes de vitesse : k_3 et k_6 sont difficilement dissociables et, k_4 et k_5 sont très dépendants de k_2 . Cela montre l'intérêt des analyses bibliographiques et expérimentales bien cadrées dont le travail sous P_{O_2} variable présenté dans le **Chapitre 3**. De plus, les données expérimentales concernant les hydroperoxydes à notre disposition permettent d'affiner le modèle en réduisant le nombre de possibilités. Dans notre cas, le modèle cinétique est fortement contraint car nous cherchons à simuler de manière simultanée la variation des concentrations des hydroperoxydes, des carbonyles et ainsi que l'évolution des masses molaires (M_n et M_w).

Rappelons ici les conditions initiales : $[POOH]_0 = 0.03 \text{ mol L}^{-1}$, $[PH]_0 = 5.5 \text{ mol L}^{-1}$ et $[P^\bullet]_0 = [POO^\bullet]_0 = 0$. Et, $S_{O_2} = 1.7 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, $X_C = 0.22$.

Le Tableau 18 indique le jeu de constantes de vitesse déterminées à 110 °C en considérant la concentration du substrat PH variable, on détermine aussi les rendements indépendants de la température : $\gamma_1 = 0.77$ et $\gamma_4 = 0.05$. L'ordre de grandeur du rapport k_5/k_6 est respecté. Il semble tout de même illusoire de s'attendre à ce que la totalité des contraintes issues de l'analyse expérimentale soient respectées (§ 2.1.), bien que l'on reste dans le classement de constantes de vitesse : $k_4 \sim k_5 > k_2 > k_6 > k_3 > k_{1u}$ qui semble réaliste.

k_{1u} (s^{-1})	k_d ($\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	k_2 ($\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	k_3 ($\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	k_4 ($\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	k_5 ($\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	k_6 ($\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	k_R ($\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
$4.92 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	10^6	9.89	$7 \cdot 10^{10}$	$4.75 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^7$	$3.9 \cdot 10^{-6}$

Tableau 18. Paramètres cinétiques déterminés à 110 °C par la méthode inverse numérique (sauf k_3 et k_R).

La Figure 94 présente les données expérimentales (symboles) associées à la simulation numérique de ces mêmes données (lignes continues) issue du modèle cinétique sous air et sous excès d'oxygène (1.6 MPa O_2) à 110 °C, dont les paramètres cinétiques sont cités dans le Tableau 18.

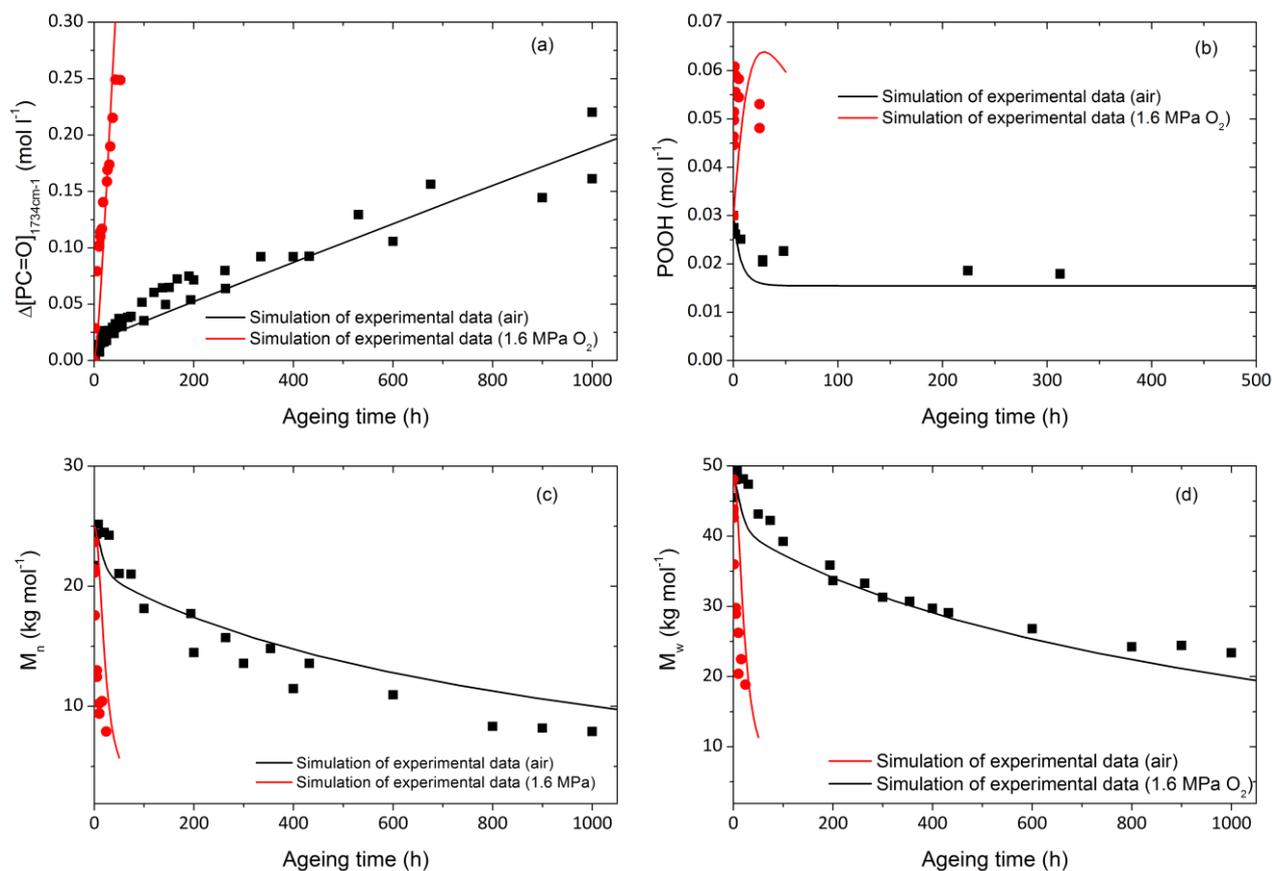


Figure 94. Simulation des données expérimentales à 110 °C sous air et sous excès d'oxygène (1.6 MPa) : variation de la formation des carbonyles (a), variation de la concentration en hydroperoxydes (b), évolution des masses molaires M_n (c) et M_w (d).

Le modèle cinétique d'oxydation du PA11 non stabilisé élaboré dans le paragraphe 2.2. est capable de simuler de manière satisfaisante la totalité des tendances cinétiques exprimées par les données expérimentales sous air et sous excès d'oxygène ; cela garantit, avec les contraintes physiques imposées aux constantes cinétiques, l'unicité et la validité de ce modèle (Figure 94).

A notre connaissance, il n'existe aucun modèle cinétique susceptible de simuler les carbonyles ainsi que les hydroperoxydes dans le cas de la thermo-oxydation des polyamides aliphatiques, et ce pour différentes pressions partielles d'oxygène. On rappellera ici que les hydroperoxydes sont des produits primaires d'oxydation, ils ne dépendent donc d'aucun paramètre ajustable contrairement aux carbonyles auxquels il est nécessaire d'attribuer un rendement de formation γ_1 .

Le modèle cinétique génère des courbes de [POOH] très proches des données expérimentales. Le décalage entre les données expérimentales et la simulation, notamment entre $[\text{POOH}]_{\text{MAX}}$ sous excès d' O_2 , peut être attribué :

- A l'extrême contrainte imposée au modèle qui nécessite un travail numérique poussé,
- Aux dosages qui constituent tout de même une étape expérimentale très délicate dans le cas des polyamides aliphatiques du fait de l'instabilité des POOH.

Dans le chapitre précédent, nous avons émis l'hypothèse selon laquelle la consommation des sites réactifs PH justifierait la diminution de la concentration des hydroperoxydes après que ceux-ci aient atteint la concentration maximale sous excès d'oxygène. Pour vérifier cette hypothèse, nous proposons de représenter la concentration des hydroperoxydes en ajoutant à la simulation retenue (celle de la Figure 94) une courbe de simulation (2) pour laquelle [PH] reste constante (Figure 95) contrairement à la simulation (1).

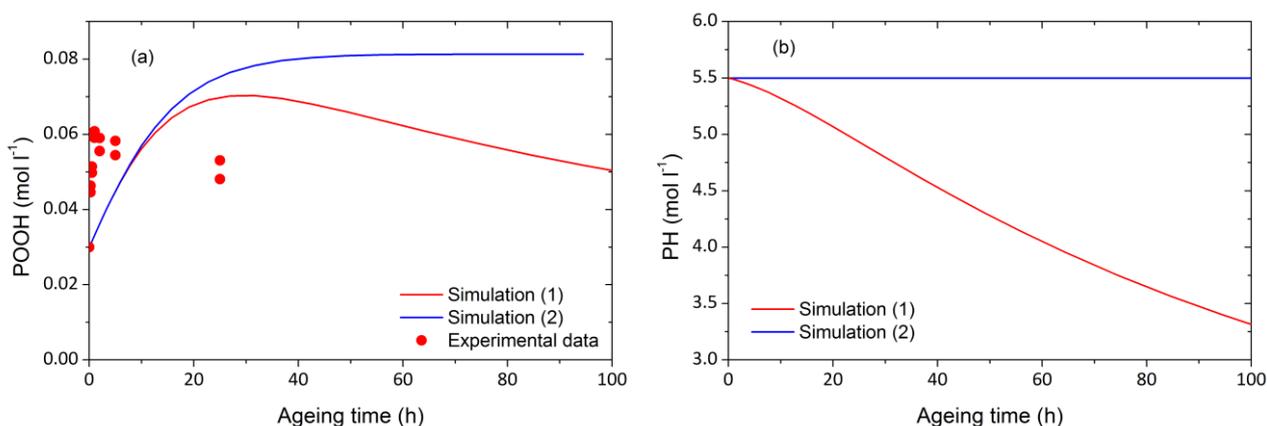


Figure 95. Simulations numériques de la variation de la concentration en hydroperoxydes (a) et des sites réactifs PH (b) pour [PH] variable (simulation (1)) ou constante (simulation(2)) au cours d'un vieillissement sous 1.6 MPa O₂ à 110 °C.

La Figure 95 montre clairement que pour une concentration constante en site réactif PH, la concentration [POOH] tend vers une valeur asymptotique au bout de ~ 24 heures (~ 0.08 mol l⁻¹) ce qui n'est pas le cas pour notre simulation (1). On met en évidence un des rôles de la modélisation cinétique qui est aussi de répondre à certaines hypothèses émises sur la cinétique d'oxydation d'un matériau.

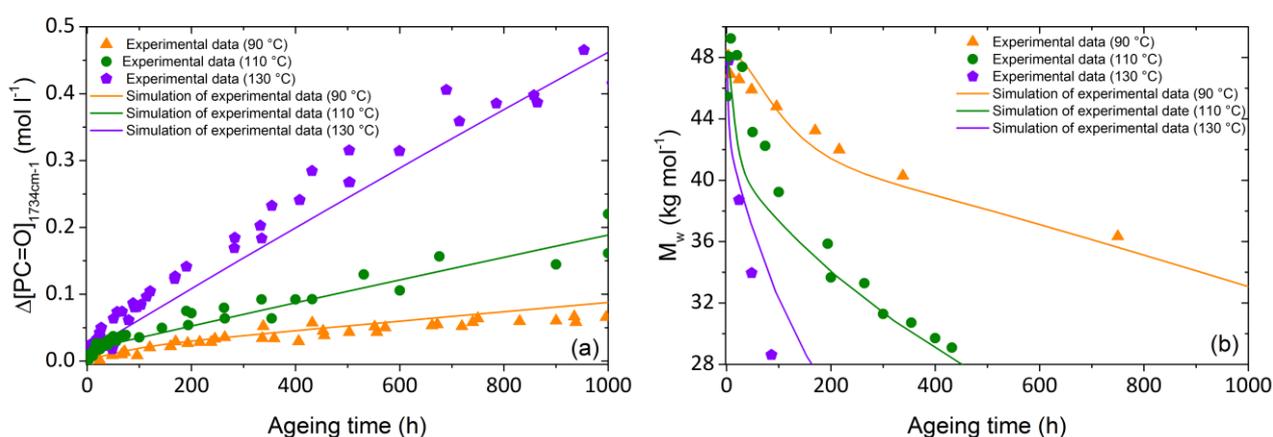
On rappelle qu'à 110 °C sous air, le critère de fin de vie est atteint au bout de 500 heures, on remarquera que les simulations sont satisfaisantes au-delà de 500 heures.

Le Tableau 19 présente les énergies d'activation associées aux réactions qui vont nous permettre de simuler les données disponibles à d'autres températures.

E_{1u} (kJ mol^{-1})	E_d (mol^{-1})	E_2 (kJ mol^{-1})	E_3 (kJ mol^{-1})	E_4 (kJ mol^{-1})	E_5 (kJ mol^{-1})	E_6 (kJ mol^{-1})	E_R ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)
119.6	63.5	0	55	0	0	2.17	68

Tableau 19. Energies d'activation associées aux réactions d'oxydation.

Dans la Figure 96, nous proposons d'ajouter à la simulation des données expérimentales sous air à 110 °C (en vert), celles des données expérimentales à 90 et 130 °C (carbonyles et masses molaires M_w). Ces simulations satisfaisantes montrent des tendances cinétiques correctement respectées avec l'absence de période d'induction même à 90 °C (basse température).


Figure 96. Simulation numérique des données expérimentales sur la formation des carbonyles et sur la variation des masses molaires M_w à 90, 110 et 130 °C sous air.

Conclusions

Ce chapitre a permis d'élaborer un modèle cinétique adapté aux polyamides aliphatiques pour une oxydation homogène dans l'épaisseur dans la mesure où il prend en compte le caractère singulier des réactions intervenant au cours d'un traitement thermique en présence ou non d'oxygène :

- Le processus de post-polycondensation peut être simulé à partir des concentrations initiales de groupements terminaux, en présence ou en absence d'oxygène. En couplant ce processus à celui des coupures de chaîne induites par l'oxydation, notre modèle a permis en particulier de simuler l'auto-ralentissement de la diminution des masses molaires au cours de l'oxydation.
- La sélectivité des sites réactifs d'oxydation PH (α -N-méthylène) avec $[\text{PH}]_0$ dépendant du type de PA (**Chapitre 3 § 2.2.**). On montre en particulier que $[\text{PH}]_0$ est une donnée initiale qu'il est possible de modifier pour simuler l'oxydation d'un autre PA aliphatique.

- L'absence de période d'induction est prise en compte en utilisant uniquement un amorçage unimoléculaire.

Les polyamides aliphatiques sont généralement formulés en présence d'antioxydants. Nous pouvons nous interroger sur l'influence de ces stabilisants sur la cinétique d'oxydation et surtout sur l'évolution des masses molaires. Une autre interrogation vient aussi à l'esprit : **le modèle cinétique est-il capable de rendre compte de l'effet de ces stabilisants sur l'oxydation du PA11 ?**

5

Stabilisation du PA11 par les phénols et par les sels de cuivre

SOMMAIRE

INTRODUCTION	158
1. MATÉRIAUX D'ÉTUDE	158
2. LA STABILISATION PAR LES ANTIOXYDANTS PHÉNOLIQUES	160
2.1. EFFETS DES PHÉNOLS À L'ÉCHELLE MOLÉCULAIRE	160
2.2. INFLUENCE SUR LA DISTRIBUTION DES MASSES MOLAIRES	168
2.3. LE JAUNISSEMENT DES FORMULES STABILISÉES PAR LES ANTIOXYDANTS PHÉNOLIQUES	169
2.4. VERS LA MODÉLISATION CINÉTIQUE DU PA11 STABILISÉ PAR LES PHÉNOLS	173
3. STABILISATION PAR LES SELS DE CUIVRE	178
3.1. LA CINÉTIQUE D'OXYDATION DU PA11 STABILISÉ PAR LES SELS DE CUIVRE	178
3.2. EFFET DES SELS DE CUIVRE SUR LES MASSES MOLAIRES	180
3.3. LE JAUNISSEMENT DU PA11 STABILISÉ PAR LES SELS DE CUIVRE	182
4. TEMPS À LA FRAGILISATION DES PA11 STABILISÉS	183
CONCLUSIONS	185

Introduction

Précédemment, nous avons étudié et modélisé le comportement du polyamide 11 en l'absence de stabilisant pour une thermo-oxydation homogène (épaisseur ≤ 1 mm). Il reste maintenant à établir l'influence des antioxydants sur l'oxydation de ce polymère afin de se rapprocher d'un cas réel.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à deux familles courantes de stabilisant dans les polyamides :

- (1) Les phénols, dont la littérature indique qu'ils ne constituent pas les stabilisants les plus efficaces [1,2,3,4] alors qu'ils sont couramment utilisés par les industriels. Ici, nous avons choisi de revisiter le sujet en comparant plusieurs antioxydants phénoliques qui diffèrent par la nature des substituants supposés influencer sur les aspects physico-chimiques de la stabilisation.
- (2) Les sels de cuivre dont l'effet de stabilisation est bien documenté bien que leur mode d'action au cours de l'oxydation reste flou. Ces sels de cuivre peuvent être utilisés seuls ou en combinaison avec des halogénures notamment l'iodure de potassium qui accentuent leur efficacité [5,6,7,8].

L'objectif est de disposer d'une base solide de résultats expérimentaux qui permettra de mettre au point le schéma cinétique de stabilisation à ajouter à celui du PA11 non stabilisé présenté dans le chapitre précédent complétant ainsi le modèle cinétique (pour une oxydation homogène).

1. Matériaux d'étude

Nous avons préparé les formules stabilisées à partir du grade BESNO, la mise en œuvre est décrite dans le **Chapitre 2**. L'épaisseur des films varie entre 40 et 100 μm . Le Tableau 20 décrit les

[1] Lánská B. Stabilization of polyamides - I. The efficiency of antioxidants in polyamide 6. *Polym Degrad Stab* **53**,1 (1996) 89-98.

[2] Lánská B. Stabilization of polyamides - II. Reactions of antioxidants with peroxy radicals of 6-hexanelactam. *Polym Degrad Stab* **53**,1 (1996) 99-109.

[3] Lánská B, Hauer J. Stabilization of polyamides. Part 3: Decomposition of 6-hydroxyperoxy-6-hexanelactam in the presence of antioxidants. *Polym Degrad Stab* **56**,2 (1996) 149-155.

[4] Lánská B, Matisová-Rychlá L, Rychlý J. Chemiluminescence of polyamides. III. Luminescence accompanying thermooxidation of lactam-based polyamides stabilized by antioxidants. *Polym Degrad Stab* **72**,2 (2001) 249-258.

[5] Cerruti P, Rychlý J, Matisová-Rychlá L, Carfagna C. Chemiluminescence from oxidation of polyamide 6,6. II. The effect of metal salts. *Polym Degrad Stab* **84**,2 (2004) 199-206.

[6] Janssen K, Gijsman P, Tummers D. Mechanistic aspects of the stabilization of polyamides by combinations of metal and halogen salts. *Polym Degrad Stab* **49**,1 (1995) 127-133.

[7] Lánská B, Matisová-Rychlá L, Rychlý J. Stabilization of polyamides IV. Thermo-oxidation of hexano-6-lactam in the presence of alkali metal salts. *Polym Degrad Stab* **87**,2 (2005) 361-373.

[8] Lánská B, Matisová-Rychlá L, Rychlý J. Stabilization of polyamides. V. Thermo-oxidation of hexano-6-lactam in the presence of copper salts. *Polym Degrad Stab* **89**,3 (2005) 534-544.

différentes formulations et l'Annexe 7 donne les caractéristiques physico-chimiques des antioxydants phénoliques étudiés. Les vieillissements sont réalisés en étuve sous air entre 90 et 165 °C, après une nuit de séchage en étuve sous vide à 50 °C.

Nom échantillon	Stabilisant	% x_{stab}	[AH] (mol L ⁻¹)	M _{no} (kg mol ⁻¹)	M _{w0} (kg mol ⁻¹)	PI ₀
BESNO 1.....	Irganox® 1098	0.02	6.36·10 ⁻⁴	21.3	43.1	2.0
BESNO 2	Irganox® 1098	0.04	1.40·10 ⁻³	22.7	47.5	2.2
BESNO 3.....	Irganox® 1098	0.12	4.48·10 ⁻³	21.5	46.8	2.2
BESNO 4.....	Irganox® 1098	0.44	1.42·10 ⁻²	21.0	44.6	2.0
BESNO 6.....	Irganox® 1010	0.14	4.85·10 ⁻³	22.4	42.5	2.0
BESNO 7.....	Irganox® 245	0.12	4.68·10 ⁻³	22.5	48.0	2.1
BESNO 16.....	CuI	0.05	***	19.6	39.2	2.0
BESNO 24.....	CuCl ₂	0.07	***	---	---	---
BESNO 25.....	CuCl ₂	0.13	***	9.1	28.7	3.1
BESNO 406.....	CuI/KI	0.07/0.56	***	19.6	56.9	2.8
BESNO 409.....	CuCl	0.05	***	---	---	---
BESNO 410.....	CuCl	0.10	***	14.9	61.7	4.1
BESNO 411.....	CuCl	0.20	***	---	---	---

Tableau 20. Nomenclature et caractéristique des films stabilisés étudiés.

La concentration en fonctions de stabilisation donc en fonctions phénol notée [AH] est telle que :

$$[AH] = \left(\frac{1}{1-X_C} \right) \cdot (f_{AH} \times \frac{\rho_{PA11}}{M_{stab}} \times x_{stab}) \quad (\text{Eq. 1})$$

Avec f_{AH} le nombre de fonction phénol dans le stabilisant (f est égal 2 pour les Irganox® 1098 et Irganox® 245, et 4 pour l'Irganox® 1010) et x_{stab} la fraction massique en stabilisant dans le *compound* [9,10,11] et X_C , le taux de cristallinité. La concentration initiale en cuivre n'a pas été déterminée. Certains auteurs proposent l'utilisation de la résonance paramagnétique électronique (RPE) pour doser les ions Cu²⁺ dans le poly(alcool vinylique) [12].

[9] Richaud E, Colin X, Monchy-Leroy C, Audouin L, Verdu J. Polyethylene stabilization against thermal oxidation by a trimethylquinoline oligomer. *Polym Degrad and Stab* **94**,3 (2009) 410-420.

[10] Richaud E, Fayolle B, Verdu J. Polypropylene stabilization by hindered phenols: Kinetic aspects. *Polym Degrad Stab* **96**,1 (2011) 1-11.

[11] Djouani F, Richaud E, Fayolle B, Verdu J. Modelling of thermal oxidation of phosphite stabilized polyethylene. *Polym Degrad Stab* **96**,7 (2011) 1349-1360.

[12] Rajavardhana Rao T, Omkaram I, Veera Brahmam K, Linga Raju Ch. Role of copper content on EPR, susceptibility and optical studies in poly(vinylalcohol) (PVA) complexed poly(ethyleneglycol) (PEG) polymer films. *J Mol Struct* **1036** (2013) 94-101.

Il est à noter que les films stabilisés par les sels de cuivre (BESNO 24 à BESNO 411) ont été mis en œuvre à 290 °C à l'usine ARKEMA contrairement à BESNO 16 (0.05 % CuI) et aux autres formules stabilisées par les antioxydants phénoliques (mis en œuvre à 240 °C par nos soins au CERDATO cf. **Chapitre 2 § 1**). Cette différence dans la mise en œuvre sera prise en compte dans notre comparaison sur l'efficacité des différents systèmes de stabilisation.

2. La stabilisation par les antioxydants phénoliques

2.1. Effets des phénols à l'échelle moléculaire

2.1.1. Modification de la cinétique d'oxydation

La spectroscopie FTIR est utilisée afin de suivre l'évolution des carbonyles comme décrit dans le **Chapitre 3** (§ 2.1.1.). La Figure 97 est une comparaison des spectres IR dans la région des carbonyles pour BESNO non stabilisé (a) et BESNO 4 (0.42 % Irganox® 1098) (b).

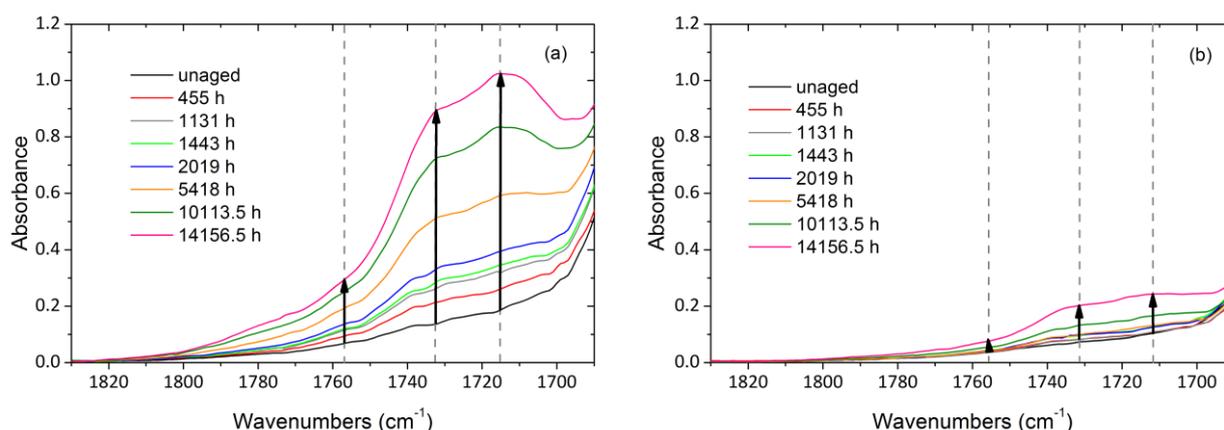


Figure 97. Agrandissement dans la zone des carbonyles des spectres IR le film de grade BESNO non stabilisé (a) et le film stabilisé BESNO 4 (0.42 % Irganox® 1098) (b) vieillis sous air à 90 °C.

Les trois bandes d'absorption identifiées au cours du vieillissement du PA11 non stabilisé apparaissent dans les mêmes proportions dans le cas de notre formule la plus stabilisée (BESNO 4), il est alors possible de traiter tous les spectres de la même façon. L'échelle de l'ordonnée a volontairement été conservée pour les deux figures afin de bien mettre en évidence la différence dans la variation d'intensité des bandes. La stabilisation a simplement pour effet de ralentir la formation des

acides carboxyliques et des imides formés au cours de l'oxydation. En outre, il est à noter qu'il n'a pas été possible de suivre les fonctions phénol par le biais de la spectroscopie IR à $\sim 3650 \text{ cm}^{-1}$ [13,14].

La Figure 98 présente les cinétiques d'oxydation des formules BESNO 1 à 7 comparées à celle du BESNO non stabilisé au cours d'un vieillissement sous air à 90°C .

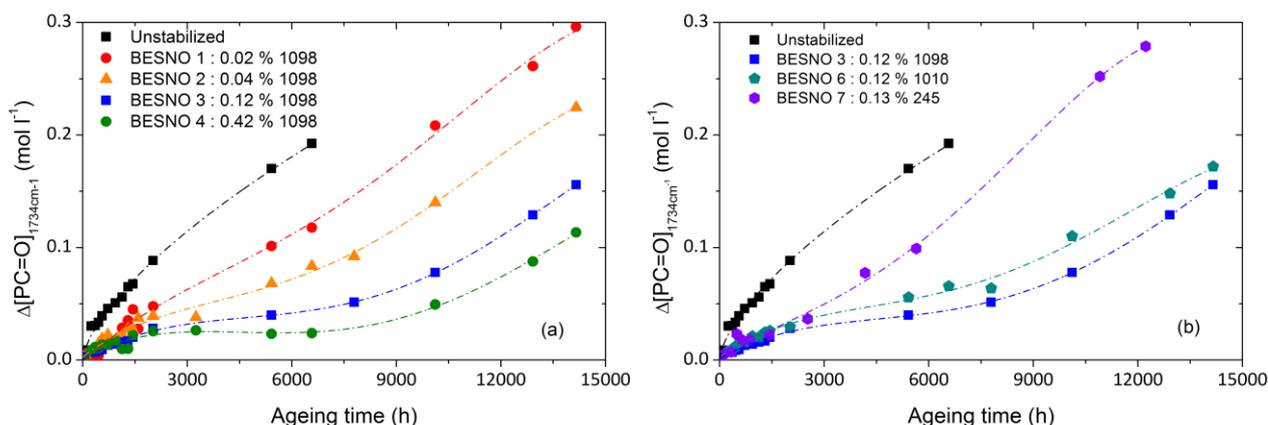


Figure 98. Cinétique d'oxydation (de formation des carbonyles) des échantillons stabilisés à différentes concentrations en Irganox® 1098 (a) et des échantillons ayant une concentration en fonctions phénol comparable stabilisés par les Irganox® 1098, Irganox® 1010 et Irganox® 245 (b) vieillissés sous air à 90°C .

La Figure 98 met en évidence l'influence de la concentration en stabilisant et montre l'absence d'effet de la structure chimique du phénol sur la cinétique, on se propose de décrire les cinétiques d'oxydation des échantillons stabilisés en trois étapes comme le schématise la Figure 99.

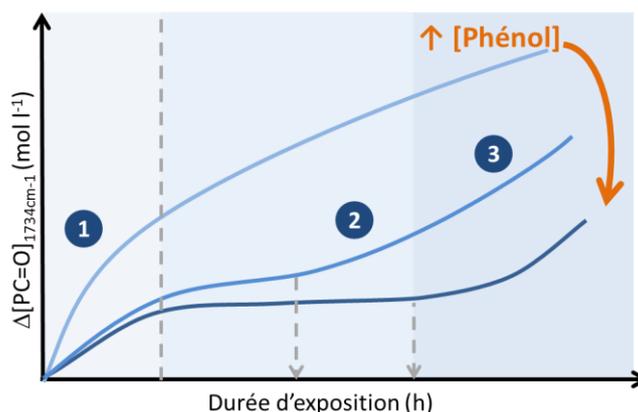


Figure 99. Schématisation de l'influence de la concentration en phénol sur la cinétique d'oxydation.

[13] Möller K, Gevert T. An FTIR Solid-state Analysis of the Diffusion of Hindered Phenols in Low-Density Polyethylene (LDPE): The Effect of Molecular Size on the Diffusion Coefficient. *J Appl Polym Sci* **51,5** (1994) 895-903.

[14] Faficki S, Gosciniak DJ, Cooke JM, Cooney JD, Carlsson DJ. Polypropylene stabilization: during g irradiation and during post-g storage. *Polym Degrad Stab* **43,1** (1994) 117-124.

- (1) Le stabilisant phénolique induit une diminution de la vitesse initiale par rapport à un PA11 non stabilisé, cela signifie qu'il réagit dès le départ. Cependant, l'effet se manifeste clairement dès la plus faible concentration en stabilisant introduite, c'est le cas de BESNO 1 (Figure 100) et en comparaison, les formules stabilisées entre elles présentent une vitesse initiale très proche. Rappelons que lors de la première étape, le comportement est dominé par la décomposition des POOH en excès par rapport à la concentration stationnaire. Le phénol, qui agit principalement sur la propagation, est peu efficace pour ralentir cette décomposition des POOH.

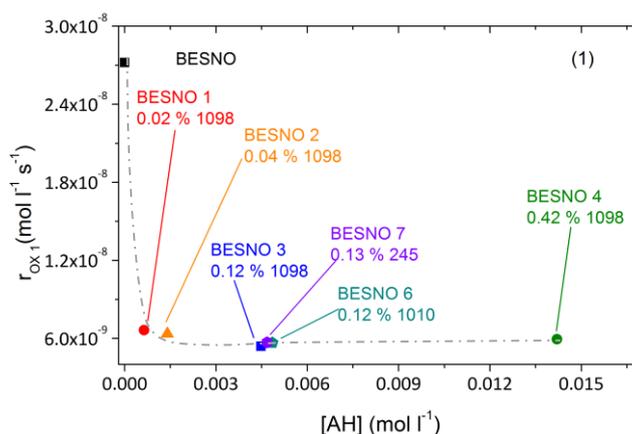


Figure 100. Influence de la concentration en fonction phénol [AH] sur la vitesse initiale d'oxydation donc sur l'Etape (1) au cours d'un vieillissement à 90 °C sous air.

- (2) On observe la présence d'une étape que l'on pourrait identifier comme une « pseudo-période d'induction » au cours de laquelle la vitesse d'oxydation est quasi nulle. Cette période est d'autant plus longue que la formule est stabilisée : il s'agit de l'étape de stabilisation qui coïncide avec la période où l'oxydation se produit à l'état stationnaire (Figure 101). La faible différence entre BESNO 3 et BESNO 4 montre qu'il existe probablement comme dans le cas des polyoléfinés une concentration seuil au-delà de laquelle l'effet de stabilisation cesse d'augmenter, hypothèse avancée par Shlyapnikov [15] mais contestée par Gugumus [16]. Ce phénomène est peut être lié à une solubilité limitée de l'antioxydant phénolique dans la matrice polymère ou à un phénomène analogue à celui qui détermine l'existence d'une concentration critique d'oxygène : schématiquement, lorsque chaque radical POO[•] formé trouve une fonction phénol pour réagir, une concentration supérieure en phénol n'a pas d'effet supplémentaire. Dans les

[15] Yu.A. Shlyapnikov Yu. A. Some comments on the existence and nature of critical antioxidant concentrations. *Polym Degrad Stab* **56** (1997) 257-260.

[16] Gugumus F. Critical antioxidant concentration in polymer oxidation.- II. Experimental 'proofs'. *Polym Degrad Stab* **60** (1998) 99-117.

polyoléfines, cette concentration est liée à la solubilité et à l'évaporation de l'antioxydant phénolique.

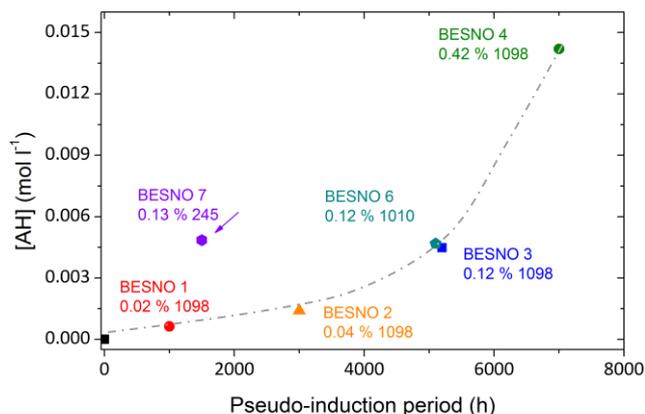


Figure 101. Influence de la concentration en fonctions phénol sur la durée de la « pseudo-période d'induction » au cours d'un vieillissement sous air à 90 °C.

(3) Au cours de cette dernière étape, on passe d'une vitesse quasi nulle à une vitesse caractéristique d'un échantillon non stabilisé. Afin de faciliter la comparaison entre l'étape (1) et l'étape (3), dans la Figure 102, nous avons ajouté les données sur la vitesse initiale (Etape (1) - symboles ouverts) à celle de la vitesse de l'étape (3) (symboles pleins).

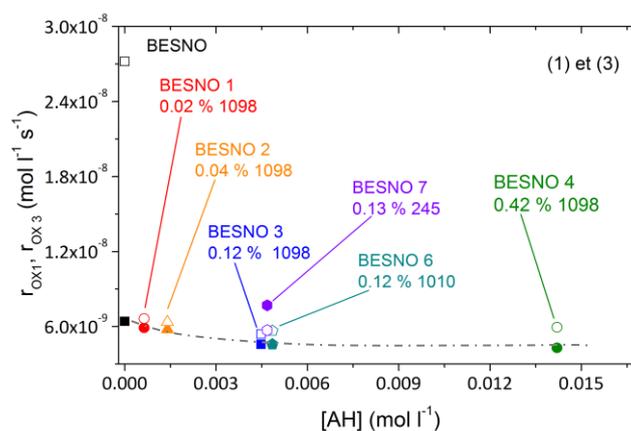


Figure 102. Influence de la concentration en fonctions phénol sur la vitesse de l'étape (3) (symboles pleins) au cours d'un vieillissement sous air à 90 °C en comparaison avec la vitesse de l'étape (1) (symboles ouverts).

On peut supposer qu'au terme de la deuxième étape (pseudo-période d'induction), le stabilisant est quasiment totalement consommé. On note à nouveau le comportement singulier de BESNO 7 (Irganox ® 245), pour lequel l'étape (3) est plus rapide que BESNO non stabilisé, au moins à 90 °C.

On observe ici une différence importante entre le PA11 et polyoléfines. Lorsque ces dernières sont stabilisées, il n'y a pas d'étape (1) : la stabilisation est quasi-totale pendant l'étape (2) mais son effet disparaît dès la fin de l'étape (2). Tandis que dans le PA11, il existe une étape (1) au cours de laquelle l'effet du stabilisant est faible, une seconde étape pendant laquelle l'effet de stabilisation existe mais n'est pas totale et une dernière étape où la vitesse d'oxydation tend vers la vitesse d'oxydation du PA11 non stabilisé.

Nous avons souhaité comparer l'efficacité de trois antioxydants phénoliques : les Irganox® 1098, 1010 et 245 ajoutés à des fractions massiques conduisant à des concentrations comparables en fonctions phénol. Il apparaît d'après les Figures 98 et 100, qu'au début de l'exposition, les trois stabilisants agissent de la même façon sur la vitesse initiale d'oxydation en la réduisant par rapport à un PA11 non stabilisé. Cependant, la pseudo-période d'induction reste faible pour la formule stabilisée par l'Irganox® 245 (BESNO 7). Or, les deux autres formules ont un effet très comparable avec un effet de stabilisation relativement plus important pour l'Irganox® 1098. Les vieillissements à 110 et 130 °C conduisent aux mêmes observations.

Les courbes cinétiques d'oxydation du PA11 stabilisé par les antioxydants phénoliques présentent une forme singulière qu'il est intéressant de comparer avec la variation de la concentration en fonctions phénol [AH] au cours de l'oxydation. Nous proposons maintenant de suivre cette évolution de [AH] au cours de nos expositions.

2.1.2. Suivi de la concentration en phénol au cours de l'oxydation

Pour une étude complète de la cinétique d'oxydation, connaître l'évolution de la concentration en fonctions phénol au cours de l'oxydation est indispensable pour mieux comprendre leur mécanisme de stabilisation en comparant notamment cette évolution à celle de la formation carbonyles (cinétique d'oxydation).

2.1.2.1. L'OIT (Oxidation Induction Time)

Le temps d'induction (OIT) est utilisé en routine pour caractériser l'oxydation thermique des polyoléfines [17,18], l'efficacité des différents stabilisants [19,20] mais également pour suivre la

[17] Howard JB. DTA for control of stability of polyolefin wire and cable compounds. *Polym Eng Sci* **13**,2 (1973) 429-434.

[18] Standard test method for oxidative induction time of polyolefins by differential scanning calorimetry. ASTM-D-3895-95 (1995) 1-6.

[19] Catalina F, Peinado C, Allen NS, Corrales T. Chemiluminescence of Polyethylene: The Comparative Antioxidant Effectiveness of Phenolic Stabilizers in Low-Density Polyethylene. *J Polym SciPart A: Polym Chem* **40**,19 (2002) 3312-3326.

[20] Li C, Wang J, Ning M, Zhang H. Synthesis and antioxidant activities in polyolefin of dendritic antioxidants with hindered phenolic groups and tertiary amine. *J Appl Polym Sci* **124**,5 (2012) 4127-4135.

consommation des antioxydants [21,22,23,24]. Nous avons tenté d'utiliser cette technique dans le cas du PA11 en réalisant des mesures à 190 °C soit juste au-dessus de la température de fusion du PA11 ($T_f = 187$ °C), la procédure est décrite dans l'**Annexe 7**.

La Figure 103 présente les thermogrammes sous O₂ à 190 °C pour BESNO non vieilli ainsi pour notre formule BESNO 3 (0.12 % Irganox® 1098) non vieilli et vieilli sous air à 110 °C à différents temps d'exposition.

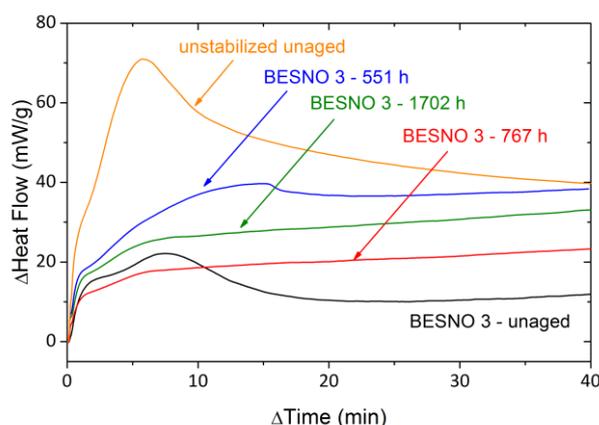


Figure 103. Mesures OIT à 190 °C d'un échantillon non stabilisé et non vieilli ainsi que des échantillons de BESNO 3 (0.12 % Irganox® 1098) non vieilli et vieillis sous air à 110 °C.

On peut constater la présence d'un léger phénomène d'induction dans le BESNO 3 vierge avec un OIT d'environ 5 minutes. On peut également soupçonner son existence pour BESNO vierge et les autres BESNO 3 sous la forme d'un épaulement dans la partie ascendante du thermogramme. Cependant, les temps d'induction sont bien trop courts pour se prêter à une détermination quantitative [17]. L'exploitation de l'OIT dans notre cas est donc sujette à caution.

Notons aussi que les thermogrammes BESNO, BESNO 3 vierge et BESNO 3 vieilli à 110 °C sous air pendant 551 heures comportent un exotherme dont l'intensité diminue logiquement lorsque la concentration en stabilisant augmente. Cette intensité, comme dans le cas de la chimiluminescence, est

[21] Yu W, Reitberger T, Hjertberg T, Oderkerk J, Costa FR, Gedde UW. Antioxidant consumption in squalane and polyethylene exposed to chlorinated aqueous media. *Polym Degrad Stab* **97**,11 (2012) 2370-2377.

[22] Yu W, Sedghi E, Nawaz S, Hjertberg T, Oderkerk J, Costa JR, Gedde UW. Assessing the long-term performance of polyethylene stabilised with phenolic antioxidants exposed to water containing chlorine dioxide. *Polym Test* **32**,2 (2013) 359-336.

[23] Lundbäck M, Strandberg C, Albertsson A-C, Hedenqvist MS, Gedde UW. Loss of stability by migration and chemical reaction of Santonox® in branched polyethylene under anaerobic and aerobic conditions. *Polym Degrad Stab* **91**,5 (2006) 1071-1078.

[24] Mason IR, Doyle TE, Reynolds AB. Oxidation Induction Time Correlations with Radiation Dose and Antioxidant Concentration in EPR and XLPE Polymers. *J Appl Polym Sci* **50**,9 (1993) 1493-1500.

étroitement liée à la vitesse d'oxydation. Il n'est donc pas étonnant d'observer un comportement similaire à celui de la chimiluminescence du PA6 stabilisé [25]. On pourrait donc envisager de l'utiliser pour caractériser la consommation de l'antioxydant mais on peut voir sur la Figure 104 qu'aux temps longs d'exposition (> 551 heures), l'exotherme s'élargit au point qu'il devienne indétectable. Là encore, la méthode n'est pas recommandée pour une étude quantitative du phénomène, nous avons donc envisagé d'autres méthodes.

2.1.2.2. HPLC (High Pressure Liquid Chromatography)

L'HPLC combinée à différents modes de détection telles que la spectroscopie IR ou UV, la réfractométrie ou encore la spectrométrie de masse (MS) peut être considérée comme une méthode précise de dosage quantitatif [26,27,28]. Suivant l'appareillage, il est aussi possible de suivre les produits d'oxydation des phénols.

Nous avons donc choisi de suivre la consommation d'Irganox® 1098 pour notre formule BESNO 3 par HPLC selon le mode opératoire décrit dans l'Annexe 7, cette technique constitue une routine au LEM (CERDATO). La Figure 104 montre la variation de la fraction massique en Irganox® 1098 comparée à celle de la formation en carbonyles au cours du vieillissement sous air à 110 °C de la formule BESNO 3.

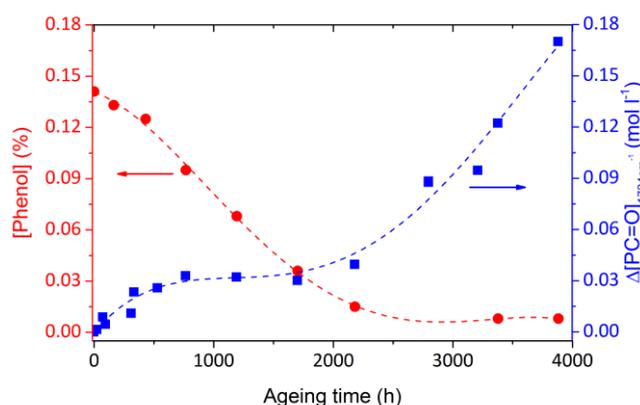


Figure 104. Evolution de la concentration en Irganox® 1098 au cours du vieillissement sous air à 110 °C du BESNO 3 (0.12 % Irganox 1098) comparée à la variation des carbonyles $[\text{PC}=\text{O}]_{1734\text{cm}^{-1}}$ pour le même échantillon.

[25] Forsström D, Reitberger T, Terselius B. Thermo-oxidative stability of polyamide 6 films: II. Chemiluminescence techniques. *Polym Degrad Stab* **67**,2 (2000) 255-261.

[26] Reingruber E, Buchberger W. Review. Analysis of polyolefin stabilizers and their degradation products. *J Sep Sci* **33**,10 (2010) 3463-3475.

[27] Beißmann S, Stiftinger M, Grabmayer K, Wallner G, Nitsche D, Buchberger W. Monitoring the degradation of stabilization systems in polypropylene during accelerated aging tests by liquid chromatography combined with atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Polym Degrad Stab* **98**,10 (2013) 1655-1661.

[28] Vrsaljko D, Haramija V, Hadzi-Skerlev A. Determination of phenol, *m*-cresol and *o*-cresol in transformer oil by HPLC. *Elect Pow Syst Res* **93** (2012) 24-31.

On constate que la consommation de l'antioxydant est quasi-totale au terme de la deuxième étape comme nous l'avions supposé. Cependant, l'HPLC s'avère être une technique coûteuse en temps et en quantité d'échantillons. Ces raisons nous ont poussés à trouver une technique de routine.

2.1.2.3. La température de début d'oxydation en régime anisotherme

Cette technique consiste à soumettre l'échantillon à une montée de température de rampe q , en présence d'oxygène et repérer la température T_{OX} à laquelle débute l'exotherme d'oxydation. Cette température correspond à un temps t_{OX} tel que :

$$t_{OX} = (T_{OX} - T_0)/q \quad (\text{Eq. 2})$$

t_{OX} pourrait être considéré comme un « temps d'induction anisotherme ». Bien entendu, T_{OX} et t_{OX} dépendent des conditions d'essai, en particulier de q mais dans des conditions fixées, les deux grandeurs peuvent être utilisées pour des comparaisons et, avec un étalonnage adéquat pour des déterminations semi-quantitatives ou quantitatives. La mesure est facile à mettre en œuvre, rapide et peu consommatrice en échantillon (~ 5 mg) [29].

Le thermogramme du BESNO 3 (0.12 % Irganox® 1098) non vieilli est présenté dans la Figure 105 afin d'illustrer le mode de détermination de T_{OX} .

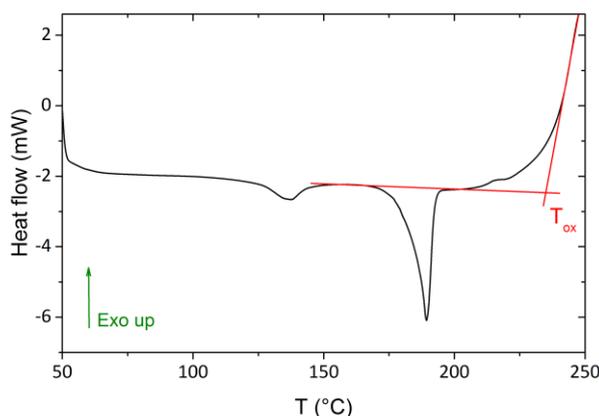


Figure 105. Détermination expérimentale de T_{OX} : thermogramme sous O_2 du BESNO 3 (0.12 % Irganox 1098) non vieilli.

Ainsi, nous avons déterminé T_{OX} pour des échantillons BESNO 3 vieillis sous air à 110 °C et pour d'autres échantillons à l'état initial (BESNO et BESNO 1 à 7).

La Figure 106 présente la cinétique d'évolution de T_{OX} au cours du temps (a) et un graphe d'étalonnage (b) montrant que dans un large intervalle ($0.0005 < [AH] < \sim 0.005 \text{ mol L}^{-1}$), T_{OX} (donc aussi t_{OX}) est une fonction quasi linéaire de $[AH]$. Cette méthode présente beaucoup d'attraits en tant

[29] Astruc A, Bartelemeo P, Fayolle B, Audouin L, Verdu J. Accelerated oxidative ageing of polypropylene fibers in aqueous medium under high oxygen pressure as studied by thermal analysis. *Polym Test* **23**,8 (2004) 919–923.

qu'analyse de routine. Toutefois, même si une corrélation semble exister, notons que des complications sont attendues dans le cas des mélanges de stabilisants : deux mélanges différents pouvant conduire une même valeur de T_{OX} .

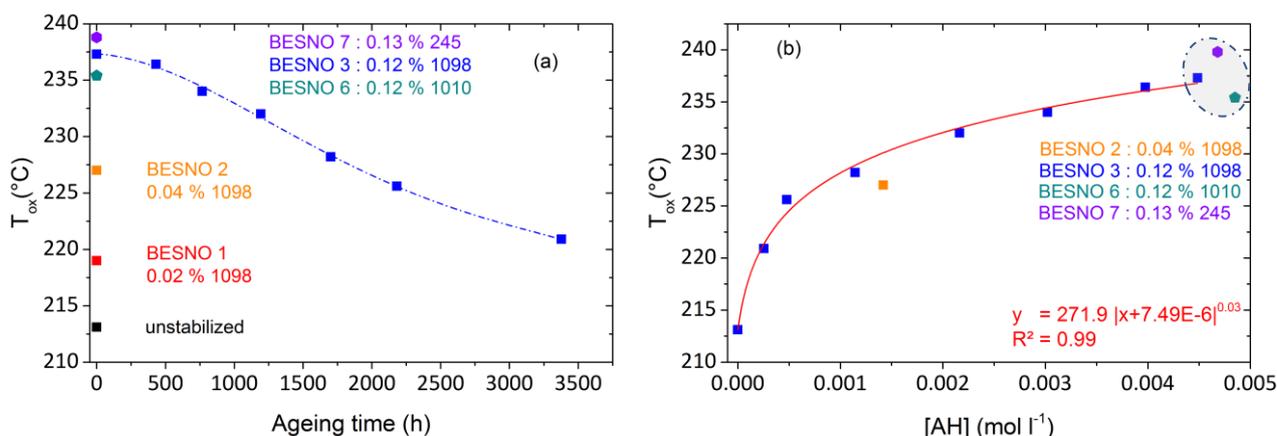


Figure 106. Evolution de T_{OX} au cours du vieillissement de BESNO 3 sous air à 110 °C et T_{OX} à l'état initiale (a) et proposition d'une courbe d'étalonnage entre T_{OX} et [AH] déterminée par HPLC.

2.2. Influence sur la distribution des masses molaires

L'évolution de la masse molaire au cours de l'oxydation est suivie par chromatographie d'exclusion stérique (CES) comme décrit dans le **Chapitre 2** (§ 2.4.). Les cinétiques de variation de M_w sont présentées dans la Figure 107 ci-dessous pour les BESNO 1 à 4 vieillis sous air à 90 °C (a) et pour les BESNO 3, 6 et 7 vieillis sous air à 110 °C (b). Ces figures confirment le phénomène de post-polycondensation en début d'exposition au cours du vieillissement et montre l'effet des antioxydants phénoliques sur la durée de ce phénomène.

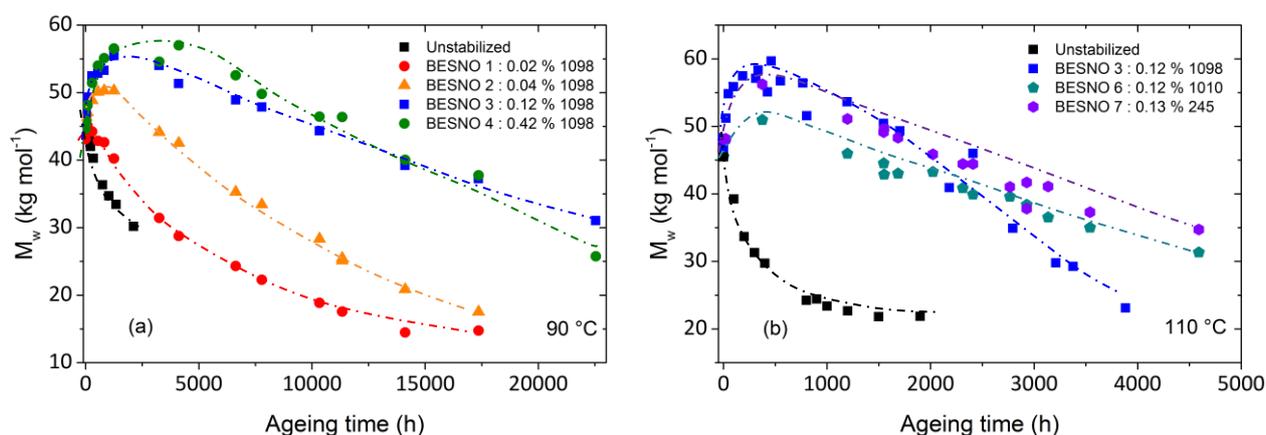


Figure 107. Cinétique d'évolution de M_w pour des films stabilisés par Irganox® 1098 vieillis sous air à 90 °C (a) et pour des films ayant une concentration en phénol comparable stabilisés par les Irganox® 1098, Irganox® 1010 et Irganox® 245 (b).

Une fois encore, nous nous proposons de schématiser l'influence de la concentration en fonctions phénol sur les tendances d'évolution des masses molaires au cours d'un vieillissement thermo-oxydant (Figure 108).

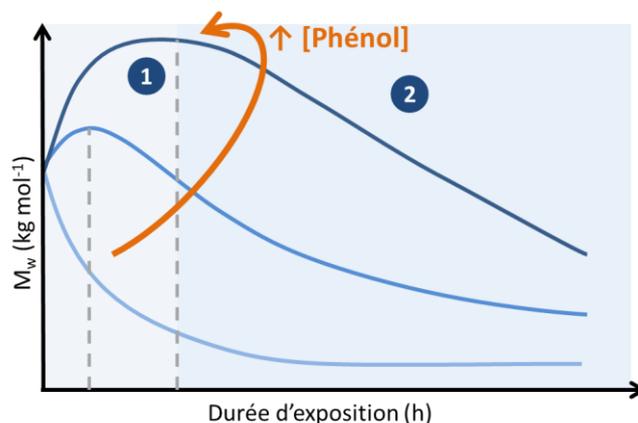


Figure 108. Schématisation de l'influence de la concentration en antioxidant phénolique sur la cinétique de variation de la masse molaire M_w .

- (1) Le stabilisant limite l'effet des coupures de chaîne, la post-polycondensation prédomine. La durée de cette période augmente avec la concentration en stabilisant jusqu'à un certain seuil de $[AH]$ car ici encore la différence entre BESNO 3 et BESNO 4 n'est que très peu significative. L'indice de polydispersité reste proche de 2.
- (2) La post-polycondensation est quasi-totale, les coupures de chaîne deviennent prédominantes : les réactions d'oxydation induisent une diminution des masses molaires dont la brutalité est dépendante de la concentration en fonctions phénol.

Les antioxydants phénoliques ont pour effet de rallonger la période de post-polycondensation en compétition avec les coupures de chaîne liées à l'oxydation donc d'augmenter la durée de vie (Chapitre 2). Nous souhaitons maintenant connaître leur effet sur les propriétés d'aspect du PA11 : le jaunissement.

2.3. *Le jaunissement des formules stabilisées par les antioxydants phénoliques*

2.3.1. Suivi du jaunissement

Le suivi du jaunissement est réalisé par spectroscopie UV-Visible comme décrit dans le **Chapitre 3** (§ 2.5.). La Figure 109 présente les spectres UV-Visible de BESNO (non stabilisé) et BESNO 4 (0.42 % Irganox® 1098) au cours d'un vieillissement sous air à 90 °C.

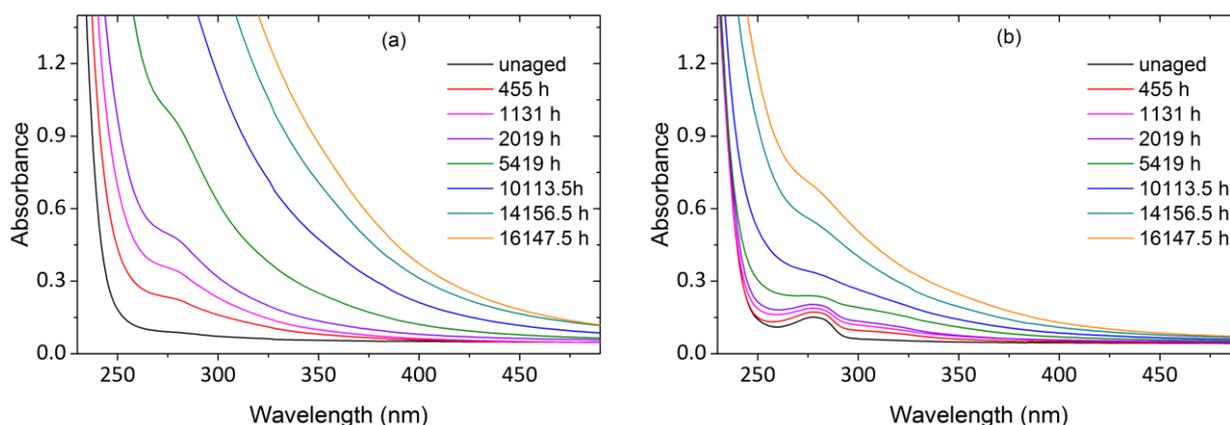


Figure 109. Spectres UV d'un échantillon non stabilisé (a) et stabilisé par l'Irganox® 1098 (BESNO 4 : 0.42 % 1098) (b) vieillis sous air à 90 °C.

La Figure 109b met en évidence la présence initiale d'une bande d'absorption entre 260 et 290 nm attribuable au noyau aromatique du phénol [30,31]. Cette bande est progressivement masquée dans les premières 5000 heures d'exposition, révélant ainsi la consommation du phénol en même temps qu'apparaît la bande large responsable du jaunissement de la matrice polymère (280-470 nm). On sait que les produits de réaction des phénols sont eux-mêmes colorés [32,33], mais l'absorption de ces espèces sont trop diffuses : il est impossible de faire la part du PA11 et de celle du phénol dans l'absorption apparue.

En première approche, on propose de soustraire la contribution de l'absorbance de la matrice polymère, en début d'exposition en introduisant :

$$Yel = Abs_{280nm}(\text{BESNO stabilisé}) - Abs_{280nm}(\text{BESNO } t_0)$$

On suit la variation de Yel pour les formules stabilisées par l'Irganox® 1098 au cours du vieillissement sous air à 90 °C (Figure 110). Pour BESNO (film non stabilisé), Yel n'est autre que ΔAbs_{280nm} .

[30] Trost B, Stutz J, Platt U. UV-absorption cross sections of a series of monocyclic aromatic compounds. *Atm Env* **31**,23 (1997) 3999-4008.

[31] Dong W, Gijsman P. The diffusion and solubility of Irganox® 1098 in polyamide 6. *Polym Degrad Stab* **95**,6 (2010) 955-959.

[32] Klemchuk PP, Horng P-L. Transformation Products of Hindered Phenolic Antioxidants and Colour Development in Polyolefins. *Polym Degrad Stab* **34**,1-3 (1991) 333-346.

[33] Pospíšil J. Chemical and photochemical behaviour of phenolic antioxidants in polymer stabilization--a state of the art report, Part I. *Polym Degrad Stab* **40**,2 (1993) 217-232.

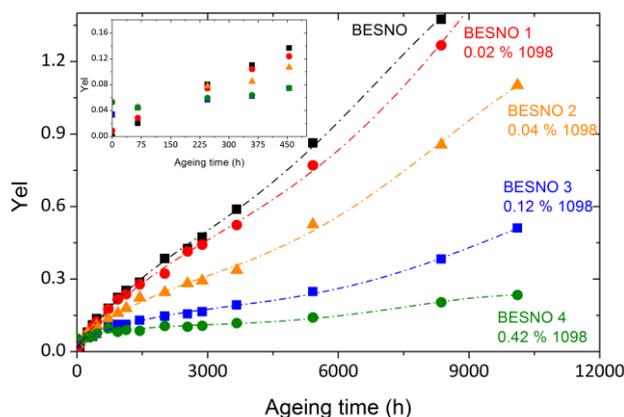


Figure 110. Variation de Yel au cours du vieillissement sous air à 90 °C, la fraction massique en antioxydant phénolique est associée à chaque formulation stabilisée.

Dans tous les cas, il apparaît clairement qu'augmenter la concentration en Irganox® 1098 a pour effet de ralentir le jaunissement ce qui confirme les observations subjectives à l'œil nu. Comme dans le cas des cinétiques de formation des carbonyles, la vitesse initiale est maximale.

Pour simplifier l'étude et les comparaisons, on choisit de négliger la contribution de l'absorbance de la matrice polyamide à l'état initial sur l'absorbance des films stabilisés à 280 nm car le jaunissement de la matrice seule est nettement plus rapide qu'en présence de stabilisants phénoliques (Figure 109). On le constate clairement dans l'agrandissement de l'état initial de la Figure 110 ; dès ~ 230 heures, $\Delta\text{Abs}_{280\text{ nm}}$ de BESNO non stabilisé dépasse Yel des BESNO stabilisés par l'Irganox® 1098. La Figure 111 présente les cinétiques de jaunissement ($\Delta\text{Abs}_{280\text{ nm}}$) au cours du vieillissement sous air à 90 °C pour les formules BESNO 1 à 7.

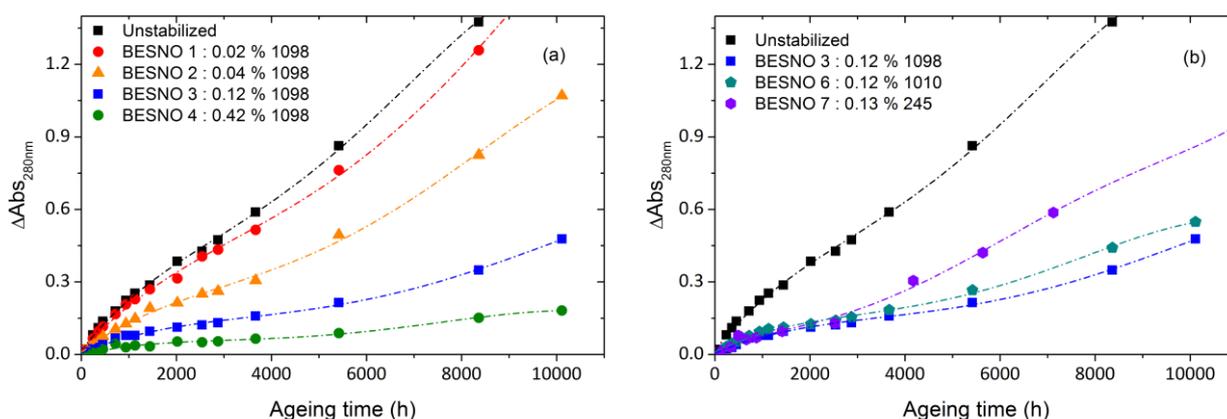


Figure 111. Cinétiques de variation du traceur de jaunissement ($\text{Abs}_{280\text{ nm}}$) pour les échantillons stabilisés par l'Irganox® 1098 (a) et pour des films ayant une concentration en fonctions phénol comparable stabilisés par les Irganox® 1098, Irganox® 1010 et Irganox® 245 (b) vieillis sous air à 90 °C.

On constate que les cinétiques de Yel sont comparables à $\Delta\text{Abs}_{280\text{nm}}$, l'approximation ne change pas les observations sur le jaunissement et on nomme r_{yel} la vitesse initiale de jaunissement déterminée par le traceur $\Delta\text{Abs}_{280\text{nm}}$. La Figure 111b indique qu'il n'y a pas d'influence du type d'antioxydant sur la vitesse initiale de jaunissement, seule compte la concentration en fonctions phénol dont la valeur est très proche pour ces trois formules stabilisées. On constate toute de même que BESNO 7 se démarque et jaunie plus rapidement que BESNO 3 et BESNO 6, ce qui complète les observations réalisées sur les cinétiques d'oxydation.

La Figure 112 illustre l'influence de la concentration en fonction phénol sur la vitesse initiale de jaunissement r_{yel} au cours de vieillissement sous air à 90 °C. Comme pour l'effet des stabilisants phénoliques sur la pseudo-période d'induction et sur l'évolution des masses molaires, la courbe permet de constater qu'il doit exister une valeur seuil de concentration en fonctions phénol au-delà de laquelle l'effet de stabilisation n'est plus significatif.

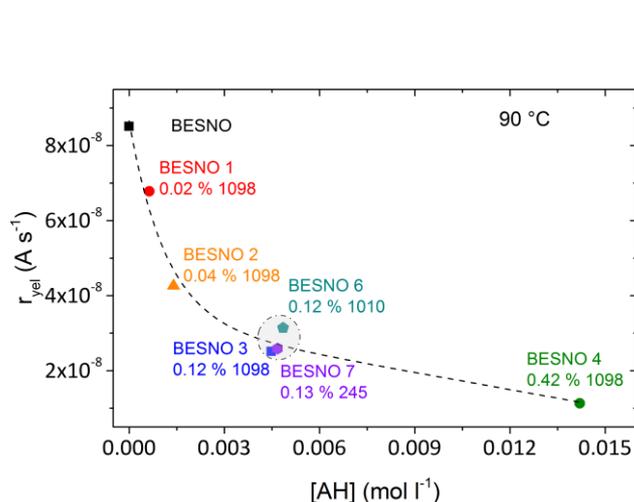


Figure 112. Influence de la concentration en fonctions phénol [AH] sur la vitesse initiale de jaunissement (r_{yel}), la fraction massique en antioxydant phénolique est associée à chaque formulation stabilisée.

Les antioxydants phénoliques ont pour effet de ralentir le jaunissement au cours de l'oxydation améliorant ainsi les propriétés d'aspect du PA11. Les carbonyles sont des données accessibles par le modèle cinétique, la question est de savoir s'il est aussi possible ici de relier les chromophores aux carbonyles comme dans le cas du PA11 non stabilisé.

2.3.2. Corrélation entre concentrations en carbonyles et indice de jaunissement

Comme dans l'étude des PA11 non stabilisés, nous proposons d'étudier le lien entre l'absorbance à 280 nm et l'absorption des carbonyles à 1734 cm^{-1} , sur la Figure 113 pour des vieillissements sous air entre 90 et 165 °C.

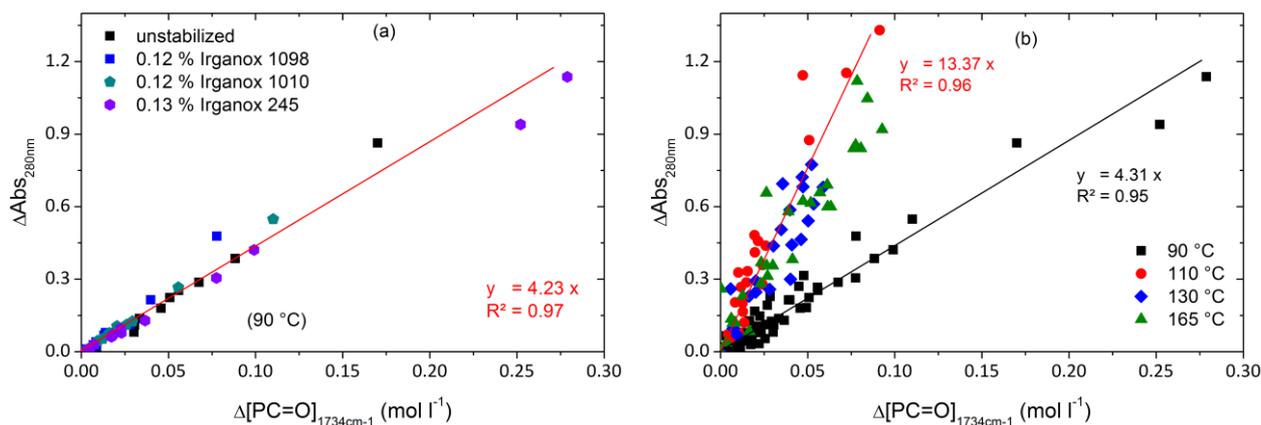


Figure 113. Corrélation entre $\Delta\text{Abs}_{280\text{nm}}$ et $\Delta[\text{PC}=\text{O}]_{1734\text{cm}^{-1}}$ pour les formules BESNO 3 ; 6 et 7 au cours d'un vieillissement à 90 °C (a), et entre 90 et 165 °C en additionnant les autres formules pour le vieillissement à 90 °C (b).

D'après la Figure 113a, on constate qu'il existe une relation linéaire entre le jaunissement et la formation des carbonyles à 90 °C qui semble indépendante du type d'antioxydant. Cette relation est identique à celle que l'on obtient pour le PA11 non stabilisé quelle que soit la température (Figure 82 dans le **Chapitre 3 § 3.1.**). Cependant, la Figure 113b nous montre que le coefficient de proportionnalité dépend de manière complexe de la température puisqu'il semble être plus fort à 110 °C qu'à 90, 130 et 165 °C.

Ces résultats compliquent fortement l'emploi de relations du modèle cinétique pour prédire les variations des propriétés d'aspect dans le cas des formules stabilisées par les antioxydants phénoliques, puisque chaque formulation aurait sa propre fonction de transfert (dépendant de la température) entre le degré d'avancement d'oxydation et l'aspect de la pièce. Ce point mériterait des approfondissements pour une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu ici.

2.4. Vers la modélisation cinétique du PA11 stabilisé par les phénols

On sait qu'il existe une grande variété de mécanismes réactionnels impliquant les phénols encombrés et les radicaux générés par leur réaction avec les peroxydes. Cependant, les études cinétiques réalisées dans notre laboratoire sur les polyoléfines [34,35,36] montrent qu'un schéma constitué de deux réactions suffit à rendre compte des principales tendances observées : une

[34] Richaud E, Fayolle B, Verdu J. Polypropylene stabilization by hindered phenols – Kinetic aspects. *Polym Degrad Stab* **96**,1 (2011) 1-11.

[35] Richaud E. Kinetic modelling of phenols consumption during polyethylene thermal oxidation. *Eur Polym J* **49**,8 (2013) 2223-2232.

[36] Richaud E. Comparison of stabilization by Vitamin E and 2,6-di-tert-butylphenols during polyethylene radio-thermal-oxidation. *Radiat Phys Chem* **103** (2014) 158-166.

augmentation de période d'induction proportionnellement à la concentration initiale en fonction phénol notée $[AH]_0$ et une vitesse d'oxydation indépendante de $[AH]_0$:



La consommation des fonctions phénol est déterminée par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d[AH]}{dt} = -k_{s1}[\text{POO}^\bullet][AH] \quad (\text{Eq. 2})$$

Et l'évolution de la concentration en radicaux phénoxyles A^\bullet résultant la réaction (s_1) s'écrit :

$$\frac{d[A^\bullet]}{dt} = k_{s1}[\text{POO}^\bullet][AH] - k_{s2}[\text{POO}^\bullet][A^\bullet] \quad (\text{Eq. 3})$$

Nous savons que l'effet de stabilisation n'est observable que si $k_{s1} \sim 1000 k_3$.

Nous proposons de réaliser une étude paramétrique afin de mettre en évidence l'influence des constantes de vitesse de stabilisation k_{s1} et k_{s2} ainsi que la concentration initiale en fonctions phénol $[AH]_0$ sur les courbes cinétiques de formation des carbonyles et sur la variation des masses molaires (M_w) notamment sur la durée et l'amplitude de la post-polycondensation.

Nous travaillerons sous air à 90 °C, température à laquelle nous avons principalement évalué l'influence de la concentration en antioxydant phénolique (Irganox® 1098), cela facilitera les observations.

A cette température, les constantes de vitesse sont les suivantes, pour la matrice BESNO (non stabilisé) :

k_{1u} (s^{-1})	k_d ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)	k_2 ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)	k_3 ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)	k_4 ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)	k_5 ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)	k_6 ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)	k_R ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)
$6.30 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	10^6	3.82	$7 \cdot 10^{-10}$	$4.75 \cdot 10^{10}$	$4.87 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^{-6}$

Tableau 21. Constantes de vitesse associées à l'oxydation du PA11 non stabilisé au cours d'un vieillissement à 90 °C sous air.

2.4.1. Influence de la constante de vitesse k_{s1}

Dans un premier temps, on considère que seule la première réaction de stabilisation (s_1) se produit donc la constante de vitesse k_{s2} est nulle. On choisit de fixer arbitrairement $[AH]_0 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$. La Figure 114 présente les courbes cinétiques issues des différentes simulations.

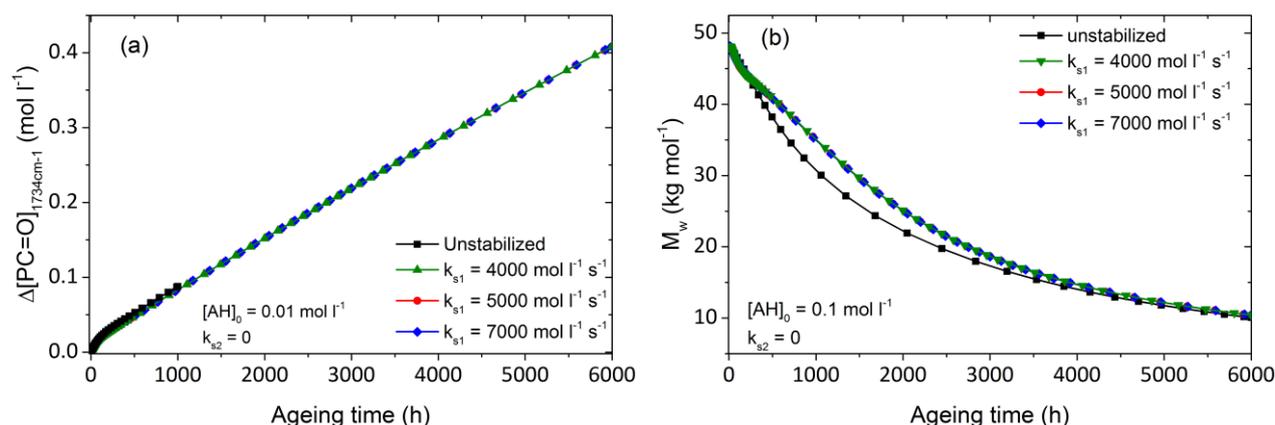


Figure 114. Influence de k_{s1} sur la cinétique de formation des carbonyles et celle de la variation des masses molaires (M_w) au cours d'un vieillissement sous air à 90 °C (pour $[\text{AH}]_0 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ et $k_{s2} = 0$).

La constante de vitesse k_{s1} n'a pas un effet significatif sur la vitesse initiale d'oxydation (Figure 114a), on constate d'ailleurs que les simulations des cinétiques de formation des carbonyles pour un PA11 non stabilisées se superposent avec celles des PA11 stabilisés. Cependant, un léger effet sur les masses molaires est observé car l'introduction de k_{s1} induit une diminution moins rapide de M_w (Figure 114b).

2.4.2. Influence de la concentration initiale en fonctions phénol $[\text{AH}]_0$

Ici, on choisit arbitrairement de fixer la constante de vitesse $k_{s1} = 4000 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, tout en conservant la constante de vitesse k_{s2} nulle, afin d'évaluer l'influence de $[\text{AH}]_0$ (Figure 115).

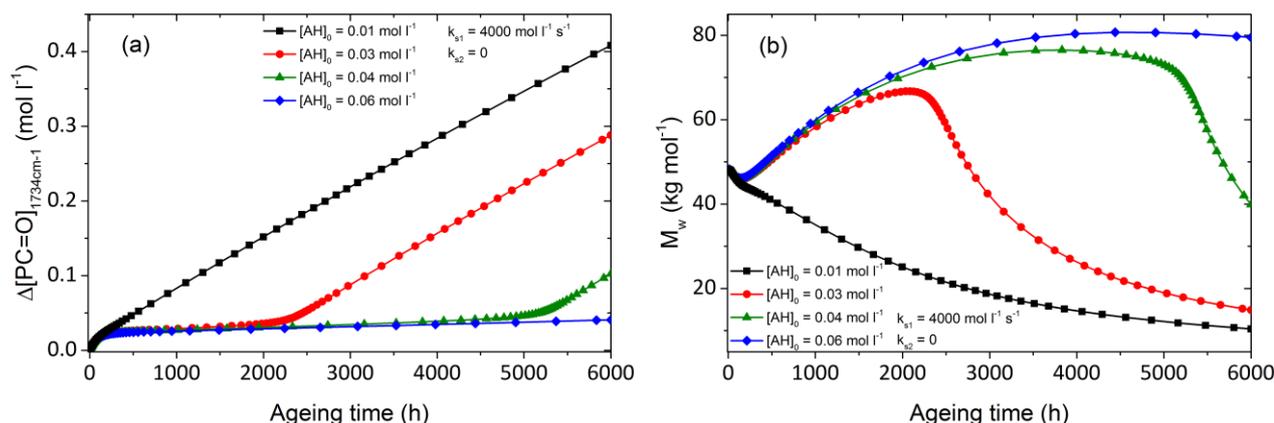


Figure 115. Influence de la concentration initiale en fonctions phénol $[\text{AH}]_0$ sur la cinétique de formation des carbonyles et celle de la variation des masses molaires (M_w) au cours d'un vieillissement sous air à 90 °C ($k_{s1} = 4000 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $k_{s2} = 0$).

Il apparaît clairement qu'augmenter $[AH]_0$ induit une augmentation de la pseudo-période d'induction ainsi que la durée de la post-polycondensation : le terme de la post-polycondensation coïncide avec la fin de la pseudo-période d'induction. Ces observations sont en accord avec celles réalisées sur les données expérimentales. Cependant, les concentrations initiales en fonctions phénol entrées dans le modèle nécessaire à l'observation d'une pseudo-période d'induction et de la post-polycondensation sont élevées par rapport à nos formulations de PA11.

L'introduction de la constante de vitesse de stabilisation k_{s2} va-t-elle conduire à une amélioration de nos simulations, cohérentes avec nos données expérimentales ?

2.4.3. Influence de la constante de stabilisation k_{s2}

Dans un premier temps, on choisit de fixer $k_{s1} = 4000 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $[AH]_0 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ pour légèrement faire varier la constante de vitesse de stabilisation k_{s2} .

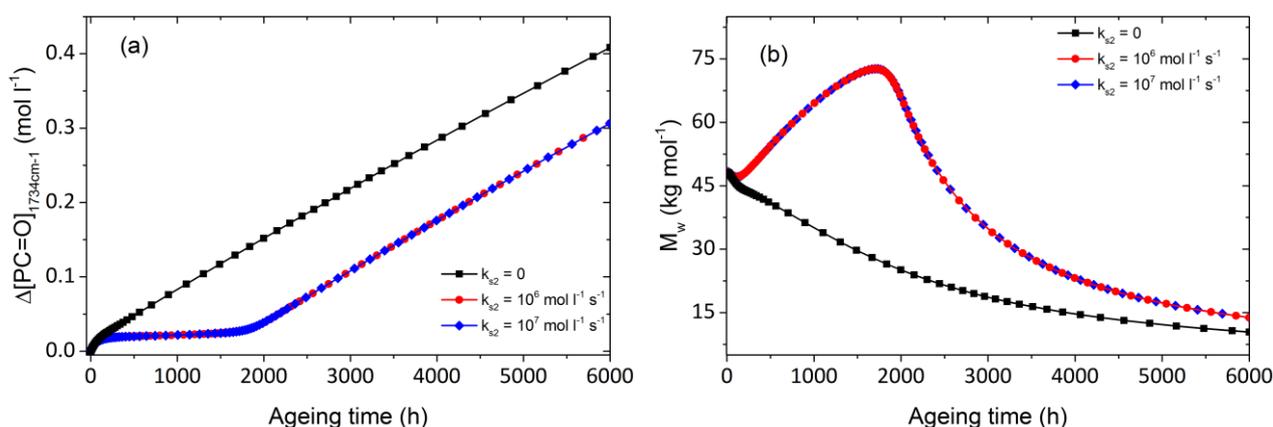


Figure 116. Influence de k_{s2} sur les simulations des cinétiques de formation carbonyles et sur la variation des masses molaires M_w pour une exposition sous air à 90 °C.

Ces simulations montrent que l'introduction de la constante de vitesse k_{s2} conduit à l'apparition de la pseudo-période d'induction ainsi qu'à celle de la post-polycondensation. La réaction secondaire de stabilisation est nécessaire à l'apparition des tendances caractéristiques de la stabilisation du PA11 par les antioxydants phénoliques.

Nous nous proposons d'ajuster k_{s1} en fixant $k_{s2} = 10^6 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $[AH]_0 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$.

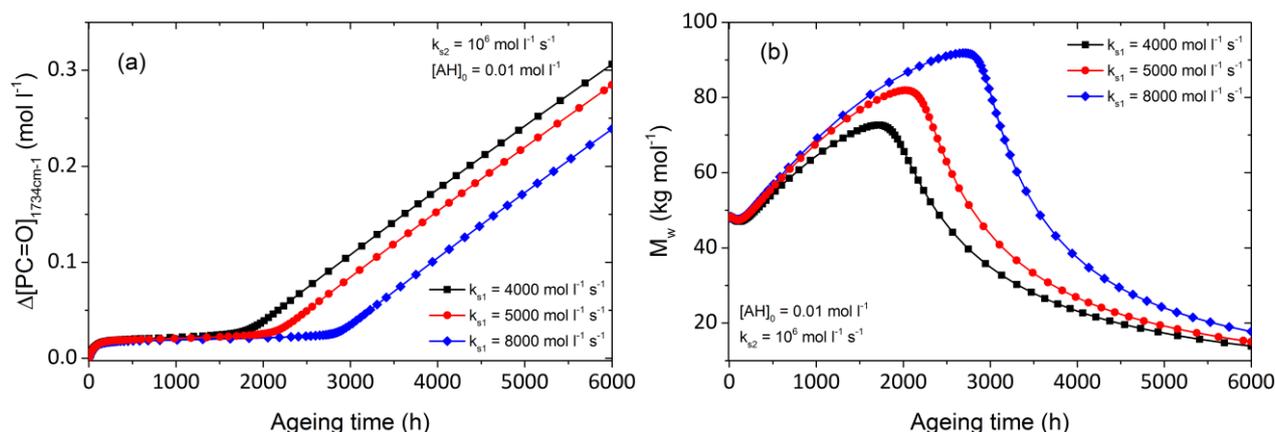


Figure 117. Influence de la constante de vitesse k_{s1} sur les cinétiques de formation des carbonyles et variation des masses molaires au cours d'un vieillissement sous air à 90 °C.

On constate qu'augmenter la constante de vitesse de la réaction de stabilisation (s_1) en prenant en compte la réaction secondaire (s_2) a pour effet d'accroître la pseudo-période d'induction ainsi que la période de post-polycondensation.

Nous nous attelons maintenant à ajuster la totalité des paramètres cinétiques liés à la stabilisation par les antioxydants phénoliques afin d'obtenir des simulations satisfaisantes.

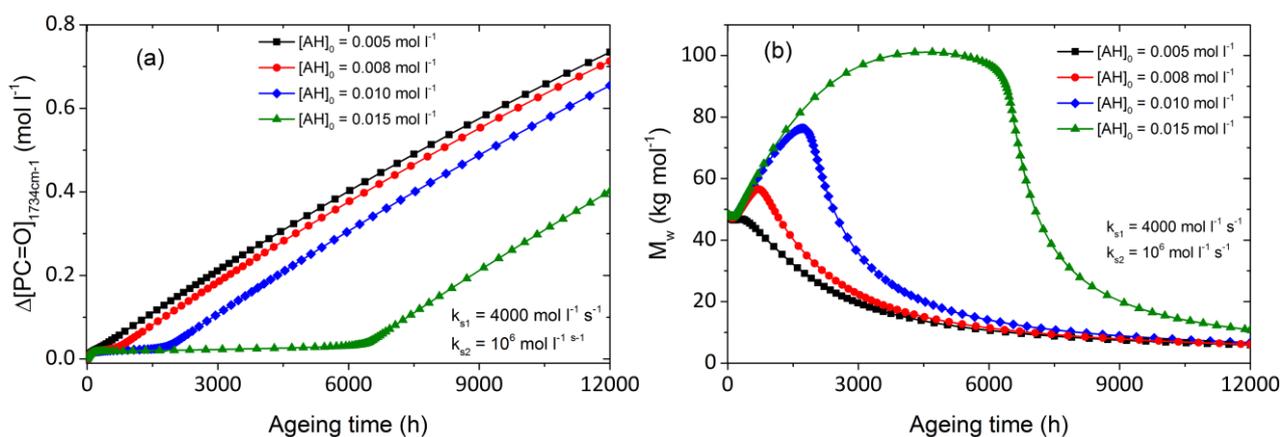


Figure 118. Influence de la concentration initiale en fonctions phénol sur la cinétique de formation des carbonyles et sur la variation des masses molaires M_w au cours d'un vieillissement à 90 °C sous air.

Ces simulations sont en adéquation avec les observations expérimentales : une augmentation de la pseudo-période d'induction ainsi que la période de post-polycondensation avec $[\text{AH}]_0$. Ces simulations numériques correspondent à un travail préliminaire mais conduisent à des résultats encourageants. La simulation associée à la courbe verte : $k_{s1} = 4000 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{s2} = 10^6 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $[\text{AH}]_0 = 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ est comparable au comportement de la formule BESNO 4 (0.42 % Irganox® 1098) avec une pseudo-période d'induction d'environ 7000 heures (Figure 98).

Bien que les simulations présentes des tendances fidèles à celles des données expérimentales, on remarque une diminution rapide des masses molaires une fois la post-polycondensation terminée. Ce comportement indique qu'une fois le stabilisant consommé, les réactions d'oxydation se poursuivent de la même manière que dans le cas d'un PA11 non stabilisé. Or, ce n'est pas tout à fait le cas concernant les données expérimentales concernant les évolutions de masse molaire. Le modèle proposé est simpliste : on peut en effet supposer qu'une réaction supplémentaire de stabilisation faisant intervenir les produits d'oxydation des phénols existe. Du point de vue de la simulation, une telle réaction devrait présenter une constante de vitesse inférieure à k_{s1} . Il s'agit d'un axe d'amélioration que l'on peut apporter au modèle. On notera ici l'intérêt de la modélisation cinétique pour sa capacité à préciser les enjeux et objectifs d'une meilleure compréhension des phénomènes gouvernant la durabilité des polyamides stabilisés par les antioxydants phénoliques.

3. Stabilisation par les sels de cuivre

3.1. La cinétique d'oxydation du PA11 stabilisé par les sels de cuivre

Dans un premier temps et conformément à notre approche, nous avons tout d'abord souhaité vérifier que les produits d'oxydation des PA11 stabilisés par les sels de cuivre sont comparables à ceux des PA11 non stabilisés. La Figure 119 ci-dessous présente les spectres IR de la formule BESNO 406 (0.07 % CuI + 0.53 % KI) au cours d'un vieillissement à 130 °C sous air dans la région des carbonyles.

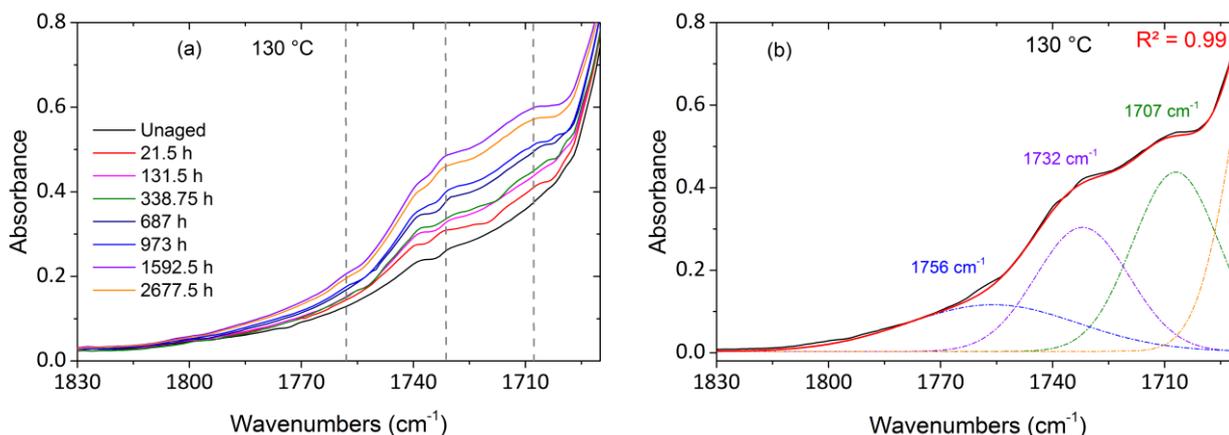


Figure 119. Agrandissement de la région des carbonyles des spectres IR du BESNO 406 (0.07 % CuI + 0.53 % KI) au cours d'un vieillissement sous air à 130 °C (a) et déconvolution de cette région pour un film vieilli 2766 heures sous air à 130 °C.

On constate que l'on retrouve les mêmes bandes d'absorption que pour les autres échantillons de PA11, ce qui indique que les produits d'oxydation sont identiques. Nous avons aussi vérifié, par le biais de la déconvolution des spectres, que les proportions des espèces carbonyles sont

comparables à celles du PA11 non stabilisé (**Chapitre 3 § 2.1.1.**) pour un degré d'oxydation comparable, ces données sont reportées dans le Tableau 22.

Echantillon	Formulation	Durée d'exposition (h)	[COOH] _{assoc} (%)	[Imide] (%)	[COOH] _{libre} (%)
BESNO	--	857.5	0.32	0.58	0.10
BESNO 406	0.07 % CuI + 0.56 % KI	2766	0.34	0.57	0.09
BESNO 410	0.10 % CuCl	3241	0.29	0.57	0.14

Tableau 22. Proportion des espèces carbonyles formées au cours d'un vieillissement sous air à 130 °C.

Ces résultats indiquent que l'oxydation du PA11 stabilisé par les sels de cuivre en présence ou non d'iodure de potassium suivrait les mêmes mécanismes que pour le PA11 non stabilisé. Il est donc cohérent de conserver le même traceur d'oxydation, soit le pic à 1734 cm⁻¹ pour décrire les cinétiques d'oxydation.

L'évolution de l'absorption des carbonyles à 1734 cm⁻¹ au cours des vieillissements sous air à 110 et 130 °C est présentée dans la Figure 120 pour les formules stabilisées par les sels de cuivre.

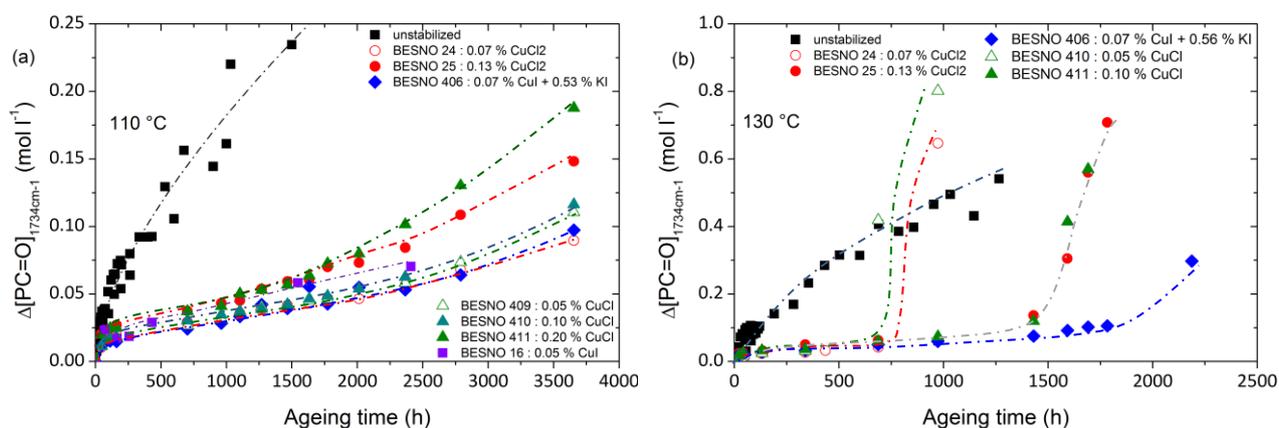


Figure 120. Cinétique d'oxydation des échantillons stabilisés par des sels de cuivre au cours de vieillissements sous air à 110 °C (a) et 130 °C (b).

De même que les échantillons stabilisés par les antioxydants phénoliques, la forme des cinétiques d'oxydation peut être décrite par les trois étapes déjà décrites dans la section § 2.1.1. à ceci près que la vitesse initiale (r_{OX}) semble être très proche de celle du PA11 non stabilisé. Par exemple à 110 °C, $r_{OX} = 2.7 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour le PA11 non stabilisé contre $\sim 8 \cdot 10^{-8}$ pour les formules stabilisées par les sels de cuivre et $7.7 \cdot 10^{-9}$ pour les BESNO 3, 6 et 7 (formules stabilisées par les antioxydants phénoliques de type Irganox®). De plus, l'étape (3) se traduit par une augmentation brutale de la vitesse d'oxydation très nette à 130 °C.

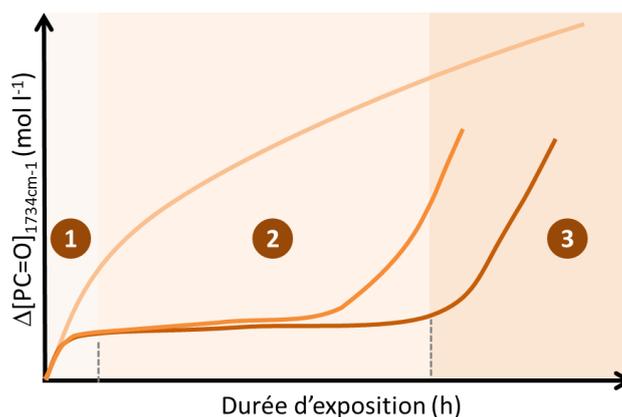


Figure 121. Schématisation des formes des courbes cinétiques des formules stabilisées par les sels de cuivre.

Un comportement dépendant de la température semble se dégager de ces résultats : à 130 °C ce sont les formules les moins stabilisées, soient BESNO 24 (0.07 % CuCl_2) et 410 (0.05 % CuCl) qui se dégradent le plus rapidement alors qu'à 110 °C, ces mêmes formules sont plus stables. Le BESNO 406 reste la formule la plus stable à 110 et 130 °C, le rôle synergique de l'iodure de potassium contribue certainement à l'efficacité de cette formule (**Chapitre 1 § 2.2.3**). On ne dénote pas de différence considérable lié au degré d'oxydation du cuivre (CuCl et CuCl_2).

3.2. Effet des sels de cuivre sur les masses molaires

La Figure 122 présente l'évolution de masses molaires M_w (a) et celle de PI (b) au cours d'un vieillissement sous air à 110 °C pour certaines formules stabilisées par les sels de cuivre. Nous avons choisi de présenter M_w plutôt que M_n du fait de l'imprécision induite par la méthode d'intégration moins précise dans la région des faibles poids moléculaires. La distribution des masses molaires de BESNO 406 (0.07 % CuI + 0.53 % KI) est comparée à celle de BESNO (non stabilisé) et de BESNO 3 (0.12 % Irganox® 1098). Nous nous focaliserons principalement sur la région de post-polycondensation pour BESNO 3 (jusqu'à 500 heures).

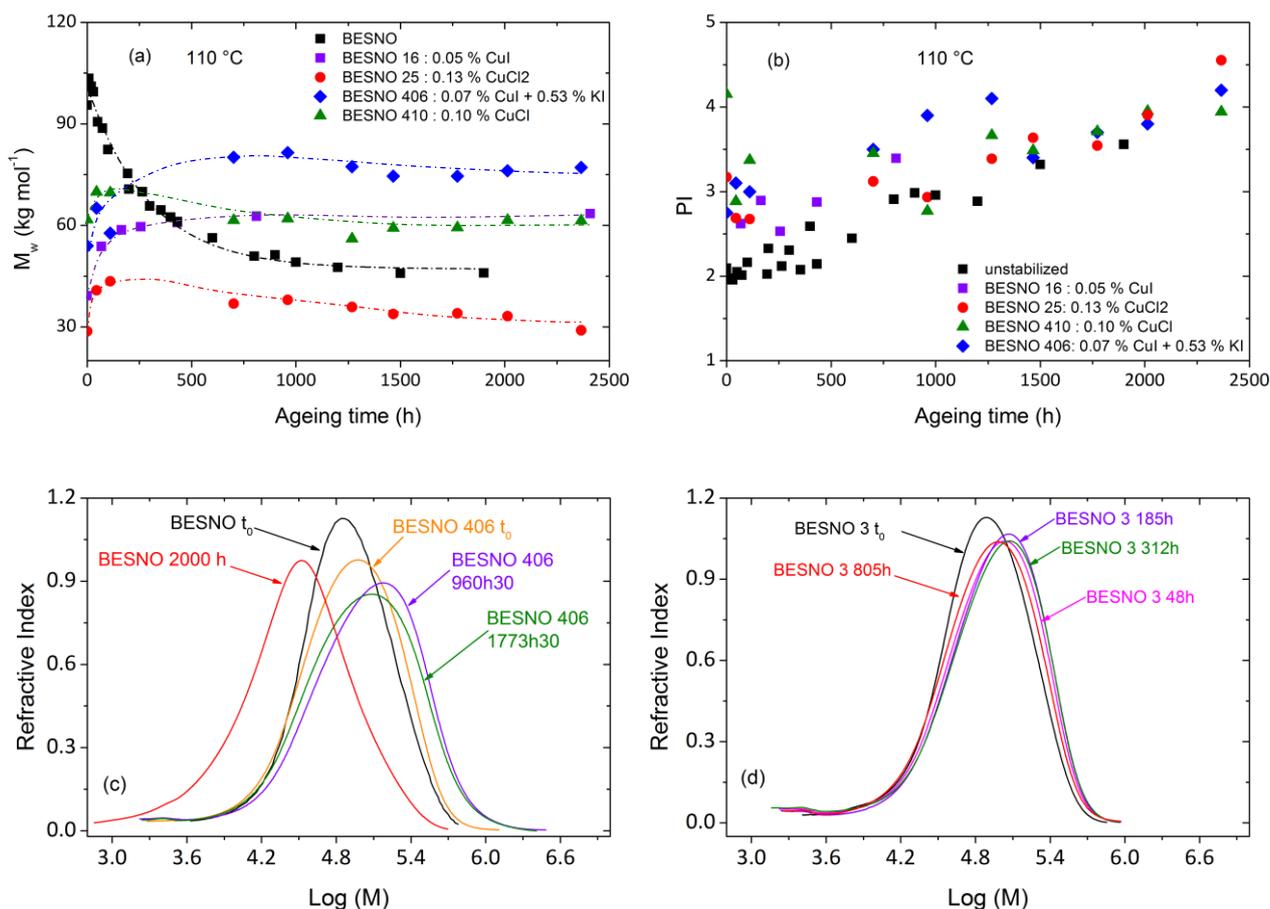


Figure 122. Vieillissement sous air à 110 °C : Evolution des masses molaires M_w (a) et de l'indice de polydispersité (PI) correspondant (b) et distribution des masses molaires entre BESNO, BESNO 406 (0.07 % CuI + 0.53 % KI) et BESNO 3 (0.12 % Irganox® 1098) (c et d).

Les observations suivantes peuvent être réalisées à partir de ces données :

- Pour la plupart des formules, M_w ne diminue pas dans le domaine expérimental contrairement aux tendances observées pour BESNO et celles des formules stabilisées par les antioxydants phénoliques (a).
- L'indice de polydispersité (PI) est déjà élevé à l'état initial pour BESNO 25, 406 et 410 et augmente au cours du vieillissement. On peut en déduire que ces échantillons ont une tendance plus importante à réticuler que ceux stabilisés par des phénols. Ce n'est pas le cas de BESNO 16 qui a un indice de polydispersité égal à 2 (b). Ces observations sont confirmées qualitativement par la difficulté à filtrer les échantillons avant la mesure au bout de 500 heures.

Il est à noter que les formules BESNO 24 à 411 ont été mis en œuvre à 290 °C à l'usine d'ARKEMA contrairement aux autres formules dont BESNO 16 (0.05 % CuI) préparé au centre de recherches à 240 °C. **L'évolution des masses molaire permet-elle d'établir des différences claires**

entre stabilisation par des antioxydants phénoliques et par les sels de cuivre ? Pour répondre à cette question, nous nous proposons de porter des points représentatifs des échantillons étudiés dans une carte bidimensionnelle : l'indice de polydispersité (PI) en fonction de S (avec $S = 1/M_n - 1/M_{n0}$) (Figure 123). Les deux familles sont clairement séparées par une frontière d'équation approximative : $PI = 20 S + 1.25$.

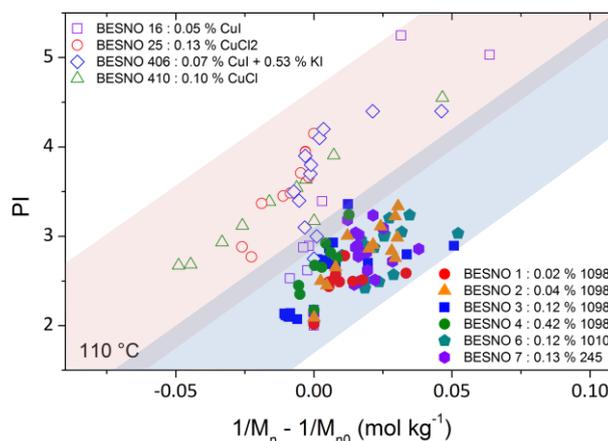


Figure 123. PI en fonction de $1/M_n - 1/M_{n0}$ à 110 °C sous air pour les formules stabilisées par les sels de cuivre (symboles ouverts) et les formules stabilisées par les antioxydants phénoliques (symboles pleins).

On constate que les formules stabilisées par les sels de cuivre (les formules BESNO 16, 25, 406 et 410) sont décalées vers un indice de polydispersité plus élevé. Il est alors clairement mis en évidence que la réticulation a été favorisée par la présence de sels de cuivre au cours de la mise en oeuvre. On peut imaginer que les ions Cu^{2+} favorisent la réticulation par complexation avec les fonctions amide inter- et/ou intra-macromoléculaire.

3.3. *Le jaunissement du PA11 stabilisé par les sels de cuivre*

Le jaunissement a également été suivi, l'évolution du traceur de jaunissement est présenté dans le Figure 124 à 110 et 130 °C.

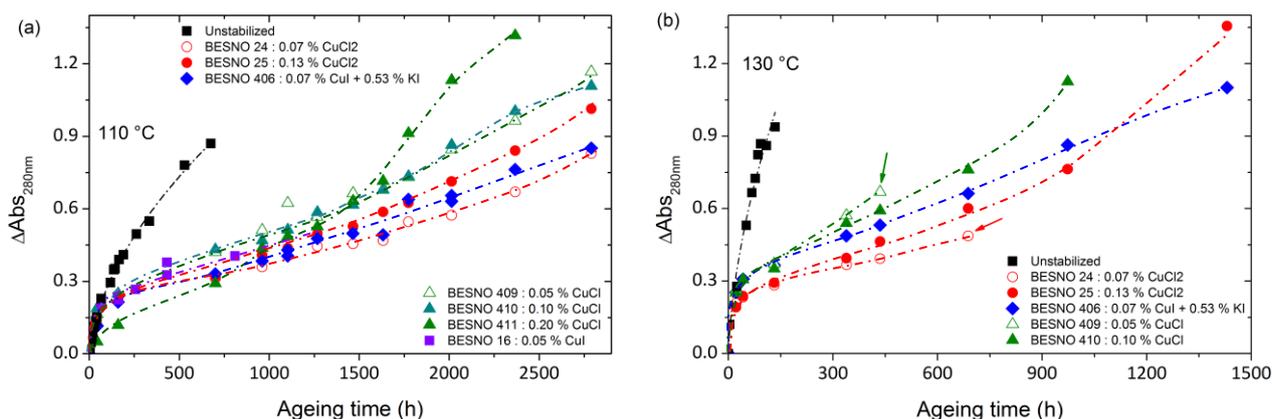


Figure 124. Variation du traceur de jaunissement pour les formules stabilisées par les sels de cuivre au cours de vieillissement sous air à 110 °C (a) et à 130 °C (b).

On constate que comme dans le cas des cinétiques d'apparition des carbonyles, la vitesse initiale de jaunissement est très élevée (du même ordre de grandeur que BESNO) puis elle s'auto-ralentie. La vitesse initiale ne permet pas de distinguer les différentes formules. On remarque cependant que BESNO 24 (0.07 % CuCl_2) et BESNO 409 (0.05 % CuCl) qui sont les moins stabilisées, se distinguent par une fragilisation qualitative (au toucher) et un brunissement brutal au-delà de ~ 450 heures. Ce comportement s'apparente un peu à l'augmentation brutale de la vitesse d'oxydation constatée à 130 °C. Les sels de cuivre ont un effet sur le jaunissement et conduisent, à haute température (130 °C), à un brunissement brutal qui n'a pas été constaté dans le cas de la stabilisation par les antioxydants phénoliques. Ce comportement peut être qualifié de pro-oxydant aux fortes conversions de l'oxydation.

Ce travail sur la stabilisation par les sels de cuivre constitue une étude préliminaire qui nécessite d'être approfondie notamment en y associant des dosages des sels de cuivre au cours de l'exposition et un contrôle des conditions de mise en œuvre.

4. Temps à la fragilisation des PA11 stabilisés

Le critère de fin de vie établi dans le **Chapitre 2** valable pour les formules stabilisées par les antioxydants phénoliques peut être difficilement associé à ces formules stabilisées par les sels de cuivre du fait de la réticulation induite au cours de la mise en œuvre. Il est clair que contrairement aux polyoléfines, les sels de cuivre ont un effet antioxydant notable sur l'oxydation du PA11.

Bien que la mise en œuvre des formules stabilisées par les sels de cuivre diffère de celles stabilisées par les antioxydants phénoliques, nous nous proposons tout de même de comparer à titre indicatif leur durée de vie de la totalité des formules de PA11 stabilisées étudiées en prenant le critère

de fin de vie déterminé dans le chapitre 2 : $M'_C = 10 \text{ kg mol}^{-1}(M_n)$. Cette comparaison est présentée sous la forme d'une cartographie sur laquelle les concentrations en fonctions phénol [AH] et en sels de cuivre [CuX] sont portées en fonction de la durée de vie (Figure 126) à 110 °C.

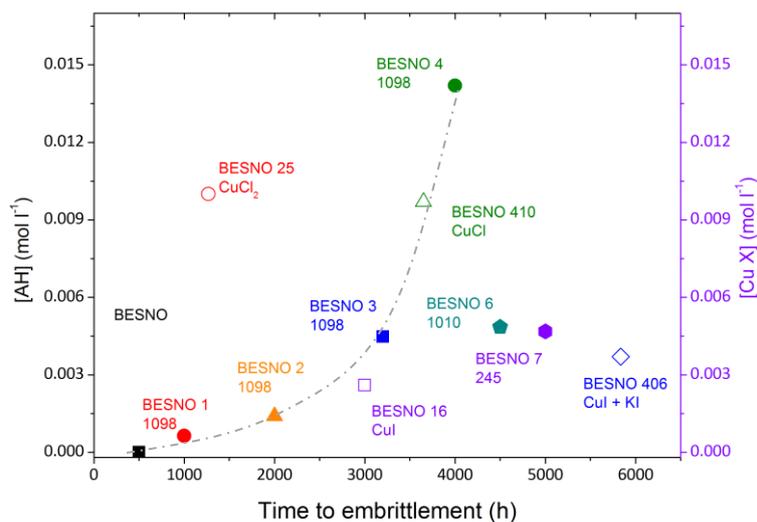


Figure 125. Comparaison de la « durée de vie » des formules stabilisées par les antioxydants phénoliques (symboles pleins) et de celles stabilisées par les sels de cuivre (symboles ouverts) à 110 °C sous air.

Cette cartographie conduit aux observations suivantes sur les antioxydants phénoliques :

- Influence de la concentration en antioxydant phénolique (évaluée sur l'Irganox® 1098) : augmenter la concentration en antioxydant phénolique a pour effet d'accroître la durée de vie jusqu'à une concentration seuil en fonctions phénol au-delà de laquelle l'effet de stabilisation n'est plus significatif, cela rejoint les remarques concernant la cinétique d'oxydation et celle du jaunissement.
- Irganox® 245 présente une durée de vie plus importante (un peu moins du double de la durée de vie de l'Irganox® 1098 pour une même concentration en phénol). Cependant, nous avons constaté que les propriétés d'aspect (jaunissement) sont moins satisfaisantes à long terme que pour les autres antioxydants phénoliques.

Concernant les sels de cuivre (bien que les observations sont sujettes à caution du fait de leur mise en œuvre), on observe que :

- Parmi les chlorures de cuivre, CuCl (BESNO 410) conduit à une meilleure durée de vie car pour une même concentration en cuivre, sa durée de vie est plus que doublée par rapport à CuCl₂ (BESNO 25).
- L'iodure de cuivre présente un effet de stabilisation très élevé par rapport aux autres sels de cuivre. BESNO 16 présente une durée de vie bien supérieure à BESNO 25 pour une concentration en cuivre trois fois inférieure. Il apparaît clairement que combiner l'iodure

de potassium permet de doubler la durée de vie par rapport à une formule simplement stabilisée par l'iodure de cuivre.

La Figure 125 indique que la meilleure formule en terme de durée de vie est la formule BESNO 406 (0.07 % CuI + 0.53 % KI), notons que son comportement face au jaunissement est satisfaisant par rapport à BESNO 25 et 410.

Conclusions

Ce chapitre consacré à la stabilisation du PA11 nous conduit aux observations suivantes :

- Contrairement aux travaux de la littérature, l'effet des antioxydants phénoliques est clairement constaté ce qui explique leur utilisation par les producteurs de polyamides :
 - Une pseudo-période d'induction apparaît dans la cinétique d'oxydation et augmente avec la concentration en fonctions phénol jusqu'à une certaine valeur seuil,
 - La période de post-polycondensation augmente avec la concentration en phénol, ici encore jusqu'à un certain seuil, ce qui permet d'accroître la durée de vie,
 - Les antioxydants phénoliques étudiés (Irganox® 1098, Irganox® 1010 et Irganox® 245) ont le même effet de stabilisation dans notre cas (films de faible épaisseur). On notera que ce résultat est sans doute différent dans le cas d'éprouvettes « épaisses » où le processus de diffusion du stabilisant dans la matrice intervient,
 - Les antioxydants phénoliques améliorent aussi les propriétés d'aspect, en réduisant la cinétique de jaunissement,
 - La modélisation cinétique en utilisant uniquement les réactions de stabilisation (s_1) et (s_2) décrit quantitativement la formation des carbonyles et des masses molaires jusqu'à la fin de la pseudo-période d'induction mais ne simule pas correctement les forts taux de conversion. Ceci suggère que, dans la réalité, les mécanismes de stabilisation sont un peu plus complexes que ceux introduits dans le modèle cinétique.
- L'étude préliminaire sur l'effet des sels de cuivre apportent des éléments inédits, tels que la variation des masses molaires ou encore le comportement face au jaunissement du système PA11 + sels de cuivre. L'effet de stabilisation par les sels de cuivre est clairement noté et l'efficacité d'une formulation combinant CuI et KI a été confirmée.

Conclusion Générale et Perspectives

Dans un contexte où peu de travaux ont apporté des réponses sur la prédiction de la durée de vie des polyamides à long squelette hydrocarboné tel que le polyamide 11, cette thèse avait pour objectif de contribuer à la compréhension du processus de dégradation thermo-oxydante des polyamides aliphatiques.

L'oxydation est un processus complexe. Son étude nécessite l'emploi d'une démarche multi-échelle rigoureuse permettant d'identifier les traceurs d'oxydation, d'établir les relations structure-propriétés et d'élaborer un modèle de prédiction de la durée de vie des polyamides aliphatiques en suivant une approche cinétique.

Les principaux apports de ce travail de thèse sur l'oxydation du PA11 non stabilisé ont été :

- L'étude de l'**influence de la pression partielle d'oxygène** et la mise en évidence d'une **pression partielle critique** au-delà de laquelle l'oxydation du PA11 peut être considérée comme étant en **excès d'oxygène**. Cette étape clé a permis des simplifications conduisant à la détermination d'un certain nombre de paramètres cinétiques du modèle.
- Le **dosage des hydroperoxydes** a conduit à des données capitales pour la **validation du modèle cinétique** car les hydroperoxydes sont des produits primaires d'oxydation contrairement aux carbonyles.
- L'**élaboration d'un modèle cinétique adapté aux spécificités de l'oxydation du PA11** et notamment l'absence de période d'induction liée à l'instabilité des hydroperoxydes, la post-polycondensation et la forte sélectivité du site d'oxydation (l' α -N-méthylène). Ce modèle peut être envisagé pour d'autres polyamides aliphatiques et semi-aliphatiques à conditions qu'ajuster les paramètres adéquats : $[POOH]_0$, $[PH]_0$ et X_C . Ce modèle est valide pour des films, autrement dit dans le cas où l'oxydation n'est pas contrôlée par la diffusion d'oxygène. Pour une oxydation hétérogène correspondant à une plaque épaisse (> 1 mm), il est nécessaire de prendre en compte l'effet de la diffusion d'oxygène *via* un modèle cinétique de diffusion-réaction. Dans le cas des autres polyamides (y compris les polyamides aliphatiques), il est à noter que la constante de vitesse de terminaison k_6 est dépendante de la mobilité donc de $(T-T_g)$, il est donc évident que le coefficient de diffusion d'oxygène D_{O_2} va varier (notamment avec le taux de cristallinité). Il faudra aussi tenir compte de ces paramètres pour prédire une oxydation hétérogène pour ces polyamides.
- L'étude de la variation des masses molaires a mis en évidence le phénomène de **post-polycondensation** et la **prédominance des actes de coupures de chaîne** par rapport à la réticulation. En couplant les mesures de masses molaires avec celles de la déformation à la

rupture, un **critère de fin de vie « universel »** au PA11 a été identifié. Autrement dit, ce critère, est indépendant de la cinétique de post-polycondensation et d'oxydation quelle que soit sa formulation initiale. Par ailleurs, nous avons montré que la masse molaire critique M^*_C séparant le régime ductile du régime fragile **dépend de la température de sollicitation mécanique.**

Afin de se rapprocher des cas réels, des formulations de PA11 stabilisées par des phénols et des sels de cuivre ont été étudiées. Cette partie a démontré :

- L'effet des antioxydants sur la cinétique d'évolution des masses molaires. A notre connaissance, ces données sont inédites dans la littérature. Elles montrent **l'influence de ces stabilisants sur la mise en évidence du processus de post-polycondensation** et cela quel que soit le système de stabilisation.
- L'apparition d'une **pseudo-période d'induction** dépendante de la concentration en fonctions phénol. Cette dépendance est à mettre en relation avec l'augmentation du temps à la fragilisation et donc de la durabilité du polymère.

Un modèle cinétique capable de rendre compte des aspects singuliers de l'oxydation des PA11 stabilisés par les fonctions phénols a été proposé. Ce modèle décrit en particulier l'apparition d'une pseudo-période d'induction et l'influence de la concentration initiale en fonctions phénol sur l'étendue de cette pseudo-période d'induction. Si la simulation des données expérimentales peut sans aucun doute être améliorée aux fortes conversions, ce modèle constitue néanmoins une première base solide.

L'étude sur l'effet des sels de cuivre sur l'oxydation du PA11 a confirmé leur effet stabilisant dans le PA11 (contrairement aux polyoléfines) et cet effet est dépendant de la température. Ce point nécessiterait cependant des études supplémentaires afin d'une part de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu et d'autre part d'étudier plus précisément leur cinétique respective.

Nous avons ainsi montré dans ce travail que l'approche cinétique de prédiction de la durée de vie, valide dans le cas des polyoléfines, peut être adaptée pour être utilisée dans le cas des polyamides aliphatiques. Ce modèle peut être à terme étendu à l'ensemble des polyamides (semi-aromatiques stabilisés) correspondant aux applications telles que l'automobile, les plates-formes *off-shore* pétrolières ou encore le sport pour lesquelles la problématique de la durabilité entre dans un cahier des charges relativement strict pour le producteur de polyamides.

A l'issue de cette étude, il apparaît qu'un certain nombre de points sont à approfondir. Ces points sont listés ci-après suivant l'ordre d'accessibilité (court, moyen et long termes) :

- (1) **Effet de la stabilisation sur l'oxydation du PA11** : en ce qui concerne le modèle cinétique de stabilisation par les phénols, il s'agit de l'affiner en prenant en compte des réactions secondaires de stabilisation issues des produits d'oxydation des phénols. L'effet de stabilisation des sels de cuivre est à éclaircir : l'influence de la température peut être étudiée de manière plus ample en réalisant un plus large balayage en température (de 90 à 165 °C) en travaillant avec des matériaux dont la mise en œuvre pourra être comparée à celle du PA11 non stabilisé. Le dosage des sels de cuivre s'avèrerait alors primordial pour imaginer une étude aussi complète que celle réalisée ici sur les antioxydants phénoliques afin de disposer de critères de validation des schémas cinétiques de stabilisation.

- (2) **Fragilisation hétérogène** : le but ici serait de prendre en compte le processus de diffusion d'oxygène ainsi que celle des stabilisants à travers dans le cas des pièces épaisses. Un tel travail nécessite d'étudier les propriétés de transport de l'oxygène et des phénols à travers la matrice polyamide (D_{O_2} , D_{stab}) et l'influence du taux de cristallinité au cours de l'oxydation, le modèle cinétique combinerait alors les caractéristiques chimiques de l'oxydation et les caractéristiques physiques liées au phénomène de diffusion. L'oxydation hétérogène implique l'existence d'un gradient en termes de structure (cristalline, moléculaire et macromoléculaire) et en termes de propriétés mécaniques à travers l'épaisseur d'une pièce épaisse.

- (3) **Extension du modèle cinétique aux autres polyamides** : il s'agirait ici d'étendre le modèle cinétique aux autres polyamides notamment aux polyamides aromatiques, en étudiant l'effet de ces noyaux aromatiques sur les cinétiques d'oxydation. Il est aussi envisageable de prévoir un raffinement du modèle cinétique en prenant en compte d'autres sites d'oxydation en plus des α -N-méthylènes et en définissant les mécanismes et constantes de vitesse associés : un tel modèle cinétique est généralement appelé « modèle de co-oxydation ».

En définitive, si notre étude sur l'oxydation homogène des polyamides aliphatiques et semi-aliphatiques apporte une base expérimentale et numérique solide sur la prédiction de la durabilité de ces matériaux polymères, de futurs travaux peuvent encore être envisagés pour étendre notre approche au cas des pièces réelles.

ANNEXES

ANNEXE 1 : CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE	192
ANNEXE 2 : ESSAIS DE TRACTION AVEC UN EXTENSOMETRE VIDEO	195
ANNEXE 3 : DETERMINATION DE LA TEMPERATURE VITREUSE DU PA11	197
ANNEXE 4 : DETERMINATION DU COEFFICIENT D'EXTINCTION MOLAIRE DU GROUPE FONCTIONNEL IMIDE	199
ANNEXE 5 : DESCRIPTION DE LA CELLULE CHAUFFANTE IR IN SITU	201
ANNEXE 6 : POST-POLYCONDENSATION EN PHASE SOLIDE (PCS)	202
ANNEXE 7 : LES ANTIOXYDANTS PHENOLIQUES ET LEUR SUIVI	205

ANNEXE 1 : Chromatographie d'Exclusion Stérique

Les masses molaires sont déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (CES) avec une détection par réfractométrie donc par différence d'indice de réfraction entre le solvant n_0 (1,1,1,3,3,3-héxafluoroisopropanol noté HFiP) et les solutés n_i (les polymères) à chaque instant. Le signal S_{i_i} est proportionnel à l'incrément d'indice dn/dc du polymère dans l'HFIP et à la concentration en polymère C_i . Le rapport dn/dc est dépendant de la structure du polymère et caractérise la variation d'indice de réfraction Δn en fonction de la concentration.

L'aire A de l'éluogramme (Figure 126) est donnée par la relation suivante :

$$A = q_1 \left(\frac{dn}{dc} \right) \times m_{inj} \quad (\text{Eq. 1})$$

Avec q_1 , la constante de l'appareillage déterminée par l'injection d'une quantité précise d'un étalon de dn/dc connu et m_{inj} la masse injectée que l'on définit par l'équation suivante :

$$m_{inj} = V_{inj} \times C_{det} \quad (\text{Eq. 2})$$

Avec V_{inj} le volume injecté et C_{det} la concentration de la solution.

$q_1(dn/dc)$ est une constante qui n'évolue pas avec la masse molaire pour $M > 2000 \text{ g mol}^{-1}$. On note K_{Ref} cette constante associée à une référence 100 % soluble de masse injectée connue de sorte que :

$$K_{Ref} = \frac{A}{m_{Ref}} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$K_i = \frac{A}{m_{inj}} \quad (\text{Eq. 4})$$

Le pourcentage d'insolubles est déterminé :

$$\frac{K_i}{K_{Ref}} \times 100 = \% \text{ insolubles} \quad (\text{Eq. 5})$$

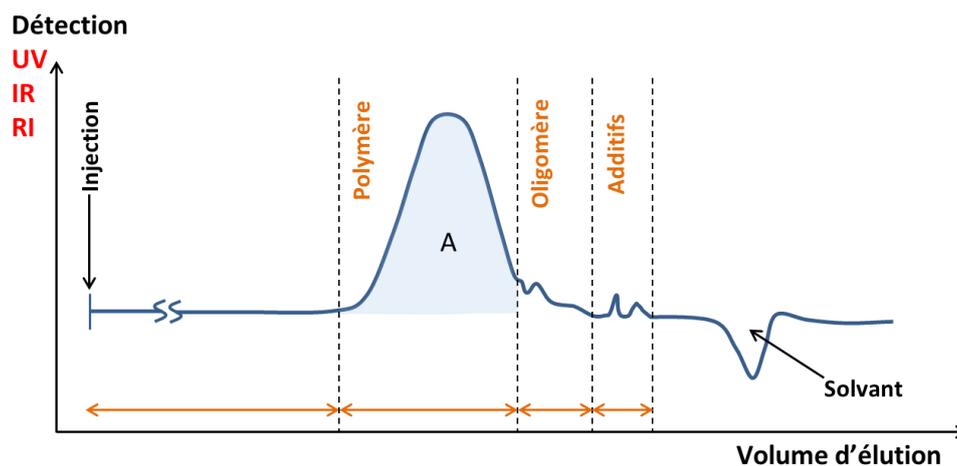


Figure 126. Schématisation d'un éluogramme de CES.

La CES est une technique analytique secondaire de séparation des masses molaires, l'instrument doit être calibré par le biais de polymères de masses molaires connus, des étalons (PMMA dans notre cas), afin de relier le volume d'élué à la masse molaire. On cherche à déterminer la masse molaire en équivalent PA11 car le logiciel de traitement des données PSS WinGPC v5 nous donne la masse molaire en équivalent PMMA (notre étalon).

En considérant qu'en CES, la séparation des masses molaires s'effectue par le volume hydrodynamique V_H de la macromolécule qui est proportionnel au produit $[\eta] \cdot M$, Grubisic *et al* proposent une droite d'étalonnage universelle indépendante de la nature chimique du polymère dans laquelle le produit $[\eta] \cdot M$ peut être porté en fonction du volume d'élué [1], sachant que l'équation empirique de Mark-Houwink relie la viscosité intrinsèque à la masse molaire :

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (\text{Eq. 6})$$

Avec les constantes K et a caractéristiques du couple polymère-solvant à une température donnée (Tableau 23).

Polymère	K (mL g ⁻¹)	a	Ref.
PMMA	$8.84 \cdot 10^{-3}$	0.77	[2]
PA11	$8.43 \cdot 10^{-2}$	0.75	[3]

Tableau 23. Constantes K et a pour le PMMA et le PA11 dans l'HFIP à 30 °C.

[1] Grubisic Z, Rempp P, Benoit H. A universal calibration for gel permeation chromatography. *J Polym Sci Part B Polym Lett* 5,9 (1967) 753-759.

[2] Laun S, Pasch H, Longièras N, Degoulet C. Molar mass analysis of polyamides-11 and -12 by size exclusion chromatography in HFIP. *Polymer* 49,21 (2008) 4502-4509.

[3] Becker GW, Braun D, Bottenbruch L, Binsack R dans Polyamide. *Kunststoff-Handbuch 3/4*. Technische Thermoplaste. Hanser © 1998.

On note que le polymère 1 est l'étalon (PMMA) et le polymère 2 correspond au PA11 dont on souhaite déterminer la masse molaire. On peut écrire :

$$[\eta]_1 = K_1 \cdot M_1^{1+a_1} \quad (\text{Eq. 7})$$

$$[\eta]_2 = K_2 \cdot M_2^{1+a_2} \quad (\text{Eq. 8})$$

Comme les constantes K et a sont connues, la courbe d'étalonnage du polymère 2 peut être établie à partir des données expérimentales du polymère 1 grâce à la relation suivante :

$$[\eta]_1 \cdot M_1 = [\eta]_2 \cdot M_2 \quad (\text{Eq. 9})$$

(Eq. 7 et Eq. 8) permettent de déterminer M_2 à partir de M_1 :

$$\log(M_2) = \frac{1}{1+a_2} \cdot \log\left(\frac{K_1}{K_2}\right) + \left(\frac{1+a_1}{1+a_2}\right) \cdot \log M_1 \quad (\text{Eq. 10})$$

On calcule la masse molaire du PA11 (M_w) à partir de (Eq. 10) pour plusieurs échantillons non vieillis et on obtient la droite de la Figure 127 qui nous permet directement de déterminer la masse molaire M_w du PA11 en divisant la masse molaire M_w du PMMA par 2.11.

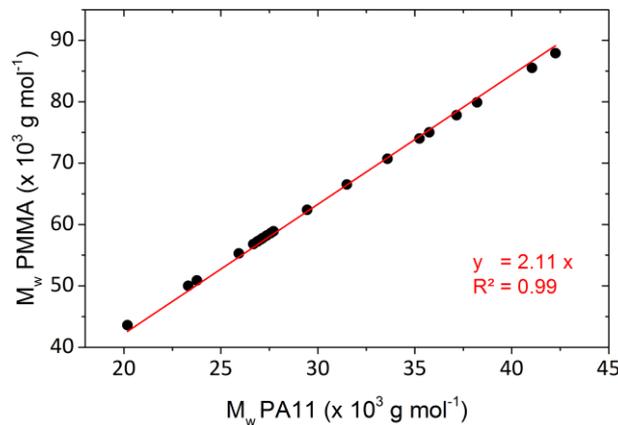


Figure 127. Détermination du coefficient de proportionnalité liant M_w PMMA à M_w PA11.

ANNEXE 2 : Essais de traction avec un extensomètre vidéo

Au cours d'un essai de traction classique, la déformation est déterminée par le déplacement de la traverse. L'une des limites des essais de traction uniaxiale réside justement dans la détermination de la déformation à la rupture en valeur nominale alors qu'elle correspond au paramètre mécanique de suivi du processus de fragilisation. La déformation nominale est une valeur moyenne de la déformation le long de la partie utile alors qu'en réalité la déformation est hétérogène car elle est localisée dans la striction.

L'utilisation d'un extensomètre vidéo permet de déterminer la déformation directement sur l'échantillon, cette mesure se révèle alors plus précise notamment pour les faibles déformations [4] et permet de déterminer la déformation vraie (ou locale). L'essai consiste à suivre par le biais d'un logiciel de traitement d'images deux marques blanches réalisées sur une éprouvette préalablement noircie. Le centre des marques est reconnu par le logiciel qui calcule la déformation locale en temps réel à partir de l'écart entre ces deux points tout au long de l'essai. Le logiciel de corrélation d'images enregistre les données sur le déplacement et la déformation et les synchronise avec les données brutes de la déformation sur le logiciel d'essai des matériaux BlueHill®.

Dans notre étude sur la fragilisation du PA11, nous nous sommes principalement intéressés aux grandes déformations, c'est pourquoi il a été choisi de ne pas utiliser cette technologie pour tous nos essais. Cependant, nous avons tout de même vérifié que nous avons une bonne corrélation entre la mesure de la déformation à partir de la traverse et celle issue de l'extensomètre vidéo. Des essais mécaniques vidéo-tractés ont été réalisés sur BESNO vieilli 100 heures sous air à 110 °C. La Figure 128 montre deux essais représentatifs de la mesure par extensomètre vidéo en portant la déformation vraie en fonction de la déformation nominale.

[4] G'Sell C, Hiver JM, Dahoun A, Souahi A. Video-controlled tensile testing of polymers and metals beyond the necking point. *J Mater Sci* **27**,18 (1992) 5031-5039.

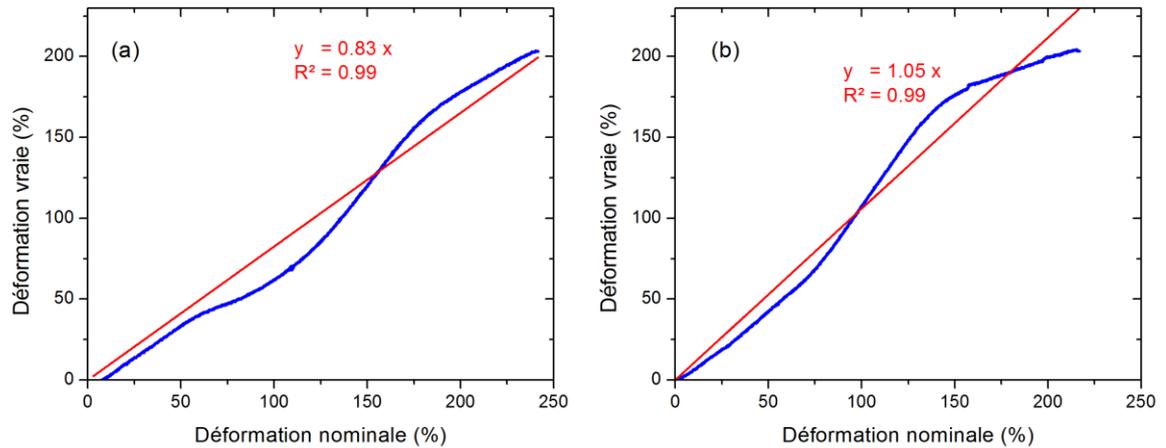


Figure 128. Essais représentatifs de mesure par extensomètre vidéo (vitesse nominale de 10 mm min^{-1}):
Variation de la déformation vraie (déterminée par l'extensomètre vidéo) portée en fonction de la
déformation nominale (déterminée par le déplacement de la traverse) pour BESNO vieilli 100 heures sous
air à $110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Il existe une relation linéaire proche de l'unité entre les deux méthodes. Dans la plupart des cas, on constate un décrochement systématique de la droite qui peut s'expliquer par le fait que la striction ne débute pas entre les deux marques utilisées par l'extensomètre vidéo de sorte que la mesure locale n'est pas tout à fait représentative de la mesure globale du matériau. Cependant, cet écart est effacé lorsque la striction est totalement propagée, on peut en déduire que la déformation nominale reste tout de même adaptée à notre étude.

ANNEXE 3 : Détermination de la température vitreuse du

PA11

Nous avons souhaité étudier l'influence de la température de déformation sur le comportement mécanique du PA11 au cours de l'oxydation en prenant soin de choisir des températures permettant d'avoir les deux cas de figures : une phase amorphe à l'état caoutchique et une phase amorphe à l'état vitreux.

L'analyse mécanique dynamique (DMA pour *Dynamic Mechanical Analysis*) est dédiée à l'étude des propriétés mécaniques d'un matériau visco-élastique, c'est le cas des polymères. Au cours de la mesure, on applique une déformation oscillatoire contrôlée ainsi qu'une rampe de température à un échantillon dont la géométrie est connue, et on mesure la variation des différents modules :

- Les modules de conservation E' représente la rigidité et la composante élastique du matériau,
- Le module de perte E'' correspond à la composante visqueuse du matériau,
- Le facteur de perte $\tan \delta$ mesure la capacité du corps viscoélastique à dissiper l'énergie mécanique en chaleur (amortissement au cours de la déformation).

Au cours de la mesure, la variation brutale d'un des modules correspond à une transition de phase, il est ainsi possible de déterminer les grandeurs physiques caractéristiques du matériau :

- La transition vitreuse (T_g) qui dépendant de la fréquence. La DMA est une technique sensible pour la détermination de la T_g , notamment dans le cas du PA11, contrairement à la DSC.
- Le module d'Young (complexe E^*) qui est fonction de la température et de la fréquence d'excitation,
- Les autres transitions de phase au cours d'une rampe de température.

La DMA Q800 (Thermal Analysis) est utilisée pour nos films BESNO (70 μm d'épaisseur), la déformation est fixée à 0.1 % pour une fréquence de 1 Hz. Les éprouvettes sont rectangulaires (15x5 mm). La Figure 129 présente la variation du module de conservation E' au cours de l'essai mécanique dynamique sur un film BESNO non vieilli.

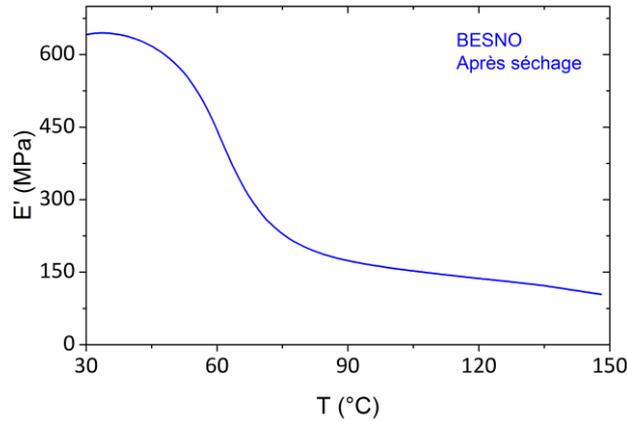


Figure 129. Réponse du module de conservation E' face à une déformation fixée à 0.1 % au cours d'un balayage en température entre 30 et 150 °C (2 °C min^{-1}) pour un film BESNO non vieilli (après un séchage sous vide à 50 °C).

On constate que le module de conservation E' chute brutalement entre 50 et 70 °C. La T_g qui correspond au point d'inflexion est de 60 °C. On peut donc indiquer que les échantillons sollicités à 25 et 50 °C ont une phase amorphe à l'état vitreux et la phase amorphe de ceux sollicités à 80 et 110 °C se trouve à l'état caoutchoutique.

Outre la T_g , on observe un léger changement de pente autour de 130 °C qui correspond à la transition de Brill (BT) [5,6]. Il s'agit d'une transition à l'état solide au cours de laquelle le matériau passe d'une phase cristalline à une autre. Au-delà de BT, la mobilité du segment paraffinique est accrue dans la phase cristalline du polyamide [7].

[5] Biangardi H.-J. Brill transition of polyamide 6.12. *Macromol Sci Part B: Phys* **29**,2-3 (1990) 139-153.

[6] Rhee S, White JL. Crystalline Structure and Morphology of Biaxially Oriented Polyamide-11 Films. *J Polym Sci: Part B: Polym Phys* **40**,23 (2002) 2624-2640.

[7] Brill R. Über das Verhalten von Polyamiden beim Erhitzen. *J Prakt Chem* **161** (1942) 49-64.

ANNEXE 4 : Détermination du coefficient d'extinction molaire du groupe fonctionnel imide

L'utilisation de la loi de Beer Lambert nécessite de connaître le trajet optique c'est pourquoi il a été décidé de travailler avec une cuve scellée KBr Omnicell™, de marque Specac (référence 1800) qui permet de travailler avec des solutions. Dans un premier temps, l'interfrange est réalisé en absence de solvant (Figure 130) afin de calculer précisément le trajet optique noté e avec la relation suivante :

$$e = \frac{m}{2n(p_1 - p_2)} \quad (\text{Eq. 1})$$

Avec n l'indice de réfraction de la solution contenue dans la cellule KBr ($n = 1$ pour la cellule vide), m est le nombre de franges entre les deux pics p_1 et p_2 dont on note la valeur (en rouge sur la Figure 130) et ($m = 19$).

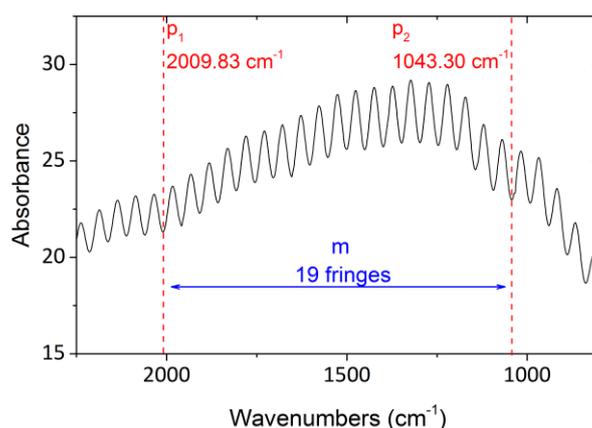


Figure 130. Interfrange : détermination de l'épaisseur de la cuve.

Le chloroforme (CHCl_3) étant un bon solvant pour le diacétamide [8], des solutions dont la concentration varie entre $1 \cdot 10^{-2}$ et $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ sont préparées et caractérisées par IR. La Figure 131 présente les spectres IR de CHCl_3 et de deux solutions de diacétamide dans la région des carbonyles (1600 et 1800 cm^{-1}).

[8] Karabulut S, Namli H, Mella M. Detection of relative dimer and rotamer concentrations of diacetamide in different solvents by FT-IR spectroscopy and DFT calculations. *Vib Spectrosc* **57,2** (2011) 294-299

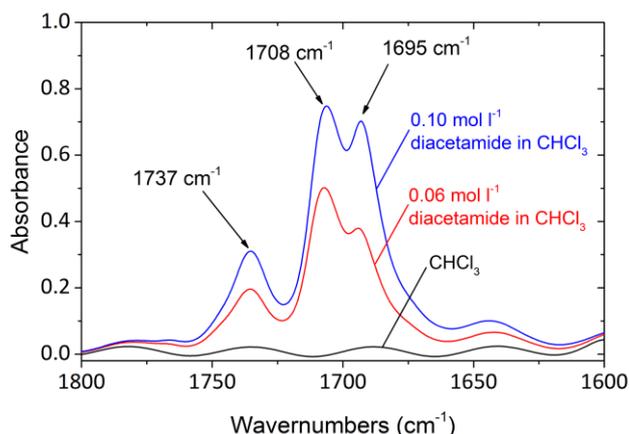


Figure 131. Spectres IR de CHCl_3 et de deux solutions de diacétamide dans CHCl_3 (0.06 et 0.1 mol L^{-1})

Les carbonyles de l'imide absorbent à $\nu_{\text{C=O}}^{\text{as}} = 1737 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{\text{C=O}}^{\text{s}} = 1695 \text{ cm}^{-1}$. Roger *et al* attribue aussi les bandes des carbonyles de l'imide à 1735 et 1690 cm^{-1} aux imides au cours de la photo-oxydation de polyamides aliphatiques [9]. On choisit de déterminer le coefficient d'extinction molaire de la fonction imide (ϵ_{imide}) à 1737 cm^{-1} correspondant au pic à 1734 cm^{-1} dans le PA11. ϵ_{imide} est déterminé à partir de la droite d'étalonnage $\text{Abs}_{1737\text{cm}^{-1}} = f([\text{Diacétamide}])$ (Figure 132).

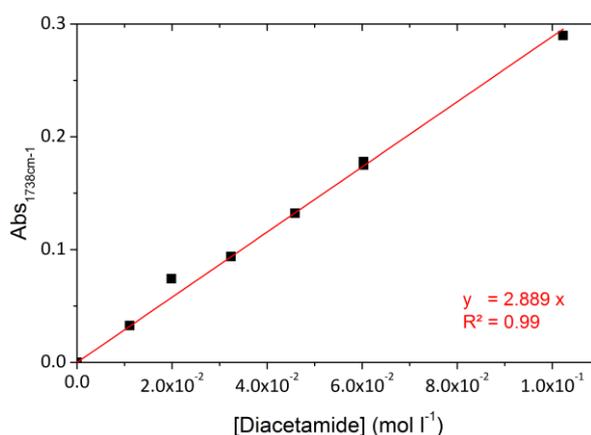


Figure 132. Droite d'étalonnage de solutions des solutions de diacétamide dans CHCl_3 à 1737 cm^{-1} .

On obtient : $\epsilon_{\text{imide}} = 285 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

[9] Roger A, Sallet D, Lemaire J. Photochemistry of aliphatic polyamides. 4. Mechanisms of photooxidation of polyamide 6, 11 and 12 at long wavelengths. *Macromol* **19**,3 (1986) 579-584.

ANNEXE 5 : Description de la cellule chauffante IR *in situ*

La Figure 133 décrit la cellule chauffante et haute pression démontable Harrick de référence HPL-TC-13-3 fournie par EuroLabo. La plaque arrière (11) sur laquelle elle est posée lui permet d'être facilement installée dans le spectrophotomètre Spectrum Two (PerkinElmer). L'échantillon, un film d'environ 70 μm , est placé entre deux fenêtres ZnSe (4) d'une épaisseur de 5 mm et d'un diamètre de 13 mm, un espaceur (entretoise) de 750 μm en Teflon[®] (5) est placé entre l'échantillon et une des fenêtres afin de permettre la circulation des gaz. Les essais peuvent être réalisés sous air, azote ou oxygène ; pour ce faire, la cellule est connectée (9) à une bouteille de gaz Alphagaz[™] (Air Liquide) équipée d'un détendeur. La température est contrôlée par un thermocouple (7) placé dans le corps de la cellule et deux cartouches de chauffage connectés à un contrôleur de température Harrick de référence ATK-024-4 fourni par EuroLabo.

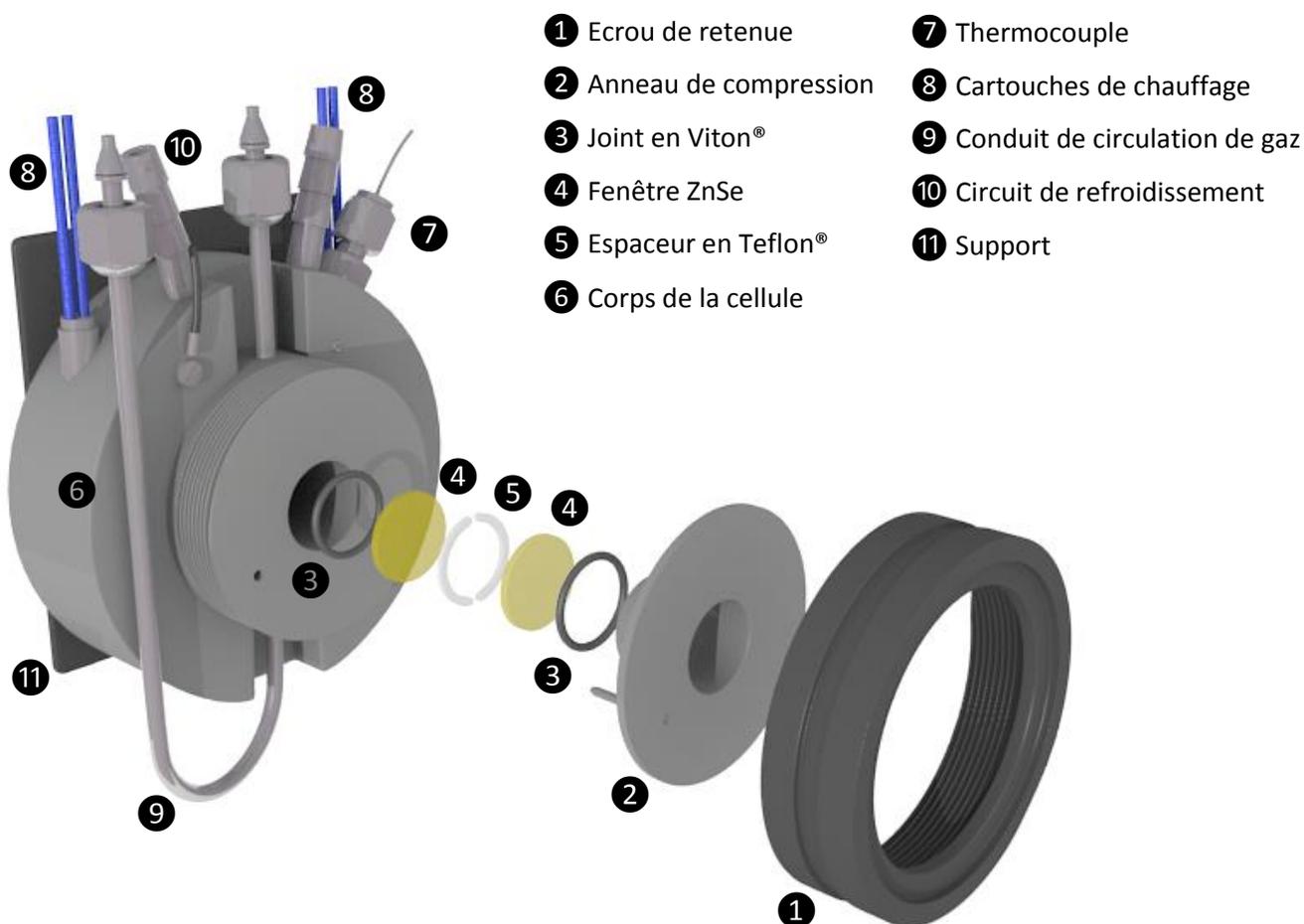


Figure 133. Vue éclatée de la cellule IR de référence HPL-TC-13-3 (Harrick).

Le logiciel Spectrum Timebase[™] (PerkinElmer) permet de déterminer la fréquence des mesures IR, les spectres sont une moyenne de 32 scans avec une résolution au de 4 cm^{-1} . Nous avons généralement réalisé un spectre toutes les 10 minutes durant 70 à 150 heures de vieillissement. Le logiciel donne directement accès à la cinétique de variation de l'absorbance à 1734 cm^{-1} .

ANNEXE 6 : Post-polycondensation en phase solide (PCS)

La post-polymérisation en phase solide est généralement utilisée dans le but de préparer de polyamides de masse molaire élevée. Cette technique permet de pallier aux différents problèmes induits par une polymérisation en masse : la difficulté de retirer les traces de monomères restants, l'augmentation de la viscosité et la gestion de la dissipation de la chaleur pour les réactions exothermiques. De plus, il est très difficile d'obtenir des macromolécules à hauts poids moléculaires en polymérisation en masse pour les polyamides de spécialité dont les températures de préparation peuvent être supérieures à 300 °C [10,11], c'est le cas des PA de spécialités tels que le PA42 et le PA46 dont la cristallinité est très élevée et la T_f est supérieure à 290 °C. La PCS est alors une extension indispensable à la polycondensation en masse, on parle alors de *solid state finishing*.

La Figure 134 schématise les différentes étapes de préparation du PA66 par *solid state finishing*. Dans un premier, il s'agit de préparer le prépolymère : (1) la température de l'autoclave peut atteindre 200 °C et la pression est augmentée afin de limiter la perte des composés organiques volatiles tels que l'hexaneméthylène diamine. Par la suite, (2) on augmente encore la température jusqu'à 270 °C et la pression est réduite afin de favoriser la réaction de polymérisation. Pour obtenir des polymères de masses molaires plus élevées, après la mise en œuvre (poudre, granulé, film, fibre, etc), (3) les prépolymères sont placés dans un séchoir sous vide/atmosphère inerte à une température T telle que $T_g < T < T_f$ afin de subir la PCS.

[10] Gaymans R, Venkataraman V, Schuijjer J. Preparation and some properties of nylon 42. *J Polym Sci Polym Chem Ed* **22**,6 (1984) 1373-1382.

[11] Roerdink E, Warnier J. Preparation and properties of high molar mass nylon-4,6: a new development in nylon polymers. *Polymer* **26**,10 (1985) 1582-1588.

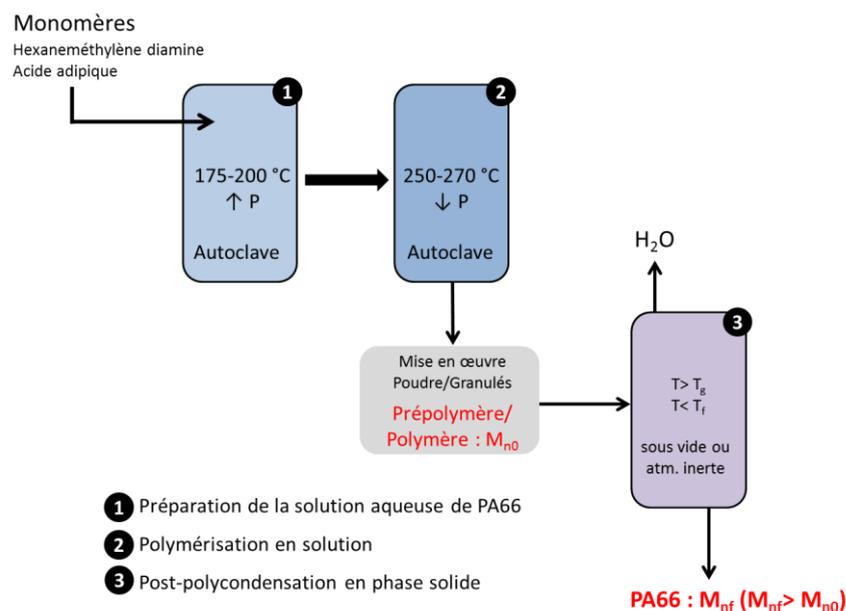


Figure 134. Schéma des étapes de préparation de PA66 de masse molaire élevée par polymérisation en phase solide du pré-polymère.

Le Tableau 24 est une compilation de quelques conditions de PCS pour différents polyamides et des masses molaires finales qui peuvent être atteintes.

Prépolymère et géométrie	T (°C)	Temps de réaction (h)	M_{n0} (kg mol ⁻¹)	M_{nf} (kg mol ⁻¹)	Réf.
PA46 (fibre)	240-260	2	41	60-110	[12]
PA6	190-220	12	17	24-32	[13]
PA66	90-135	10	10	12-20.5	[14]
PA66 (fibre)	220-250	2	40	66-280	[12,15]

Tableau 24. Exemples de conditions de post-polycondensation et masses molaires atteintes pour quelques polyamides.

La Figure 135 ci-dessous montre l'influence de la température au cours de la préparation par PCS du PA6 sur lit fixe, le débit de N_2 est de 60 mL min⁻¹ [13].

- [12] Srinivasan R, Almonacil C, Narayan S, Desai P, Abhiraman A. Mechanism, kinetics and potential morphological consequences of solid-state polymerization. *Macromol* **31**,20 (1998) 6813-6821.
- [13] Xie J. Kinetics of the solid-state polymerization of nylon-6. *J Appl Polym Sci* **84**,3 (2002) 616-621.
- [14] Griskey R, Lee B. Thermally induced solid-state polymerization in nylon 66. *J Appl Polym Sci* **10** (1966) 105-111.
- [15] Srinivasan R, Desai P, Abhiraman A, Knorr R. Solid state polymerization vis-à-vis fiber formation of step-growth polymers: I. Results from a study of nylon 66. *J Appl Polym Sci* **53**,13 (1994) 1731-1743.

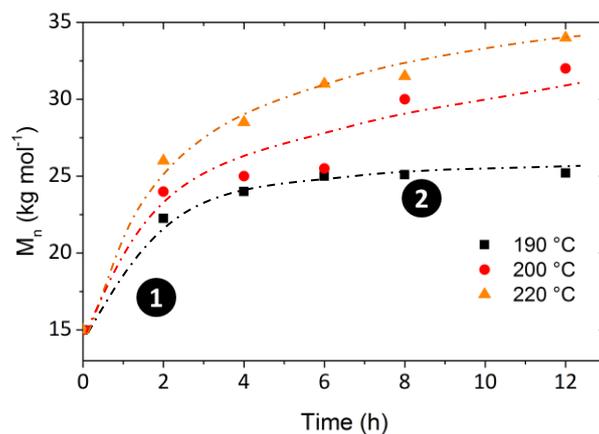


Figure 135. Evolution de M_n au cours de PCS du PA6 réalisé dans un réacteur lit fixe avec un débit de N_2 de 60 mL min^{-1} [13].

On retrouve deux étapes cinétiques avec (1) une distribution homogène des bouts de chaîne puis, (2) la diffusion des groupes terminaux devient un facteur limitant qui affecte la vitesse de réaction.

ANNEXE 7 : Les antioxydants phénoliques et leur suivi

Le Tableau 25 comporte les caractéristiques physico-chimiques des trois antioxydants phénoliques.

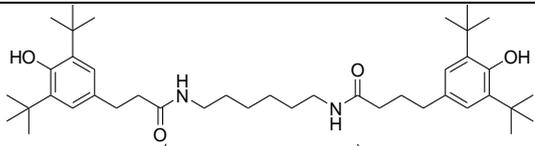
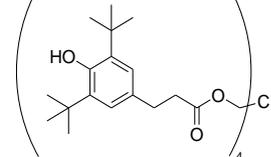
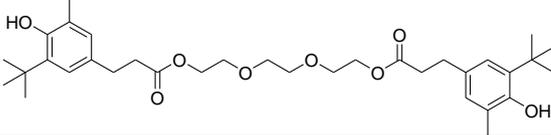
Antioxydant	Formule chimique	Masse molaire (g mol ⁻¹)	T _f
Irganox® 1098		636.96	156-161
Irganox® 1010		1177	110-125
Irganox® 245		586.76	76-79

Tableau 25. Caractéristiques physico-chimiques des antioxydants phénoliques de l'étude.

1. Procédure de mesure d'OIT dans le cas du PA11

Nous avons souhaité utiliser la même démarche dans le cas des polyoléfines en tentant de mesurer l'OIT pour nos films stabilisés au cours de l'oxydation. La capsule en aluminium contenant l'échantillon (~ 5 mg) est placée dans le four de la DSC Q20 (ThermalAnalysis). La procédure correspond dans un premier temps à une rampe de 10 °C min⁻¹ (de 50 à 190 °C) sous N₂ puis à une isotherme à 190 °C sous O₂ (60 mL min⁻¹).

2. Dosage HPLC : système chromatographique et préparation des échantillons

Les dosages ont été réalisés sur une HPLC Agilent 1100 Series combinée à un détecteur UV (280 nm) avec une colonne chromatographique (Hypersil™ ODS C18) mesurant 125 mm pour un diamètre de 4 mm, la taille des particules est de 5 µm et celle des pores est de 120 Å (silice greffée). La phase mobile est du méthanol (MeOH).

Les étapes de préparation des échantillons de PA11 stabilisés et des étalons sont décrites comme suit :

(1) *Dissolution du film polymère*

200 à 500 mg de film sont introduits dans un flacon dans lequel on ajoute 2 mL d'HFIP (1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol). Le flacon est placé dans un bain ultrason pendant 3 à 5 heures.

(2) Précipitation du polymère

Une fois l'échantillon totalement dissous, on introduit 3 mL de dichlorométhane (DCM) puis 15 mL de MeOH. Après une agitation manuelle, on laisse reposer le mélange pendant près de 24 heures.

(3) Préparation des étalons

Les étalons d'Irganox® 1098 et Irganox® 1010 sont préparés dans un mélange MeOH/DCM (80/20), et dans du MeOH pour l'Irganox® 245.

(4) Filtration

Les étalons ainsi que les échantillons à doser sont filtrés à travers des filtres Acrodisc CR PTFE 0.2 µm (PALL Light Sciences) avant l'injection dont le volume est compris entre 10 et 20 µL.

THERMO-OXYDATION DES POLYAMIDES

RESUME : Les polyamides sont des thermoplastiques techniques qui entrent dans la conception de pièces destinées à remplacer certains composants métalliques des moteurs automobiles. En dépit de propriétés mécaniques initiales satisfaisantes, leur tenue à long terme est limitée par leur sensibilité à l'oxygène conduisant à des réactions de thermo-oxydation. Ces réactions ont été largement étudiées dans le cas des polyoléfines mais peu dans le cas des polyamides, rendant nécessaire l'élaboration d'un modèle cinétique susceptible de prédire la fragilisation donc la durée de vie des polyamides. Cette thèse est une contribution à la compréhension du processus d'oxydation dans le cas des polyamides aliphatiques et à la construction d'un modèle cinétique. La démarche cinétique réside tout d'abord dans la caractérisation physico-chimique multi-échelle de films de PA11 oxydés dans différentes conditions de températures (90 à 165 °C sous air) et sous différentes pressions partielles d'oxygène. Un modèle cinétique couplant oxydation et post-polycondensation est proposé ici : il permet de simuler les données expérimentales (hydroperoxydes, carbonyles et masse molaires) quelles que soient les conditions d'exposition. Parallèlement, un critère intrinsèque gouvernant la fragilisation du PA11 est identifié afin de prédire cette dernière à partir du modèle cinétique. Enfin, l'influence de l'ajout d'antioxydants phénoliques et des sels de cuivre sur la cinétique d'oxydation est caractérisée. Un premier modèle cinétique prenant en compte la stabilisation du PA11 décrit les tendances spécifiques de la stabilisation du PA11 comme l'apparition de la pseudo-période d'induction contribuant à une augmentation significative de la durée de vie du PA11.

Mots clés : polyamides aliphatiques, thermo-oxydation, modèle cinétique, hydroperoxydes, prédiction de la durée de vie.

THERMAL OXIDATIVE DEGRADATION OF POLYAMIDES

ABSTRACT: Some metal components of automotive engine are bound to be replaced by polyamide parts. However, despite their thermal resistance polyamides are sensitive to oxygen leading to thermal oxidation chain reactions responsible for their long-term properties. While durability is critical for polyamide users, only a few studies deal with the elaboration of a kinetic model capable of predicting polyamide lifetime (time to embrittlement) in contrary to polyolefins (especially polyethylene). This PhD thesis is a contribution to the understanding of aliphatic polyamide thermal degradation by considering chemical and physical aspects of oxidation process in order to build a kinetic model. Our approach is based on a multi-scale physicochemical characterization of oxidized PA11 film samples under air between 90 and 165 °C but also under oxygen pressure. The proposed kinetic model coupling oxidation and solid state polymerization is able to simulate the whole experimental data (hydroperoxides, carbonyls and molar mass changes). In a same time, an intrinsic criterion for embrittlement is assessed to predict lifetime whatever the exposure conditions. Finally, the influence of phenols and copper salts on the oxidation kinetic is investigated. A first kinetic model including the phenol stabilizing effect is capable of simulating the main observed trends for stabilized PA11 such as the appearance of the pseudo induction period which contributes to the significant improvement of PA11 durability.

Keywords : aliphatic polyamides, thermal oxidation, kinetic model, hydroperoxides, lifetime prediction.