Analyse et modélisation cinétique du vieillissement thermique des matrices PEI et PEEK et ses conséquences sur l'absorption d'eau

Emilie Courvoisier

▶ **To cite this version:**

Emilie Courvoisier. Analyse et modélisation cinétique du vieillissement thermique des matrices PEI et PEEK et ses conséquences sur l'absorption d'eau. Mécanique [physics.med-ph]. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2017. Français. NNT : 2017ENAM0005 . tel-01511525

HAL Id: tel-01511525

https://pastel.hal.science/tel-01511525

Submitted on 21 Apr 2017

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.

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY

ARTS ET MÉTIERS ParisTech

2017-ENAM-0005

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

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité " Mécanique - Matériaux "

présentée et soutenue publiquement par

Emilie COURVOISIER

le 6 mars 2017

Analyse et modélisation cinétique du vieillissement thermique des matrices PEI et PEEK et ses conséquences sur l'absorption d'eau

Directeur de thèse : **Xavier COLIN**

Jury

M. Jean-François GERARD, Professeur, IMP, INSA Lyon	Président
M. Pierre-Olivier BUSSIERE, Maître de Conférences, HDR, ICCF, Université Blaise Pascal	Rapporteur
M. Marco GIGLIOTTI, Professeur, Institut P', Université de Poitiers	Rapporteur
Mme Lénaïk BELEC, Maître de Conférences, MAPIEM, Université de Toulon	Examinateur
M. Xavier COLIN, Professeur, PIMM, Arts et Métiers ParisTech	Examinateur
M. Yoann BICABA, Ingénieur, Safran Composites	Invité

T H È S E

Arts et Métiers ParisTech - Campus de Paris
Laboratoire de Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux

REMERCIEMENTS

Ces travaux de recherche ont été effectués au sein du Laboratoire Procédé Ingénierie Mécanique et Matériaux de l'ENSAM de Paris, en collaboration avec Safran Composites.

Je souhaite donc remercier tout d'abord Yoann Bicaba, encadrant industriel à l'origine de ce projet, pour la confiance qu'il m'a accordée dès le début pour mener cette étude passionnante.

Je tiens à remercier sincèrement Xavier Colin, qui a dirigé ces travaux de thèse. Je te remercie particulièrement pour ta disponibilité, ton aide et tes conseils pertinents ainsi que pour les discussions que nous avons partagées. Ce fut un réel plaisir de travailler avec toi pendant ces trois ans, durant lesquels j'ai énormément appris.

J'adresse ensuite mes remerciements à l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude. Je remercie Monsieur Jean-François Gérard d'avoir accepté de présider ce jury. Merci également à Monsieur Pierre-Olivier Bussière et Monsieur Marco Gigliotti pour avoir rapporté ces travaux de thèse. Enfin merci à Madame Lénaïk Belec pour avoir examiné ce travail. Je tiens à vous remercier pour les échanges pertinents et constructifs le jour de la soutenance.

Un immense merci également à l'ensemble des membres du laboratoire PIMM pour votre accueil chaleureux et pour tous les bons moments passés avec vous pendant ces trois années. En particulier, je te remercie Gaëlle pour ton aide et ta disponibilité, Paulo pour toutes ces heures passées aux autoclaves mais aussi pour tous les moments partagés autour d'un verre ou lors de nos parties de tennis, Alain Guinault pour ton aide précieuse dans l'obtention de films de PEEK, et Alain Gaudy pour les essais mécaniques mais surtout ta bonne humeur permanente et le fameux sorbet coco.
Merci aussi à mes co-bureaux : Alexandre pour ton accueil et tes conseils plus qu'utiles en début de thèse, et Sebastian et Maxime pour tous les supers moments partagés dans la joie et la bonne humeur.
J'adresse enfin un remerciement particulier à Adrien et Estève, pour tous nos moments de complicité et nos longues discussions (scientifiques ou non) au labo et en dehors. Ce fut un réel plaisir de partager ces trois années de thèse avec vous.

Remerciements

Pour finir, je voudrais remercier ma famille : mes parents, ma sœur et mon frère, pour m’avoir toujours soutenu, et particulièrement ma maman. Merci pour tout ce que tu as toujours fait pour nous.
Enfin, je te remercie Romain pour ton soutien de tous les jours, ta patience et ton réconfort dans les moments de doute.

Merci à tous !

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 5

Introduction 6

I Vieillissement thermique 6

I.1 De la matrice PEI 6

I.1.1 Echelle moléculaire 7

I.1.2 Echelle macromoléculaire 11

I.1.3 Echelle morphologique 14

I.1.4 Echelle macroscopique 17

I.2 De la matrice PEEK 18

I.2.1 Echelle moléculaire 18

I.2.2 Echelle macromoléculaire 23

I.2.3 Echelle morphologique 24

I.2.4 Echelle macroscopique 30

II Vieillissement humide 31

II.1 Propriétés de transport de l'eau 32

II.1.1 Mécanismes de sorption d'eau 32

II.1.2 Cinétique de diffusion 36

II.1.3 Lien avec la structure chimique du matériau 40

II.1.3.1 Interactions eau – groupe polaire 41

II.1.3.2 Impact de l'hydrolyse sur l'hydrophilie 43

II.1.3.3 Impact du vieillissement thermique sur l'hydrophilie 45

II.2 Conséquences du vieillissement humide sur les propriétés d'usage 46

II.2.1 Gonflement et plastification 46

II.2.2 Effet sur les propriétés mécaniques 47

III Prédiction de la durée de vie 50

III.1 Approche empirique : loi d'Arrhenius 50

III.2 Approche multi-échelle 52
III.2.1 Principe de l'approche 53
III.2.2 Modélisation cinétique 54
Conclusion 55
Références bibliographiques 56
CHAPITRE II MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES 69
Introduction 70
I Matériaux 70
II Conditions d'exposition 73
II.1 Vieillissement thermique 73
II.2 Vieillissement humide 73
III Techniques analytiques du suivi du vieillissement thermique 74
III.1 Echelle moléculaire 75
III.1.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourrier 75
III.1.1.1 En mode transmission sur films minces 76
III.1.1.2 IRTF en mode ATR sur échantillons épais 82
III.1.2 Gravimétrie 84
III.2 Echelle macromoléculaire 84
III.2.1 Calorimétrie Différentielle à Balayage 85
III.2.2 Fraction de gel 85
III.3 Echelle morphologique 86
III.3.1 Suivi du vieillissement physique du PEI 86
III.3.2 Suivi des modifications de la structure cristalline du PEEK 88
III.4 Echelle macroscopique 89
Références bibliographiques 92
CHAPITRE III VIEILLISSEMENT THERMIQUE DU PEI 95
Introduction 96
I Modification de la structure moléculaire 97
I.1 Résultats dans l'air 97

I.1.1 Analyse IRTF 97
I.1.2 Perte de masse 102
I.2 Effet de la pression partielle d'oxygène sur la cinétique de dégradation 105
I.3 Mécanismes 109
I.3.1 Disparition des CH_3 et accumulation des alcools 109
I.3.2 Formation des phénols et disparition des liaisons éther 110
II Modification de la structure macromoléculaire 110
II.1 Evolution de T_g dans l'air 114
II.2 Effet de la pression partielle d'oxygène 116
II.3 Mécanismes 119
III Modification de la structure morphologique 122
III.1 Vieillissement physique dans l'air 122
III.2 Mécanisme 126
IV Détermination des épaisseurs des couches oxydées : vers l'échelle microscopique 127
IV.1 Epaisseur de couche oxydé dans l'air 128
IV.1.1 Microscopie optique 128
IV.1.2 Spectroscopie Infrarouge 130
IV.1.3 Micro-indentation 131
IV.1.4 Discussion 133
IV.2 Impact du vieillissement thermique sur les propriétés élastiques 135
Conclusion 137
Références bibliographiques 139
CHAPITRE IV VIEILLISSEMENT THERMIQUE DU PEEK 141
Introduction 142
I Modification de la structure moléculaire 143
I.1 Résultats dans l'air 143
I.1.1 Analyse IRTF 143
I.1.2 Perte de masse 149
I.2 Effet de la pression partielle d'oxygène sur la cinétique de dégradation 151

I.3 Mécanismes 157
II Modification de la structure macromoléculaire 162
II.1 Evolution de T_g dans l'air 163
II.2 Effet de la pression partielle d'oxygène.....165
II.3 Mécanismes 168
III Modification de la structure morphologique.....171
III.1 Résultats dans l'air 171
III.1.1 Evolution des thermogrammes DSC au niveau du pic de fusion.....172
III.1.2 Epaisseur des lamelles cristallines 174
III.1.3 Taux de cristallinité.....175
III.2 Effet de la pression d'oxygène.....178
III.2.1 Evolution des thermogrammes DSC au niveau du pic de fusion.....178
III.2.2 Epaisseurs des lamelles cristallines.....180
III.2.3 Taux de cristallinité total 181
III.3 Proposition de mécanisme.....181
IV Détermination des épaisseurs de couches oxydées : vers l'échelle microscopique .183
IV.1 Epaisseurs de couches oxydées.....184
IV.1.1 Microscopie optique.....184
IV.1.2 Spectroscopie Infrarouge.....186
IV.1.3 Micro-indentation 187
IV.1.4 Discussion 189
IV.2 Impact du vieillissement thermique sur les propriétés élastiques 191
Conclusion.....195
Références bibliographiques.....196
CHAPITRE V VIEILLISSEMENT HUMIDE DES MATRICES PEI ET PEEK 201
Introduction.....202
I Vieillissement humide des matrices vierges.....202
I.1 Concentration maximale d'eau absorbée.....202
I.2 Solubilité.....205

I.3 Diffusion 206
II Analyse des interactions eau-groupe polaire 208
II.1 Paramètre de solubilité 209
II.2 Concentration d'eau à l'équilibre 211
II.3 Diffusion 214
III Vieillissement humide après vieillissement thermique dans l'air 216
III.1 Courbes cinétiques d'absorption d'eau 218
III.2 Paramètre de solubilité 220
III.3 Concentration d'eau à l'équilibre 221
III.3.1 Isothermes de sorption et coefficient de solubilité 221
III.3.2 Relation structure – propriété 223
III.4 Diffusion d'eau 224
Conclusion 228
Références bibliographiques 230
CHAPITRE VI MODELISATION CINETIQUE DES VIEILLISSEMENTS THERMIQUE ET HUMIDE DU PEI ET DU PEEK 233
Introduction 234
I Dégradation thermique du PEI 236
I.1 Proposition de schéma mécanistique 236
I.1.1 Amorçage 236
I.1.1.1 Thermolyse 236
I.1.1.2 Décomposition des hydroperoxydes 238
I.1.2 Propagation 240
I.1.3 Terminaison 241
I.1.3.1 Entre deux radicaux alkyle 241
I.1.3.2 Entre un radical peroxy et un radical alkyle 242
I.1.3.3 Entre deux radicaux peroxy 243
I.1.4 Schéma mécanistique final 244
I.2 Modèle cinétique 245

I.2.1 Système d'équations différentielles 245
I.2.2 Simplification du problème 246
I.2.3 Résultats 247
I.2.3.1 Simulation des données expérimentales 247
I.2.3.2 Discussion 251
II Dégradation thermique du PEEK 253
II.1 Proposition de schéma mécanistique 253
II.1.1 Amorçage 253
II.1.1.1 Thermolyse 254
II.1.1.2 Décomposition des hydroperoxydes 256
II.1.2 Propagation 258
II.1.3 Terminaison 260
II.1.3.1 Entre deux radicaux alkyle 260
II.1.3.2 Entre un radical peroxy et un radical alkyle 261
II.1.3.3 Entre deux radicaux peroxy 263
II.1.3.4 Réactions de condensation 264
II.1.4 Schéma mécanistique final 264
II.2 Modèle cinétique 265
II.2.1 Système d'équations différentielles 265
II.2.2 Simplification du problème 268
II.2.3 Résultats 269
II.2.3.1 Simulation des données expérimentales 269
II.2.3.2 Discussion 274
III Conséquences de l'oxydation sur l'absorption d'eau 279
Conclusion 282
Références bibliographiques 283
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 287
ANNEXES 293
Références 300

INTRODUCTION GENERALE

La compétition sur le marché aéronautique dépend d'enjeux à la fois économiques et écologiques tels que la réduction des coûts, de la masse embarquée et de la consommation de carburant. C'est pourquoi, depuis son origine, l'industrie aéronautique est à la recherche de nouveaux matériaux plus légers aux propriétés thermomécaniques élevées. Dans ce contexte, l'emploi de matériaux composites constitués de matrice organique renforcée par des fibres de verre ou de carbone (CMO) n'a cessé de progresser, dans le but de remplacer peu à peu les matériaux métalliques. D'abord conçus pour la fabrication de pièces de structure (ailes, queue, fuselage), les CMO sont maintenant envisagés pour des applications dans des environnements thermochimiques de plus en plus sévères, comme les zones proches des sources de chaleur (environnements de moteur d'avion).
Actuellement, les matériaux composites utilisés dans l'aéronautique sont principalement constitué de matrices thermodurcissables, en général des résines époxy ou polybismaléimides, renforcées par des fibres de carbone longues ou continues. Cependant, ces matrices possèdent quelques désavantages, notamment en termes de recyclabilité. Au contraire, de par leur structure linéaire, les thermoplastiques peuvent être recyclés et réutilisés. De plus, l'utilisation de telles matrices faciliterait l'intégration de fonctions et l'assemblage par collage/soudage de pièces de même nature ou de natures différentes (hybridation). C'est pourquoi l'industrie aéronautique envisage actuellement les CMO à matrice thermoplastique pour des applications structurales.

Parmi les polymères thermoplastiques pouvant répondre au cahier des charges, le polyétherimide (PEI) et le poly(éther éther cétone) (PEEK) apparaissent comme deux sérieux candidat. Il s'agit respectivement de polymères amorphe et semi-cristallin de structure aromatique. Cette dernière leur confère à la fois de hautes performances thermomécaniques ($T_g \approx 214$ °C pour le PEI et $T_g \approx 150$ °C et $T_f \approx 340$ °C pour le PEEK) et une grande résistance chimique à la plupart des solvants usuels (acétone, toluène, acétate d'éthyle, etc.) et aux fluides aéronautiques (en particulier le Skydrol).
En conditions de fonctionnement, ces matériaux seront soumis à des contraintes thermiques et chimiques sévères et couplées. En effet, ils seront exposés :

- À un vieillissement thermo-oxydant dans l'air à 180 °C en continu, voire à 200 °C ;
- À un vieillissement humide dans 85 % HR à 70 °C jusqu'à saturation.

Au vu de ces cycles hygrothermiques complexes, ces matériaux doivent répondre au cahier des charges en termes de durée de vie. Dans l'aéronautique, les durées de service

moyennes des engins volants sont de l'ordre de 90 000 h, ce qui fait un total de 60 000 cycles. Ces matériaux ne pourront donc être utilisés que si leur durabilité à long terme est clairement démontrée.

Les fibres de carbone sont en général stables jusqu'à des températures de l'ordre de 250 °C. Dans le domaine de températures considérées, on s'attend donc à ce que la dégradation thermique affecte principalement les phases organiques du matériau composite, en l'occurrence la matrice.
Contrairement à d'autres polymères usuels (ex : le PE, le PP, …), l'impact de la thermo-oxydation sur les matrices PEI et PEEK n'a fait l'objet que de peu de travaux dans la littérature. Le vieillissement humide a été plus largement étudié sur une large variété de polymères. Cependant, des données sur les conséquences du vieillissement thermique, en particulier de l'oxydation, sur le vieillissement humide sont quasi inexistantes.

L'objectif de cette thèse est d'identifier les mécanismes et les cinétiques de dégradation des matrices PEI et PEEK dans les conditions de services des pièces, c'est-à-dire en température en présence d'air (vieillissement thermo-oxydant) et en humidité relative (vieillissement humide). Le but final consiste à proposer un modèle cinétique permettant de prédire l'état structural de ces matrices après leurs vieillissements thermique et humide.

Le manuscrit sera divisé en six chapitres.

Le premier chapitre sera consacré à un état de l'art. Dans un premier temps, il traitera des effets du vieillissement thermo-oxydant sur les deux matrices PEI et PEEK aux échelles moléculaire, macromoléculaire, morphologique et macroscopique. Dans un second temps, il s'intéressera au vieillissement humide des matrices PEI et PEEK, ainsi que de ses conséquences sur les propriétés d'usage.

Dans le deuxième chapitre, les matériaux d'étude, les conditions de vieillissement accéléré, ainsi que les différentes techniques expérimentales seront détaillés.

Le troisième chapitre s'attachera à étudier les conséquences de la thermo-oxydation dans l'air et sous plus forte pression partielle d'oxygène sur la matrice PEI dans le but d'élucider les mécanismes de dégradation à toutes les échelles structurales du matériau, c'est-à-dire aux échelles moléculaire, macromoléculaire, morphologique et macroscopique.

Le quatrième chapitre sera quant à lui consacré aux conséquences du vieillissement thermo-oxydant sur la matrice PEEK, également dans l'air et sous plus forte pression partielle d'oxygène, selon la même analyse multi-échelles et multi-techniques déjà adoptée dans le chapitre précédent. A partir de l'ensemble des résultats, les différents mécanismes de dégradation seront élucidés.

Dans le cinquième chapitre, nous nous intéresserons au vieillissement humide des matrices PEI et PEEK. Ce chapitre sera divisé en deux grandes parties. Tout d'abord, les propriétés de transport d'eau (la concentration d'eau à l'équilibre et la diffusion d'eau) seront déterminées dans les matrices vierges. A partir d'une compilation de la littérature, des relations structure – propriété de transport d'eau seront établies. Une deuxième partie sera consacrée à l'impact du vieillissement thermique sur le vieillissement humide. Les propriétés de transport d'eau dans les deux matrices thermo-oxydées seront à leur tour déterminées.

Le sixième et dernier chapitre sera dédié à la modélisation cinétique des vieillissements thermique et humide. Dans une première étape, un modèle cinétique de thermo-oxydation des matrices PEI et PEEK sera établi à partir de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus dans cette thèse mais aussi dans la littérature. Ces résultats permettront de valider le modèle mais aussi de déterminer ses différents paramètres cinétiques en l'utilisant en méthode inverse. Les valeurs de ces différents paramètres seront critiquées. Dans une seconde étape, les relations structure-propriété de transport d'eau seront interfacées avec le modèle cinétique de thermo-oxydation afin de prédire les courbes cinétiques d'absorption d'eau des deux matrices en fonction de leur état d'oxydation.

Enfin, nous conclurons et dresserons des perspectives à cette étude.

CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction 6

I Vieillissement thermique 6

I.1 De la matrice PEI 6

I.2 De la matrice PEEK 18

II Vieillissement humide 31

II.1 Propriétés de transport de l'eau 32

II.2 Conséquences du vieillissement humide sur les propriétés d'usage 46

III Prédiction de la durée de vie 50

III.1 Approche empirique : loi d'Arrhenius 50

III.2 Approche multi-échelle 52

Conclusion 55

Références bibliographiques 56

Introduction

Le PEI (polyétherimide) et le PEEK (poly(éther éther cétone)) sont des polymères aromatiques thermoplastiques haute performance. Ils sont envisagés pour être utilisés en aéronautique comme matrice de structures composites renforcées par des fibres de carbone, exposées dans des conditions environnementales sévères, en particulier en environnement moteur. En effet, ils seront soumis à des cycles hygrothermiques complexes, dans une plage de températures s'étendant depuis la température ambiante jusqu'à 180 °C, et à des expositions prolongées de plusieurs heures à 180 °C à un taux d'humidité de l'ordre de 85 % RH.

C'est pourquoi, ce chapitre bibliographique se compose de deux grandes parties. Tout d'abord, la première partie traite des effets du vieillissement thermo-oxydant des deux matrices PEI et PEEK aux différentes échelles structurales pertinentes, à savoir moléculaire, macromoléculaire, morphologique et macroscopique. Ensuite, la seconde partie se concentre sur le vieillissement humide des matrices PEI et PEEK, ainsi que de ses conséquences sur les propriétés d'usage.

Enfin, deux principales méthodes de prédiction de la durée de vie seront présentées : une approche empirique basée sur la loi d'Arrhenius, suivie d'une seconde mécanistique réduisant au maximum le nombre d'étapes empiriques. Cette dernière repose sur une analyse multi-échelle et multidisciplinaire de la cinétique de dégradation, et place la cinétique chimique au cœur de la modélisation.

I Vieillissement thermique

I.1 De la matrice PEI

La dégradation thermique du PEI a été peu étudiée dans la littérature, principalement à l'état caoutchoutique à haute température supérieure à 300°C. Quelques études ont également été réalisées en dégradation photochimique à 60 °C. Cependant, le PEI étant constitué entre autre d'un motif bisphénol A, nous nous intéresserons aussi aux travaux réalisés sur le polycarbonate et ses dérivés. En effet, la dégradation thermique et photochimique de ces derniers a plus largement été étudiée dans la littérature. Nous élargirons également le champ de recherches aux études menées sur d'autres types de polyimide, pour mieux comprendre la dégradation des groupes imides.

Les modifications au cours du vieillissement ont été observées par plusieurs auteurs, aux échelles moléculaire, macromoléculaire et morphologique à l'aide de techniques d'analyse

complémentaires. Les conséquences de ces modifications sur les propriétés mécaniques ont également été regardées.

I.1.1 Echelle moléculaire

Des modifications de composition chimique ont été détectées pendant le vieillissement thermique du PEI. Sur la base de ces observations, il a été conclu que la dégradation thermique du PEI serait amorcée par la coupure des liaisons plus vulnérables de la chaine macromoléculaire. Celle-ci peut avoir lieu au niveau des groupes CH_3 mais aussi du groupe isopropyle de l'unité bisphénol A [1]–[3], au niveau des liaisons éther, entre les unités phényle et phthalimide, ou encore au niveau du groupe imide [2]–[8]. Selon Corres et al [1], l'étape initiale de décomposition est la coupure au niveau des liaisons C-CH_3, qui possèdent l'énergie de dissociation la plus basse de la chaine polymère : E_d(C-CH_3) = 251 kJ.mol^{-1}. Les autres coupures se font ensuite de façon aléatoire. Ces ruptures de chaine, observées aussi bien sous atmosphère inerte que dans l'air pour différents polyimides, conduisent à la disparition des groupes éther (à 1250 cm^{-1}), des atomes d'H des cycles aromatiques (vers 825 et 885 cm^{-1}) et à la formation de groupes OH (vers 3500 cm^{-1}) [5], [9]. La diminution de la bande d'absorption correspondant à la substitution des cycles imides (à 1500 cm^{-1}) est également constatée par analyse IRTF [5].

A haute température, les coupures de chaine entrainent aussi la formation d'une grande variété de produits volatils. Ceux-ci ont été mis en évidence par analyse gravimétrique (ATG) ou pyrolyse couplée à la spectrométrie de masse (MS) ou la spectroscopie IRTF, ou encore par analyse MALDI-TOF. Il s'agit de CO et CO_2 (entre 2100 et 2400 cm^{-1}) , de H_2O (entre 340 et 4000 cm^{-1}), du méthane (CH_4, attribué à 3015 cm^{-1}) obtenu par élimination des groupes méthyle des unités de bisphénol A [1], [3], [8], ainsi que d'isocyanates (liaisons N=C=O entre 1000 et 2000 cm^{-1}) provenant de la dégradation du cycle imide [8], [10]–[13]. A 850 °C, Perng [12] a aussi mis en évidence la formation d'aniline provenant de coupures au niveau du groupe imide hydrolysé par l'eau de décomposition du PEI (Figure I-1). La Figure I-2 représente les spectres infrarouges à transformée de Fourrier (IRTF) mettant en évidence la formation de plusieurs de ces produits pendant la pyrolyse du PEI dans l'air. Sont également détectés des composés de plus forte masse molaire contenant :

- le cycle phényle des groupes phthalimides substitué par H ou OH,
- des extrémités bisphénol A,
- des extrémités phthalimide ou anhydride phthalique.

Ces différents composés sont obtenus par rupture de la chaine macromoléculaire au niveau des unités diphényléthers et phényl-phthalimides, suivie par le transfert d'un hydrogène [2], [4], [14]. Enfin, la formation de benzène, de phénol et de dérivés alkyle benzène est

également observée [2], [4], [5]. Des mécanismes réactionnels ont été proposés pour expliquer la formation de ces différents produits à partir de ruptures de la chaine macromoléculaire (Figure I-3 et Figure I-4). Il s'agit de réactions de thermolyse, c'est-à-dire ne faisant pas intervenir l'oxygène.

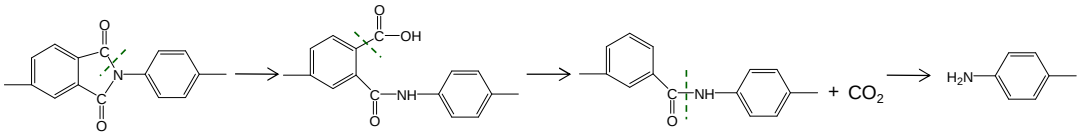


Figure I-1 : Hydrolyse et coupure du groupe imide entrainant la formation de CO_2 et d'aniline [12], [13], [15].

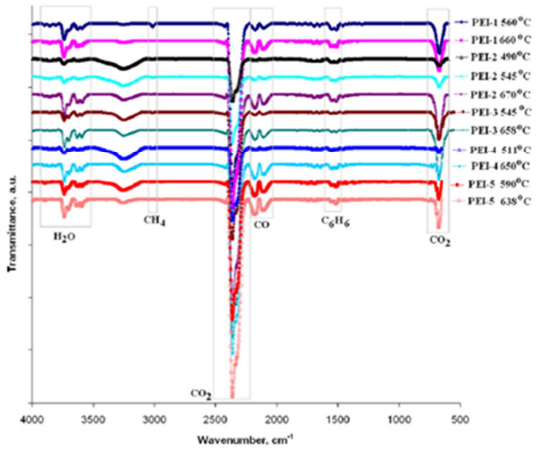


Figure I-2 : Spectres IRTF montrant la formation de produits volatils pendant la dégradation thermique entre 560 et 638 °C du PEI dans l'air [3].

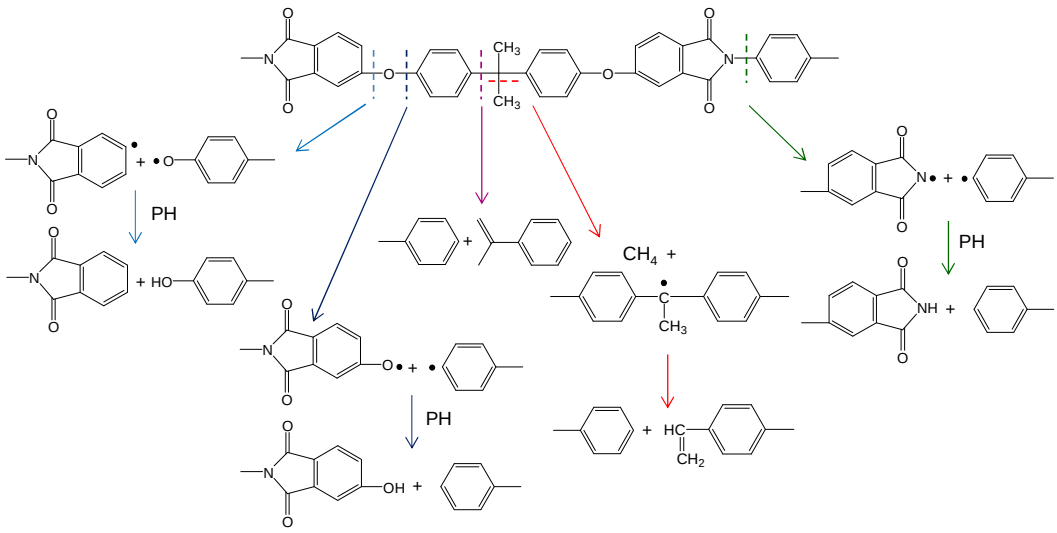


Figure I-3 : Amorçage de la dégradation thermique du PEI par coupures de chaine au niveau des liaisons éther, des groupes isopropylidène et des groupes CH_3 du motif bisphénol A, et entre les unités phényle et phthalimide [1]–[4], [6].

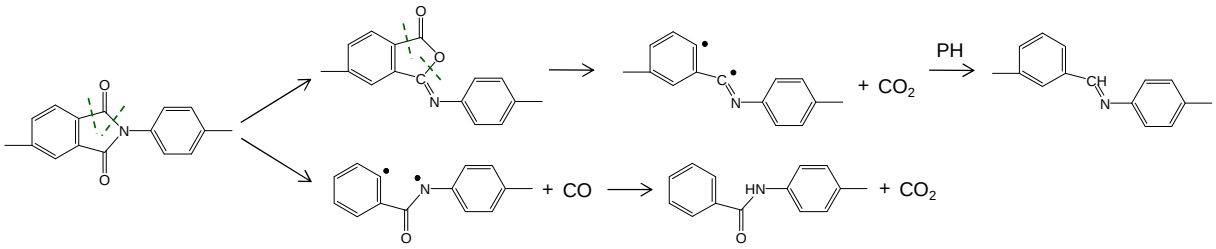


Figure I-4 : Rupture de la chaine macromoléculaire du PEI au niveau du groupe imide, entrainant la formation de CO et CO_2 [3], [6], [15].

L'oxydation du PEI dans l'air se produit au niveau des groupes isopropyle du motif bisphénol A, comportant les H les plus labiles. Le Tableau I-1 récapitule les valeurs de l'énergie de dissociation [16] de la liaison C-H du groupe CH_3 pour différents motifs.

L'oxydation des groupes CH_3 conduit à la formation de nouveaux produits d'oxydation, détectés par spectroscopie IRTF. Il s'agit de carbonyles, notamment de cétones aromatiques (à 1690 cm^{-1}) et aliphatiques (à 1724 cm^{-1}), d'hydroxyles (vers 3553 et 3514 cm^{-1}, présentés sur la Figure I-5 dans le cas du vieillissement du PC) et également d'anhydrides (à 1840 et 1860 cm^{-1}) [1], [9], [17]–[19]. Ces derniers seraient formés par l'ouverture du cycle phényle [19] (Figure I-7). La disparition de la bande d'absorption IR caractéristique du groupe isopropyle (liaison C-CH_3 à 1186 cm^{-1}) est également observée, ainsi que la disparition des liaisons C-H des méthyles (à 2870, 2933 et 2970 cm^{-1}, comme illustré sur la Figure I-6) [9], [17].

Motif	**E_D (kJ.mol^{-1})**
-$CHCH_2$-H	378
CH_2=$CHCH_2$-H	343
CH_2=$C(CH_3)CH_2$-H	322
$PhCH_2$-H	347

Tableau I-1 : Valeurs de l'énergie de dissociation (E_D) de la liaison C-H du groupe CH_3 pour différents motifs [16].

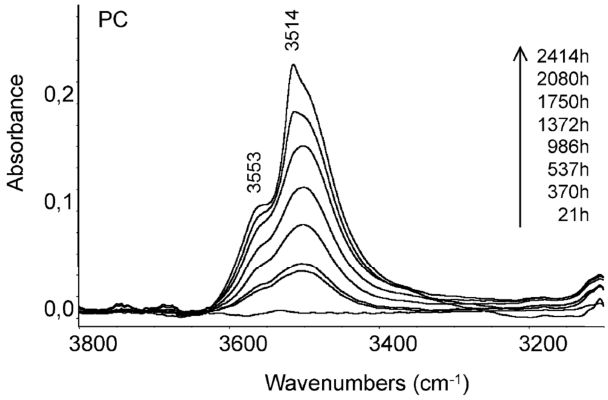


Figure I-5 : Modification de la région des hydroxyles des spectres IRTF au cours du vieillissement du PC dans l'air à 170 °C [19].

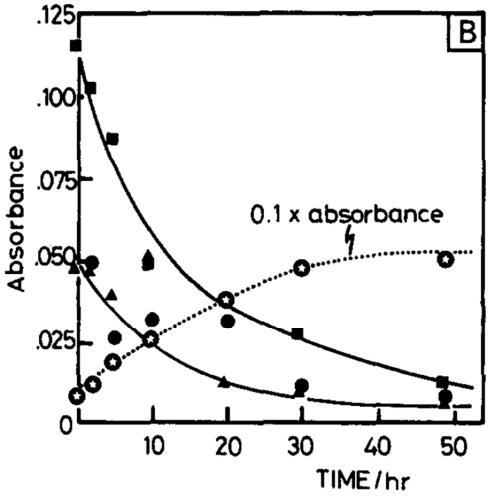


Figure I-6 : Evolution de l'absorbance des bandes IR à 2970 (●), 2933 (■) et 2870 cm^{-1} (▲) attribuées aux groupements CH_3, et à 3325 cm^{-1} (⊙) attribuée aux hydroxyles, lors de la dégradation thermique d'un polyimide (PI2080) dans l'air à 330°C [9].

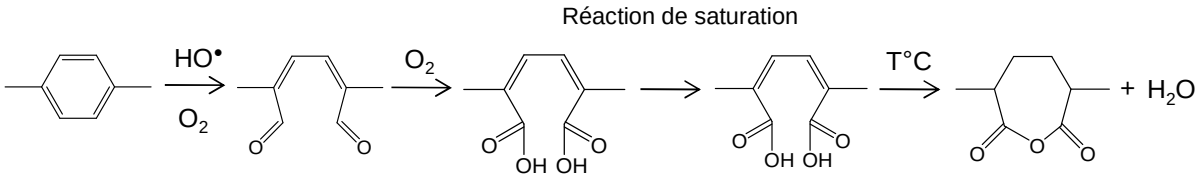


Figure I-7 : Formation d'anhydride par ouverture d'un cycle aromatique [19].

Le mécanisme d'oxydation du motif bisphénol A a été proposé par différents auteurs [4], [14], [18]–[21]. Il est présenté sur la Figure I-8.

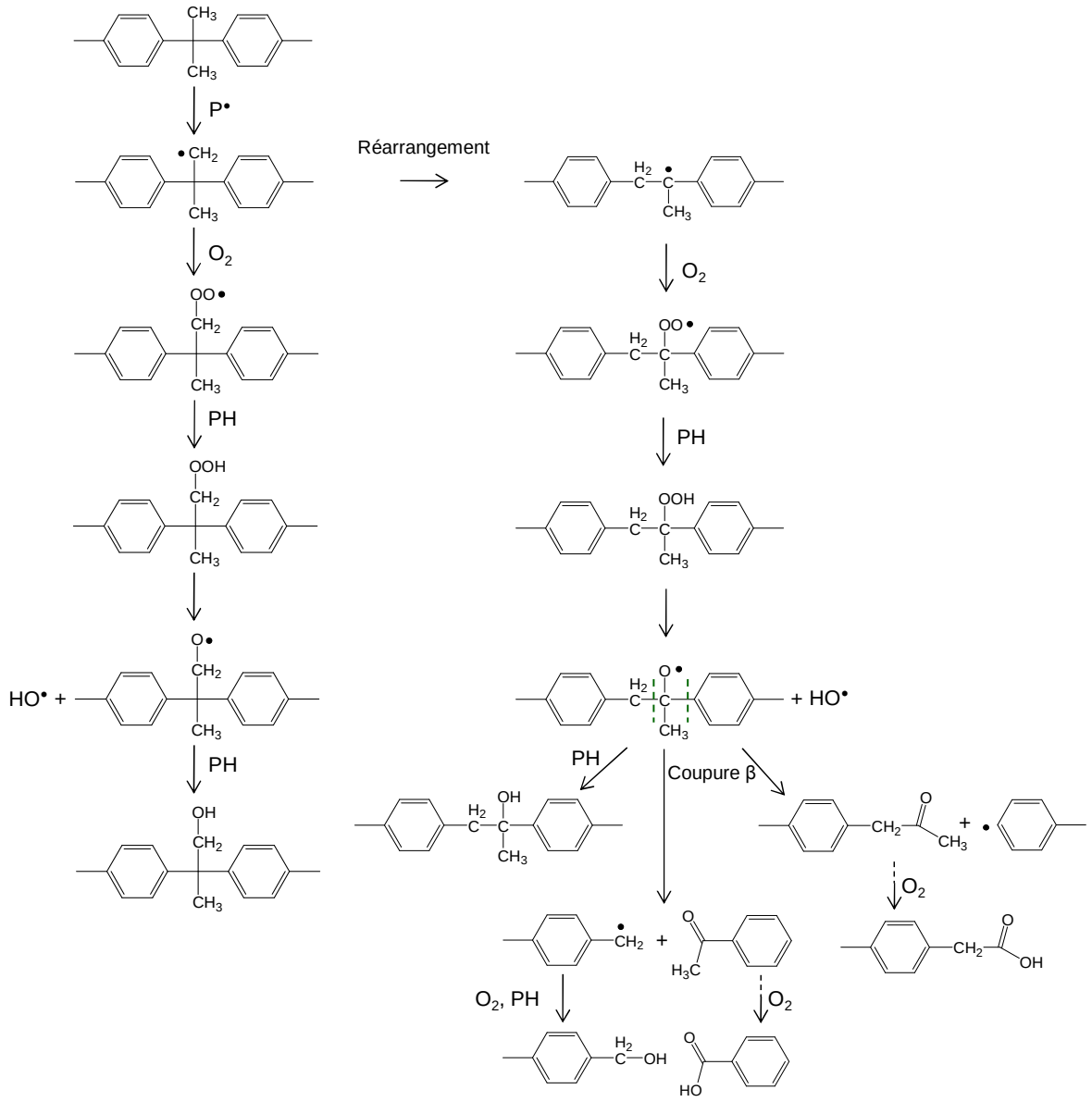


Figure I-8 : Schéma mécanistique d'oxydation du motif bisphénol A [4], [18], [19], [21].

I.1.2 Echelle macromoléculaire

Des modifications de l'architecture macromoléculaire ont aussi été détectées par chromatographie par perméation de gel (GPC) et par mesure de la fraction soluble [2], [4], [5], [9], [15], [22], [23]. Pour des températures supérieures à 240 °C (soit à l'état caoutchoutique), les auteurs ont observés une augmentation de la masse moléculaire moyenne en poids M_w, ainsi que la formation d'un gel donc d'un résidu insoluble, aussi bien dans l'air qu'en atmosphère inerte. Cela traduit le fait que la réticulation est prédominante sur les coupures de chaine. Des travaux sur la dégradation thermique sous vide du PEI à 380 °C ont permis de déterminer des vitesses de réticulation et de coupures de chaine par macromolécule (ξ) et par unité monomère (Z) [22] :

- vitesse de réticulation : $\frac{d\xi_x}{dt} = 4{,}1.10^{-3}\ s^{-1}$ et $\frac{dZ_x}{dt} = 7{,}2.10^{-5}\ s^{-1}$
- vitesse de coupure de chaine : $\frac{d\xi_s}{dt} < 4.10^{-4}\ s^{-1}$ et $\frac{dZ_s}{dt} < 7.10^{-6}\ s^{-1}$

La réticulation entraine une augmentation de la température de transition vitreuse T_g [9]. Toutefois, Augh et al [23] ont observé, à 350 et 400 °C dans l'air, que la T_g du PEI augmente jusqu'à une valeur maximale avant de commencer à diminuer (Figure I-9). Ainsi, à ces températures, la réticulation serait d'abord prédominante sur les coupures de chaine, puis cette prédominance s'inverserait à long terme. Les mécanismes de réticulation proposés par ces auteurs sont la recombinaison bimoléculaire des radicaux éthyles ou l'addition de ces radicaux sur les cycles aromatiques (Figure I-10).

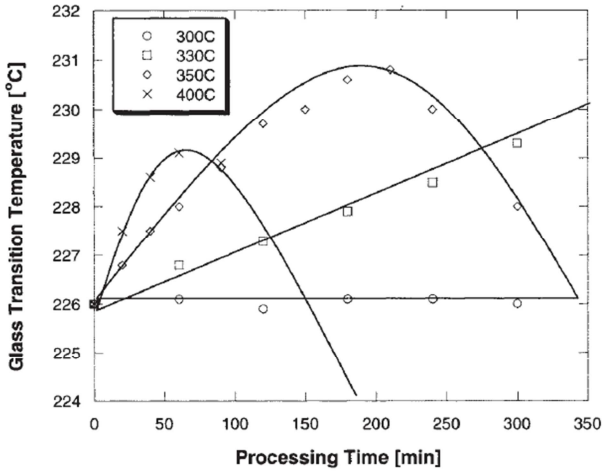
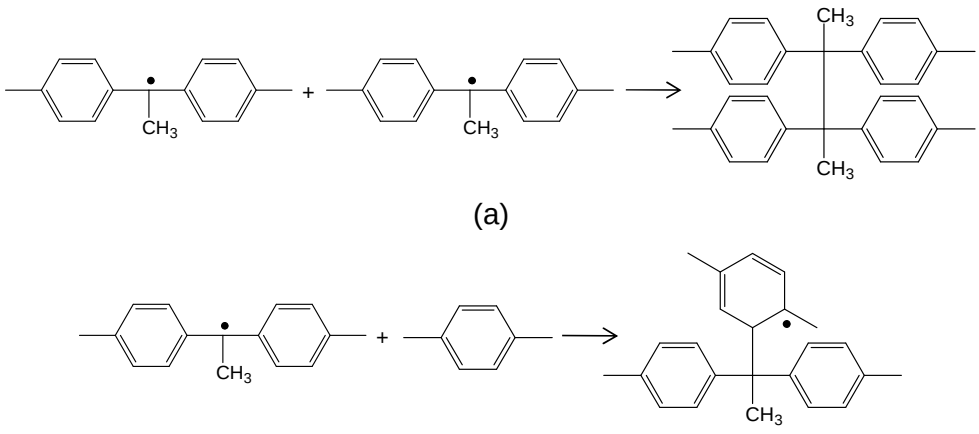


Figure I-9 : Evolution de la T_g du PEI pendant son vieillissement en autoclave dans l'air entre 300 et 400 °C [23].



(a)

(b)

Figure I-10 : Acte de réticulation par recombinaison bimoléculaire de radicaux (a) ou addition de ces radicaux sur des cycles aromatiques (b) [9], [22].

Concernant le motif bisphénol A, des travaux menés en thermo-oxydation (à 170 °C et 300 °C) [14], [19] ont montré une diminution des masses moléculaires, traduisant une prédominance du phénomène de coupures de chaine. Cependant, lors de la photo-oxydation dans l'air à 60 °C du PC, Collin et al [17] ont mis en évidence par analyse thermique AFM une évolution non-monotone de la T_g, comme illustré sur la Figure I-11. Après avoir diminué pendant les premiers stades du vieillissement, elle réaugmente pour atteindre une valeur maximale supérieure à la valeur initiale, indiquant ainsi que la réticulation devient largement prédominante sur les coupures de chaine à long terme.

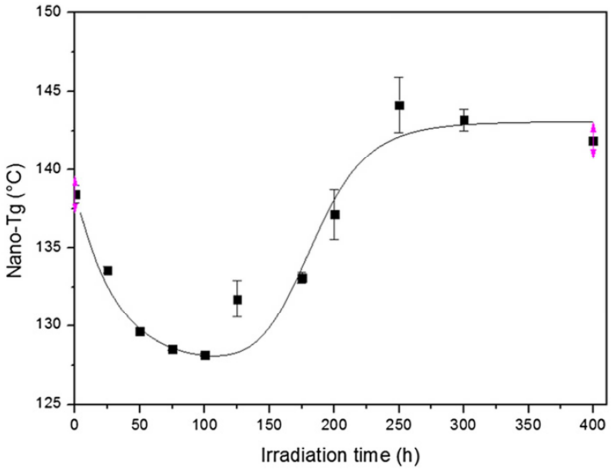


Figure I-11 : Evolution de la T_g au cours du vieillissement photochimique du PC dans l'air à 60 °C [17].

Sur cette base, un mécanisme de réticulation du motif bisphénol A a été proposé. Il s'agit de la recombinaison des radicaux issus de l'oxydation des groupes isopropyle (Figure I-12).

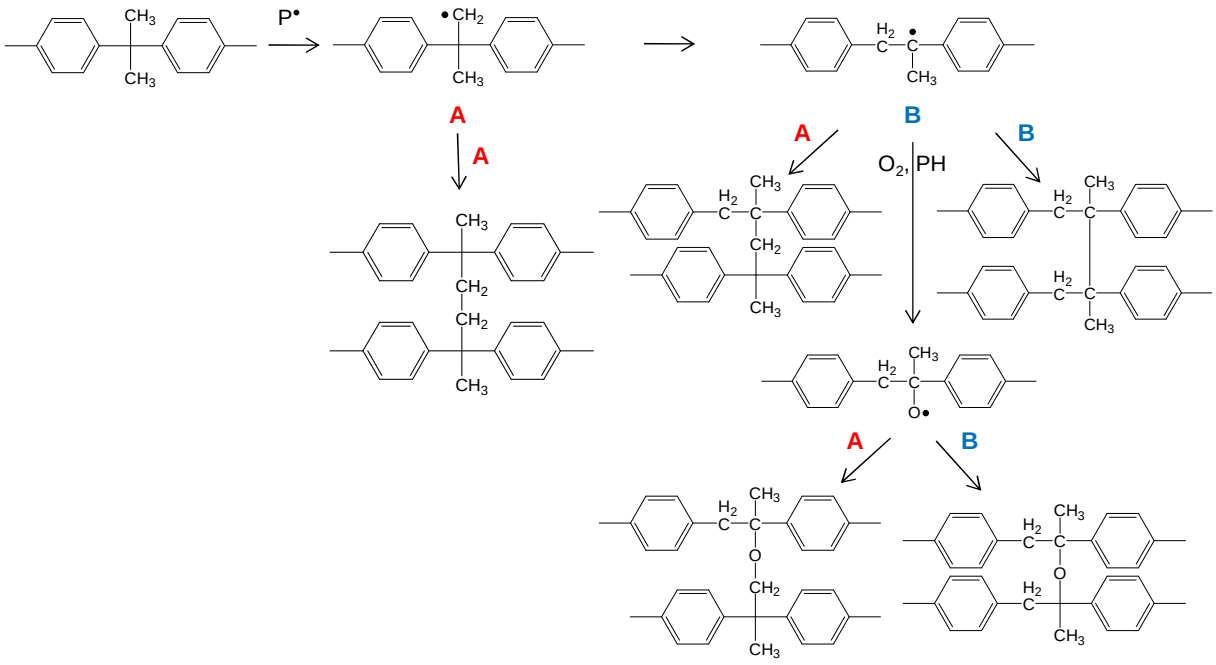


Figure I-12 : Acte de réticulation intervenant pendant l'oxydation du motif bisphénol A [17].

I.1.3 Echelle morphologique

Le PEI étant un polymère amorphe, il peut subir un vieillissement physique lorsqu'il est exposé à une température inférieure à sa température de transition vitreuse [24]. En effet, lorsqu'un matériau amorphe est refroidi de l'état liquide jusqu'à l'état vitreux, il n'est pas dans un état d'équilibre thermodynamique. Le matériau tente alors d'atteindre l'équilibre conformationnel. Ce processus est appelée « relaxation structurale ». Le réarrangement spatial des chaines macromoléculaires va entrainer une modification des propriétés macroscopiques à l'état vitreux, qui cesse lorsque l'état d'équilibre est atteint.

Le vieillissement physique du PEI a été étudié par plusieurs auteurs [25]–[32], entre 75 °C (≈ 140 °C en dessous de T_g) et T_g (≈ 215 °C). Une des techniques expérimentales la plus utilisée est la DSC, qui permet de mesurer l'enthalpie (△H) du pic endothermique associé à la relaxation. Il apparait juste au-dessus de T_g [25]–[27], [30]–[32]. L'aire, la température ainsi que la hauteur du pic endothermique augmentent avec le temps de vieillissement, jusqu'à une valeur maximale correspondant à l'état d'équilibre (Figure I-13). La pente des courbes d'évolution de ΔH avec le temps de vieillissement donne accès à la vitesse de relaxation. La valeur maximale de l'enthalpie (ΔH_∞) augmente lorsque la température de vieillissement diminue. En effet, plus on s'éloigne de la T_g, plus la mobilité moléculaire est faible et donc plus il faudra de temps au polymère pour relaxer et pouvoir adopter un état d'équilibre. Biddlestone et al [25] ont déterminé entre 184 et 209,5 °C l'énergie d'activation du temps nécessaire au PEI pour atteindre son état d'équilibre. Elle est de 1470 ± 300 $kJ.mol^{-1}$.

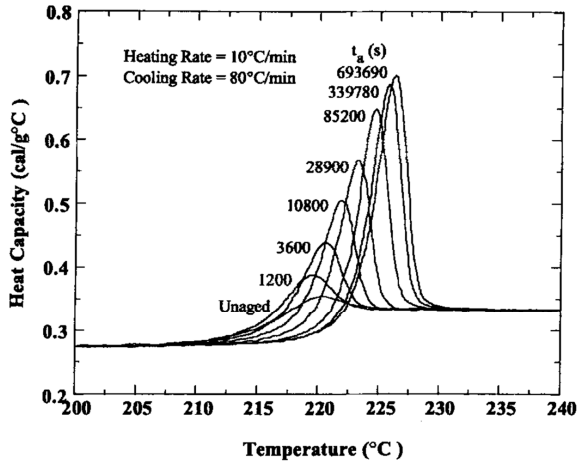


Figure I-13 : Evolution du pic de relaxation enthalpique au cours du vieillissement du PEI à 201,3 °C [27].

Le vieillissement physique du PEI a également été suivi par mesure volumétrique notamment par dilatométrie [28], [29]. En effet, le volume diminue lorsque le temps de vieillissement augmente, puis devient constant lorsque l'état d'équilibre est atteint (Figure I-15). Comme pour l'enthalpie de relaxation, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre augmente lorsque la température de vieillissement diminue.

La Figure I-14 compare les valeurs maximales du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique à différentes températures, déterminées selon différentes méthodes. Aucune différence n'est observée entre les trois méthodes.

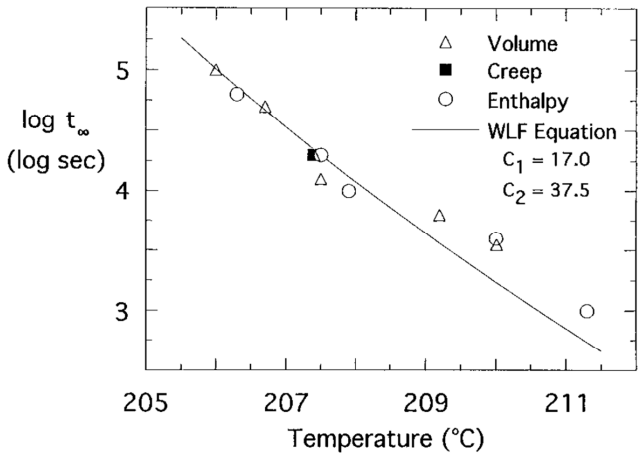


Figure I-14 : Valeurs maximales du temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre du PEI à différentes températures d'exposition déterminées selon différentes méthodes [29].

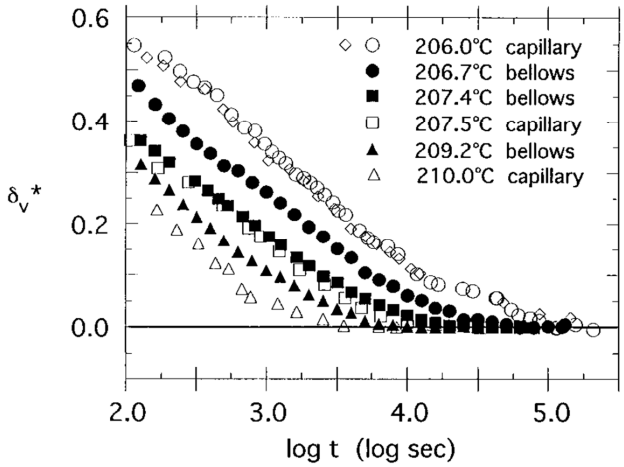


Figure I-15 : Evolution du volume réduit au cours du vieillissement du PEI entre 206 et 210 °C [29].

Le vieillissement physique étant un phénomène réversible, il est possible d'appliquer l'équation WLF (Williams-Landel-Ferry) pour superposer à une température de référence l'ensemble des courbes cinétiques obtenues à différentes températures. Un exemple de courbe maitresse est rapporté sur la Figure I-16 pour la variation de volume.

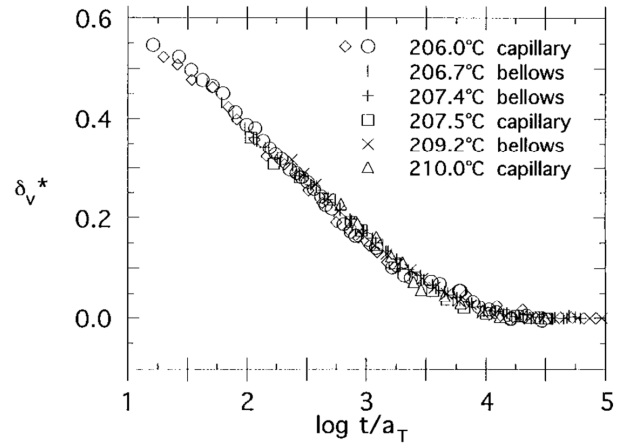


Figure I-16 : Courbe maitresse du volume réduit du PEI à la température de référence de 207,5 °C, obtenue à partir des courbes cinétiques déterminées entre 206 et 210 °C [29].

I.1.4 Echelle macroscopique

L'évolution de la structure du PEI aux échelles macromoléculaire et morphologique va impacter les propriétés macroscopiques du matériau au cours du vieillissement thermique. Entre 75 et 195 °C, le vieillissement physique entraine tout d'abord des modifications des propriétés thermomécaniques, à savoir une augmentation du module de conservation E', ainsi qu'une diminution du module de perte E'' [26], [30]. Alors que la transition γ, centrée vers – 111 °C, n'est pas affectée, la diminution de E'' entraine à son tour une diminution de l'intensité de la relaxation β du PEI, large bande de dissipation située entre – 80 et 150 °C et centrée vers 75 °C. Cette dernière est attribuée aux oscillations des cycles aromatiques et benzimides [26]. Le vieillissement physique étant un phénomène réversible, Brennan et al. ont appliqué le principe d'équivalence temps-température aux évolution de E', afin d'obtenir une courbe maitresse comme illustré sur la Figure I-17.

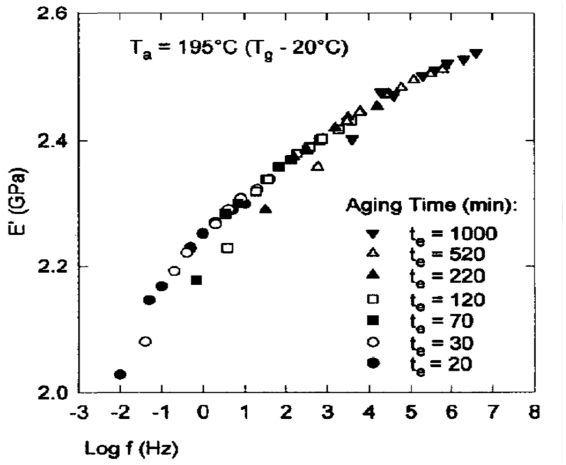


Figure I-17 : Courbe maitresse du module de conservation du PEI au temps de vieillissement de référence de 20 min obtenue à partir des courbes cinétiques déterminées à 195 °C [26].

Une évolution des propriétés mécaniques a également été observée en traction pendant le vieillissement physique du PEI, ainsi que d'autres types de polyimide. En effet, plusieurs auteurs ont mis en évidence une augmentation du module d'Young (+ 23 % après 30 min à 215 °C) et de la limite d'élasticité (+ 16,5 % après 10000 min à 195 °C), ainsi que la diminution de l'allongement à la rupture (- 30 % après 1000 min à 195 °C) (Figure I-18) [26], [27], [33], [34]. Echeverria et al [27] ont également trouvé une diminution de la complaisance au fluage. L'ensemble de ces changements a pour conséquence la fragilisation du matériau.

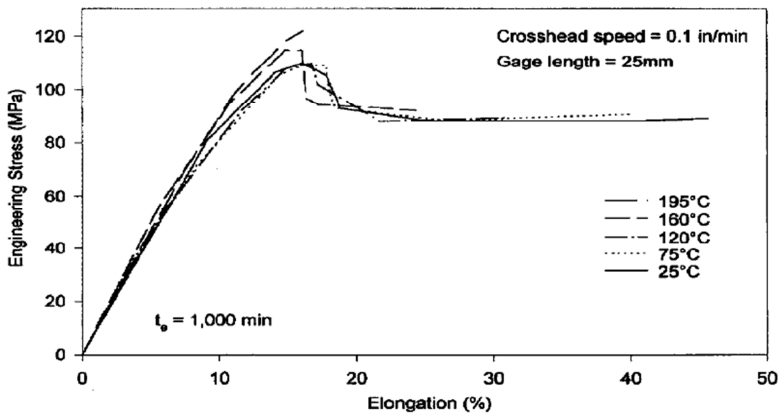


Figure I-18 : Courbes de traction du PEI avant et après vieillissement physique entre 75 et 195 °C [26].

I.2 De la matrice PEEK

La dégradation thermique de la matrice PEEK a été étudiée dans l'air et sous azote à haute température, principalement à l'état fondu (typiquement entre 340 et 485 °C), rarement à l'état caoutchoutique (entre 250 et 320 °C), mais jamais, à notre connaissance, à l'état vitreux. Plusieurs auteurs ont observé des modifications de la structure du PEEK aux échelles moléculaire, macromoléculaire et morphologique à l'aide de techniques d'analyse complémentaires, ainsi que les conséquences de ces modifications sur les propriétés mécaniques.

I.2.1 Echelle moléculaire

Des modifications de composition chimique ont été détectées par spectroscopie IRTF et UV pendant le vieillissement thermique du PEEK [35]–[37]. Au-delà de 400 °C, la dégradation serait principalement amorcée par rupture des liaisons éther (E_D(Ph-OCH_3) = 418 kJ.mol^{-1} [38]) et cétone (E_D(Ph-$COCH_3$) = 397 kJ.mol^{-1} [38]) de la chaine macromoléculaire [35], [36], [38]–[42]. Dans l'air, elle conduit à la disparition des groupes cétone (à 1653 cm^{-1}) et à la formation de nouveaux produits moléculaires comme des hydroxyles (entre 3200 et 3700 cm^{-1}), dont les produits majoritaires sont des phénols, et des carbonyles, en particulier le benzoate de phényle (à 1065 et 1739 cm^{-1}) et la fluorénone (à 1452 et 1711 cm^{-1}) [35]–[38], comme illustré sur les spectres IRTF des Figure I-19 et Figure I-20. Cependant, le vieillissement sous azote n'entraine pas la formation de benzoate de phényle [35]. La formation de carbonyles ainsi que d'hydroxyles, dont les bandes d'absorption caractéristiques sont respectivement centrées à 1740 cm^{-1} et situées entre 2800 et 3700 cm^{-1}, a également été mise en évidence lors d'un vieillissement à 250 °C (c'est-à-dire à l'état

caoutchoutique) dans l'air [37]. De plus, la dégradation thermique entraine l'augmentation de la longueur de conjugaison dans la chaine polymère (augmentation de la bande d'absorption UV de 400 jusqu'à 700 nm), se traduisant par une coloration du matériau. Celui passe d'un jaune pâle au brun très foncé [36], [37].

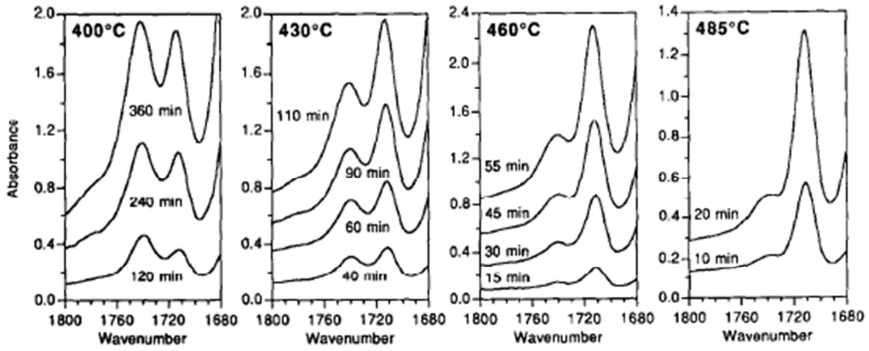


Figure I-19 : Modification de la région des carbonyles du spectre IRTF au cours du vieillissement du PEEK dans l'air entre 400 et 485 °C [35].

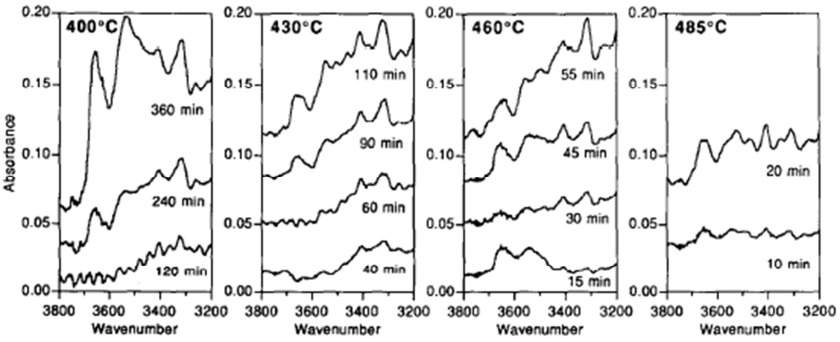
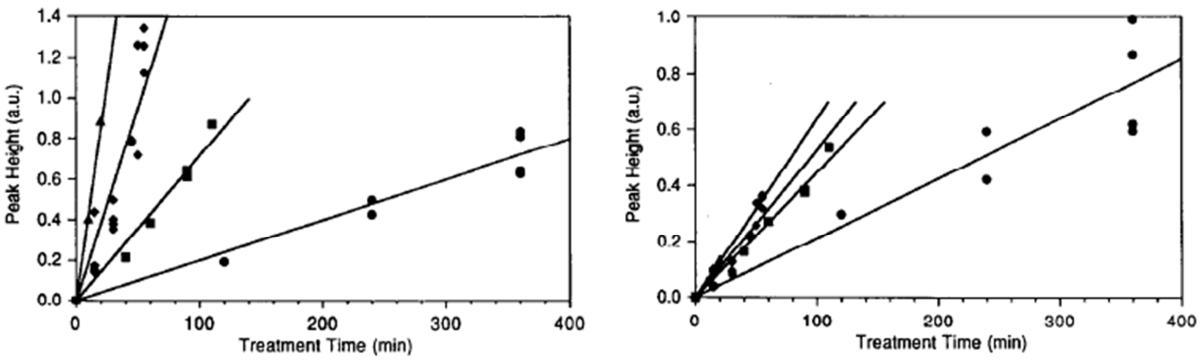


Figure I-20 : Modification de la région des hydroxyles du spectre IRTF au cours du vieillissement du PEEK dans l'air entre 400 et 485 °C [35].

Une étude cinétique a été réalisée sur les produits carbonyles suivants : fluorénone et benzoate de phényle, dans l'air et sous azote entre 400 et 485 °C [35]. L'évolution de la hauteur des pics d'absorption de ces deux produits est représentée en fonction du temps d'exposition sur la Figure I-21. Il apparaît que la cinétique de formation de ces produits est thermo-activée. Leur vitesse de formation a été déterminée à partir de la pente des courbes cinétiques, et tracées dans un graphe d'Arrhenius (Figure I-22). Le Tableau I-2 récapitule les énergies d'activation correspondantes.



(a) (b)

Figure I-21 : Evolution de la hauteur (normalisée par l'épaisseur et déterminée à partir des spectres IRTF en transmission), des pics d'absorption de la fluorénone (1711 cm^{-1}) (a) et du benzoate de phényle (1739 cm^{-1}) (b) au cours du vieillissement thermique du PEEK dans l'air à 400 °C (●), 430 °C (■), 460 °C (◆) et 485 °C (▲) [35].

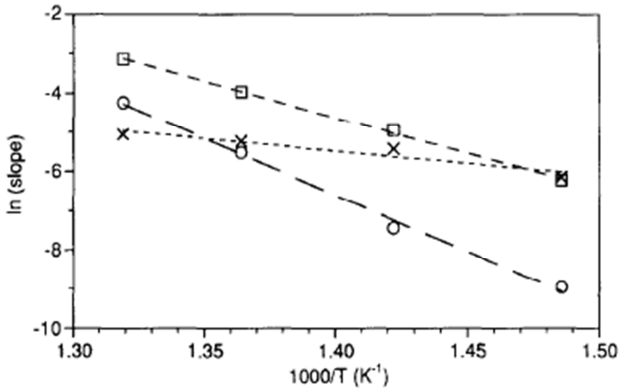


Figure I-22 : Graphe d'Arrhenius des vitesses de formation de la fluorénone dans l'air (□), de la fluorénone sous azote (○) et du benzoate de phényle dans l'air (×), déterminées à partir des pentes des courbes cinétiques de la Figure I-21.

Produits carbonyles	**Atmosphère**	**E_a (kJ.mol^{-1}) Transmission**	**E_a (kJ.mol^{-1}) ATR**
Fluorénone (1711 cm^{-1})	N_2	240 ± 11	236 ± 10
	air	153 ± 4	211 ± 2
Benzoate de phényle (1739 cm^{-1})	air	52 ± 13	116 ± 16

Tableau I-2 : Energies d'activation de la vitesse de formation des carbonyles (fluorénone et benzoate de phényle) déterminées par spectroscopie IRTF dans l'air et sous N_2 entre 400 et 485 °C [35].

Les énergies d'activation déterminées dans l'air à partir des spectres IR en mode transmission et en mode ATR sont différentes. Les auteurs expliquent cet écart par le

contrôle de la dégradation par la diffusion de l'oxygène. En effet, le mode ATR ne donne accès qu'aux modifications de surface du matériau, alors que le mode transmission analyse et moyenne les modifications sur toute l'épaisseur de l'échantillon (ici 50 µm). La surface serait donc plus dégradée que le centre de l'échantillon.

D'après Cole et Casella [35], la fluorénone, qui peut être formée sans la présence nécessaire d'oxygène, serait un bon indicateur de contrôle de la dégradation par la diffusion d'oxygène. En effet, ces auteurs mettent en évidence une prédominance de la bande d'absorption à 1739 cm^{-1} (benzoate de phényle) par rapport à celle à 1711 cm^{-1} (fluorénone) en transmission, lorsque la température d'exposition diminue, comme illustré sur la Figure I-19. Bien que cette prédominance puisse être due à une différence entre les énergies d'activation des réactions responsables de la formation de ces produits, la diffusion d'oxygène semble cependant en être en partie responsable. En effet, à 400 °C, les vitesses de réaction sont suffisamment lentes pour que l'oxygène ait le temps de diffuser dans toute l'épaisseur de l'échantillon. Le benzoate de phényle (formé en présence d'oxygène) est alors présent et prédominant dans toute l'épaisseur de l'échantillon. Aux températures supérieures à 400 °C, la vitesse d'oxydation est plus rapide que la diffusion d'oxygène, et donc la fluorénone (formée sans la présence nécessaire de l'oxygène) devient prédominante, notamment au centre de l'échantillon. La couche oxydée du PEEK serait inférieure à 25 µm pour un vieillissement au-dessus de 400 °C dans l'air.

La dégradation thermique du PEEK dans l'air à haute température à l'état fondu conduit aussi au départ d'une grande variété et quantité de composés volatils [39], [40], [38], [41], [42]. Ces derniers ont été mis en évidence par analyse gravimétrique (ATG) ou pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse (CPG), à la spectrométrie de masse (MS) où à la spectroscopie IRTF à partir de 450 °C [38], [42]. Il s'agit majoritairement de phénols, de monoxyde et de dioxyde de carbone (CO et CO_2). D'autres produits volatils sont également détectés, comme des quinones, des dérivés du benzène, des éthers et des cétones aromatiques (Tableau I) [39], [40], [38], [42].

En conditions isothermes, Jonas et Legras [41] ont déterminé une énergie d'activation apparente de perte de masse du PEEK de l'ordre de 105 ± 25 $kJ.mol^{-1}$ dans l'air entre 385 et 440 °C.

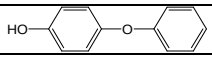
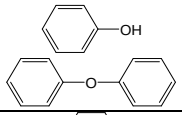
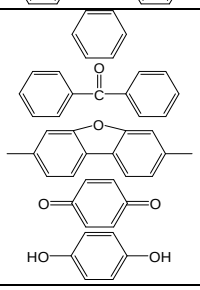
T (°C)	Produits volatils	Structure chimique
450	4-phénoxyphénol	
650	CO CO2 Phénol Diphényléther	
750	Benzène Benzophénone Dibenzofurane Benzoquinone Hydroquinone	

Tableau I-3 : Température de détection, nom et formule chimique des principaux fragments volatils émis pendant la dégradation thermique du PEEK sous azote à partir de 450 °C [42].

Des mécanismes réactionnels ont été proposés pour expliquer l'accumulation de certains produits de dégradation. D'après ces mécanismes, des radicaux phénoxyles et acyles sont formés par rupture de la chaine macromoléculaire et se réarrangent pour former différents produits macromoléculaires et volatils. A titre d'exemple, la Figure I-23 rapporte les mécanismes de formation de quinones, phénols, monoxyde de carbone, dibenzofurane et fluorénone. Pour ces deux derniers produits, il a été supposé que les radicaux primaires se réarrangent par arrachement d'atomes d'hydrogène de cycles aromatiques (terminaison) donnant des radicaux phényles qui se recombinent ensuite par voie intramoléculaire.

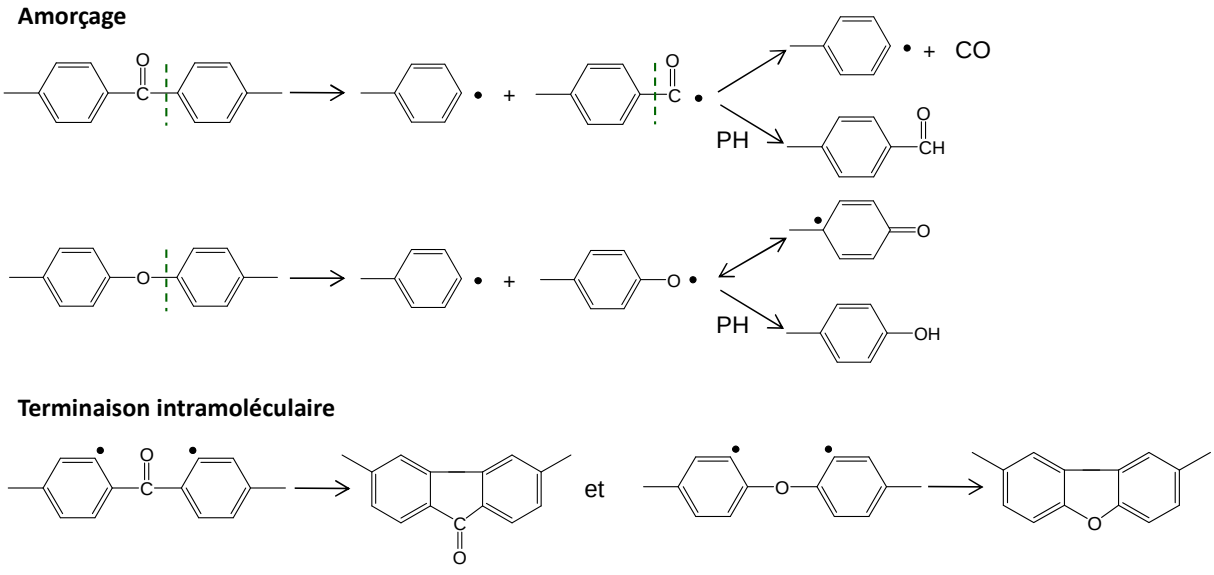


Figure I-23 : Amorçage et terminaison de la dégradation thermique du PEEK [35], [38], [42].

Entre 360 et 460 °C, la décomposition des hydroperoxydes pourrait être une seconde source de radicaux expliquant aussi l'accumulation de plusieurs produits de dégradation [43].

I.2.2 Echelle macromoléculaire

Par ailleurs, des modifications d'architecture macromoléculaire ont été détectées par chromatographie par perméation de gel (GPC) [41] et viscosimétrie en solution [36] ou à l'état fondu [37], [41], [43], [44]. Entre 300 et 485 °C, ainsi qu'à 250 °C, les auteurs ont observé une augmentation de la masse moléculaire du PEEK (Figure I-24) accélérée par la présence d'oxygène, démontrant ainsi que la réticulation prédomine largement sur les coupures de chaines.

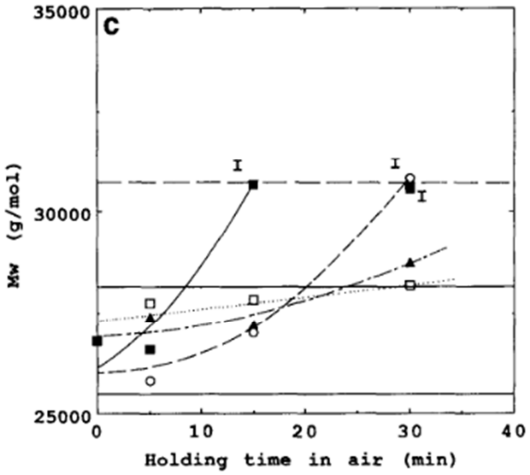


Figure I-24 : Augmentation de la masse moléculaire moyenne en poids (M_w) du PEEK dans l'air à 385 °C (□), 400 °C (▲) 420 °C (○) et 440 °C (■) [41].

Dans ce domaine de températures, le mécanisme de réticulation le plus probable est la recombinaison intermoléculaire des radicaux phényles [36], [38], [41], [42] (Figure I-25).

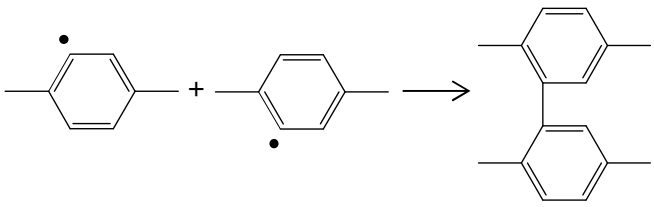


Figure I-25 : Mécanisme de réticulation du PEEK [36], [38], [41], [42].

La réticulation se traduit aussi par une augmentation de la fraction de gel [36], [38] et de la température de transition vitreuse (T_g) [37], [41], [44], [45].

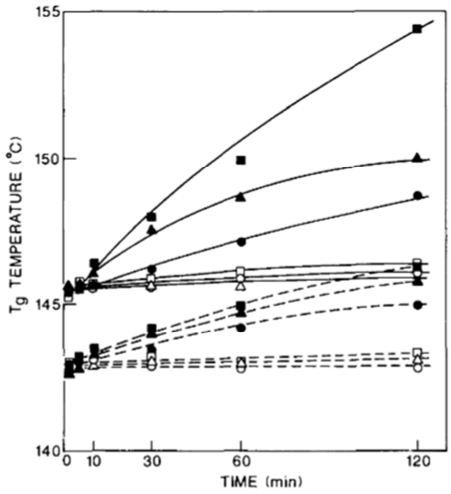


Figure I-26 : Evolution de la T_g (trait plein : inflexion ; trait en pointillé : onset) au cours du vieillissement dans l'air (symbole plein) et sous azote (symboles vides), à 385 °C (□), 400 °C (▲) 420 °C (○) et 440 °C (■) [44].

I.2.3 Echelle morphologique

Enfin, des modifications de morphologie cristalline ont été mises en évidence par analyse calorimétrique (DSC). Entre 400 et 450 °C, à l'état fondu, la réticulation observée précédemment à l'échelle macromoléculaire limite la cristallisation du PEEK quand ce dernier est refroidi à température ambiante depuis son état fondu. D'une part, la réticulation diminue la vitesse de croissance des cristaux en augmentant la viscosité du fondu mais également en créant des ramifications le long de la chaine macromoléculaire [41]. Cela se traduit par une diminution du point de fusion (T_f), de l'enthalpie de fusion (ΔH_f), ainsi que du taux de cristallinité [41], [44], [45], comme illustré sur les Figure I-27 et Figure I-28. D'autre part, la réticulation réduit aussi nombre de site de nucléation [44].

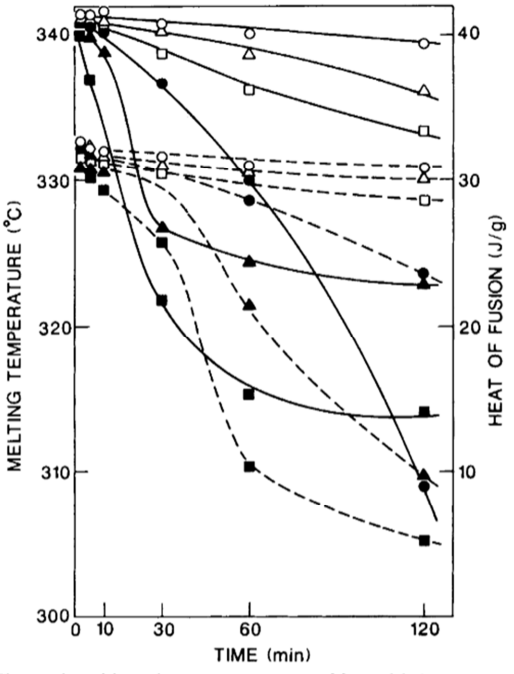


Figure I-27 : Evolution de la température (—) et de la chaleur de fusion du PEEK (…) au cours du vieillissement à 380°C (●,○), 400 °C (▲,△) et 420 °C (■,□). Les symboles vides correspondent aux expositions sous N_2 et les symboles pleins aux expositions dans l'air [44].

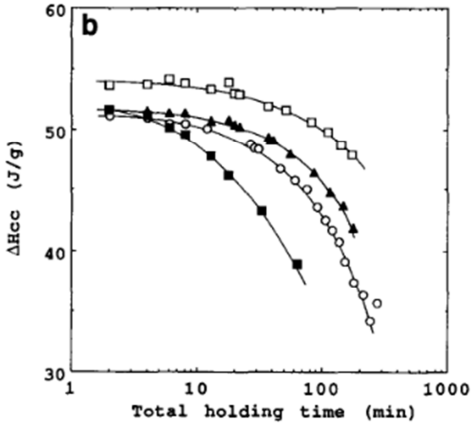


Figure I-28 : Evolution de l'enthalpie de cristallisation du PEEK en fonction du temps de maintien à l'état fondu sous azote pour des cycles répétés de fusion-cristallisation aux températures suivantes : 385 °C (□), 400 °C (▲), 410 °C (○), 440 °C (■) [41].

Les changements de structure morphologique du PEEK ont également été étudiés à l'état caoutchoutique. Le maintien d'un polymère semi-cristallin à une température supérieure à sa T_g permet d'augmenter la mobilité moléculaire dans la phase amorphe, et aussi d'induire le phénomène de recuit. En effet, l'augmentation de la température permet aux chaines amorphes suffisamment proches de la phase cristalline d'adopter une conformation plus

stable en cristallisant à la surface des lamelles cristallines déjà existantes (dites primaires), ou en créant de nouvelles lamelles (dites secondaires) entre deux lamelles primaires.

Plusieurs auteurs ont ainsi mis en évidence un phénomène de recuit lorsque le PEEK est exposé à des températures comprises entre 210 et 330 °C, c'est-à-dire entre sa température de transition vitreuse (~ 150 °C) et sa température de fusion initiale (~ 340 °C) [37], [46]–[54]. Ce phénomène se traduit par l'apparition d'un (voir plusieurs) pic endothermique secondaire de fusion sur le thermogramme DSC (Figure I-29). Pour des températures de recuit inférieures à 300 °C, les deux pics endothermiques (primaires et secondaires) sont bien séparés. Lors d'un recuit supérieur à 300 °C, c'est-à-dire proche de la température de fusion du PEEK, on observe plutôt un épaulement au pic principal.

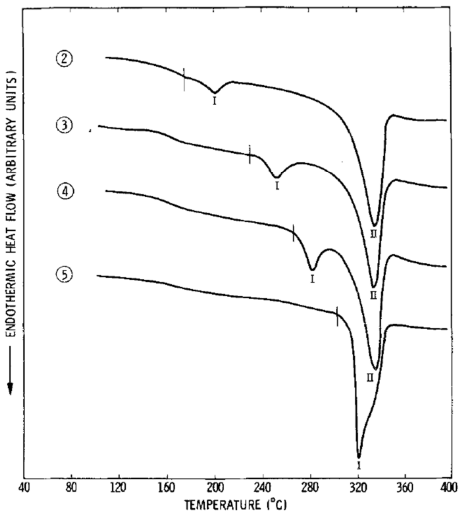


Figure I-29 : Thermogrammes DSC du PEEK sous azote pour une vitesse de chauffe de 20 °C.min^{-1} après traitements thermiques : (2) - cristallisation froide à 176 °C pendant 24h ; (3) à (5) - cristallisation froide à 176 °C pendant 24h suivi d'un recuit à 230, 266 et 302 °C respectivement [51].

Le premier pic endothermique, qui apparaît à plus basse température (nommé pic I par la suite), est induit par le recuit. Il apparaît quelques degrés (environ 10 °C) au-dessus de la température de recuit. Sa température ainsi que l'aire sous le pic augmentent lorsque la température et le temps de recuit augmentent. A partir d'un certain temps de vieillissement, les deux pics endothermiques (primaire et secondaire) fusionnent pour ne former qu'un seul pic plus large (Figure I-30). Le deuxième pic (nommé pic II par la suite) apparait vers 340 °C. Sa température ainsi que sa forme sont indépendantes de la température et du temps de recuit, pour des temps relativement court. Cependant, à partir de 128 jours de vieillissement

dans l'air à 250 °C, Mylläri et al [37] ont observé une diminution de la température de fusion du PEEK, indiquant une dégradation de ce matériau (Figure I-31).

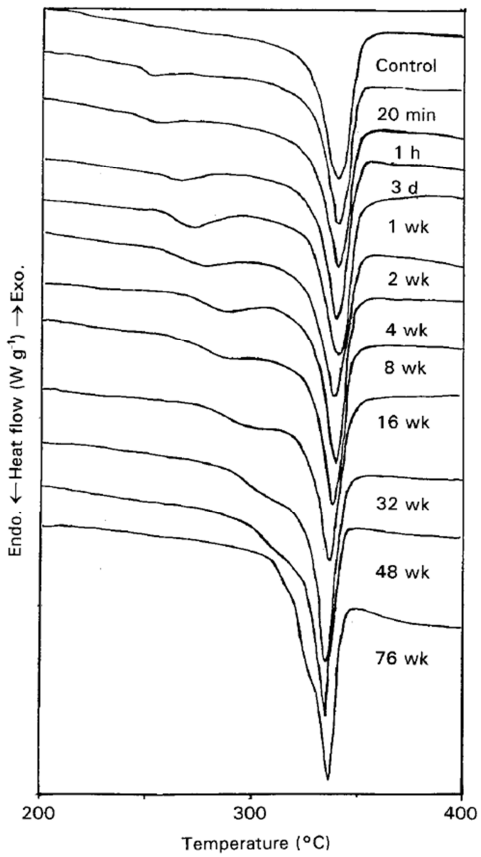


Figure I-30 : Effet de la durée du vieillissement à 250 °C dans l'air sur le comportement thermique d'un stratifié unidirectionnel à matrice PEEK. Thermogrammes DSC obtenus sous azote pour une vitesse de chauffe de 10 °C.min^{-1} [54].

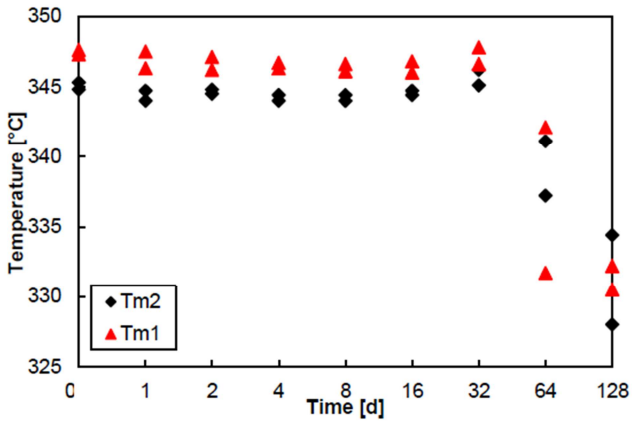


Figure I-31 : Evolution de la température de fusion de fibres de PEEK après vieillissement à 250 °C dans l'air. T_{m1} et T_{m2} correspondent respectivement aux points de fusion mesurés lors du premier et second chauffage du même échantillon dans le calorimètre DSC [37].

L'origine de ce double pic de fusion est sujet à controverse dans la littérature. Il existe deux théories distinctes. D'après certains auteurs, il s'agirait d'un phénomène de fusion-recristallisation-fusion d'une seule population de cristaux [46], [47], [55]. Le pic I correspondrait à la fusion des cristaux formés pendant la cristallisation avant analyse DSC. Il serait alors caractéristique de la majorité des cristaux présents dans l'échantillon à température ambiante. Le deuxième pic de fusion proviendrait d'un processus de fusion, recristallisation et réorganisation en continu pendant l'analyse DSC. Cependant, cette hypothèse semble peu probable du fait que le pic I observé est la conséquence directe du recuit, puisqu'il est modifié lorsque les conditions de recuit changent (augmentation de température par exemple). De plus, il n'est plus présent lors d'un second chauffage dans le calorimètre DSC [37].
D'autres auteurs attribuent ces deux pics de fusion à deux morphologies cristallines différentes, formées par deux processus de cristallisation distincts [49]–[51], [53], [56]–[58]. Le pic II est attribué aux lamelles primaires qui sont majoritaires et représentent le matériau initial. Selon Cebe et al [50], [51], il comprend également la fusion de cristaux formés pendant l'essai DSC. Par contre, le pic I correspond à la fusion des lamelles secondaires formées entre les lamelles primaires instables au-dessus de la température de recuit.

Ainsi, le recuit impacte la structure cristalline et les propriétés du PEEK. Après recuit, la microstructure cristalline est améliorée [47], [48], [51], [54]. L'augmentation de la perfection des cristaux a été observée, notamment par diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) [51] et aux grands angles (WAXS) [47]. D'après Ostberg et Seferis [48], cette évolution se produit dans les premières minutes du processus de recuit.
Le recuit se traduit également par une augmentation du taux de cristallinité, de la densité (elle passe de 1,2945 pour un échantillon non recuit à 1,3104 pour un échantillon recuit à 319 °C) [51], de la longue période (Figure I-32), et par l'épaississement des lamelles cristallines [47], [48], [51], [54]–[56], [58]. A titre d'exemple, la Figure I-33 montre l'évolution du taux de cristallinité lors d'un recuit à 250 °C (a) et à 310 °C (b). À 250 °C, X_c augmente puis se stabilise assez rapidement vers 25 %, alors qu'à 310 °C, il augmente plus rapidement pour passer par un maximum avant de diminuer fortement pour atteindre 2,4 % après 8 semaines. Cette chute importante a été associée à la dégradation thermique de la matrice PEEK [54].

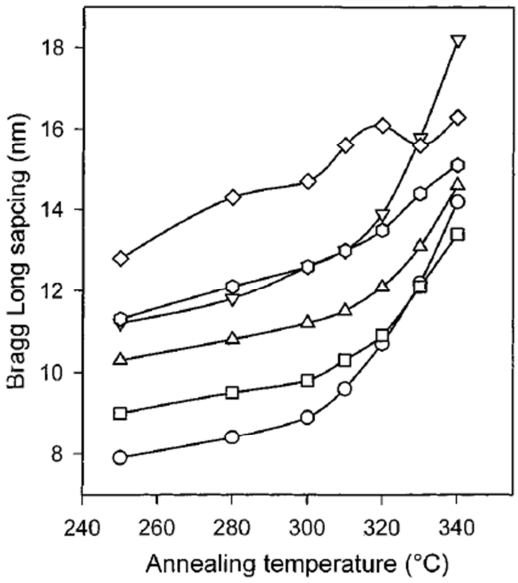


Figure I-32 : Augmentation de la longue période L_p avec la température de recuit pour des PEEK de différentes masse moléculaires [55].

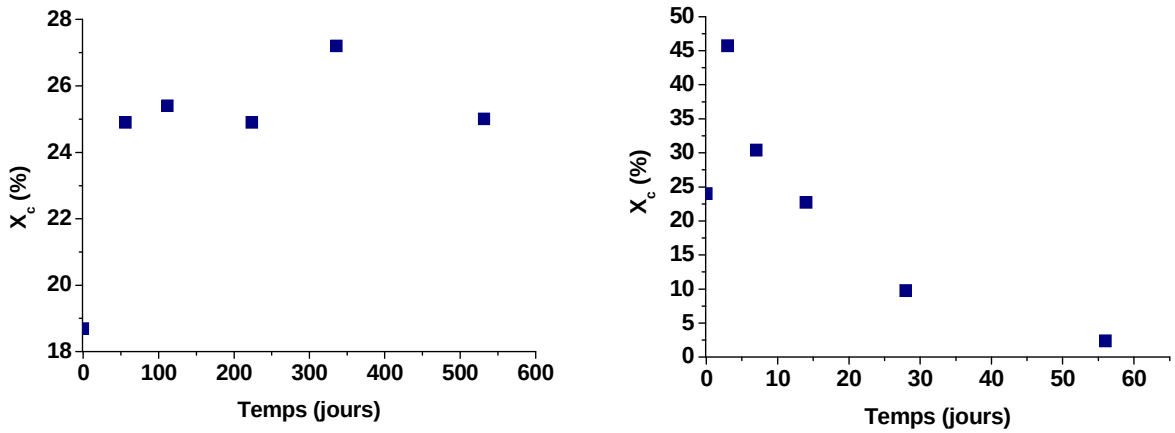


Figure I-33 : Evolution du taux de cristallinité X_c de la matrice PEEK d'un stratifié unidirectionnel au cours du vieillissement thermique dans l'air à 250 °C (a) et 310 °C (b) [54].

D'autre part, le recuit a un impact sur les propriétés macromoléculaires du PEEK. En effet, Marand et al. [58] ont mis en évidence une augmentation de T_g avec le temps de recuit, entre 180 et 300 °C. De plus, la vitesse d'augmentation et la valeur maximale de T_g diminuent quand la température de recuit augmente (Figure I-34). Il existe une corrélation entre la vitesse d'augmentation de T_g et de la température du pic de fusion secondaire, apparaissant lors du recuit (Figure I-35), ce qui suggère une origine commune concernant l'évolution de ces deux grandeurs.

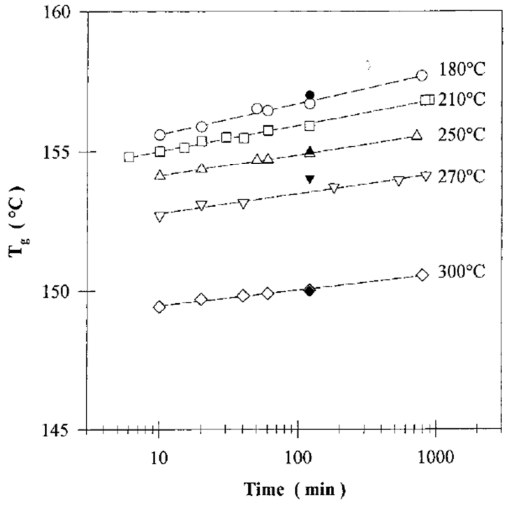


Figure I-34 : Evolution de la température de transition vitreuse du PEEK avec le temps de recuit entre 180 et 300 °C [58].

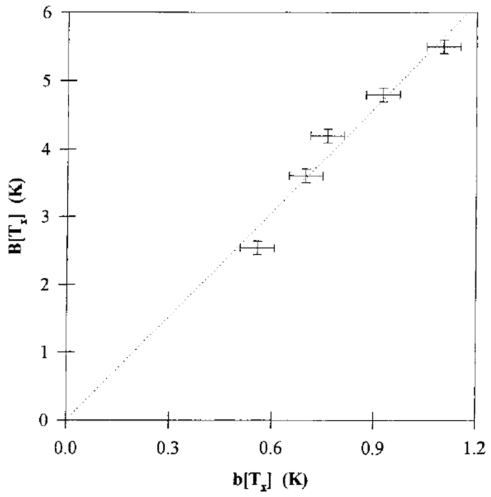


Figure I-35 : Corrélation entre la vitesse d'augmentation de la température du pic de fusion secondaire ($B[T_x]$) et la vitesse d'augmentation de la température de transition vitreuse ($b[T_x]$) pendant le recuit du PEEK entre 180 et 300 °C [58].

I.2.4 Echelle macroscopique

Les modifications structurales observées pendant la dégradation thermique du PEEK aux échelles macromoléculaire et morphologique vont avoir un impact sur ses propriétés mécaniques.

Une meilleure organisation de la microstructure va entrainer une augmentation du module en flexion. En effet, lorsque le taux de cristallinité augmente, le module élastique augmente également. En revanche, lorsque la dégradation entraine la diminution du taux de cristallinité

(par exemple dans le cas d'un vieillissement à 310 °C), le matériau devient plus fragile et sa dureté diminue [59].
Le recuit entraine l'augmentation de la perfection des cristaux, ce qui améliore le comportement mécanique du matériau [53], [60]. En effet, plusieurs auteurs ont observé une augmentation de la limite d'élasticité et du module d'élasticité (Figure I-36) [37], [53], [60]. Cependant, le recuit entraine également une diminution de l'allongement à la rupture et donc, la fragilisation du matériau.

L'amélioration des propriétés mécaniques ainsi que la diminution de l'allongement à la rupture peuvent également s'expliquer par la réticulation du PEEK au cours de son vieillissement thermique [37].

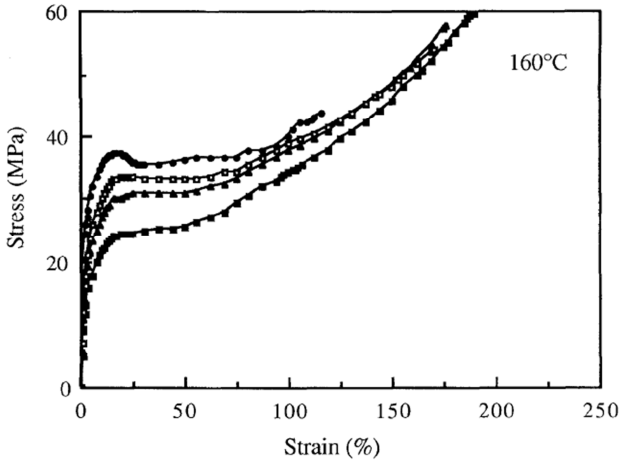


Figure I-36 : Courbes contraintes-déformation du PEEK non recuit (■), et recuit à 160 °C dans l'air pendant 20 minutes (▲), 90 minutes (□) et 26 heures (●) [53].

II Vieillissement humide

En zone de moteur d'avion, les matériaux composites vont être soumis, en service, à des cycles hygrothermiques complexes qui vont altérer leurs propriétés mécaniques. En effet, ces cycles répétés entrainent le développement d'un gradient de concentration d'eau dans l'épaisseur du matériau et donc d'un gonflement différentiel qui provoque l'apparition de contraintes internes susceptibles de générer un endommagement [61]. Il existe actuellement dans la littérature des outils numériques permettant de simuler cette chaine causale [62], [63]. Cependant, l'emploi de ces outils nécessite la connaissance de différentes données, notamment les propriétés de transport de l'eau dans les matrices polymère.
C'est pourquoi, cette seconde partie s'intéresse tout d'abord aux propriétés de transport de l'eau dans les matrices PEI et PEEK, puis aux relations existantes entre la structure

chimique des matériaux et leur hydrophilie, et enfin aux conséquences du vieillissement humide sur les propriétés d'usage.

II.1 Propriétés de transport de l'eau

II.1.1 Mécanismes de sorption d'eau

Il existe différents types d'isotherme de sorption, correspondant à différents processus de sorption. On peut distinguer quatre cas de figure, schématisés sur la Figure I-37. Pour des atmosphères humides, l'activité de l'eau est définie par :

$$a = \frac{p_v}{p_{vs}} = \frac{\%HR}{100} \qquad \textit{Équation I-1}$$

où p_v est la pression de vapeur d'eau dans l'atmosphère, p_{vs} est la pression de vapeur saturante et %HR est le pourcentage d'humidité relative.

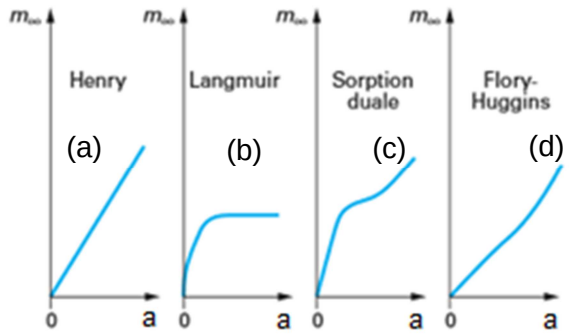


Figure I-37 : Principaux types d'isotherme de sorption [64].

Lorsque la concentration d'eau à l'équilibre varie linéairement avec l'activité de l'eau, l'absorption d'eau obéit à la loi de Henry. Ce comportement est généralement observé pour des polymères dont l'hydrophilie est relativement faible, et pour lesquels les propriétés physiques ne sont pas modifiées par l'absorption d'eau. Cette loi s'écrit :

$$C_\infty = Sp_v \qquad \textit{Équation I-2}$$

où C_∞ est la concentration d'eau à l'équilibre et S est le coefficient de solubilité de l'eau dans la matrice polymère. Rappelons que p_v est liée à la pression de vapeur saturante p_{vs} par la relation suivante :

$$p_v = \frac{\%HR}{100} p_{vs} \qquad \textit{Équation I-3}$$

Jusqu'à 100°C, la pression de vapeur saturante suit une loi d'Arrhenius :

$$p_{vs} = p_{vs0} \times exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \qquad \textit{Équation I-4}$$

avec E_p = 43 kJ.mol^{-1} la chaleur de vaporisation de l'eau et $p_{vs0} = 10^{11}$ Pa [65].
Au-dessus de 100 °C, toute l'eau a été vaporisée dans l'atmosphère, donc p_{vs} est une constante égale à 1 bar.

Le coefficient de solubilité suit également une loi d'Arrhenius :

$$S = S_0 exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right) \qquad \textit{Équation I-5}$$

où E_s est la chaleur de dissolution de l'eau dans la matrice polymère et S_0 est le facteur pré-exponentiel.

Pour des températures inférieures à 100 °C, la concentration d'eau à l'équilibre peut alors s'écrire :

$$C_\infty = S_0 p_{vs0} \frac{\%HR}{100} exp\left(-\frac{E_s + E_p}{RT}\right) = C_{\infty 0} exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \qquad \textit{Équation I-6}$$

avec $C_{\infty 0} = S_0 p_{vs0} \frac{\%HR}{100}$ et $E_c = E_s + E_p$

Lorsque la sorption d'eau entraine une modification des propriétés physiques du matériau, l'allure des isothermes de sorption est modifiée. Elles présentent souvent une concavité positive ou négative aux activités élevées. Les lois de Langmuir (courbe b), de sorption duale (courbe c) ou de Flory-Huggins (courbe d) peuvent être appliquées en fonction des cas de figure rencontrés.

Le mode de Langmuir est caractéristique des matériaux microporeux. Il prend en compte le piégeage des molécules d'eau dans des sites spécifiques du polymère, comme des microvides. Les isothermes de Langmuir sont caractérisées par un plateau horizontal : à

partir d'une certaine pression, la concentration d'eau absorbée reste constante. Celle-ci est donnée par la relation suivante [66] :

$$C_\infty = C'_\infty \frac{b \times p}{1 + b \times p} \qquad \textit{Équation I-7}$$

Où C'∞ est la valeur limite de la concentration d'eau absorbée quand p tend vers l'infini (valeur au plateau, correspondant à la constante de « saturation de vides ») et b est un paramètre de Langmuir dépendant de la température [66].

Le modèle de Flory-Huggins s'applique souvent lorsque le solvant ne présente pas d'interaction forte avec le polymère [67]. Les isothermes de sorption sont linéaires pour les faibles activités, mais présentent une concavité positive pour les activités élevées. La loi de Flory-Huggins est donnée par la relation suivante :

$$\ln(a) = \frac{\ln(p)}{\ln(p_{vs})} = ln\left(1 - \nu_p\right) + \nu_p + \chi_s \upsilon_p^2 \qquad \textit{Équation I-8}$$

Avec ν_p la fraction volumique du polymère et χ_s le paramètre d'interaction polymère-solvant.

L'allure des isothermes de sorption du PEI obtenues entre 30 et 96 % d'humidité relative pour des températures comprises entre 30 et 60 °C s'écarte de celle prévue par la théorie de Henry [68]. Un comportement plus complexe a été observé, pouvant correspondre en première approximation au modèle de Langmuir si le léger changement de concavité vers a = 0,9 est négligé. Sur la Figure I-38, on observe une légère dépendance avec la température de la quantité maximale d'eau absorbée. Cependant, en immersion dans l'eau (100 % HR), la valeur moyenne de m_∞ est 1,44 % (± 0,04 %) [69]. Le coefficient de solubilité S du PEI obéit à une loi d'Arrhenius, et son énergie d'activation, correspondant à la chaleur de dissolution de l'eau, est E_s = - 42 kJ.mol^{-1}.

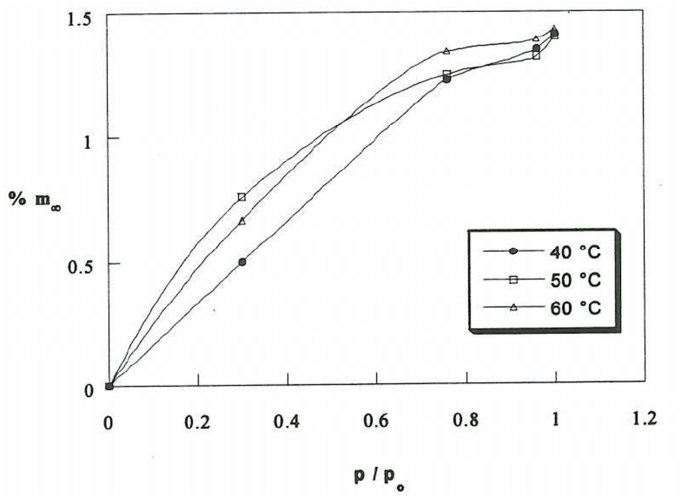


Figure I-38 : Isotherme de sorption d'eau dans le PEI entre 40 et 60 °C [68].

L'absorption d'eau dans le PEEK amorphe a été étudiée à 60 °C pour des activités comprises entre 0,35 et 0,87 [70]. Les auteurs attribuent l'allure des isothermes de sorption à un comportement de type Flory-Huggins. Cependant, aux grandes activités, ils observent une déviation de cette loi (Figure I-39). Un paramètre d'interaction PEEK-eau a été déterminé en fittant les données aux faibles activités : $\chi_s = 3.80$.

Les essais de sorption réalisés sur les PEEK semi-cristallin (30%) et amorphe en immersion dans l'eau [70]–[73] ont permis de conclure que la teneur en eau à l'équilibre est faiblement thermo-activée : elle est comprise entre 0,44 % et 0,55 % pour des températures comprises entre 22 et 95 °C. Wolf et Fu [72] ont montré que l'application d'une contrainte externe supérieure à 26 MPa (ce qui correspond à une déformation d'environ 1 %) sur le PEEK amorphe augmente la solubilité et la vitesse de sorption d'eau, comme illustré sur la Figure I-40.

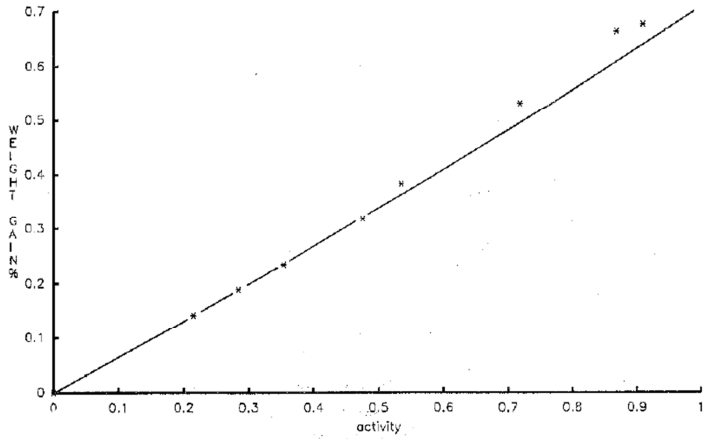


Figure I-39 : Isotherme de sorption d'eau dans le PEEK amorphe à 60°C [70].

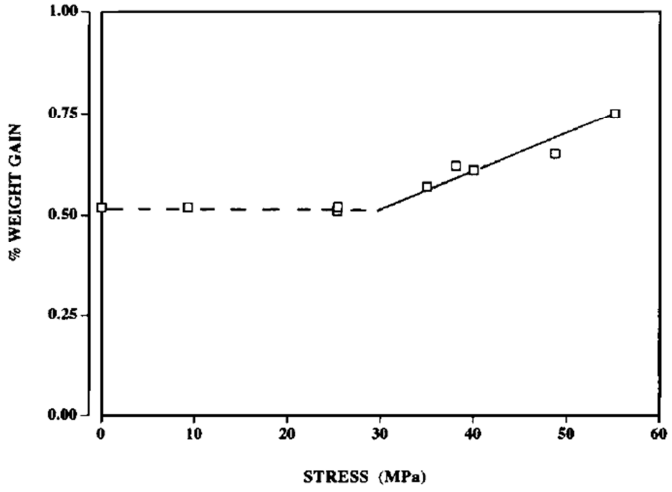


Figure I-40 : Teneur en eau à l'équilibre d'un PEEK amorphe immergé dans l'eau à 22 °C soumis à différents niveaux de contrainte externe [72].

Pour ces deux matériaux d'étude (PEI et PEEK), comme pour tous les polymères modérément polaires en général, la faible dépendance en température de la concentration d'eau à l'équilibre C_∞ s'explique par la valeur de la chaleur de dissolution de l'eau E_s. En effet, en valeur absolue, celle-ci est proche de la chaleur de vaporisation de l'eau, E_p, égale à 42 kJ.mol^{-1}. Or, d'après la loi de Henry, l'énergie d'activation de C_∞ est égale à la somme $E_s + E_p$ (Équation I-6). L'influence de la température sur C_∞ dépend donc de la valeur de E_s :

- Si $|E_s| < E_p$, C_∞ augmentera avec la température. C'est le cas des polymères faiblement polaires, comme par exemple le PE (E_s = 5,4 kJ.mol^{-1}) [74].
- Si $|E_s| > E_p$, C_∞ diminuera avec la température. C'est le cas des polymères très polaires, comme l'acide polyacrylique (PAA).
- Si $|E_s| \simeq E_p$, alors C_∞ ne dépendra quasiment pas de la température, comme observé pour le PEEK et le PEI, ou encore les réseaux époxy, par exemple le système DGEBA/DDA (pour lequel : E_s = 43 kJ.mol^{-1}) [68].

II.1.2 Cinétique de diffusion

Le transport de solvant dans une matrice polymère est généralement représenté par un mécanisme en deux étapes. La première étape est la dissolution du solvant dans les couches superficielles du polymère. Ce processus, qui peut être considéré comme quasi-instantané (cas de l'eau), crée un gradient de concentration dès l'exposition du matériau dans l'environnement. La deuxième étape est la diffusion du solvant dans le polymère, suivant la direction du gradient de concentration. On considère souvent que le pénétrant ne modifie pas la matrice polymère, la diffusion s'effectue alors par sauts activés d'un trou

temporaire vers un trou temporaire voisin dans la direction du gradient de concentration. Ce processus de diffusion peut être décrit par la loi de Fick, qui s'écrit (dans le cas 1D) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad \textit{Équation I-9}$$

où C correspond à la concentration d'eau absorbée au temps t à la profondeur x et D est le coefficient de diffusion dans la matrice polymère.

La résolution de cette équation conduit à la solution suivante :

$$\frac{C(t)}{C_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}exp\left(-\frac{D(2n+1)^2\pi^2 t}{e^2}\right) \qquad \textit{Équation I-10}$$

où C_∞ est la concentration d'eau à l'équilibre, n est un nombre entier (souvent choisi de l'ordre de 100 pour bien décrire les résultats expérimentaux) et e est l'épaisseur du matériau.

Pour des temps courts, lorsque $C(t) < 0{,}5C_\infty$, cette fonction peut être correctement approximée en réalisant un développement limité au voisinage de t = 0 par :

$$\frac{C(t)}{C_\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Dt}{e^2}\right)^{1/2} \qquad \textit{Équation I-11}$$

La loi de Fick est caractérisée par une augmentation linéaire de la concentration d'eau en fonction de la racine carrée du temps, puis un auto-ralentissement progressif jusqu'à l'obtention d'un plateau à saturation correspondant à la concentration maximale d'eau absorbé par le polymère (Figure I-41). Le coefficient de diffusion peut être déterminé à partir de la tangente à l'origine à la courbe :

$$D = \frac{\pi}{16}e^2 \times pente \qquad \textit{Équation I-12}$$

Le temps caractéristique t_D de la diffusion (souvent appelé « temps de retard » ou « time lag »), correspond à la durée de la période transitoire. Il permet également de calculer le coefficient de diffusion :

$$t_D = \frac{\pi e^2}{16D} \qquad \textit{Équation I-13}$$

t_D correspond au point d'intersection de la tangente à l'origine avec l'asymptote du plateau final (Figure I-41).

La diffusion de l'eau dans les matériaux étant thermo-activée, le coefficient de diffusion obéit à la loi d'Arrhenius [75] :

$$D = D_0 exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \qquad \textbf{Équation I-14}$$

où E_D est l'énergie d'activation de la diffusion et D_0 le facteur pré-exponentiel.

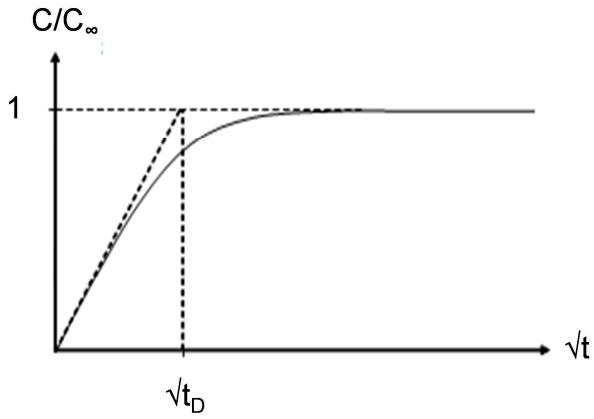


Figure I-41 : Allure schématique des courbes cinétiques d'absorption d'eau obéissant à la loi de Fick.

Cependant, plusieurs polymères, notamment certaines résines époxy, montrent des déviations à la loi de Fick et donc un comportement plus complexe. Un autre modèle, de type Langmuir, peut être utilisé pour décrire la diffusion de l'eau dans ces matériaux [76], [77]. Ce modèle repose sur le fait que les molécules d'eau peuvent être piégées par des sites particuliers dans la matrice polymère. L'eau se trouve alors sous deux formes : liée et libre. La diffusion de l'eau dépend de la probabilité des molécules d'eau de se fixer sur un site et donc d'être immobiles, et de se détacher pour redevenir mobiles.
Les courbes de sorption de Langmuir présentent une première partie linéaire, comme dans le cas d'un comportement fickien. Cependant, elles peuvent présenter deux plateaux de sorption consécutifs séparés par une seconde montée plus lente que la première (Figure I-42).

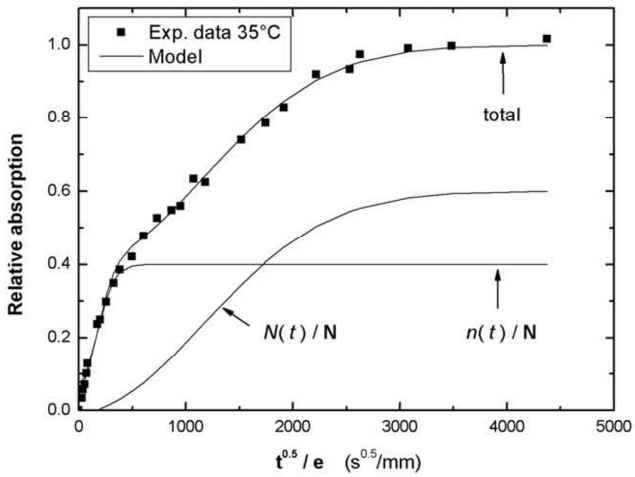


Figure I-42 : Courbe cinétique de sorption d'eau à 35 °C d'une résine époxy en immersion dans l'eau, de type Langmuir. n(t) correspond au nombre de molécules d'eau mobiles et N(t) au nombre de molécules d'eau liées [77].

Concernant nos deux matériaux d'étude (PEEK et PEI), Grayson et Wolf ont montré dans leurs travaux que la diffusion d'eau dans le PEEK immergé (100% HR) suit la loi de Fick (Figure I-43). Elle obéit à la loi d'Arrhenius et son énergie d'activation est 42,7 kJ.mol^{-1} [71], [73] (Figure I-44 (a)). Cependant, d'après Mensitieri et al [70], [78], [79], la diffusion de l'eau dans le PEEK amorphe a un comportement purement fickien seulement pour les faibles activités (à 0,35 et 0,54). Aux activités plus élevées (0,72 et 0,87), le mécanisme de diffusion a été interprété comme étant une superposition linéaire d'un processus de diffusion de Fick et d'un terme de relaxation du premier ordre. La diffusion de l'eau dans le PEI peut également être décrite par la loi de Fick. Son énergie d'activation est 43 kJ.mol^{-1} (Figure I-44 (b)) [69].

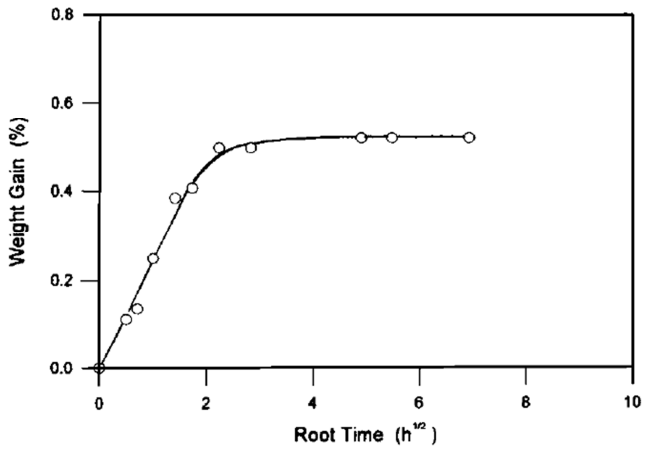
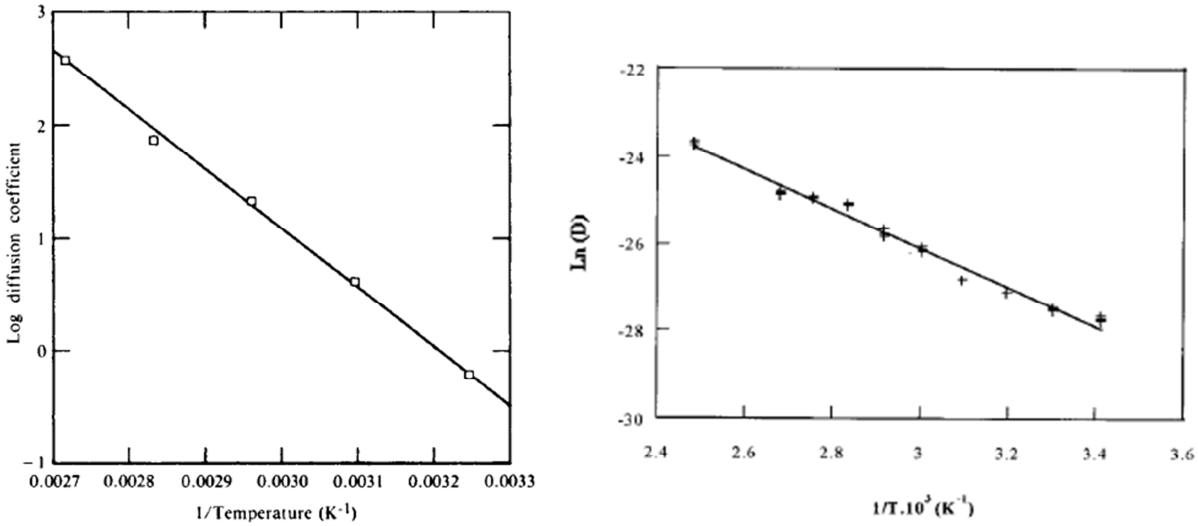


Figure I-43 : Courbe cinétique de sorption d'eau à 22 °C dans 100 % HR du PEEK amorphe, obéissant à la loi de Fick [72].



(a) (b)

Figure I-44 : Graphes d'Arrhenius du coefficient de diffusion de l'eau dans le PEEK (a) [71] et dans le PEI (b) [69].

Pour ces deux matériaux, les coefficients de diffusion déterminés à partir des essais de sorption, désorption et résorption sont égaux. Cela suggère que la chimie et les morphologies ne changent pas pendant les essais de sorption/désorption.

II.1.3 Lien avec la structure chimique du matériau

Plusieurs auteurs ont tenté d'expliquer les différences d'hydrophilie des matériaux polymères, et notamment la concentration d'eau à l'équilibre, à partir de leur structure. Il existe dans la littérature deux approches distinctes. La première est basée sur la théorie des volumes libres proposée notamment par Adamson pour les réseaux époxy [80], alors que la seconde prend en compte les interactions moléculaires entre l'eau et le polymère, en considérant que l'eau forme des liaisons hydrogènes avec des sites hydrophiles qui sont les groupes les plus polaires présents dans le matériau [81]. Plusieurs auteurs [77], [82], [83] ont montré l'existence de deux types de molécules d'eau dans les polymères, à savoir l'eau « libre » diffusant dans les volumes libres, et l'eau « liée » piégée sur des sites accepteurs de proton présent dans le réseau. Par analyse DSC, RMN [84] ou encore IRTF [82], la population de chacune de ces espèces au plateau d'équilibre de sorption peut être estimé quantitativement.

L'approche volumique repose sur le fait que l'eau occuperait essentiellement le volume libre disponible dans le polymère et remplirait les microvides formés ou d'autres défauts morphologiques. Dans ce cas, la diffusion de l'eau s'effectue par capillarité. Cependant, la

notion de volume libre est difficile à vérifier à l'état vitreux. De plus, cette théorie ne permet pas d'expliquer le caractère hydrophobe de certains matériaux possédant un volume libre important, comme les hydrocarbures et les élastomères siliconés et fluorés, ou encore le fait que la concentration d'eau augmente quand la fraction de volume libre théorique diminue pour certains réseaux époxy-amine [81], [85], [86].
Il semblerait plutôt que l'hydrophilie d'un polymère est liée à l'existence d'interactions entre les molécules d'eau et les groupes polaires présents dans le polymère.

II.1.3.1 Interactions eau – groupe polaire

Trois catégories de groupe polaire peuvent être définies :

- Tout d'abord les groupes faiblement polaires, ayant une contribution négligeable à l'hydrophilie, c'est-à-dire proche de 0.
- Ensuite, les groupes modérément polaires qui absorbent environ entre 0,1 et 0,3 mole d'eau par mole de groupe chimique.
- Enfin, les groupes fortement polaires qui absorbent entre 1 et 2 mole d'eau par mole de fonction chimique [87].

Selon Van Krevelen [88], l'hydrophilie est une fonction additive molaire : elle peut être calculée en additionnant les contributions molaires de chaque fonction chimique de l'unité monomère, indépendamment de la structure chimique voisine :

$$H = \sum_i n_i H_i \qquad \textit{Équation I-15}$$

où n_i est le nombre de groupe i dans l'unité monomère et H_i est la contribution molaire à l'hydrophilie du groupe i (Tableau I-4). Cependant, ces relations restent empiriques.

Groupe	**Quantité d'eau à l'équilibre fixée par chaque fonction structurale à 25 °C (mole d'eau / mole d'unité structurale)**	
	HR = 50%	HR = 100%
$-CH_2-$	$2{,}5.10^{-5}$	5.10^{-5}
Ph	0,002	0,005
-O-	0,01	0,1
-C=O-O-	0,05	0,2
-C=O	0,055	0,3
-C=O-NH-	0,5	2
-OH	0,5	2

Tableau I-4 : Contribution à la concentration d'eau à l'équilibre de plusieurs fonctions chimiques à 25°C [88]. Ph désigne un groupe phényle.

Des travaux ont montré que l'hydrophilie d'un groupe donné n'est pas indépendante de sa concentration comme le postule la théorie d'additivité molaire, mais augmente avec sa concentration. C'est le cas des polyimides ou encore des réseaux époxy-amine [69], [89]. Dans ces derniers, la concentration d'eau à l'équilibre augmente de façon pseudo-parabolique avec la concentration en groupe OH. Les auteurs expliquent ce comportement par le fait qu'une molécule d'eau serait liée à deux sites polaires. Ainsi, un site hydrophile ne serait pas constitué par un groupe mais deux groupes polaires devant satisfaire certaines exigences géométriques pour pouvoir établir une double liaison hydrogène avec une molécule d'eau [90], [91]. En particulier, les deux groupes polaires doivent être assez proche l'un de l'autre (Figure I-45). Cela explique le fait que seulement une partie des groupes polaires est capable de fixer une molécule d'eau et que la quantité d'eau absorbée augmente pseudo-paraboliquement avec la concentration en groupes polaires.
Il a été montré qu'avec une distribution gaussienne des groupes polaires dans la matrice polymère, il était possible de rendre compte des variations d'hydrophilie en fonction de la concentration en groupes polaires (OH) dans les réseaux époxy-amine [89].

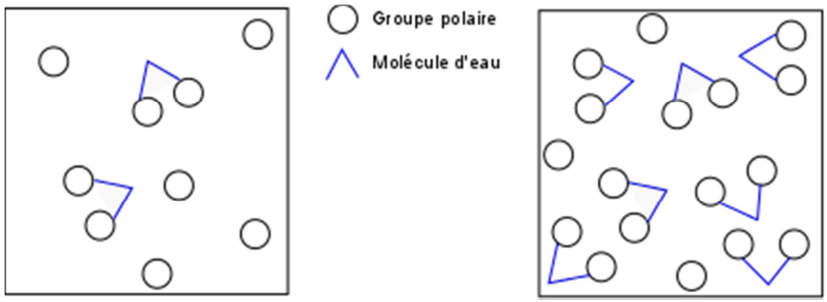


Figure I-45 : Schématisation de l'augmentation de la quantité d'eau absorbée en fonction de la concentration en groupes polaires [69].

Cependant, dans leurs travaux, Zhou et Lucas [92] ont mis en évidence deux types de liaison hydrogène formée avec les groupements polaires : des liaisons simples et des liaisons doubles. Les liaisons hydrogènes simples, ayant une énergie d'activation en désorption d'environ 10 kcal.mol^{-1}, seraient majoritaires dans les réseaux époxy. Les molécules d'eau doublement liées, ayant une énergie d'activation en désorption plus élevée (environ 15 kcal.mol^{-1}), seraient plus difficiles à désorber de la matrice polymère. En plus de la nécessité d'avoir deux sites polaires assez proches, les liaisons hydrogènes doubles seraient favorisées par une augmentation de la température et du taux d'humidité, ainsi que du temps d'exposition.

II.1.3.2 Impact de l'hydrolyse sur l'hydrophilie

L'absorption d'eau peut entrainer une dégradation chimique du polymère par hydrolyse, qui est un phénomène irréversible. L'eau réagit avec un ou plusieurs groupements de la chaine macromoléculaire créant des coupures de chaine. La conséquence est une diminution des masses moléculaires, susceptible de modifier le comportement mécanique du matériau [93]. Plusieurs auteurs ont établi un modèle cinétique permettant de prédire l'évolution des masses moléculaires du PA11 et du PA66 hydrolysés dans l'eau pure [94], [95].
Les groupes chimiques susceptibles de réagir avec l'eau peuvent être présents initialement dans l'unité monomère. C'est le cas des groupements amides présents dans les polyamides ou des groupements époxydes en excès et n'ayant pas réagi dans les réseaux époxy-amine non idéaux [89], [94], [96], [97]. A titre d'exemple, leurs mécanismes d'hydrolyse sont représentés Figure I-46 et Figure I-47. Ils entrainent respectivement la formation d'extrémités de chaines acides carboxyliques et amines, et de diols.

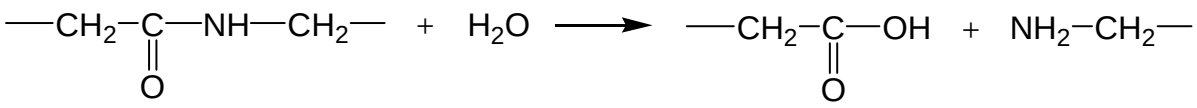


Figure I-46 : Réaction d'hydrolyse du groupement amide entrainant la formation d'un acide carboxylique et d'une amine.

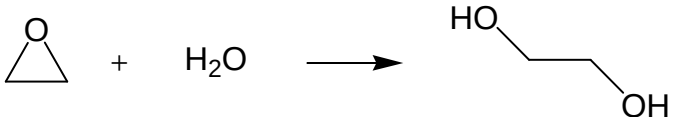


Figure I-47 : Réaction d'hydrolyse d'un époxy entrainant la formation d'un diol.

L'hydrolyse des matériaux polymère entraine un comportement non fickien. En effet, les courbes de sorption d'eau sont composées de deux étapes, comme illustré sur la Figure I-48. La première étape suit la loi de Fick, alors que la seconde étape, correspondant à un nouveau gain de masse, est liée à l'hydrolyse du polymère. Elle est caractéristique d'un processus de diffusion de type Langmuir, et peut être correctement simulée par le modèle de Carter et Kibler [76]. La prise de masse pendant la seconde étape s'explique par la transformation des groupements hydrolysables en groupes plus polaires (acides carboxyliques, diols). L'hydrolyse consomme des molécules d'eau et les nouveaux groupes polaires augmentent sensiblement l'hydrophilie du polymère.

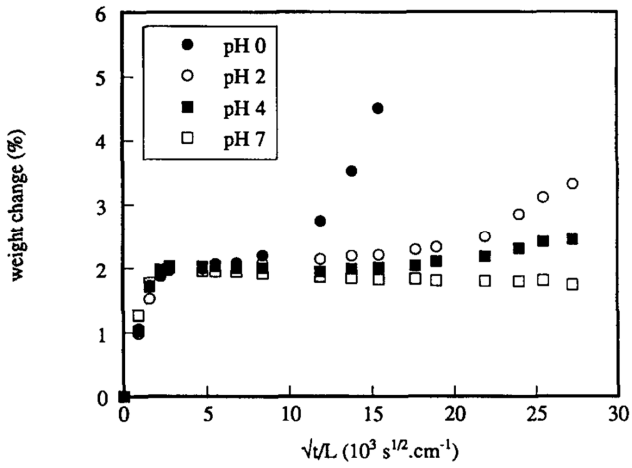


Figure I-48 : Courbe de sorption d'eau du PA11 à différents pH à 90 °C [96].

Il est peu probable que le PEEK s'hydrolyse. En revanche, les groupements imides peuvent entrainer une hydrolyse du PEI comme schématisé ci-dessous (Figure I-49) :

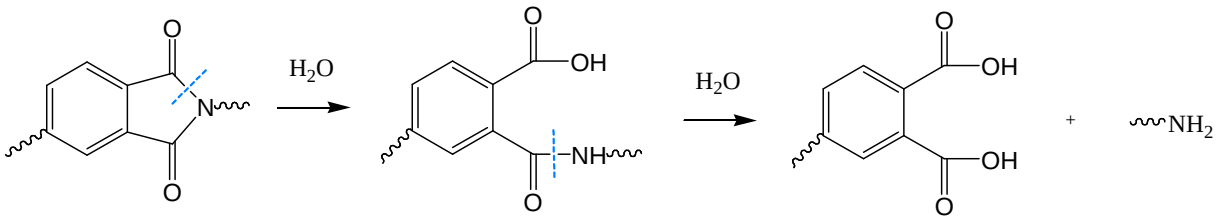


Figure I-49 : Réaction d'hydrolyse d'un groupement imide du PEI.

Dans ses travaux de thèse [68], Merdas a montré que la vitesse d'hydrolyse du PEI à 100 °C est très lente (v_H < 5,3 .10^{-8} mol.L^{-1}.s^{-1}), même en milieu acide (pH = 2). Cela s'explique par l'efficacité de la réaction inverse de condensation (Figure I-50). Ainsi, la réaction d'hydrolyse entrainerait la formation d'une paire d'extrémités amide-acide non séparables, ce qui favoriserait leur recombinaison.

Le phénomène d'hydrolyse du PEI est donc négligeable devant les autres processus de vieillissement physique (notamment la plastification) qui entrainent des changements des propriétés mécaniques lors de l'absorption d'eau.

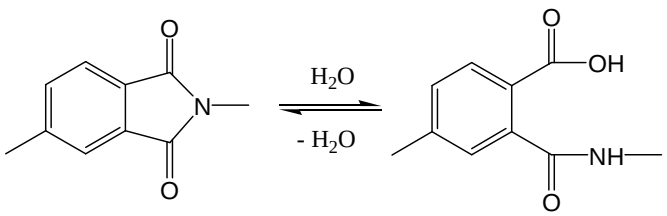


Figure I-50 : Equilibre entre les réactions d'hydrolyse et de condensation du groupe imide dans le PEI.

II.1.3.3 Impact du vieillissement thermique sur l'hydrophilie

Le couplage entre le vieillissement thermique et le vieillissement humide a été très peu étudié dans la littérature. Dans ses travaux de thèse [98], Aline Simar a étudié l'effet du vieillissement thermo-oxydant sur les propriétés de sorption d'eau d'une résine époxy-amine. Elle a notamment mis en évidence une augmentation de la masse d'eau à l'équilibre d'éprouvettes préalablement vieillies à 70 °C sous 3 bar d'oxygène pendant 350 h et ensuite exposées en atmosphère humide (85 % d'HR à 70 °C), comme montré sur la Figure I-51. De plus, la déviation à la loi de Fick, déjà observée sur des éprouvettes non vieillies thermiquement, est plus importante après thermo-oxydation. Ce comportement peut être expliqué par la création de nouveaux produits d'oxydation très polaires, comme des hydroperoxydes, des acides, des amides ou encore des alcools. D'après Van Krevelen [88], ces produits augmentent sensiblement l'hydrophilie du matériau, comme indiqué dans le Tableau I-4.

Une étude sur le PE a également montré que la prise de masse d'eau dans ce polymère a lieu lorsqu'il est oxydé [99]. En effet, sa thermo-oxydation entraine la formation d'hydroxyles et de carbonyles qui augmentent sa polarité.

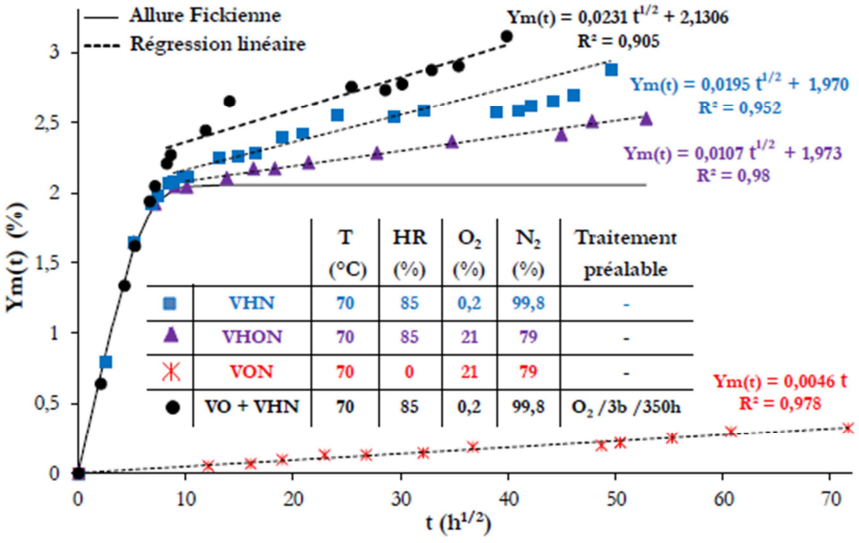


Figure I-51 : Augmentation de la masse d'une résine époxy-amine au cours de son exposition dans différents environnements oxydants et/ou humide [98].

II.2 Conséquences du vieillissement humide sur les propriétés d'usage

L'absorption d'eau peut modifier les propriétés physiques du polymère, généralement de façon réversible, par gonflement ou plastification, ce qui entraine une chute des propriétés mécaniques.

II.2.1 Gonflement et plastification

Les deux principales conséquences de l'absorption d'eau sur les propriétés physiques sont le gonflement et la plastification du polymère.
Le gonflement est une conséquence immédiate de la pénétration d'eau dans un polymère. Il correspond à l'addition du volume du solvant au volume initial du polymère. En établissant des liaisons hydrogènes avec les groupes polaires présents dans la matrice polymère, les molécules d'eau brisent les liaisons secondaires (Van der Walls) initialement présentent entre les groupes polaires. Elles forcent ainsi les chaines macromoléculaires à s'écarter les unes des autres (Figure I-52), entrainant un changement dimensionnel du polymère.

Au gonflement s'ajoute le phénomène de plastification, se traduisant par la diminution de la T_g du matériau. En effet, la rupture des liaisons secondaires du polymère entraine également une diminution de la cohésion et augmente la mobilité moléculaire (Figure I-52). En première approche, la diminution de T_g peut être estimée par la loi des mélanges [100], [101] :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_p}{T_{g,p}} + \frac{w_{eau}}{T_{g,eau}} \qquad \textbf{\textit{Équation I-16}}$$

Où w_p et w_{eau} sont respectivement les fractions massiques de l'eau et du polymère, et $T_{g,p}$ et $T_{g,eau}$ sont les T_g respectives du polymère et de l'eau. Cette dernière a été estimée vers 130 K [102], [103].

Après plastification, un polymère initialement à l'état vitreux peut se retrouver à l'état caoutchoutique, ce qui aura des conséquences importantes sur ses propriétés physico-chimiques et son comportement mécanique.

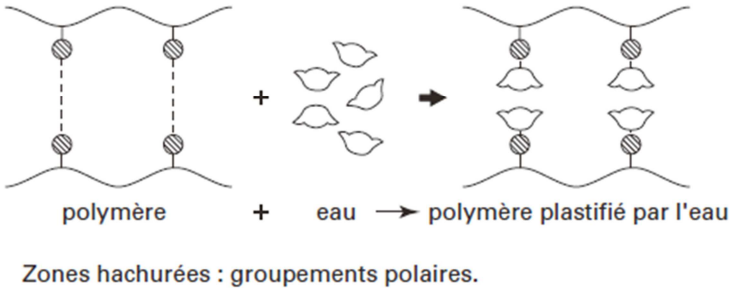


Figure I-52 : Schéma de gonflement et de plastification d'un polymère causés par la pénétration d'un solvant [93].

Plusieurs auteurs ont mis en évidence une diminution de la température de transition vitreuse du PEI amorphe [104]–[106] et du PEEK semi-cristallin [104] saturés en eau, traduisant le phénomène de plastification.

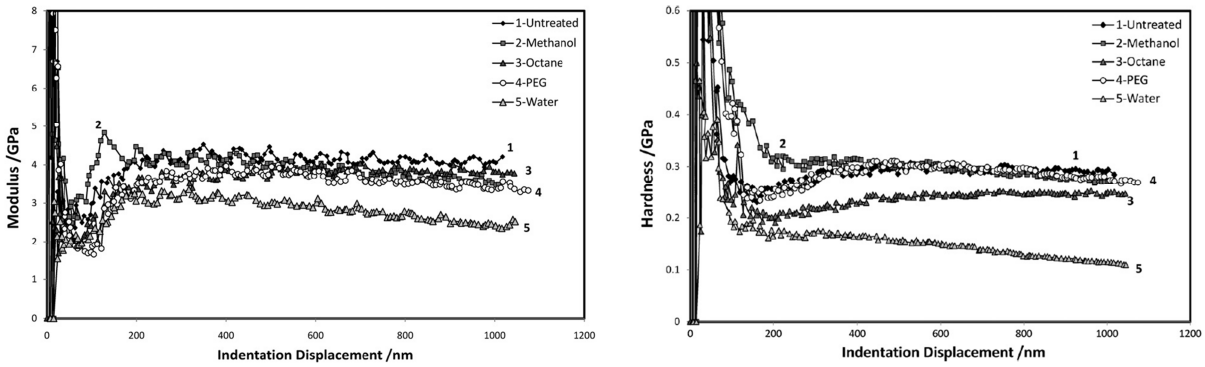
A titre d'exemple, la T_g du PEI, initialement à 217 °C, diminue jusqu'à 202 °C en immersion dans l'eau à 20 °C, et jusqu'à 189 °C dans une atmosphère humide à 100 °C [105]. Si la quantité d'eau absorbée varie très peu avec la température, en revanche, la diminution de T_g est plus importante à plus haute température. En l'absence de clusters d'eau et de porosités initiales, les auteurs ont expliqué ce phénomène par la compétition de deux processus distincts de plastification du PEI. Le premier processus, prédominant à basse température, est basé sur l'hypothèse d'additivité des volumes libres. Il est indépendant de la température. Le second mécanisme se produit à haute température. L'absorption d'eau affecterait les mouvements locaux de la chaine macromoléculaire comme la relaxation β. Dans le cas du PEI, elle est attribuée à la mobilité des groupes benzimides et des cycles aromatiques. Initialement mesurée à 110 °C, la température et l'amplitude de cette relaxation β diminuent en présence d'eau jusqu'à 103 °C en immersion dans l'eau à 30 °C et jusqu'à 79 °C dans une atmosphère humide à 100 °C. Il s'agit du phénomène d'antiplastification [105].
Cependant, lorsque les matériaux sont séchés, la T_g revient à sa valeur initiale. Les processus mis en jeux lors de la plastification sont donc réversibles [105], [107].

II.2.2 Effet sur les propriétés mécaniques

La plastification des matériaux va induire des modifications des propriétés mécaniques. Notamment, plusieurs auteurs ont observé une diminution du module élastique (du module d'Young et du module de cisaillement), ainsi qu'une diminution de la dureté du PEEK semi-cristallin [104], [107], [108]. A titre d'exemple, le module mesuré par nano-indentation varie de 4,1 ± 1,0 GPa pour un PEEK vierge, à 3,0 ± 0,7 GPa lorsque l'échantillon est saturé en

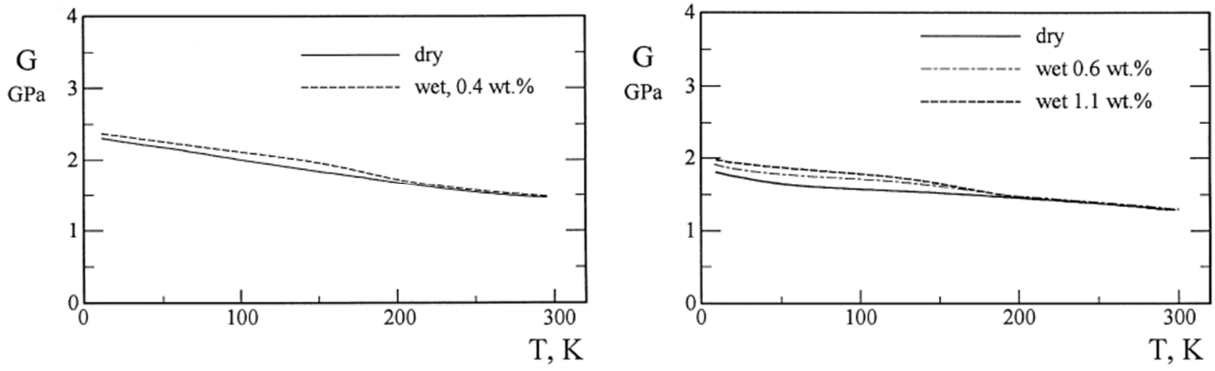
eau à 20 °C. De même, pour les mêmes conditions, la dureté passe de 0,30 ± 0,10 GPa à 0,18 ± 0,10 GPa [108]. Les changements de module et de dureté sont représentés sur les courbes de la Figure I-53. Cependant, Baschek et al [104] ont observé un comportement très différent lorsque des échantillons saturés en eau sont soumis à des essais de cisaillement à basse température (typiquement entre 4 et 320 K) : le module de cisaillement augmente, entrainant une rigidification du matériau. Ce comportement a été observé aussi bien pour le PEEK que pour le PEI (Figure I-54).

Sous l'application d'une contrainte externe, des fissures apparaissent sur la surface du PEEK saturé en eau. Srivastava et al. [73] ont trouvé une valeur d'apparition des fissures de 19 MPa.



(a) (b)

Figure I-53 : Module (a) et dureté (b) en fonction de la profondeur d'indentation dans le PEEK semi-cristallin vierge (courbe 1) et immergé dans divers solvants dont l'eau (courbe 5) [108].



(a) (b)

Figure I-54 : Module de cisaillement entre 4 et 320 K pour les PEEK (a) et PEI (b) sec et humide [104].

Concernant la plastification du PEI, Merdas et al n'ont pas observé de changement significatif des propriétés élastiques (module d'Young), mais une légère diminution de la contrainte au seuil d'écoulement, corrélée en première approche avec la diminution de T_g.

En revanche, l'absorption d'eau a un effet plus important sur l'allongement à la rupture, qui chute considérablement, comme illustré sur la Figure I-55. La diminution de la ductilité est liée à l'apparition de défauts en forme de losange dans certains échantillons humides soumis à une force de traction.

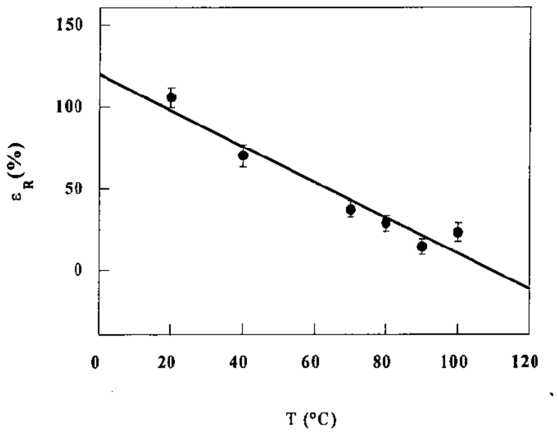


Figure I-55 : Variation de l'allongement à la rupture du PEI avec la température de sorption d'eau.

Si les processus de vieillissement humide sont réversibles, il est possible d'appliquer le principe d'équivalence temps-température à l'évolution des propriétés mécaniques afin d'obtenir des courbes maitresses. A notre connaissance, cette approche n'a jamais été appliquée au PEEK et au PEI. En revanche, plusieurs auteurs [109]–[111] ont établi des courbes maitresses pour d'autres matériaux, en particulier des adhésifs époxy, des membranes d'acide perfluorosulfonique, …). Un exemple de courbe maitresse est rapporté sur la Figure I-56.

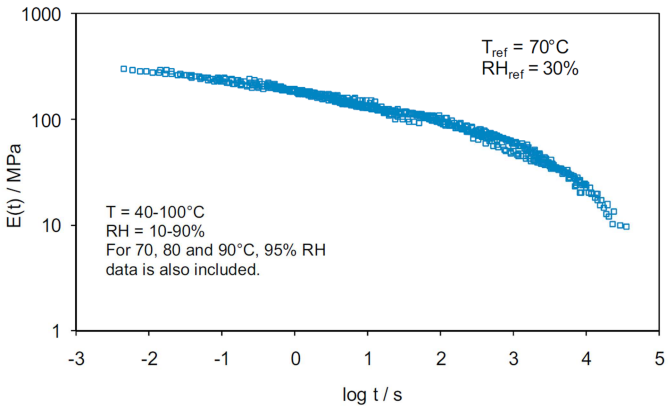


Figure I-56 : Courbe maitresse obtenue à la température de référence de 70 °C et à l'humidité relative de référence de 30 % pour le module élastique d'une membrane d'acide perfluorosulfonique (Nafion).

III Prédiction de la durée de vie

Au cours de son exposition dans l'air à température élevée et/ou à un taux d'humidité important, un polymère peut se dégrader. La dégradation est le résultat de réactions de thermo-oxydation et/ou d'une absorption d'eau, entrainant la perte des propriétés d'utilisation du polymère. La certification des pièces aéronautiques exige donc de connaitre la durabilité du matériau.

La durée de vie t_f à une température donnée est le temps au bout duquel une propriété P atteint une valeur critique P_f, appelée critère de fin de vie [112]. Plusieurs méthodes existent pour prédire la durée de vie. Elles sont basées sur des approches plus ou moins empiriques.

III.1 Approche empirique : loi d'Arrhenius

La loi d'Arrhenius a été proposée pour la première fois dans les années 40 [113]. Il s'agit d'une méthode empirique basée sur une relation d'équivalence temps-température. Elle est aujourd'hui couramment utilisée dans l'industrie pour prédire la durée de vie de matériaux exposé en température ou humidité [114]. Cependant, cette méthode repose sur plusieurs hypothèses très restrictives, notamment sur l'hypothèse que la propriété d'usage retenue pour établir le critère de fin de vie (P) se comporte cinétiquement comme une variable chimique [112]. Dans ce cas, la durée de vie obéit à une loi d'Arrhenius :

$$t_f = t_{f0} exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \qquad \textit{Équation I-17}$$

Où t_{f0} est le coefficient pré-exponentiel, E_a est l'énergie d'activation ($J.mol^{-1}$), R est la constante des gaz parfait (8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$) et T est la température d'exposition (en K).

Une droite est obtenue en portant dans un graphe d'Arrhenius les durées de vie déterminées pour des essais de vieillissement accéléré à des températures supérieures à la température d'utilisation. L'extrapolation de cette droite à la température d'utilisation permet alors d'estimer la durée de vie recherchée (Figure I-57).

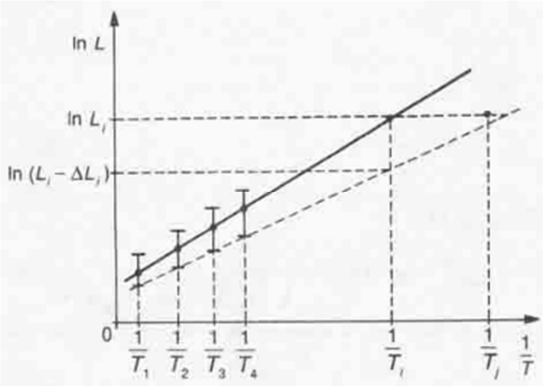


Figure I-57 : Principe de détermination de la durée de vie par le modèle Arrhenien [115].

Cependant, la fiabilité de cette méthode est limitée. En effet, l'extrapolation de la durée de vie aux températures plus basses suppose que la droite d'Arrhenius, établie à haute température, reste linéaire jusqu'à la température d'utilisation.

Or, de nombreux auteurs ont mis en évidence un comportement non-Arrhenien dans le cas d'un vieillissement thermique dans l'air. A titre d'exemple, le graphe d'Arrhenius du temps d'induction à l'oxydation du PP montrent une rupture de pente, donc un changement d'énergie d'activation vers 80 °C [116], [117]. A haute température (typiquement au-dessus de 80 °C), l'énergie d'activation est comprise entre 107 et 156 $kJ.mol^{-1}$, alors qu'à basse température, elle est de l'ordre de 30 à 50 $kJ.mol^{-1}$ [118]. Une compilation des temps d'induction du PE non stabilisé [119] a également permis de mettre en évidence un changement de pente vers 80°C [112] (Figure I-58). Ces déviations de la loi d'Arrhenius entrainent donc une surestimation de la durée de vie lors de son extrapolation à basse température [112], [120]. Des discontinuités peuvent également être observées au passage des transitions physiques : c'est-à-dire au passage du point de fusion T_f et de la transition vitreuse T_g. En effet, la mobilité moléculaire varie au passage de ces transitions, affectant alors les processus diffusionnels. Un exemple de discontinuité a été observé dans le cas du PE réticulé et stabilisé, où le diagramme d'Arrhenius de temps d'induction présente un saut du facteur pré-exponentiel au passage de la température de fusion [121] (Figure I-59).

Plus récemment, une comparaison entre la théorie et l'expérience a montré que la loi d'Arrhenius ne permet pas de prédire correctement l'évolution de la contrainte à la rupture, ainsi que du module élastique du polychloroprène après vieillissement naturel en environnement marin [122].

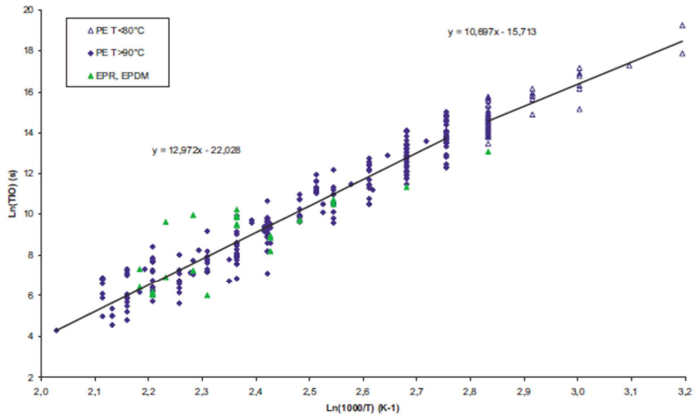


Figure I-58 : Graphe d'Arrhenius du temps d'induction à l'oxydation en excès d'oxygène du PE non stabilisé (valeurs compilées de la littérature). Mise en évidence d'une rupture de pente vers 80 °C [112].

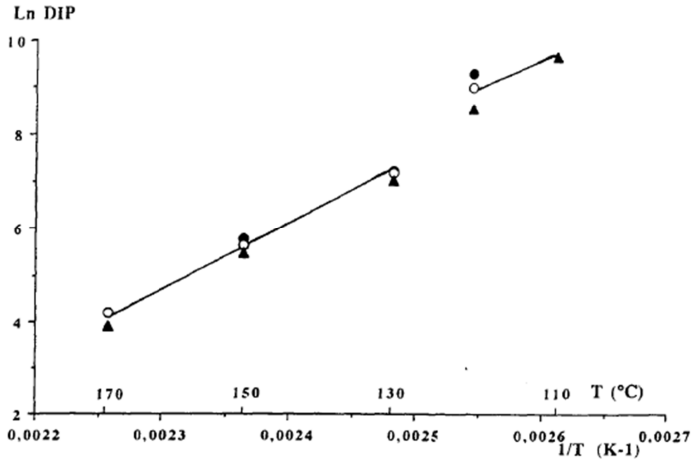


Figure I-59 : Graphe d'Arrhenius du temps d'induction à l'oxydation en excès d'oxygène d'un PE réticulé. Mise en évidence d'un saut du facteur pré-exponentiel au passage de T_f [121].

III.2 Approche multi-échelle

La connaissance des mécanismes et de la cinétique de dégradation thermique et/ou humide permet d'utiliser une approche moins empirique. Basée sur des modèles cinétiques directement dérivés de schémas mécanistiques, la méthode non empirique de prédiction de la durée de vie repose sur une analyse multi-échelle du matériau. Elle prend en compte tous les changements structuraux à toutes les échelles pertinentes (moléculaire, macromoléculaire, morphologique et macroscopique), et utilise la physique des polymères pour établir des relations structure/propriété [123].

Appliqué au vieillissement thermique, cette méthode comporte les étapes suivantes :

- Etablissement d'un schéma mécanistique d'oxydation du polymère, composé d'actes chimiques élémentaires obéissant réellement à la loi d'Arrhenius ;
- Résolution d'un système d'équations différentielles pour simuler au mieux les évolutions de propriétés physico-chimiques déterminées expérimentalement et ainsi, déterminer les différents paramètres du modèle cinétique ;
- Etablissement de relations structure/propriété pour en déduire les évolutions des propriétés mécaniques et, à partir d'un critère de fin de vie structural, déterminée la durée de vie.

III.2.1 Principe de l'approche

L'objectif du modèle cinétique est de prédire la valeur d'une propriété P_t après un temps d'exposition à une température donnée [124]. La méthodologie utilisée dans cette théorie est représentée sur la Figure I-60, à la fois pour le vieillissement thermique et le vieillissement humide. L'évolution au cours du temps de la propriété P, observable à l'échelle macroscopique, va dépendre de la structure du matériau à des échelles plus petites.

Le vieillissement thermique intervient tout d'abord au niveau moléculaire. Les changements à cette échelle sont observés expérimentalement par des analyses spectroscopiques (IR, UV, RMN, …), permettant de déterminer les mécanismes de dégradation chimique. En utilisant les concepts théoriques classiques de la cinétique chimique, l'évolution de la composition chimique peut être modélisée. Le modèle doit également prédire les conséquences de la dégradation thermique à l'échelle macromoléculaire, à savoir les nombres de coupures de chaine (S) et d'actes de réticulation (X), afin de prédire ensuite l'évolution des masses moléculaires moyennes. Enfin, l'établissement de relations entre la structure à l'échelle macromoléculaire (c'est-à-dire les masses moléculaires) et les propriétés mécaniques à partir de la physique des polymères permet de prédire l'évolution du comportement mécanique du matériau.
Concernant le vieillissement humide, les modifications à l'échelle moléculaire, mises en évidence par gravimétrie, peuvent être modélisées grâce aux lois de Henry et de Fick. Ces changements ont une conséquence directe aux échelles morphologique et macroscopique. Ici aussi, des relations structure-propriété permettent de prédire les propriétés mécaniques.

Le choix d'un critère de fin de vie structural pertinent pour lequel le matériau adopte un comportement fragile permet alors de calculer la durée de fin de vie du matériau.

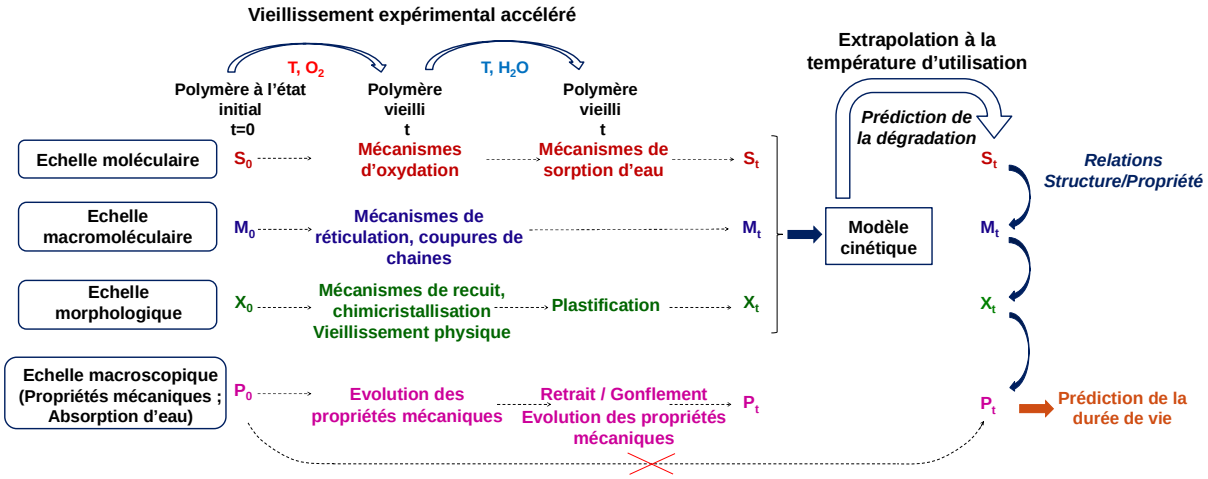


Figure I-60 : Approche multi-échelle basée sur la modélisation cinétique pour prédire la durée de vie du matériau [124], [125]. Avec S la composition chimique du polymère ; M la masse moléculaire du polymère ; X l'état morphologique et P une propriété mécanique critique pour l'application visée.

III.2.2 Modélisation cinétique

Le modèle cinétique est basé sur un schéma mécanistique d'oxydation. Il a été établi pour les polymères hydrocarbonés dans les années 40 par Bolland et Gee [126], [127]. Il a ensuite été développé et adapté à d'autres polymères, permettant de modéliser correctement leurs évolutions structurales au cours du vieillissement (comme par exemple le PE [128], [129], le PP [130], [131], le PB [132], le PI [133] ,le PA [134], [135], le PET [136] ou encore les résines époxy [137]–[142]). Ce modèle n'a encore jamais été testé sur le PEI et le PEEK.

Un système d'équations différentielles (SED) est dérivé du schéma mécanistique établi pour la dégradation thermique du polymère, en utilisant les concepts théoriques classiques de la cinétique chimique. Il se compose de deux variables : le temps et la profondeur dans l'épaisseur de l'échantillon. Il donne accès aux variations locales au cours du temps des concentrations de l'ensemble des produits réactifs et inactifs. L'accès aux concentrations des produits d'oxydation permet de connaitre le changement de polarité du matériau et donc les changements d'absorption d'eau.

Tous les paramètres du modèle (vitesses des réactions et rendements de formation des produits de dégradation) sont déterminés en utilisant le modèle en méthode inverse, à partir des résultats des essais de vieillissement accéléré. Les valeurs des paramètres sont déterminées en ajustant au mieux les courbes expérimentales.

La simulation de données expérimentales à plusieurs températures de vieillissement accéléré donne accès aux lois d'Arrhenius des différentes constantes de vitesse et permet de déterminer l'énergie d'activation de chacune des réactions élémentaires composant le schéma mécanistique. L'extrapolation des lois d'Arrhenius à plus basse température permet de simuler l'évolution des produits réactifs et inactifs, ainsi que l'absorption d'eau dans les conditions d'utilisation.

Conclusion

Notre étude s'intéresse à deux matrices thermoplastiques aromatiques, le PEI (Polyétherimide) et le PEEK (Poly (éther éther cétone)), qui sont envisagées pour être utilisées en environnement de moteur d'aviation. En service, ces matériaux seront soumis à des conditions hygrothermiques sévères, ce qui pose le problème de leur durabilité.

Dans ce chapitre bibliographique, nous avons découplé le vieillissement thermique du vieillissement humide, dans deux grandes parties distinctes.
Concernant le vieillissement thermique, nous nous sommes intéressés aux conséquences de la thermo-oxydation pour chacune de ces deux matrices. Celle-ci a été peu étudiée dans la littérature, et principalement à haute température (supérieure à 300 °C). A l'échelle moléculaire, de nombreux produits de dégradation, ainsi que des produits volatils, ont été détectés. Il s'agit notamment de carbonyles (benzoate de phényle et fluorénone pour le PEEK) et d'hydroxyles (majoritairement des phénols et alcools pour les deux matériaux). Des mécanismes ont été proposés pour expliquer la formation de ces produits, qui est amorcée par la rupture des chaines macromoléculaires, entrainant ainsi des coupures de chaines. Cependant, les études menées à l'échelle macromoléculaire ont permis de mettre en évidence un phénomène de réticulation majoritaire à long terme, aussi bien pour le PEI que pour le PEEK. Concernant le PEI, qui est un polymère amorphe, des auteurs ont mis en évidence un vieillissement physique à l'échelle morphologique. Ce dernier apparaît lorsque la température de vieillissement est inférieure à T_g. L'analyse de l'évolution de la structure cristalline du PEEK au-dessus de sa température de fusion a montré une diminution de cette dernière, ainsi que du taux de cristallinité. En revanche, entre T_g et T_f, un phénomène de recuit est observé, entrainant notamment l'augmentation du taux de cristallinité et la formation d'une seconde population de lamelles cristallines. Toutes ces modifications, au niveau macromoléculaire et morphologique, ont des conséquences sur les propriétés mécaniques, notamment une augmentation du module élastique et une diminution de l'allongement à la rupture. Ces changements vont entrainer la fragilisation du matériau.

Concernant le vieillissement humide, nous nous sommes tout d'abord intéressés aux propriétés de transport de l'eau dans les matrices PEI et PEEK, à savoir la concentration d'eau à l'équilibre et le coefficient de diffusion. Ensuite, nous nous sommes penchés sur les relations structure/hydrophilie. Deux théories s'opposent : la première est basée sur la théorie des volumes libres, la seconde repose sur les interactions moléculaires entre les molécules d'eau et les groupes polaires présent dans la structure chimique du polymère. Cette dernière semble la plus pertinente. En effet, les modifications de polarité du matériau, engendrées par exemple par l'hydrolyse du matériau, ont un impact direct sur son hydrophilie. Le vieillissement thermique peut également être responsable du changement de structure chimique du matériau et donc de ses propriétés de transport d'eau. Cependant, à notre connaissance, le couplage entre le vieillissement thermique et le vieillissement humide n'a quasiment pas été étudié dans la littérature.
Enfin, les effets de l'absorption d'eau sur les propriétés physiques et mécaniques ont été abordés. Pour les deux matrices PEI et PEEK, la principale conséquence est la plastification, entrainant une chute de T_g et une modification des propriétés mécaniques, telles que le module élastique ou l'allongement à la rupture. L'hydrolyse du PEI est un phénomène largement négligeable devant les autres modifications physiques entrainées par la sorption d'eau.

Une dernière partie s'est intéressée aux différentes méthodes de prédiction de la durée de vie. L'approche que nous utiliserons dans cette thèse est basée sur une analyse multi-échelle et accorde un rôle central à la modélisation cinétique.

Avant de détailler les résultats expérimentaux concernant le vieillissement thermique dans l'air du PEI et du PEEK à l'état caoutchoutique, puis leur vieillissement humide, le chapitre suivant va d'abord décrire les deux matrices à l'étude. Les différents moyens expérimentaux utilisés pour caractériser les matériaux vieillis seront également exposés. Ces techniques d'analyse complémentaires permettront d'étudier l'évolution de la structure des matériaux aux échelles moléculaire, macromoléculaire, morphologique et macroscopique.

Références bibliographiques

[1] M. A. Corres, M. Zubitur, M. Cortazar, and A. Múgica, "Thermal and thermo-oxidative degradation of poly(hydroxy ether of bisphenol-A) studied by TGA/FTIR and TGA/MS," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 92, no. 2, pp. 407–416, Nov. 2011.

[2] S. Carroccio, C. Puglisi, and G. Montaudo, “Thermal degradation mechanisms of polyetherimide investigated by direct pyrolysis mass spectrometry,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 200, no. 10, pp. 2345–2355, 1999.

[3] G. Lisa, C. Hamciuc, E. Hamciuc, and N. Tudorachi, “Thermal and thermo-oxidative stability and probable degradation mechanism of some polyetherimides,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 118, pp. 144–154, Mar. 2016.

[4] S. Carroccio, C. Puglisi, and G. Montaudo, “New Vistas in Polymer Degradation. Thermal Oxidation Processes in Poly(ether imide),” *Macromolecules*, vol. 38, no. 16, pp. 6849–6862, 2005.

[5] R. A. Dine-Hart, D. B. V. Parker, and W. W. Wright, “Oxidative degradation of a polyimide film: I. Initial studies,” *Br. Polym. J.*, vol. 3, no. 5, pp. 222–225, Sep. 1971.

[6] H. Farong, W. Xueqiu, and L. Shijin, “The thermal stability of polyetherimide,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 18, no. 3, pp. 247–259, 1987.

[7] K. Vanherck, G. Koeckelberghs, and I. F. J. Vankelecom, “Crosslinking polyimides for membrane applications: A review,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 6, pp. 874–896, Jun. 2013.

[8] L.-H. Perng, “Thermal decomposition characteristics of poly(ether imide) by TG/MS,” *J. Polym. Res.*, vol. 7, no. 3, pp. 185–193, 2000.

[9] S. Kuroda and I. Mita, “Degradation of aromatic polymers—II. The crosslinking during thermal and thermo-oxidative degradation of a polyimide,” *Eur. Polym. J.*, vol. 25, no. 6, pp. 611–620, Jan. 1989.

[10] A. D. Adamczak, A. A. Spriggs, D. M. Fitch, W. Awad, C. A. Wilkie, and J. C. Grunlan, “Thermal degradation of high-temperature fluorinated polyimide and its carbon fiber composite,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 115, no. 4, pp. 2254–2261, Feb. 2010.

[11] J. A. Cella, “Degradation and stability of polyimides,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 36, no. 2, pp. 99–110, Jan. 1992.

[12] L. H. Perng, “Thermal degradation mechanism of poly(ether imide) by stepwise Py–GC/MS,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 79, no. 7, pp. 1151–1161, février 2001.

[13] P. R. Hondred, S. Yoon, N. Bowler, E. Moukhina, and M. R. Kessler, “Degradation kinetics of polyimide film,” *High Perform. Polym.*, May 2011.

[14] G. Montaudo, S. Carroccio, and C. Puglisi, “Thermal and themoxidative degradation processes in poly(bisphenol a carbonate),” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 64, no. 2, pp. 229–247, 2002.

[15] R. A. Dine-Hart, D. B. V. Parker, and W. W. Wright, “Oxidative degradation of a polyimide film: II. Studies using hydrazine hydrate,” *Br. Polym. J.*, vol. 3, no. 5, pp. 226–234, Sep. 1971.

[16] J. G. Calvert and J. N. Pitts, *Photochemistry*. New York: Wiley, 1966.

[17] S. Collin, P.-O. Bussière, S. Thérias, J.-M. Lambert, J. Perdereau, and J.-L. Gardette, “Physicochemical and mechanical impacts of photo-ageing on bisphenol a polycarbonate,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, no. 11, pp. 2284–2293, Nov. 2012.

[18] A. Rivaton, “Recent advances in bisphenol-A polycarbonate photodegradation,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 49, no. 1, pp. 163–179, Jan. 1995.

[19] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, and J. L. Gardette, “Comparison of the photochemical and thermal degradation of bisphenol-A polycarbonate and trimethylcyclohexane–polycarbonate,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 75, no. 1, pp. 17–33, Jan. 2002.

[20] M. Diepens and P. Gijsman, “Photodegradation of bisphenol A polycarbonate,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, no. 3, pp. 397–406, Mar. 2007.

[21] S. Carroccio, C. Puglisi, and G. Montaudo, “Photo-oxidation products of polyetherimide ULTEM determined by MALDI-TOF-MS. Kinetics and mechanisms,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 80, no. 3, pp. 459–476, 2003.

[22] S. i Kuroda, K. Terauchi, K. Nogami, and I. Mita, “Degradation of aromatic polymers-I. Rates of crosslinking and chain scission during thermal degradation of several soluble aromatic polymers,” *Eur. Polym. J.*, vol. 25, no. 1, pp. 1–7, 1989.

[23] L. Augh, J. W. Gillespie, and B. K. Fink, “Degradation of Continuous Carbon Fiber Reinforced Polyetherimide Composites During Induction Heating,” *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 14, no. 2, pp. 96–115, Mar. 2001.

[24] L. C. E. Struik, *Physical aging in amorphous polymers and other materials*. Amsterdam ; New York : New York: Elsevier Scientific Pub. Co. ; distributors for the U.S. and Canada, Elsevier North-Holland, 1978.

[25] F. Biddlestone, A. . Goodwin, J. . Hay, and G. A. . Mouledous, “The relaxation spectrum and physical ageing of polyetherimide,” *Polymer*, vol. 32, no. 17, pp. 3119–3125, Jan. 1991.

[26] A. B. Brennan and F. Feller, “Physical aging behavior of a poly(arylene etherimide),” *J. Rheol. 1978-Present*, vol. 39, no. 2, pp. 453–470, Mar. 1995.

[27] I. Echeverria, P.-C. Su, S. L. Simon, and D. J. Plazek, “Physical aging of a polyetherimide: Creep and DSC measurements,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 33, no. 17, pp. 2457–2468, décembre 1995.

[28] J. W. Sobieski, S. L. Simon, and D. J. Plazek, “Dilatometric studies of physical aging of polyetherimide,” *J. Therm. Anal.*, vol. 49, no. 1, pp. 455–460, 1997.

[29] S. L. Simon, D. J. Plazek, J. W. Sobieski, and E. T. McGregor, “Physical aging of a polyetherimide: Volume recovery and its comparison to creep and enthalpy measurements,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 35, no. 6, pp. 929–936, avril 1997.

[30] S. M. Kuo and E. M. Woo, “Sub-Tg molecular relaxation and enthalpy relaxation behavior in amorphous glassy poly(ether imide),” *J. Polym. Res.*, vol. 4, no. 4, pp. 213–219, 1997.

[31] J. Belana *et al.*, “Physical ageing studies in polyetherimide ULTEM 1000,” *Polym. Int.*, vol. 46, no. 1, pp. 29–32, mai 1998.

[32] A. D’Amore, G. Caprino, L. Nicolais, and G. Marino, “Long-term behaviour of PEI and PEI-based composites subjected to physical aging,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 59, no. 13, pp. 1993–2003, Oct. 1999.

[33] S. Sacks and W. S. Johnson, “Effects of Thermal Aging on the Mechanical Behavior of K3B Matrix Material,” *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 11, no. 5, pp. 429–442, Sep. 1998.

[34] W. Yin, P. Irwin, and D. Schweickart, “Dielectric Breakdown of Polymeric Insulations Aged at High Temperatures,” 2008, pp. 537–542.

[35] K. C. Cole and I. G. Casella, “Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation in films of poly(etheretherketone),” *Thermochim. Acta*, vol. 211, no. 0, pp. 209–228, 1992.

[36] M. Day, D. Sally, and D. M. Wiles, “Thermal degradation of poly(aryl-ether-ether-ketone): Experimental evaluation of crosslinking reactions,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 40, no. 9–10, pp. 1615–1625, 1990.

[37] V. Mylläri, T.-P. Ruoko, J. Vuorinen, and H. Lemmetyinen, “Characterization of thermally aged polyetheretherketone fibres – mechanical, thermal, rheological and chemical property changes,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 120, pp. 419–426, Oct. 2015.

[38] J. N. Hay and D. J. Kemmish, “Thermal decomposition of poly(aryl ether ketones),” *Polymer*, vol. 28, no. 12, pp. 2047–2051, 1987.

[39] L. . Perng, C. . Tsai, and Y. . Ling, “Mechanism and kinetic modelling of PEEK pyrolysis by TG/MS,” *Polymer*, vol. 40, no. 26, pp. 7321–7329, Dec. 1999.

[40] L. H. Perng, “Thermal cracking characteristics of PEEK under different environments by the TG/FTIR technique,” *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 37, no. 24, pp. 4582–4590, décembre 1999.

[41] A. Jonas and R. Legras, “Thermal stability and crystallization of poly(aryl ether ether ketone),” *Polymer*, vol. 32, no. 15, pp. 2691–2706, 1991.

[42] P. Patel, T. R. Hull, R. W. McCabe, D. Flath, J. Grasmeder, and M. Percy, “Mechanism of thermal decomposition of poly(ether ether ketone) (PEEK) from a review of decomposition studies,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, no. 5, pp. 709–718, 2010.

[43] C. Nicodeau, “Modélisation du soudage en continu de composites à matrice thermoplastique,” Ecole Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, Centre de Paris, 2005.

[44] M. Day, T. Suprunchuk, J. D. Cooney, and D. M. Wiles, “Thermal degradation of poly(aryl-ether–ether-ketone) (PEEK): A differential scanning calorimetry study,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 5, pp. 1097–1106, 1988.

[45] K. L. White, L. Jin, N. Ferrer, M. Wong, T. Bremner, and H. J. Sue, “Rheological and thermal behaviors of commercial poly(aryletherketone)s,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 53, no. 3, pp. 651–661, 2013.

[46] D. J. Blundell and B. N. Osborn, “The morphology of poly(aryl-ether-ether-ketone),” *Polymer*, vol. 24, no. 8, pp. 953–958, 1983.

[47] D. J. Blundell, “On the interpretation of multiple melting peaks in poly(ether ether ketone),” *Polymer*, vol. 28, no. 13, pp. 2248–2251, 1987.

[48] G. M. K. Ostberg and J. C. Seferis, “Annealing effects on the crystallinity of polyetheretherketone (PEEK) and its carbon fiber composite,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 33, no. 1, pp. 29–39, Jan. 1987.

[49] D. C. Bassett, R. H. Olley, and I. A. M. Al Raheil, “On crystallization phenomena in PEEK,” *Polymer*, vol. 29, no. 10, pp. 1745–1754, 1988.

[50] P. Cebe and S.-D. Hong, “Crystallization behaviour of poly(ether-ether-ketone),” *Polymer*, vol. 27, no. 8, pp. 1183–1192, 1986.

[51] P. Cebe, “Annealing study of poly(etheretherketone),” *J. Mater. Sci.*, vol. 23, no. 10, pp. 3721–3731, Oct. 1988.

[52] Y. Lee and R. S. Porter, “Double-melting behavior of poly(ether ether ketone),” *Macromolecules*, vol. 20, no. 6, pp. 1336–1341, juin 1987.

[53] P. Y. Jar, H. H. Kausch, W. J. Cantwell, P. Davies, and H. Richard, “The effect of annealing on the short and long term behavior of PEEK,” *Polym. Bull.*, vol. 24, no. 6, pp. 657–664, 1990.

[54] M. Buggy and A. Carew, “The effect of thermal ageing on carbon fibre-reinforced polyetheretherketone (PEEK) - Part II Morphological changes,” *J. Mater. Sci.*, vol. 29, no. 8, pp. 2255–2259, 1994.

[55] C. Fougnies, M. Dosière, M. H. J. Koch, and J. Roovers, “Morphological Study and Melting Behavior of Narrow Molecular Weight Fractions of Poly(aryl ether ether ketone) (PEEK) Annealed from the Glassy State,” *Macromolecules*, vol. 31, no. 18, pp. 6266–6274, Sep. 1998.

[56] T. Y. Ko and E. M. Woo, “Changes and distribution of lamellae in the spherulites of poly(ether ether ketone) upon stepwise crystallization,” *Polymer*, vol. 37, no. 7, pp. 1167–1175, Mar. 1996.

[57] M. P. Lattimer, J. K. Hobbs, M. J. Hill, and P. J. Barham, “On the origin of the multiple endotherms in PEEK,” *Polymer*, vol. 33, no. 18, pp. 3971–3973, Sep. 1992.

[58] H. Marand, A. Alizadeh, R. Farmer, R. Desai, and V. Velikov, “Influence of Structural and Topological Constraints on the Crystallization and Melting Behavior of Polymers. 2. Poly(arylene ether ether ketone),” *Macromolecules*, vol. 33, no. 9, pp. 3392–3403, May 2000.

[59] T. Sınmazçelik and T. Yılmaz, “Thermal aging effects on mechanical and tribological performance of PEEK and short fiber reinforced PEEK composites,” *Mater. Des.*, vol. 28, no. 2, pp. 641–648, 2007.

[60] L. H. Lee, J. J. Vanselow, and N. S. Schneider, “Effects of mechanical drawing on the structure and properties of peek,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 28, no. 3, pp. 181–187, février 1988.

[61] A.-L. Durier, “Contribution à l’étude de l’interaction contraintes-diffusion dans les polymères,” Ecole Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, Paris, 2008.

[62] M. Gigliotti, F. Jacquemin, J. Molimard, and A. Vautrin, “Modelling and Experimental Characterisation of Hygrothermoelastic Stress in Polymer Matrix Composites,” *Macromol. Symp.*, vol. 247, no. 1, pp. 199–210, février 2007.

[63] D. Gueribiz, F. Jacquemin, and S. Fréour, “A moisture diffusion coupled model for composite materials,” *Eur. J. Mech. - ASolids*, vol. 42, pp. 81–89, Nov. 2013.

[64] B. Fayolle and J. Verdu, “Vieillissement physique des matériaux polymères,” *Tech. Ing. Matér. Résistance À Corros. Au Vieil.*, 2005.

[65] J.-P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, and R. J. J. Williams, *Thermosetting Polymers*. Marcel Dekker, 2002.

[66] J. U. Keller and R. Staudt, *Gas adsorption equilibria: experimental methods and adsorptive isotherms*. New York: Springer, 2005.

[67] P. J. Flory, *Principles of polymer chemistry*, 19. print. Ithaca, NY: Cornell Univ. Press, 1953.

[68] Ilhame Merdas, “Vieillissement humide du polyétherimide,” Ecole Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, Centre de Paris, 2000.

[69] I. Merdas, F. Thominette, and J. Verdu, “Humid aging of polyetherimide. I. Water sorption characteristics,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 77, no. 7, pp. 1439–1444, 2000.

[70] G. Mensitieri, A. Apicella, J. M. Kenny, and L. Nicolais, “Water sorption kinetics in poly(aryl ether ether ketone),” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 37, no. 2, pp. 381–392, 1989.

[71] M. A. Grayson and C. J. Wolf, “The solubility and diffusion of water in poly(aryl-ether-ether-ketone) (PEEK),” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 25, no. 1, pp. 31–41, Jan. 1987.

[72] C. J. Wolf and H. Fu, “Stress enhanced sorption of water in poly(aryl ether ether ketone) [PEEK],” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 33, no. 2, pp. 331–332, Jan. 1995.

[73] A. P. Srivastava, N. Depke, and C. J. Wolf, “Environmental stress deformation of poly(ether ether ketone),” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 66, no. 4, pp. 725–731, Oct. 1997.

[74] D. W. McCall, D. C. Douglass, L. L. Blyler, G. E. Johnson, L. W. Jelinski, and H. E. Bair, “Solubility and diffusion of water in low-density polyethylene,” *Macromolecules*, vol. 17, no. 9, pp. 1644–1649, Sep. 1984.

[75] C. Shirrell, “Diffusion of Water Vapor in Graphite/Epoxy Composites,” in *Advanced Composite Materials—Environmental Effects*, J. Vinson, Ed. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 1978, pp. 21-21–22.

[76] H. G. Carter and K. G. Kibler, “Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion In Composite Resins,” *J. Compos. Mater.*, vol. 12, no. 2, pp. 118–131, Jan. 1978.

[77] S. Popineau, C. Rondeau-Mouro, C. Sulpice-Gaillet, and M. E. R. Shanahan, “Free/bound water absorption in an epoxy adhesive,” *Polymer*, vol. 46, no. 24, pp. 10733–10740, Nov. 2005.

[78] G. Mensitieri, M. A. Del Nobile, A. Apicella, and L. Nicolais, “Time and temperature dependent sorption in poly-ether-ether-ketone (PEEK),” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 29, no. 24, pp. 1786–1795, Dec. 1989.

[79] M. A. Del Nobile, G. Mensitieri, P. A. Netti, and L. Nicolais, “Anomalous diffusion in poly-ether-ether-ketone,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 49, no. 5, pp. 633–644, 1994.

[80] M. J. Adamson, “Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials,” *J. Mater. Sci.*, vol. 15, no. 7, pp. 1736–1745, Jul. 1980.

[81] V. Bellenger, J. Verdu, and E. Morel, “Structure-properties relationships for densely cross-linked epoxide-amine systems based on epoxide or amine mixtures: Part 2 Water absorption and diffusion,” *J. Mater. Sci.*, vol. 24, no. 1, pp. 63–68, Jan. 1989.

[82] G. Mensitieri, M. Lavorgna, P. Musto, and G. Ragosta, “Water transport in densely crosslinked networks: A comparison between epoxy systems having different interactive characters,” *Polymer*, vol. 47, no. 25, pp. 8326–8336, Nov. 2006.

[83] H. Hatakeyama and T. Hatakeyama, “Interaction between water and hydrophilic polymers,” *Thermochim. Acta*, vol. 308, no. 1, pp. 3–22, Jan. 1998.

[84] T. Hatakeyama, M. Tanaka, A. Kishi, and H. Hatakeyama, “Comparison of measurement techniques for the identification of bound water restrained by polymers,” *Thermochim. Acta*, vol. 532, pp. 159–163, Mar. 2012.

[85] F. X. Perrin, M. H. Nguyen, and J. L. Vernet, “Water transport in epoxy–aliphatic amine networks – Influence of curing cycles,” *Eur. Polym. J.*, vol. 45, no. 5, pp. 1524–1534, May 2009.

[86] G. Bouvet, N. Dang, S. Cohendoz, X. Feaugas, S. Mallarino, and S. Touzain, “Impact of polar groups concentration and free volume on water sorption in model epoxy free films and coatings,” *Prog. Org. Coat.*, Jan. 2016.

[87] X. Colin and J. Verdu, “Aging of Organic Matrix Composite Materials,” in *Wiley Encyclopedia of Composites*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011.

[88] D. W. Van Krevelen and K. Te Nijenhuis, “Chapter 18 - Properties Determining Mass Transfer In Polymeric Systems,” in *Properties of Polymers*, Elsevier, 2009, pp. 655–702.

[89] A. Tcharkhtchi, P. Y. Bronnec, and J. Verdu, “Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol–3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks,” *Polymer*, vol. 41, no. 15, pp. 5777–5785, Jul. 2000.

[90] E. Gaudichet-Maurin, F. Thominette, and J. Verdu, “Water sorption characteristics in moderately hydrophilic polymers, Part 1: Effect of polar groups concentration and temperature in water sorption in aromatic polysulfones,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 109, no. 5, pp. 3279–3285, Sep. 2008.

[91] I. Merdas, F. Thominette, A. Tcharkhtchi, and J. Verdu, “Factors governing water absorption by composite matrices,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 62, no. 4, pp. 487–492, Mar. 2002.

[92] J. Zhou and J. P. Lucas, “Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy,” *Polymer*, vol. 40, no. 20, pp. 5505–5512, Sep. 1999.

[93] J. Verdu, “Action de l’eau sur les plastiques,” *Tech. Ing. Matér. Plast. Compos.*, 2000.

[94] B. Jacques, M. Werth, I. Merdas, F. Thominette, and J. Verdu, “Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water,” *Polymer*, vol. 43, no. 24, pp. 6439–6447, Nov. 2002.

[95] C. El-Mazry, O. Correc, and X. Colin, “A new kinetic model for predicting polyamide 6-6 hydrolysis and its mechanical embrittlement,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, no. 6, pp. 1049–1059, Jun. 2012.

[96] G. Serpe, N. Chaupart, and J. Verdu, “Ageing of polyamide 11 in acid solutions,” *Polymer*, vol. 38, no. 8, pp. 1911–1917, avril 1997.

[97] J. El Yagoubi, G. Lubineau, F. Roger, and J. Verdu, “A fully coupled diffusion-reaction scheme for moisture sorption–desorption in an anhydride-cured epoxy resin,” *Polymer*, vol. 53, no. 24, pp. 5582–5595, Nov. 2012.

[98] A. Simar, “Impact du vieillissement humide sur le comportement d’un composite à matrice organique tissé fabriqué par injection RTM : Mise en évidence d’un couplage entre absorption d’eau et thermo-oxydation de la matrice,” ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE MECANIQUE ET D’AEROTECHNIQUE, 2014.

[99] A. Perthué, P.-O. Bussière, M. Baba, J.-F. Larche, J.-L. Gardette, and S. Therias, “Correlation between water uptake and loss of the insulating properties of PE/ATH composites used in cables applications,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 127, pp. 79–87, mai 2016.

[100] M. Gordon and J. S. Taylor, “Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. i. non-crystalline copolymers,” *J. Appl. Chem.*, vol. 2, no. 9, pp. 493–500, May 2007.

[101] R. M. Hodge, T. J. Bastow, G. H. Edward, G. P. Simon, and A. J. Hill, “Free Volume and the Mechanism of Plasticization in Water-Swollen Poly(vinyl alcohol),” *Macromolecules*, vol. 29, no. 25, pp. 8137–8143, Jan. 1996.

[102] M. Sugisaki, H. Suga, and S. Seki, “Calorimetric Study of the Glassy State. IV. Heat Capacities of Glassy Water and Cubic Ice,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 41, no. 11, pp. 2591–2599, 1968.

[103] Y. Y. Tan and G. Challa, “The glass transition temperature of poly(N-vinyl pyrrolidone) and the effect of water,” *Polymer*, vol. 17, no. 8, pp. 739–740, Aug. 1976.

[104] G. Baschek, G. Hartwig, and F. Zahradnik, “Effect of water absorption in polymers at low and high temperatures,” *Polymer*, vol. 40, no. 12, pp. 3433–3441, Jun. 1999.

[105] I. Merdas, F. Thominette, and J. Verdu, “Humid aging of polyetherimide. II. Consequences of water absorption on thermomechanical properties,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 77, no. 7, pp. 1445–1451, 2000.

[106] T. Yilmaz and T. Sinmazcelik, “Effects of hydrothermal aging on glass-fiber/polyetherimide (PEI) composites,” *J. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 2, pp. 399–404, 2010.

[107] A. Arzak, J. I. Eguiazabal, and J. Nazabal, “The effects of solvent sorption on the properties of poly(ether ether ketone),” *J. Mater. Sci.*, vol. 28, no. 12, pp. 3272–3276, 1993.

[108] T. Iqbal, B. J. Briscoe, and P. F. Luckham, “Surface Plasticization of Poly(ether ether ketone),” *Eur. Polym. J.*, vol. 47, no. 12, pp. 2244–2258, 2011.

[109] R. A. Jurf and J. R. Vinson, “Effect of moisture on the static and viscoelastic shear properties of epoxy adhesives,” *J. Mater. Sci.*, vol. 20, no. 8, pp. 2979–2989, Aug. 1985.

[110] K. A. Patankar, D. A. Dillard, S. W. Case, M. W. Ellis, Y.-H. Lai, and C. S. Gittleman, “Linear hygrothermal viscoelastic characterization of nafion NRE 211 proton exchange membrane,” *Fuel Cells*, vol. 12, no. 5, pp. 787–799, 2012.

[111] P. Rajesh Raja, A. G. Hagood, M. A. Peters, and S. G. Croll, “Evaluation of natural rubber latex-based PSAs containing aliphatic hydrocarbon tackifier dispersions with different softening points—Adhesive properties at different conditions,” *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 41, pp. 160–170, Mar. 2013.

[112] L. Audouin, X. Colin, B. Fayolle, and J. Verdu, “Sur l’utilisation de la loi d’Arrhenius dans le domaine du vieillissement des polymères,” *Matér. Tech.*, vol. 95, no. 3, pp. 167–177, 2007.

[113] Dakin, D.X., *AIEE Trans*, vol. 67, pp. 113–118, 1948.

[114] R. M. Koerner, A. E. Lord, and Y. H. Hsuan, “Arrhenius modeling to predict geosynthetic degradation,” *Geotext. Geomembr.*, vol. 11, no. 2, pp. 151–183, Jan. 1992.

[115] J. Verdu, “Vieillissement chimique,” *Tech. Ing. Matér. Plast. Compos.*, 1990.

[116] J. W. Tamblyn and G. C. Newland, “Induction period in the aging of polypropylene,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 9, no. 6, pp. 2251–2260, Jun. 1965.

[117] P. Richters, “Initiation Process in the Oxidation of Polypropylene,” *Macromolecules*, vol. 3, no. 2, pp. 262–264, Mar. 1970.

[118] M. Celina, K. T. Gillen, and R. A. Assink, “Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 90, no. 3, pp. 395–404, Dec. 2005.

[119] N. Khelidj, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, C. Monchy-Leroy, and V. Prunier, “Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part II. Low temperature thermal oxidation,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 7, pp. 1598–1605, Jul. 2006.

[120] H. J. Oswald and E. Turi, “The deterioration of polypropylene by oxidative degradation,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 5, no. 3, pp. 152–158, Jul. 1965.

[121] V. Langlois, L. Audouin, J. Verdu, and P. Courtois, “Thermooxidative aging of crosslinked linear polyethylene: Stabilizer consumption and lifetime prediction,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 40, no. 3, pp. 399–409, Jan. 1993.

[122] V. Le Saux, P. Y. Le Gac, Y. Marco, and S. Calloch, “Limits in the validity of Arrhenius predictions for field ageing of a silica filled polychloroprene in a marine environment,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 99, pp. 254–261, Jan. 2014.

[123] X. Colin and J. Verdu, “Strategy for studying thermal oxidation of organic matrix composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 65, no. 3–4, pp. 411–419, Mar. 2005.

[124] Verdu, J., Colin, X., Fayolle, B., and Audoin, L., “Methodology of lifetime prediction in polymer aging,” *J. Test. Eval. ASTM*, vol. 35, pp. 289–296, 2007.

[125] Emmanuel Richaud, “Durabilité des Géotextiles en Polypropylène,” Ecole Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, 2006.

[126] J. L. Bolland and G. Gee, “Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 42, p. 236, 1946.

[127] J. L. Bolland and G. Gee, “Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. III. Thermochemistry and mechanisms of olefin oxidation,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 42, p. 244, 1946.

[128] X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, and J. Verdu, “About a quasi-universal character of unstabilised polyethylene thermal oxidation kinetics,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 80, no. 1, pp. 67–74, Jan. 2003.

[129] X. Colin *et al.*, “Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. Part II-Lifetime prediction,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 49, no. 8, pp. 1642–1652, Aug. 2009.

[130] S. Sarrabi, X. Colin, and A. Tcharkhtchi, “Kinetic modeling of polypropylene thermal oxidation during its processing by rotational molding,” *J. Appl. Polym. Sci.*, p. n/a-n/a, 2010.

[131] A. François-Heude, E. Richaud, E. Desnoux, and X. Colin, “A general kinetic model for the photothermal oxidation of polypropylene,” *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 296, pp. 48–65, Jan. 2015.

[132] M. Coquillat, J. Verdu, X. Colin, L. Audouin, and R. Nevière, “Thermal oxidation of polybutadiene. Part 2: Mechanistic and kinetic schemes for additive-free non-crosslinked polybutadiene,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, no. 7, pp. 1334–1342, Jul. 2007.

[133] X. Colin, L. Audouin, and J. Verdu, “Kinetic modelling of the thermal oxidation of polyisoprene elastomers. Part 1: Unvulcanized unstabilized polyisoprene,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, no. 5, pp. 886–897, May 2007.

[134] O. Okamba-Diogo, E. Richaud, J. Verdu, F. Fernagut, J. Guilment, and B. Fayolle, “Molecular and macromolecular structure changes in polyamide 11 during thermal oxidation – Kinetic modeling,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 120, pp. 76–87, Oct. 2015.

[135] C. El-Mazry, M. Ben Hassine, O. Correc, and X. Colin, “Thermal oxidation kinetics of additive free polyamide 6-6,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no. 1, pp. 22–36, Jan. 2013.

[136] L. K. Nait-Ali, X. Colin, and A. Bergeret, “Kinetic analysis and modelling of PET macromolecular changes during its mechanical recycling by extrusion,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 2, pp. 236–246, février 2011.

[137] X. Colin, C. Marais, and J. Verdu, “A new method for predicting the thermal oxidation of thermoset matrices,” *Polym. Test.*, vol. 20, no. 7, pp. 795–803, Jan. 2001.

[138] X. Colin, C. Marais, and J. Verdu, “Kinetic modelling and simulation of gravimetric curves: application to the oxidation of bismaleimide and epoxy resins,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 78, no. 3, pp. 545–553, Jan. 2002.

[139] X. Colin, C. Marais, and J. Verdu, “Kinetic modelling of the stabilizing effect of carbon fibres on thermal ageing of thermoset matrix composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 65, no. 1, pp. 117–127, Jan. 2005.

[140] V. Bellenger, J. Decelle, and N. Huet, “Ageing of a carbon epoxy composite for aeronautic applications,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 36, no. 3, pp. 189–194, Apr. 2005.

[141] T. Devanne *et al.*, “Radiochemical ageing of an amine cured epoxy network. Part II: kinetic modelling,” *Polymer*, vol. 46, no. 1, pp. 237–241, Jan. 2005.

[142] X. Colin, B. Fayolle, and J. Cinquin, “Nouvelles avancées en modélisation cinétique de la thermo-oxydation des matrices époxy-diamine,” *Matér. Tech.*, vol. 104, no. 2, p. 202, 2016.

CHAPITRE II MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Introduction 70
I Matériaux 70
II Conditions d'exposition.....73
II.1 Vieillissement thermique 73
II.2 Vieillissement humide.....73
III Techniques analytiques du suivi du vieillissement thermique 74
III.1 Echelle moléculaire 75
III.2 Echelle macromoléculaire 84
III.3 Echelle morphologique.....86
III.4 Echelle macroscopique 89
Références bibliographiques 92

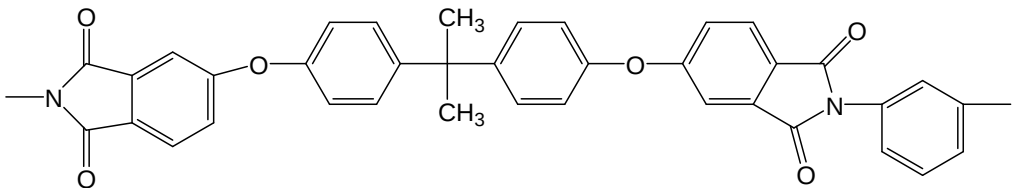
Introduction

Ce chapitre présente les deux matériaux d'étude ainsi que les expositions en environnement thermique et humide auxquels ils ont été soumis afin d'accélérer le vieillissement. Les différentes techniques analytiques qui ont permis de suivre le vieillissement thermo-oxydant à toutes les échelles structurales du matériau sont également présentées.

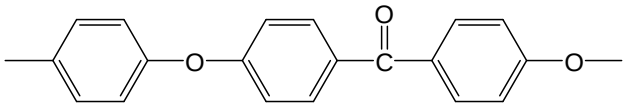
I Matériaux

Le polyétherimide (PEI) et le poly(éther éther cétone) (PEEK) sont deux thermoplastiques linéaires aromatiques, respectivement amorphe et semi-cristallin. Le PEI se compose d'un groupement bisphénol A (constitué d'un groupe isopropylidène entre deux cycles aromatiques) lié à deux groupements phtalimides par des liaisons éthers (Figure II-1 (a)). La structure chimique du monomère du PEEK (Figure II-1 (b)) présente trois cycles aromatiques alternés avec un groupe cétone et deux groupes éthers. Les signatures infrarouges de ces deux matériaux sont présentées sur les Figure II-2 et en Figure II-3. Les longueurs d'onde des bandes d'absorption caractéristiques et leurs attributions sont indiquées dans le Tableau II-1.

Les cycles aromatiques rigidifient la chaîne principale et ainsi confèrent au PEI et au PEEK de bonnes propriétés thermomécaniques [1]. De plus, ces matériaux possèdent également une grande résistance chimique à la plupart des solvants communs, par exemple, acétone, toluène, acétate d'éthyle, … [2].



(a)



(b)

Figure II-1 : Structure chimique du PEI (a) et du PEEK (b).

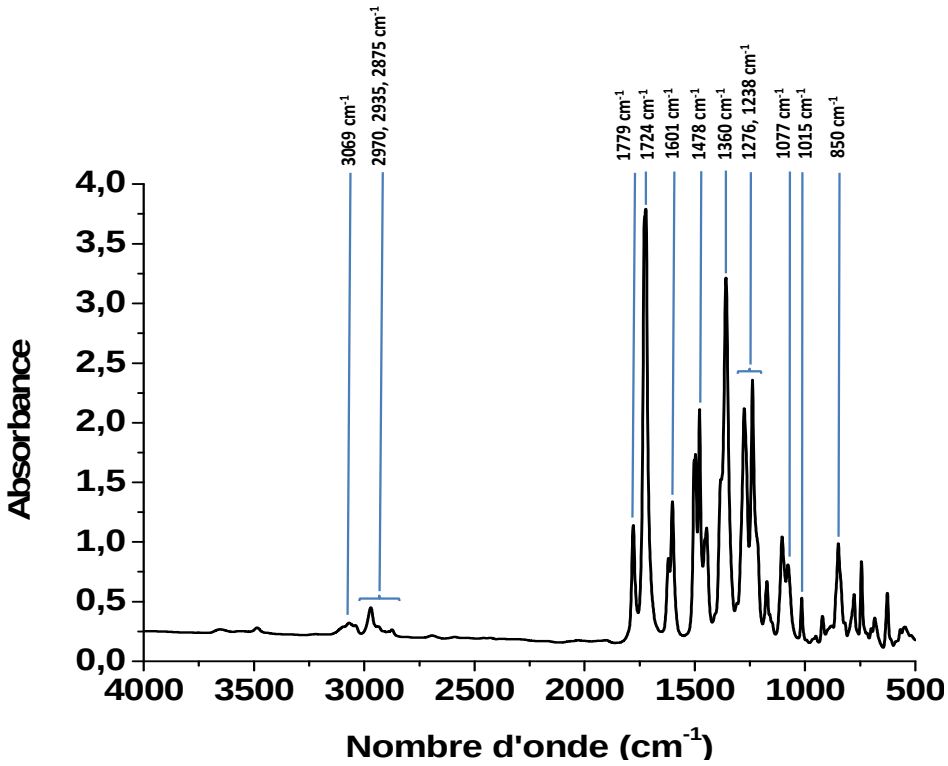


Figure II-2 : Spectre IRTF en mode transmission d'un film de 20 µm d'épaisseur de PEI non vieilli.

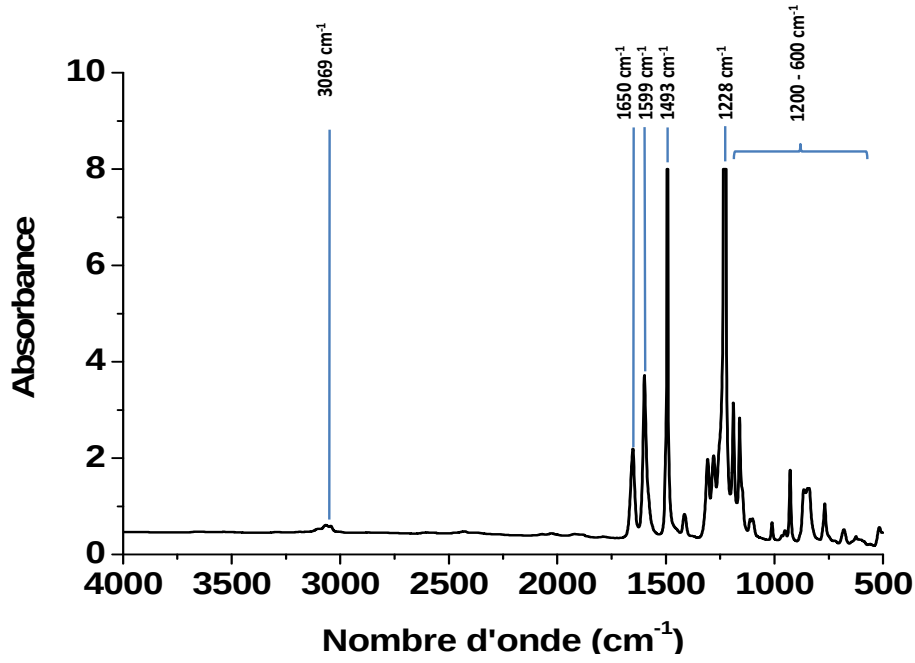


Figure II-3 : Spectre IRTF en mode transmission d'un film de 20 µm d'épaisseur de PEEK non vieilli.

Matériau	Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
***PEI* [3]**	3069	Elongation des C-H aromatiques
	2970, 2935, 2875	Elongation des C-H du groupement isopropylidène (CH_3)
	1779, 1724	Elongation des C=O
	1601	Elongation des C=C aromatiques ou des C-N
	1478	Elongation des C=C aromatiques
	1360	Elongation des C-N
	1276, 1238, 1077, 1015	Elongation des C-O
	850	Déformation des C-H aromatiques
***PEEK* [4], [5]**	3069	Elongation des C-H aromatiques
	1650	Elongation C=O de la cétone
	1599, 1493	Elongation des C=C aromatique
	1228	Elongation C-O des groupes éther
	1200 - 600	Déformation des C-H aromatiques

Tableau II-1 : Principales bandes d'absorption IR du PEI et du PEEK et leurs attributions.

Les matériaux d'étude sont le PEI Ultem 1010 et le PEEK 150G, fournis respectivement par les sociétés Sabic et Victrex sous forme de granulés. A partir de ces granulés, des plaques de 3 mm d'épaisseur ont été injectées au Pôle Européen de Plasturgie (PEP). L'injection du PEI a été réalisée à une température matière de 365 °C, et celle du PEEK à 373 °C.
Ces plaques ont été découpées au microtome LEICA RM2255 afin d'obtenir des films minces, dont l'épaisseur est comprise entre 10 et 60 µm. Ces faibles valeurs d'épaisseur permettent de garantir une oxydation homogène dans toute l'épaisseur des films quand ils sont soumis à un vieillissement thermique, et également des durées d'exposition courtes (quelques heures) pour atteindre la masse d'eau à l'équilibre quand ils sont soumis à un vieillissement humide.

Les granulés ainsi que les films obtenus à partir des plaques injectées ont été caractérisés, avant toute opération ultérieure. Les Tableau II-2 et Tableau II-3 présentent les principales caractéristiques physico-chimiques du PEI et du PEEK respectivement.

	T_g (°C)[(1)]	ρ ($g.cm^{-3}$)
Granulés	216	1,26 [(2)]
Films	214	1,29 [(3)]

Tableau II-2 : Caractérisation physico-chimique initiale du PEI.

	T_g (°C)[1]	T_f (°C)[1]	X_c (%)[1]	M_n (mol.kg^{-1})[2]	M_w (mol.kg^{-1})[2]	ρ (g.cm^{-3})
Granulés	152	346	36	28,7	75,9	1,32 [2]
Films	153	343	39			1,31 [3]

Tableau II-3 : Caractérisation physico-chimique initiale du PEEK.

(1) : Mesuré par analyse DSC, à 10°C.min^{-1} sous azote ;
(2) : Données fournisseurs ;
(3) : Mesurée par pesée des échantillons dans l'air et dans l'acétone.

II Conditions d'exposition

II.1 Vieillissement thermique

Le vieillissement thermique du PEI a été étudié à l'état caoutchoutique à 220 et 250 °C, et à l'état vitreux à 180 et 200 °C, à des pressions partielles d'oxygène allant de 0,21 bar (dans des étuves ventilées régulées à ± 1 °C) à 50 bars (dans des autoclaves).
Les films de PEEK ont été soumis à un vieillissement thermique entre leur température de transition vitreuse et de fusion initiales, à 180, 200, 220, 250, 280, 300 et 320 °C. Compte tenu du fort impact de la pression partielle d'oxygène sur la cinétique d'oxydation de ce matériau, les vieillissements aux températures les plus hautes (typiquement entre 250 et 320 °C) ont été réalisés à 0,21 bar d'oxygène dans des étuves ventilées régulées à ± 1 °C. En revanche, les vieillissements aux températures les plus basses (c'est-à-dire entre 180 et 250 °C) ont dû être réalisés à des pressions entre 1 et 50 bars d'oxygène dans des autoclaves.
Tous les films vieillis ont été sortis des étuves et refroidis à température ambiante dans un dessiccateur contenant du silica-gel avant d'être caractérisés.

Des échantillons plus épais (des plaques de 3 mm d'épaisseur) ont également été exposés dans des étuves ventilées (à 220 et 250 °C pour le PEI et à 280 et 300 °C pour le PEEK) afin de déterminer les épaisseurs de la couche oxydée.

II.2 Vieillissement humide

Des films minces de 50 µm d'épaisseur de PEI et de PEEK ont été exposés en atmosphère humide : à 10, 30, 50, 70 et 90 % d'humidité relative (HR), à trois températures : 30, 50 et 70 °C. À ces températures, les deux matériaux sont à l'état vitreux. Les expositions ont été

réalisées en enceinte climatique DVS-1000 (Dynamic Vapor Sorption) de chez Surface Measurement Systems (SMS). Le principe de cette enceinte est illustré sur la Figure II-4. Celle-ci est contrôlée thermiquement, et est équipée d'une microbalance de Cahn ultrasensible à compensation magnétique permettant de mesurer des variations de masse jusqu'à 0,1 µg. Le taux d'humidité est fixé à l'aide d'un mélange de gaz sec et de vapeur d'eau saturée. Les variations de masse des échantillons sont enregistrées en continue, ce qui permet d'obtenir directement les courbes de sorption et de désorption.

Les essais à 100 % HR ont été réalisés en immergeant dans l'eau distillée des échantillons de 1 mm d'épaisseur. Ceux-ci ont été préalablement séchés sous vide à 70 °C jusqu'à l'obtention d'un poids constant. La prise d'eau a été suivie par gravimétrie : les échantillons ont été prélevés à des temps réguliers, essuyés avec du papier Joseph pour éliminer l'eau en excès en surface, puis pesés à l'aide d'une balance Mettler Toledo XS105 de précision 0,01 mg.

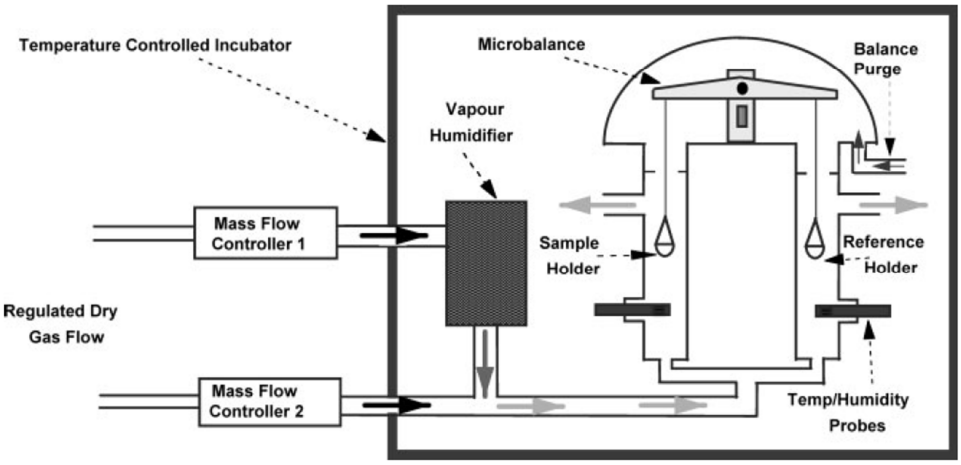


Figure II-4 : Principe de l'enceinte climatique DVS [6].

Pour des températures supérieures à 100 °C (entre 100 et 170 °C), les essais de désorption ont été obtenus en mesurant la perte de masse au cours du temps d'échantillons préalablement saturés en eau par analyse thermogravimétrique (ATG) en atmosphère sèche et inerte (sous azote sec) à la température de désorption voulue.

III Techniques analytiques du suivi du vieillissement thermique

Les conséquences de l'oxydation sur les matériaux PEI et PEEK ont été caractérisées par plusieurs techniques d'analyse complémentaires, aux différentes échelles structurales. Les

modifications de la structure moléculaire ont été suivies par spectroscopie IRTF et gravimétrie afin de détecter et quantifier les principaux produits de dégradation. Les changements de l'architecture macromoléculaire ont été déterminés par analyse calorimétrique ainsi que par des mesures de la fraction de gel. Il s'agissait notamment de statuer sur la prédominance relative des phénomènes de réticulation et de coupures de chaine. Les évolutions de la structure morphologique ont également été suivies par analyse calorimétrique. Cette technique a permis non seulement de suivre le vieillissement physique du PEI mais aussi de détecter les modifications de la structure cristalline du PEEK. Enfin l'évolution des propriétés élastiques (notamment du module élastique) a été déterminée dans la couche oxydée par micro-indentation.

III.1 Echelle moléculaire

Les changements de composition chimique pouvant avoir lieu lors du vieillissement thermo-oxydant sont les suivants :

- Disparition de groupements chimiques initialement présents dans le polymère, au niveau des liaisons les plus faibles ;
- Formation de produits d'oxydation, principalement des carbonyles (liaisons C=O) ou des hydroxyles (liaisons OH) ;
- Formation de produits volatils.

Ces modifications de structure chimique ont été mises en évidence par spectroscopie IRTF, et également par gravimétrie.

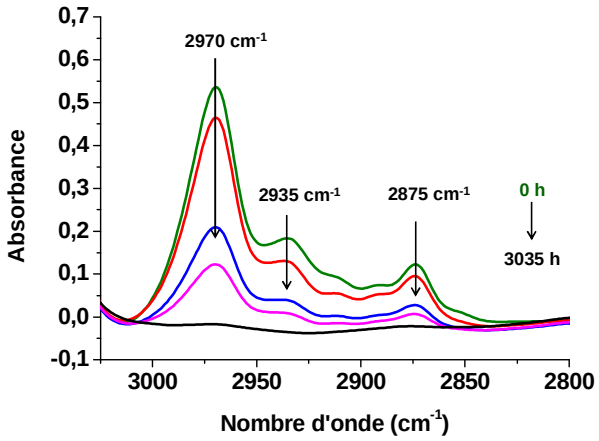
III.1.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourrier

Le principe de la spectroscopie IRTF est basé sur la détection des modes de vibration des liaisons chimiques du matériau. La fréquence de vibration des liaisons dépend de la nature de ses atomes ainsi que de leur environnement. Cette technique d'analyse permet donc de déterminer la nature des fonctions chimiques, et également de les quantifier. Il existe deux modes d'analyse IRTF : le mode en transmission ou le mode en Réflexion Totale Atténuée (ATR). Pour caractériser les films minces, les analyses ont été effectuées en mode transmission. Dans ce cas, le faisceau infrarouge traverse totalement l'échantillon, et c'est l'intensité absorbée par le matériau pour mettre en vibration les liaisons qui est analysée. En revanche, l'analyse des couches oxydées des échantillons épais a été réalisée en mode ATR.

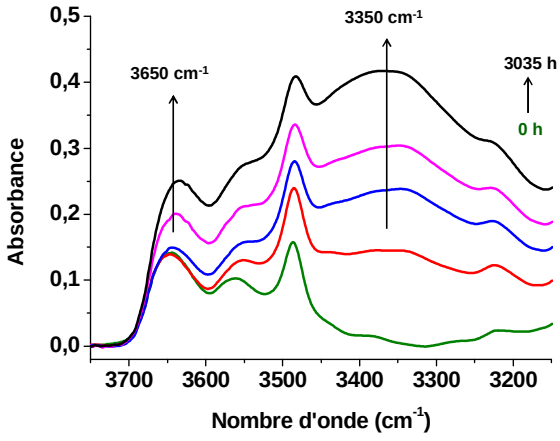
III.1.1.1 En mode transmission sur films minces

Les spectres IRTF en mode transmission des films de PEI et de PEEK (entre 10 et 30 µm d'épaisseur) ont été obtenus avant et après vieillissement afin de détecter la disparition des groupements chimiques initialement présents dans le matériau et/ou les produits de dégradation formés. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un appareil FT-IR Frontier de chez Perkin Elmer dans un domaine spectral s'étendant de 500 à 4000 cm^{-1}, en moyennant les 16 enregistrements obtenus avec une résolution minimale de 4 cm^{-1}. Les spectres ont ensuite été analysés avec le logiciel Spectrum.
Pour chaque condition de vieillissement, trois films de polymère d'une épaisseur différente (entre 15 et 30 µm) ont été analysés.

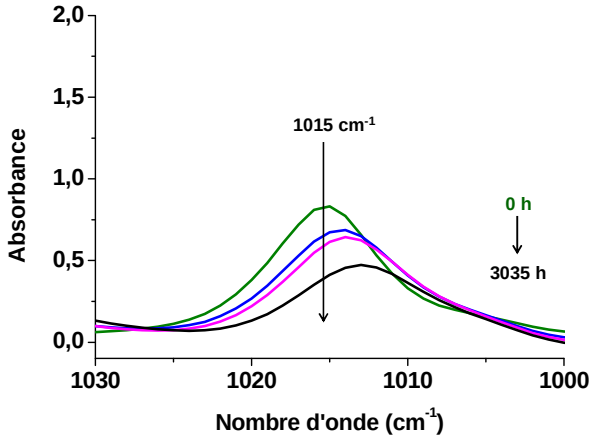
L'oxydation du PEI conduit à trois principales modifications de spectre IRTF (Figure II-5). Tout d'abord l'intensité des bandes d'absorption à 2970, 2935 et 2875 cm^{-1}, caractéristiques des liaisons C-H du groupe $–C(CH_3)_2-$ de l'unité isopropylidène initialement présent dans la structure chimique du PEI ainsi qu'aux groupes CH_2 qui se forment pendant sa dégradation, diminue. La deuxième modification est observée dans la région des hydroxyles, où une large bande d'absorption apparait, avec un maximum centré à 3350 cm^{-1} attribuée aux liaisons O-H des produits hydroxyles (alcools), ainsi qu'une légère augmentation à 3650 cm^{-1} attribuée aux phénols. Enfin, une légère diminution au niveau de la bande d'absorption à 1015 cm^{-1} correspondant aux liaisons C-O-C présentes dans le PEI initialement est observée.



(a)



(b)

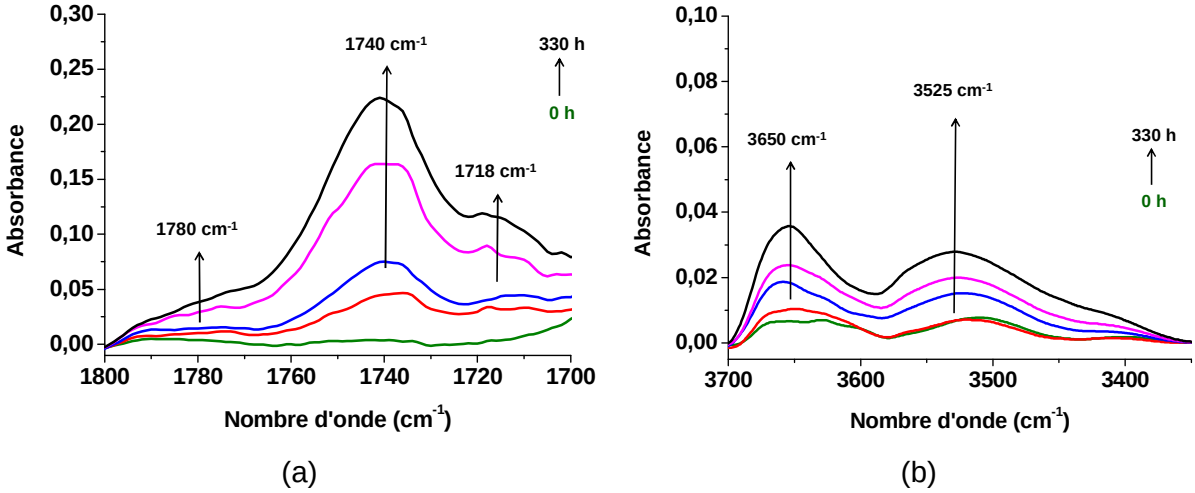


(c)

Figure II-5 : Modification des régions des groupements CH_3 (a), des groupes hydroxyles (b) et des liaisons éthers du spectre IRTF du PEI au cours de son vieillissement à 250 °C dans l'air.

L'oxydation du PEEK conduit également à deux principales modifications du spectre IRTF (Figure II-6). Dans la zone des hydroxyles, entre 3700 et 3400 cm^{-1}, deux bandes d'absorption apparaissent : à 3650 cm^{-1} et 3525 cm^{-1}. Elles sont attribuées à la vibration d'élongation de la liaison O-H des phénols et de tous les autres types de produits hydroxyles (majoritairement l'acide benzoïque) respectivement [5], [7]. Dans la zone des carbonyles, entre 1800 et 1700 cm^{-1}, trois bandes d'absorption apparaissent, centrées à 1780, 1740 et 1718 cm^{-1}. Elles sont attribuées à la vibration d'élongation de la liaisons C-O du groupe carbonyle de l'anhydride benzoïque, du benzoate de phényle et de la fluorénone respectivement [5], [7], [8].

L'attribution des bandes caractéristiques d'absorption des produits carbonyles a été vérifiée à l'aide de molécules modèles (Figure II-7). Les structures chimiques des produits de dégradation détectés ainsi que leur bande d'absorption sont récapitulées dans le Tableau II-4.



(a) (b)

Figure II-6 : Modification des régions des groupes carbonyles (a) et hydroxyles (b) du spectre IRTF du PEEK au cours de son vieillissement à 300 °C dans l'air.

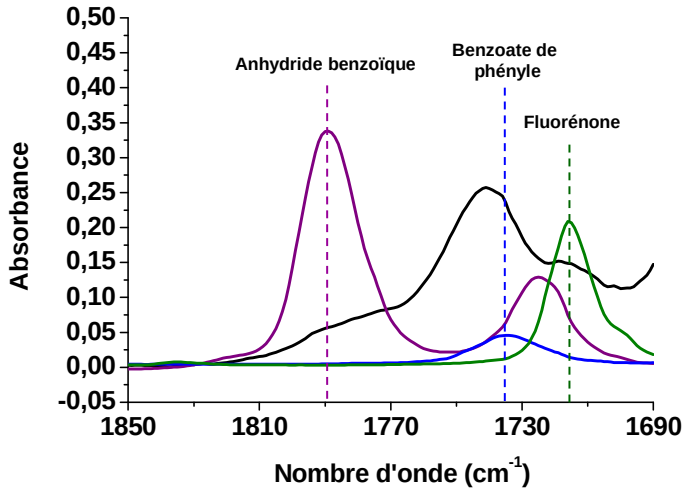


Figure II-7 : Comparaison des spectres IRTF du PEEK vieilli à 300 °C dans l'air pendant 330 h (en noir) et de molécules modèles : anhydride benzoïque (en violet), benzoate de phényle (bleu) et fluorénone (vert).

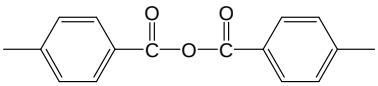
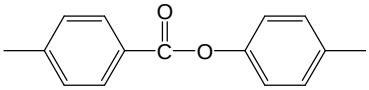
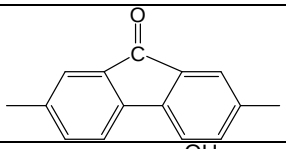
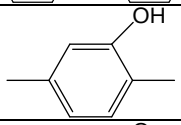
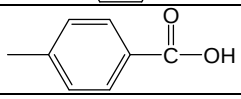
Nom	Structure chimique	Bande d'absorption pour le PEEK	Bande d'absorption pour la molécule modèle
Anhydride benzoïque		C=O : 1780 cm^{-1}	C=O : 1789 cm^{-1}
Benzoate de phényle		C=O : 1740 cm^{-1}	C=O : 1734 cm^{-1}
Fluorénone		C=O : 1718 cm^{-1}	C=O : 1716 cm^{-1}
Phénol		O-H : 3650 cm^{-1}	Irganox 1010 O-H : 3645 cm^{-1}
Acide benzoïque		O-H : 3525 cm^{-1}	-

Tableau II-4 : Structure chimique des carbonyles et hydroxyles détectés pendant l'oxydation du PEEK. Comparaison de leur bande d'absorption caractéristique avec celle de molécules modèles.

La concentration des différents produits de dégradation est liée à l'absorbance de la bande infrarouge par la loi de Beer-Lambert :

$$C = \frac{Abs}{e \times \varepsilon} \qquad \textit{Équation II-1}$$

Où Abs est l'absorbance, e est l'épaisseur de l'échantillon (cm) et ε le coefficient d'extinction molaire ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$).

Afin de déterminer les absorbances, une ligne de base spécifique a été définie pour chaque région du spectre IRTF du PEI à analyser. A titre d 'exemple, la Figure II-8 présente la ligne de base définie à partir de deux points, entre 2800 et 3800 cm^{-1}, pour la région des hydroxyles. De même, des lignes de base comprises entre 2800 et 3015 cm^{-1} et 1000 et 1030 cm^{-1} ont été définies pour les bandes des groupes CH_3 et des éthers respectivement, après soustraction du spectre IRTF initial aux spectres vieillis.

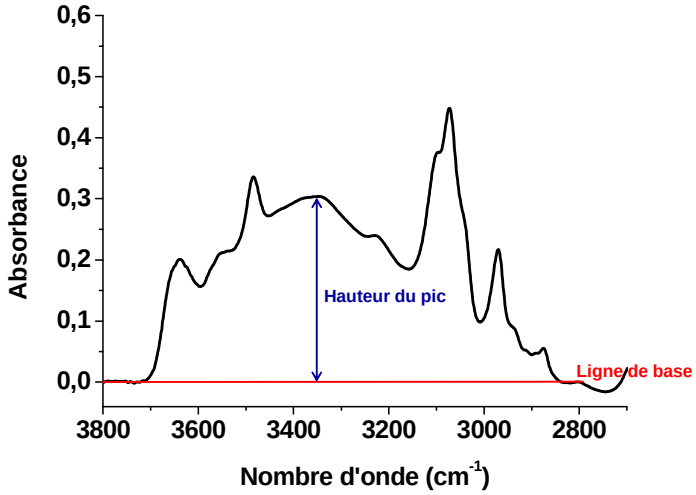


Figure II-8 : Spectre IRTF de la région des hydroxyles du PEI vieilli pendant 1260 h à 250 °C dans l'air. Définition de la ligne de base entre 2800 et 3800 cm^{-1}, avant détermination de l'absorbance du pic à 3350 cm^{-1}.

En ce qui concerne le PEEK, une déconvolution mathématique a été réalisée dans la région des carbonyles, entre 1690 et 1830 cm^{-1}, à l'aide du logiciel OriginLab en utilisant des fonctions gaussiennes. A titre d'exemple, les Figure II-9 et Figure II-10 présentent des déconvolutions de spectres IRTF de films de PEEK vieillis sous 0,21 bar d'oxygène à 300 °C et sous 10 bars d'oxygène à 250 °C respectivement. En plus des trois bandes attribuées précédemment, une petite contribution est observée à 1790 cm^{-1}. Cependant, cette bande n'évolue pas au cours du vieillissement.

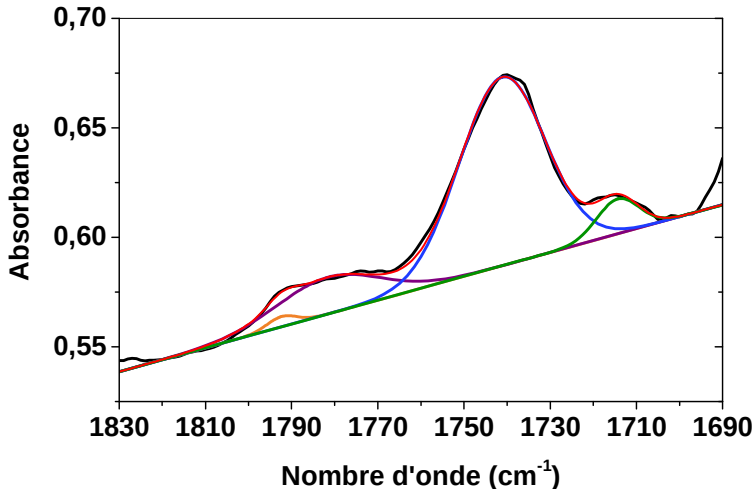


Figure II-9 : Déconvolution de la région des carbonyles, entre 1690 et 1830 cm^{-1}, pour un film de PEEK vieilli pendant 324 h à 300 °C dans l'air.

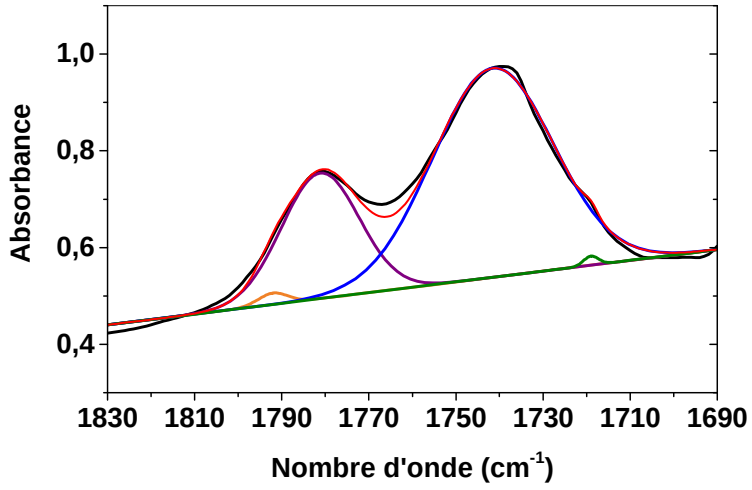


Figure II-10 : Déconvolution de la région des carbonyles, entre 1690 et 1830 cm^{-1}, pour un film de PEEK vieilli pendant 196 h à 250 °C sous 10 bars d'oxygène.

Les absorbances dans la région des hydroxyles ont été déterminées en définissant une ligne de base entre 3350 et 3700 cm^{-1}, de la même façon que cela est illustré pour le PEI sur la Figure II-8.

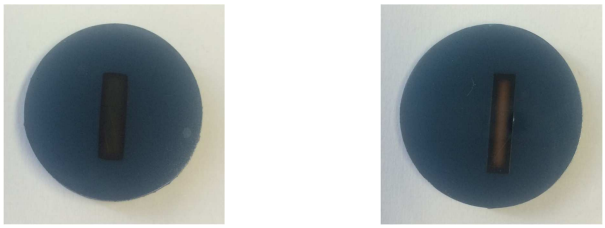
Les concentrations des différents produits de dégradation ont été calculées en utilisant des valeurs moyennes de coefficients d'extinction molaire disponibles dans la littérature, excepté pour ceux des liaisons C-H des groupes CH_3. En effet, le coefficient d'extinction molaire pour la bande d'absorption à 2970 cm^{-1}, bande suivie au cours du vieillissement thermique, a été déterminé à partir de la concentration initiale en groupe CH_3 (4,26 $mol.L^{-1}$) et de la valeur de l'absorbance correspondant à cette bande pour un film vierge d'épaisseur connue. Les valeurs des coefficients d'extinction molaires sont regroupées dans le Tableau II-5.

Liaison chimique	Nombre d'onde (cm^{-1})	ε ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)
OH des alcools	3650 - 3350	90 [9], [10]
C-H des groupes CH_3	2970, 2935, 2875	42 ± 1 [11]
C-O des éthers	1015	200 [11]
C=O des esters (Benzoate de phényle)	1740	550 [12]
C=O des cétones (Fluorénone)	1718	300 [13]
C=O des anhydrides	1780	300 [14]

Tableau II-5 : Nombres d'onde et coefficients d'extinction molaire des bandes d'absorption suivies pendant le vieillissement thermique du PEI et du PEEK.

III.1.1.2 IRTF en mode ATR sur échantillons épais

La microscopie IRTF en mode ATR a été utilisée pour déterminer les profils d'oxydation dans un échantillon de 3 mm d'épaisseur. Une attention particulière a été portée à l'évolution de la bande d'absorption des liaisons C-H du groupe CH_3 à 2964 cm^{-1} pour le PEI et de la liaison C=O du benzoate de phényle à 1740 cm^{-1} pour le PEEK.
L'analyse a nécessité, au préalable, une préparation particulière des échantillons. Une coupe transversale des plaques vieillies a ainsi été réalisée. Les sections droites ont ensuite été enrobées à froid dans une résine acrylique KM-V. Ensuite elles ont été polies à l'aide d'une polisseuse MECAPOL P320 en utilisant différentes granulométries de papier abrasif : de 80 à 2400. Une finition miroir a été obtenue avec une série de pâtes diamant ayant des tailles de 3 µm, 1 µm et enfin 0,25 µm. Des exemples d'échantillon ainsi préparés sont montrés sur la Figure II-11.



(a) (b)

Figure II-11 : Exemples de sections droites de plaque PEI après 1270 h d'exposition dans l'air à 220 °C (a) et PEEK après 500 h d'exposition dans l'air à 300 °C (b), enrobées et polies.

Les analyses infrarouges ont été réalisées en mode ATR à l'aide du microscope IR Spotlight 300 FTIR de chez Perkin Elmer (Figure II-12), piloté par le logiciel SpectrumIMAGE. Cet appareil est équipé d'un détecteur MCT 100x100 refroidi à l'azote liquide. Le cristal ATR, en germanium, permet d'analyser une surface rectangulaire de longueur 600 µm et de largeur 100 µm, dans un domaine spectrale de 750 à 4000 cm^{-1}. La résolution spectrale est 8 cm^{-1}, la taille de pixel est 1,56 µm et une accumulation de 16 scans par pixel a été réalisée. Les spectres ont ensuite été enregistrés et analysés avec le logiciel Spectrum.

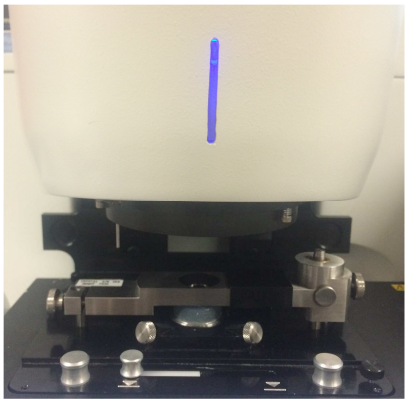


Figure II-12 : Microscope IR Spotlight 300 FTIR.

Les concentrations des produits de dégradation ont été déterminées en appliquant la loi de Beer-Lambert, après avoir normalisé la bande d'absorption à analyser par une bande de référence. Cette normalisation a permis de s'affranchir de l'épaisseur de l'échantillon à analyser. La bande d'absorption de référence choisie, à la fois pour le PEEK et le PEI, est la bande à 1599 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons C=C aromatiques, en faisant l'hypothèse que celle-ci n'est pas modifiée lors du vieillissement. Ainsi, la concentration des groupements suivis lors de la dégradation (ex : C=O du benzoate de phényle) est donnée par la relation suivante (Équation II-2) :

$$[C=O] = \frac{Abs(C=O) \times \varepsilon_{arom}}{Abs(arom) \times \varepsilon_{C=O(BP)}} \times [C=C]_{arom} \qquad \textit{Équation II-2}$$

Où Abs(C=O) et Abs(arom) sont les absorbances des liaisons C=O et C=C aromatiques respectivement, $\varepsilon_{C=O(BP)}$ et ε_{arom} sont les coefficients d'extinction molaire respectifs du C=O du benzoate de phényle et des C=C aromatiques (ε_{arom} = 100 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ [14]), et $[C=C]_{arom}$ est la concentration initiale en liaisons C=C aromatiques (31,76 $L.mol^{-1}$ pour le PEI et 41,25 $mol.L^{-1}$ pour le PEEK).

Les absorbances ont été déterminées en définissant une ligne de base spécifique pour chaque région à analyser. Concernant le PEI, l'absorbance des CH_3 a été déterminée en ayant définie une ligne de base constituée de deux points, à 2846 et 3015 cm^{-1}. En revanche, une méthode avec un seul point (à 1815 cm^{-1}) a été choisie pour définir une ligne de base afin de mesurer l'absorbance des C=C aromatiques, comme représentée sur la Figure II-13.

Quant au PEEK, une seule ligne de base a été définie, entre 1810 et 1700 cm^{-1}, valable à la fois pour les C=O et les C=C aromatiques.

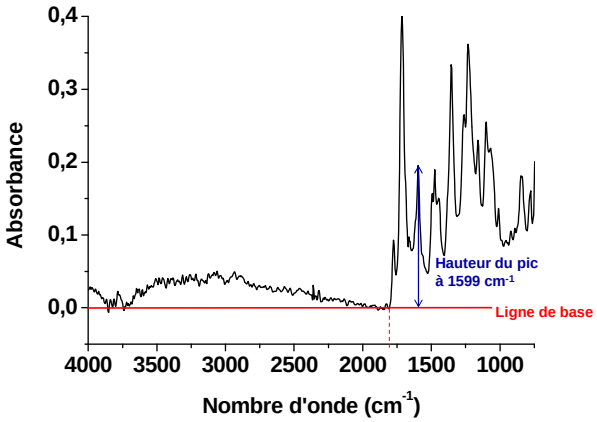


Figure II-13 : Spectre IRTF en mode ATR de la surface d'un échantillon de PEI vieilli pendant 1270 h à 250 °C dans l'air. Définition de la ligne de base avec un point, à 1815 cm^{-1}, avant détermination de l'absorbance du pic à 1599 cm^{-1}.

III.1.2 Gravimétrie

L'analyse gravimétrique a permis de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon au cours du vieillissement. Les échantillons ont été prélevés à des temps réguliers, refroidis à température ambiante dans un dessiccateur, puis pesés à l'aide d'une balance Mettler Toledo XS105 de précision 0,01 mg. Ils ont ensuite été remis en étuve. Les essais ont été réalisés sur des échantillons exposés dans l'air entre 200 et 250 °C pour le PEI et 250 et 300 °C pour le PEEK. Pour chaque température, ils ont portés sur trois films d'épaisseur comprise entre 10 et 75 µm.

Pour chaque durée de vieillissement, le pourcentage de perte de masse a été calculé par la relation suivante :

$$\Delta m(\%) = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \qquad \textbf{\textit{Équation II-3}}$$

Où m_0 et m sont respectivement les masses avant et après vieillissement.

III.2 Echelle macromoléculaire

Les phénomènes entrainant des modifications de l'architecture macromoléculaire pendant le vieillissement thermo-oxydatif sont les coupures de chaine et les actes de réticulation. Leurs concentrations respectives ont été déterminées à partir des évolutions de la T_g. Des mesures de fraction de gel ont également été réalisées.

III.2.1 Calorimétrie Différentielle à Balayage

Le principe de l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) repose sur la mesure de la différence des flux de chaleur entre un échantillon et une référence lorsque ceux-ci sont soumis à une même rampe de température. Cette technique d'analyse thermique permet de déterminer la nature et la température des transitions physiques des polymères. En effet, le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique est caractérisé par une inflexion du flux de chaleur, permettant de déterminer la température de transition vitreuse (T_g). Concernant les polymères semi-cristallins, un pic endothermique supplémentaire est observé sur les thermogrammes, correspondant au pic de fusion des cristaux (voir paragraphe III.3.2).

Les essais DSC des films de PEI et de PEEK ont été réalisés avant et après vieillissement, à l'aide d'un calorimètre de chez TA Instrument Q1000 entre 25 et 300 °C pour le PEI et jusqu'à 400 °C pour le PEEK avec une vitesse de chauffe de 10 °C.min^{-1} sous flux d'azote. Les thermogrammes ont été analysés à l'aide du logiciel TA Universal Analysis. Les valeurs de T_g ont été prises au point d'inflexion de la courbe du flux de chaleur en fonction de la température (Figure II-14).

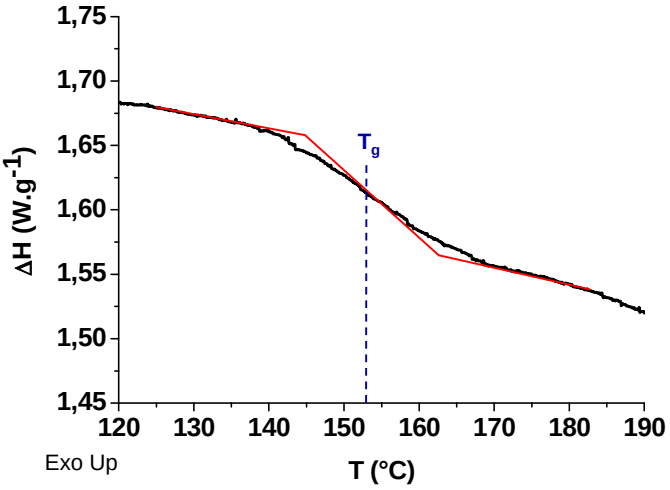


Figure II-14 : Exemple de courbe du flux de chaleur en fonction de la température d'un film de PEEK non vieilli. Détermination de la T_g.

III.2.2 Fraction de gel

La fraction de gel (F_G) a été mesurée sur des échantillons vieillis pour mettre en évidence un éventuel phénomène de réticulation. Le principe de cette méthode est le suivant : le solvant

choisi dissout le polymère non vieilli. Si le matériau réticule pendant le vieillissement thermo-oxydant, il ne sera plus ou ne sera que partiellement soluble dans le solvant. La fraction de gel est donnée par la relation suivante (Équation II-4) :

$$F_G(\%) = \frac{m_{ins}}{m_0} \times 100 = \frac{m_f - m_0}{m_0} \times 100 \qquad \textit{Équation II-4}$$

Où m_0 est la masse initiale de l'échantillon, m_{ins} est la masse d'insolubles et m_f est la masse de l'échantillon séché après extraction.

Le solvant choisi pour le PEEK est l'acide trichloroacétique. Celui-ci ayant une température de fusion de 70 °C, les essais ont été réalisés en étuve à 80 °C. Concernant le PEI, les tests ont été réalisés avec le dichlorométhane à température ambiante. Les films de polymères (quelques mg) ont tout d'abord été séchés sous vide avant d'être pesés (m_0) puis immergés dans le solvant pendant une semaine. Les solutions ont ensuite été filtrées. Les films récupérés ont alors été rincés plusieurs fois à l'eau distillée puis séchés, d'abord en étuve et ensuite sous cloche à vide, à 80°C. Ils ont été pesés régulièrement à l'aide d'une balance Mettler Toledo XS105 de précision 0,01 mg, jusqu'à l'obtention d'une masse constante (m_f).

III.3 Echelle morphologique

III.3.1 Suivi du vieillissement physique du PEI

Lorsque la température de vieillissement est inférieure à la température de transition vitreuse du PEI, typiquement pour 180 et 200 °C, son thermogramme DSC présente un pic endothermique au niveau de la T_g caractéristique du vieillissement physique.

Afin de déterminer séparément l'aire du pic endothermique ΔH_{phys} ainsi que la valeur de T_g au point d'inflexion, la ligne de base peut être reconstituée, comme illustré sur la Figure II-15. Des essais DSC en mode modulé (MDSC) ont également été réalisés. Cette méthode permet de découpler les phénomènes réversibles (transition vitreuse) des phénomènes irréversibles (vieillissement physique). La rampe de température a été choisie à 2 °C/min^{-1} et la période à 60 s. Ces paramètres permettent de calculer l'amplitude des oscillations, qui est alors de 1,272 °C. Les thermogrammes DSC obtenus en modulation permettent de séparer la T_g du vieillissement physique (Figure II-16). Les valeurs de T_g ainsi que de ΔH_{phys} obtenues avec et sans modulation sont très proches (voir Tableau II-6). Par conséquent, après cette vérification, toutes les analyses du PEI ont été réalisées en DSC classique, entre 25 et 300 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C.min^{-1} sous flux d'azote.

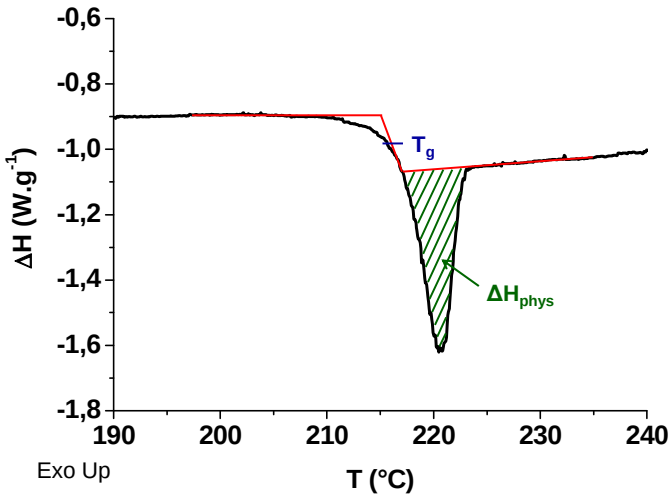


Figure II-15 : Courbe du flux de chaleur en fonction de la température d'un film de PEI après 857 h d'exposition dans l'air à 200 °C, obtenue par analyse DSC classique (entre 25 et 300 °C à 10 °C.min^{-1} sous flux d'azote), permettant de mesurer T_g ainsi que ΔH_{phys} (aire sous le pic endothermique de vieillissement physique).

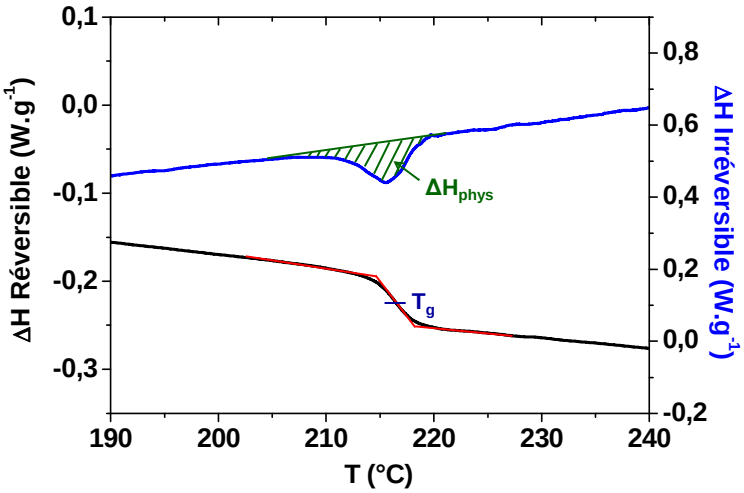


Figure II-16 : Courbes des flux de chaleur des phénomènes réversibles (en noir) permettant de mesurer T_g, et des phénomènes irréversibles (en bleu) permettant de mesurer ΔH_{phys}, d'un film de PEI après 857 h d'exposition dans l'air à 200 °C, obtenues par MDSC à 2 °C.min^{-1} avec une période de 60 s.

	T_g (°C)		ΔH_{phys} (J.g^{-1})	
Echantillon	*DSC*	*MDSC*	*DSC*	*MDSC*
PEI – 180°C – 3500h	222	221	5,5	5,8
PEI – 200°C – 857h	217	216	2,1	3,4

Tableau II-6 : Comparaison des résultats obtenus par DSC non modulée (DSC) à 10 °C.min^{-1} et modulée (MDSC) à 2 °C.min^{-1} pour des films de PEI vieillis.

III.3.2 Suivi des modifications de la structure cristalline du PEEK

L'évolution de la structure cristalline du PEEK (polymère semi-cristallin) au cours du vieillissement thermo-oxydant a été suivie par DSC.

Au-dessus de T_g, les polymères semi-cristallins présentent sur leurs thermogrammes un pic endothermique, correspondant à la fusion des cristaux. Il donne accès à la température (T_f) et également à l'enthalpie de fusion du polymère (ΔH_f), correspondant respectivement à la température du sommet du pic et à l'aire sous le pic, comme illustré sur la Figure II-17. Le taux de cristallinité est déterminé par la relation suivante :

$$X_C(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f0}} \times 100 \qquad \textbf{\textit{Équation II-5}}$$

Où ΔH_{f0}, est l'enthalpie de fusion du cristal, égale à 130 $J.g^{-1}$ pour le PEEK [15].

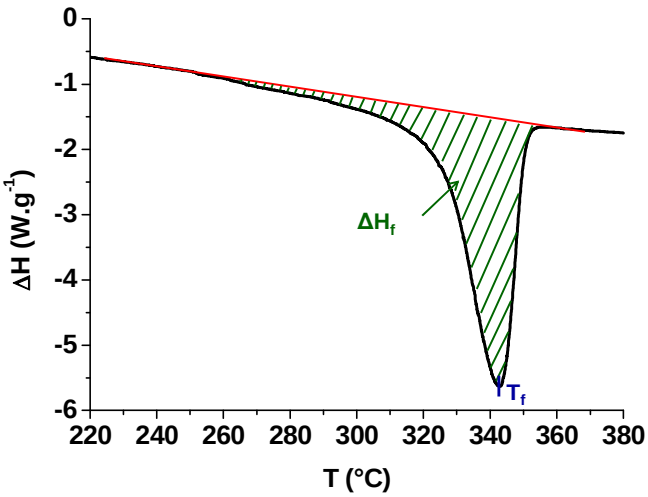


Figure II-17 : Courbe du flux de chaleur en fonction de la température d'un film de PEEK non vieilli, obtenue par analyse DSC classique (entre 25 et 300 °C à 10 °C.min^{-1} sous flux d'azote), permettant de mesurer T_f ainsi que ΔH_f.

La température de fusion permet, à partir de la relation de Gibbs-Thomson, de déterminer l'épaisseur des lamelles cristallines (l_c) :

$$l_C = \frac{2\sigma_e T_{f0}}{\rho_c \Delta H_{f0}(T_{f0} - T_f)} \times 10^{-9} \qquad \textbf{\textit{Équation II-6}}$$

Où σ_e est l'énergie de surface du crystal (49 erg.cm^{-2} [15] soit 49.10^{-7} J.cm^{-2}), ρ_c est la densité de la phase cristalline (1,4 g.cm^{-3}), et T_{f0} est la température de fusion du cristal (395 °C [15] soit 668 K).

III.4 Echelle macroscopique

L'impact du vieillissement sur les propriétés élastiques (principalement sur le module élastique) des matériaux a été étudié par des essais de micro-indentation réalisés sur des sections droites d'échantillons épais de 3 mm d'épaisseur.

Le principe des mesures de micro-indentation est d'enfoncer une pointe soumise à une charge dans le matériau. Pendant l'essai, la force appliquée ainsi que le déplacement de la pointe en fonction du temps sont enregistrés, aussi bien en charge qu'en décharge. Cela permet d'obtenir des courbes force-déplacement, représentant la force appliquée en fonction de la profondeur de pénétration de la pointe dans le matériau (Figure II-18). La nature de la courbe de décharge dépend des propriétés élastiques du matériau. Elle permet de déduire le module élastique.

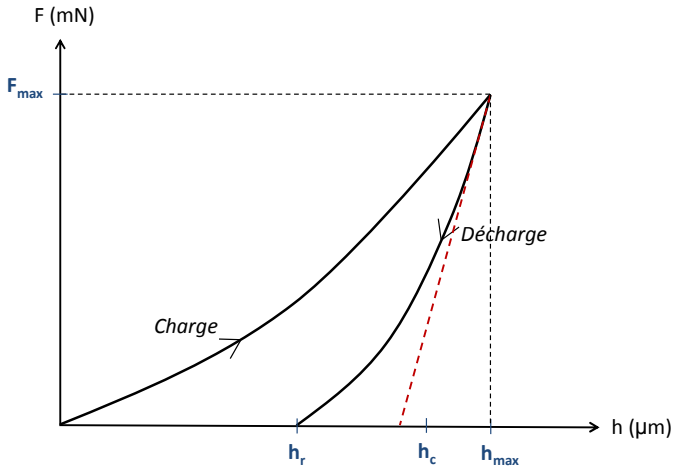


Figure II-18 : Exemple de courbe force-déplacement obtenue lors d'un essai d'indentation sur un matériau polymère [16].

Les analyses ont été réalisées à l'aide de l'appareil Micro Indentation Tester (MHT) de chez CSM Instrument (Figure II-19). L'indenteur choisi est une pointe en diamant de type Vickers, ayant une géométrie pyramidale (Figure II-20). La force imposée est de 500 mN, et les vitesses de charge et de décharge sont de 1000 µm.min^{-1}. Une pause de 5 secondes a été effectuée entre la charge et la décharge. La profondeur maximale de la pointe lors des essais est 10 µm pour le PEI et 11 µm pour le PEEK.

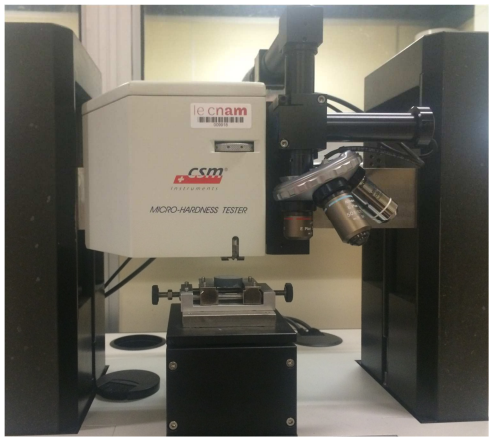
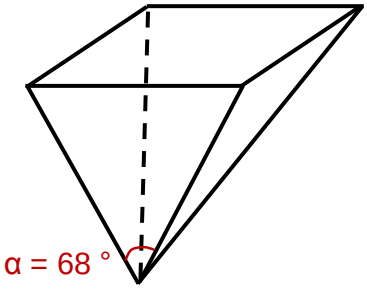
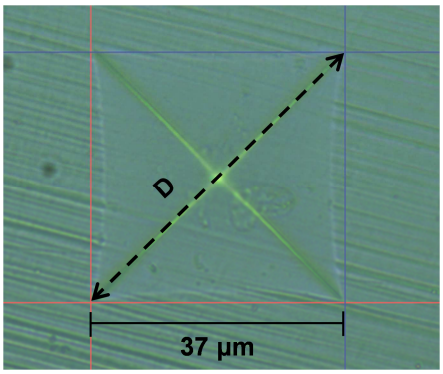


Figure II-19 : Appareil Micro Indentation Tester.

Les échantillons analysés sont les mêmes que ceux utilisés pour l'analyse ATR : il s'agit d'une coupe transversale des plaques de 3 mm d'épaisseur, enrobée et polie. Les indentations ont été réalisées d'un bord à l'autre de l'échantillon. L'espace entre le centre de chaque indentation est égal à au moins trois fois la taille de la marque de l'indenteur sur le matériau, afin d'éviter toute interférence de mesure lors d'une mesure avec sa voisine (Figure II-21).



(a)



(b)

Figure II-20 : Schéma d'une pointe de type Vickers (a) et exemple d'une empreinte laissée par l'indenteur sur le PEEK non vieilli (b).

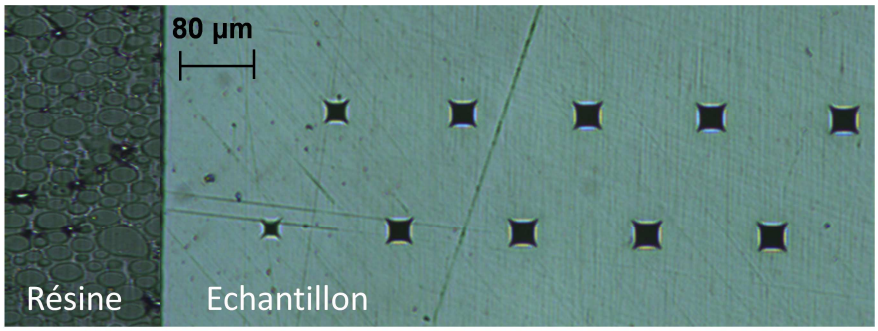


Figure II-21 : Indentations réalisées sur un échantillon de PEI après 1966 h d'exposition dans l'air à 250 °C.

Le logiciel d'exploitation Indentation 4.37 permet un accès direct au module réduit du matériau (E_r) ainsi qu'à sa dureté Vickers (HV), calculés avec la méthode d'Oliver and Pharr [16]–[20].

Le module réduit est obtenu à partir de la pente initiale de la courbe de décharge (S) selon la relation suivante (Équation II-7) :

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}S}{2\beta\sqrt{A_c}} \qquad \textit{Équation II-7}$$

Où S est la pente initiale de la courbe de décharge, β est un facteur de forme dépendant du type d'indenteur (β = 1,012 dans le cas d'un indenteur Vickers) et A_c est l'aire de contact projetée. Celle-ci dépend de la profondeur de contact réelle de l'indenteur avec l'échantillon (h_c) et de la géométrie de l'indenteur. Pour un indenteur Vickers, A_c est définie par la relation suivante (Équation II-8) :

$$A_c = 4tan^2\alpha \times {h_c}^2 \sim 24{,}504 \times {h_c}^2 \qquad \textit{Équation II-8}$$

Où α est l'angle d'ouverture de l'indenteur (68°), et h_c est la profondeur réelle de contact. Cette dernière est calculée à partir de la relation suivante (Équation II-9) :

$$h_c = h_{max} - \varepsilon(h_{max} - h_r) \qquad \textit{Équation II-9}$$

Avec h_{max} la profondeur d'indentation maximale et h_r la profondeur la décharge (Figure II-18). ε dépend de la géométrie de l'indenteur : 0,73 pour une forme conique.

Le module d'Young de l'échantillon est déterminé à partir du module réduit d'après la relation suivante :

$$E = \frac{1}{\frac{1-\nu^2}{E_r} - \frac{1-\nu_i{}^2}{E_i}} \qquad \textit{Équation II-10}$$

Où ν est le coefficient de Poisson de l'échantillon (ν_{PEEK} = 0,4 et ν_{PEI} = 0,44 (données fournisseur), et ν_i et E_i sont respectivement le coefficient de Poisson et le module d'Young de l'indenteur en diamant, égaux à 0,07 et 1141 GPa.

Quant à la dureté Vickers (HV), elle est calculée à partir de la relation suivante :

$$HV = \frac{2F_{max}}{D^2} \times \sin(\alpha) \sim 1.8544 \frac{F_{max}}{D^2} \qquad \textit{Équation II-11}$$

Où α est l'angle d'ouverture de l'indenteur (68°), F_{max} est la force maximale appliquée et D est la mesure de la diagonale de la marque laissée par l'indenteur.

Références bibliographiques

[1] P. Patel, T. R. Hull, R. W. McCabe, D. Flath, J. Grasmeder, and M. Percy, "Mechanism of thermal decomposition of poly(ether ether ketone) (PEEK) from a review of decomposition studies," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, no. 5, pp. 709–718, 2010.

[2] "Etude de la durée de vie des polymères industriels en enrichissant le modèle ciétique actuel aux cas des polymères aromatiques de type PS, PSU, PEEK et PPMI." 2008.

[3] S. T. Amancio-Filho, J. Roeder, S. P. Nunes, J. F. dos Santos, and F. Beckmann, "Thermal degradation of polyetherimide joined by friction riveting (FricRiveting). Part I: Influence of rotation speed," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, no. 8, pp. 1529–1538, Aug. 2008.

[4] H. X. Nguyen and H. Ishida, "Molecular analysis of the melting behaviour of poly(aryl-ether-ether-ketone)," *Polymer*, vol. 27, no. 9, pp. 1400–1405, Sep. 1986.

[5] K. C. Cole and I. G. Casella, "Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation in films of poly(etheretherketone)," *Thermochim. Acta*, vol. 211, no. 0, pp. 209–228, 1992.

[6] E. Gaudichet-Maurin, F. Thominette, and J. Verdu, "Water sorption characteristics in moderately hydrophilic polymers, Part 1: Effect of polar groups concentration and temperature in water sorption in aromatic polysulfones," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 109, no. 5, pp. 3279–3285, Sep. 2008.

[7] E. Richaud, P. Ferreira, L. Audouin, X. Colin, J. Verdu, and C. Monchy-Leroy, “Radiochemical ageing of poly(ether ether ketone),” *Eur. Polym. J.*, vol. 46, no. 4, pp. 731–743, 2010.

[8] S. Giancaterina, A. Rossi, A. Rivaton, and J. L. Gardette, “Photochemical evolution of poly(ether ether ketone),” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 68, no. 1, pp. 133–144, 2000.

[9] S. Commereuc, D. Vaillant, J. L. Philippart, J. Lacoste, J. Lemaire, and D. J. Carlsson, “Photo and thermal decomposition of iPP hydroperoxides,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 57, no. 2, pp. 175–182, Aug. 1997.

[10] D. J. Carlsson, R. Brousseau, and D. M. Wiles, “Reactions of sulfur dioxide with oxidized polyolefins,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 15, no. 1, pp. 67–79, Jan. 1986.

[11] Matyshak, V. A. and Krylov, O. V., “Problems of Quantitative Spectroscopic Measurements in Heterogeneous Catalysis: Molar Absorption Coefficients of Vibrations in Adsorbed Substances,” *Kinet. Catal.*, vol. 43, no. 3, pp. 391–407, 2002.

[12] F. Gugumus, “Formation of ester functional groups in oxidizing polymers,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 65, no. 1, pp. 5–13, Jul. 1999.

[13] D. J. Carlsson and D. M. Wiles, “The Photodegradation of Polypropylene Films. II. Photolysis of Ketonic Oxidation Products,” *Macromolecules*, vol. 2, no. 6, pp. 587–597, Nov. 1969.

[14] M. Serror-Mimoun, “Etude du vieillissement thermique d’un jonc pultrudé en matériau composite,” Ecole Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, Centre de Paris, 2013.

[15] D. J. Blundell and B. N. Osborn, “The morphology of poly(aryl-ether-ether-ketone),” *Polymer*, vol. 24, no. 8, pp. 953–958, 1983.

[16] T. Iqbal, B. J. Briscoe, and P. F. Luckham, “Surface Plasticization of Poly(ether ether ketone),” *Eur. Polym. J.*, vol. 47, no. 12, pp. 2244–2258, 2011.

[17] W. C. Oliver and G. M. Pharr, “An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments,” *J. Mater. Res.*, vol. 7, no. 6, pp. 1564–1583, Jun. 1992.

[18] S. Collin, P.-O. Bussière, S. Thérias, J.-M. Lambert, J. Perdereau, and J.-L. Gardette, “Physicochemical and mechanical impacts of photo-ageing on bisphenol a polycarbonate,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, no. 11, pp. 2284–2293, Nov. 2012.

[19] Philippe Clément, “Détermination des propriétés mécaniques de céramiques poreuses par essais de microindentation instrumentée sphérique,” Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2013.

[20] “Indentation, Software manual, CSM Instrument.” .

CHAPITRE III VIEILLISSEMENT THERMIQUE DU PEI

Introduction 96
I Modification de la structure moléculaire 97
I.1 Résultats dans l'air 97
I.2 Effet de la pression partielle d'oxygène sur la cinétique de dégradation 105
I.3 Mécanismes 109
II Modification de la structure macromoléculaire 110
II.1 Evolution de T_g dans l'air 114
II.2 Effet de la pression partielle d'oxygène 116
II.3 Mécanismes 119
III Modification de la structure morphologique 122
III.1 Vieillissement physique dans l'air étudié par analyse DSC 122
III.2 Mécanisme 126
IV Détermination des épaisseurs des couches oxydées : vers l'échelle microscopique 127
IV.1 Détermination des couches oxydées 128
IV.2 Impact du vieillissement thermique sur les propriétés élastiques 135
Conclusion 137
Références bibliographiques 139

Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier les conséquences de la thermo-oxydation à toutes les échelles structurales du matériau, de l'échelle moléculaire jusqu'à l'échelle macroscopique.
Dans un premier temps, des vieillissements thermiques de films minces (< 60 µm d'épaisseur) permettront de mettre en évidence les modifications du PEI à l'échelle moléculaire, en déterminant les produits de dégradation par analyse IRTF en mode transmission et par gravimétrie ; à l'échelle macromoléculaire, l'évolution de la T_g sera suivie par analyse calorimétrique afin de déterminer la prédominance relative des coupures de chaine et des actes de réticulation ; et enfin, à l'échelle morphologique, on s'intéressera au vieillissement physique du PEI également par analyse calorimétrique. A partir des résultats, les différents mécanismes de dégradation seront élucidés. En particulier, un schéma cinétique de dégradation thermo-oxydante du PEI, duquel sera dérivé le modèle cinétique de dégradation du matériau, sera établi.
Dans un second temps, les conséquences de la thermo-oxydation aux échelles micro- et macroscopique seront étudiées sur des échantillons plus épais de 3 mm d'épaisseur. En particulier, les profils de dégradation dans l'épaisseur seront déterminés par microscopie optique, spectroscopie IRTF en mode ATR et micro-indentation. L'évolution des propriétés élastiques du matériau dans la couche oxydée sera ainsi mesurée.

Les modifications de la structure chimique, de l'architecture macromoléculaire et morphologie ont été étudiées dans l'air entre 200 et 250 °C, et sous plus forte pression partielle d'oxygène entre 180 et 220 °C. L'intérêt de vieillir les échantillons sous forte pression d'oxygène est double. Tout d'abord, cela a permis d'accélérer la dégradation et donc, d'étudier le matériau à des températures de vieillissement plus basses sur des échelles de temps plus courtes, en adéquation avec la durée d'une thèse. D'autre part, cela a permis de mettre en évidence l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la cinétique d'oxydation et de déterminer, à chaque température, la pression critique au-dessus de laquelle on est en régime d'excès d'oxygène, et de pouvoir identifier séparément les paramètres cinétiques correspondant, en particulier la constante de vitesse de terminaison des radicaux peroxy k_6.
Ensuite, l'étude des cinétiques de dégradation en défaut d'oxygène a permis de déterminer séparément les paramètres cinétiques manquants, en particulier les constantes de vitesses de terminaison impliquant les radicaux alkyle (k_4 et k_5).

I Modification de la structure moléculaire

Les conséquences de la thermo-oxydation dans l'air et sous pression partielle d'oxygène sur la structure chimique du PEI ont tout d'abord été mises en évidence par analyse IRTF en mode transmission. La nature des produits de dégradation détectés a permis d'établir les différents chemins réactionnels possibles.
En parallèle, la cinétique de formation des produits volatils a été étudiée par gravimétrie.

I.1 Résultats dans l'air

I.1.1 Analyse IRTF

Comme détaillé au chapitre précédent, l'oxydation du PEI dans l'air entre 200 et 250 °C entraine une modification des spectres IR au niveau de trois régions. Tout d'abord dans la zone des hydroxyles, on observe l'augmentation d'une large bande d'absorption centrée à 3345 cm^{-1} et d'une seconde bande d'absorption plus fine à 3650 cm^{-1} attribuées respectivement aux vibrations d'élongation de la liaison O-H des alcools et des phénols. En parallèle, on observe une diminution des trois bandes d'absorption caractéristiques des vibrations d'élongation des liaisons C-H des groupes CH_3 initialement présents dans l'unité monomère mais aussi des groupes CH_2 formés pendant la dégradation du PEI. Les bandes à 2970 et 2934 cm^{-1} correspondent aux deux modes de vibration asymétrique et celle à 2874 cm^{-1} au mode de vibration symétrique. La bande la plus intense (à 2970 cm^{-1}) a été choisie pour suivre la consommation globale du substrat PH. Enfin, on détecte une légère diminution à 1015 cm^{-1}, correspondant aux vibrations d'élongation de la liaison éther C-O-C.
La loi de Beer-Lambert a été utilisée pour déterminer les concentrations de chacun de ces produits de dégradation. Les valeurs du coefficient d'extinction molaire utilisées sont rappelées dans le Tableau III-1.

Groupe chimique	Nombre d'onde (cm^{-1})	ε ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)
OH (alcools et phénols)	3650 - 3350	90 [1], [2]
C-H de CH_3	2970, 2935, 2875	42 [3]
C-O-C de la liaison éther	1015	200 [3]

Tableau III-1 : Nombres d'onde et valeurs correspondantes du coefficient d'extinction molaire des différents produits d'oxydation et produits instables détectés par spectroscopie IRTF pendant la dégradation thermique du PEI.

La Figure III-1 rapporte l'évolution des concentrations des alcools (à 3345 cm^{-1}) et des phénols (3650 cm^{-1}), ainsi que des liaisons C-H (2970 cm^{-1}) et éther (1015 cm^{-1}), pendant la dégradation thermique du PEI dans l'air entre 200 et 250 °C. Il apparait clairement que la cinétique de dégradation thermique du PEI est thermo-activée.

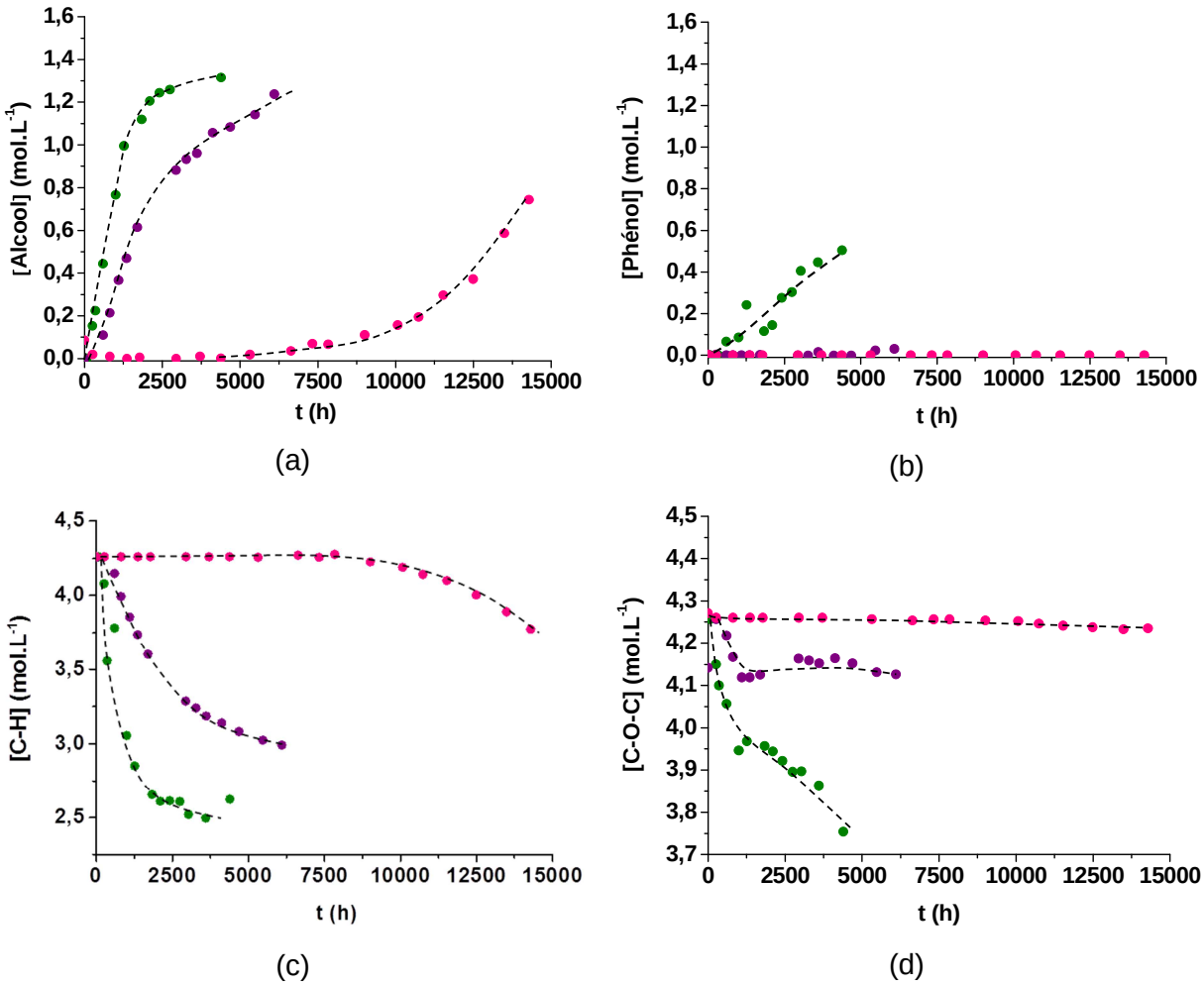


Figure III-1 : Evolution des concentrations en alcools (a), phénols (b), liaisons C-H (c) et liaisons éthers (d) au cours du vieillissement thermique du PEI dans l'air à 200 °C (en rose), 220 °C (violet) et 250 °C (vert).

Les courbes de la Figure III-1 appellent plusieurs commentaires. Tout d'abord, la concentration en phénols est plus faible que celles des alcools à 250 °C et devient négligeable à 220 et 200 °C. Ces produits ne seront donc pas choisis comme indicateurs de vieillissement du PEI.

Le deuxième commentaire concerne la disparition des liaisons C-H des groupements CH_3 et des liaisons éther présentes initialement. Ce résultat confirme l'existence des mécanismes de thermolyse proposés dans la littérature, c'est-à-dire une étape d'amorçage par rupture des liaisons éther et élimination des groupes CH_3 de l'unité isopropylidène [4]–[7].

Cependant, l'énergie de dissociation des liaisons C-CH_3 (251 kJ.mol^{-1} [6]) étant beaucoup plus faible que celle des liaisons éther (E_d(PH-O-CH_3) = 397 kJ.mol^{-1} [8]), c'est la seconde voie d'amorçage par thermolyse qui sera favorisée.

La diminution des bandes d'absorption caractéristiques des liaisons C-H s'explique également par le mécanisme d'oxydation du PEI. En effet, l'énergie de dissociation des liaisons C-H en α d'un cycle aromatique (ex toluène) est de l'ordre de 347 kJ.mol^{-1} contre 465 kJ.mol^{-1} pour les liaisons C-H aromatiques [9]. C'est donc sur les groupes CH_3 que se propage préférentiellement l'oxydation du PEI.

La Figure III-2 compare l'évolution des concentrations en liaisons C-H et en groupes éther, montrant que la diminution des liaisons C-H est largement majoritaire. L'ensemble des actes de thermolyse et d'oxydation impliquent donc les groupes CH_3.

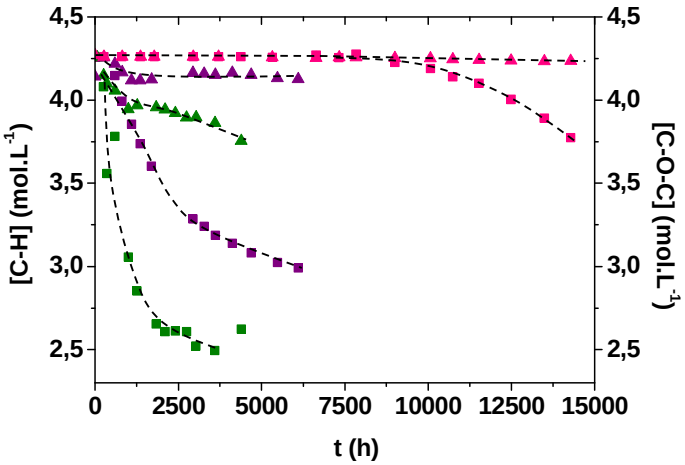


Figure III-2 : Comparaison de l'évolution des concentrations en liaisons C-H (■) et éther (▲) au cours du vieillissement thermique du PEI dans l'air à 200 °C (en rose), 220 °C (violet) et 250 °C (vert).

Enfin, à titre d'exemple, la Figure III-3 compare l'évolution des concentrations en alcools et en liaisons C-H à 220 °C. On observe que les alcools apparaissent lorsque les liaisons C-H commencent à disparaitre. De plus, pour chacune des deux espèces, les vitesses (d'accumulation ou de disparition) sont maximales à l'issue d'une même brève période d'induction puis ralentissent brutalement pour atteindre une valeur constante après la même durée d'exposition. Ce résultat confirme que les alcools se forment par oxydation du PEI, au niveau des groupes CH_3, comme décrit dans la littérature pour le motif de bisphénol A [5], [10].

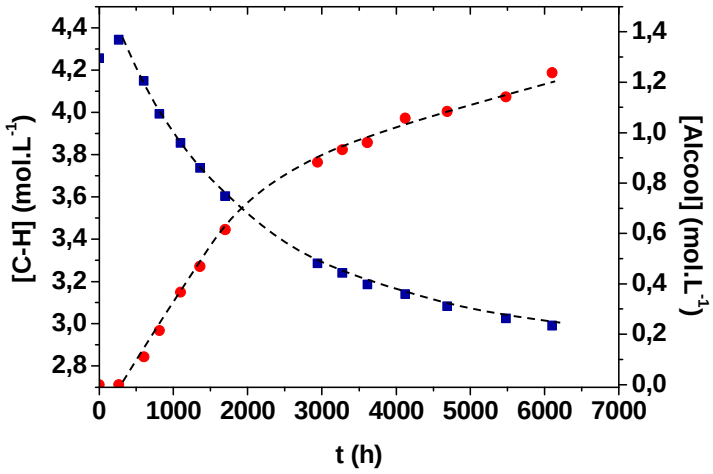


Figure III-3 : Comparaison de l'évolution des concentrations des liaisons C-H (■) et des alcools (●) au cours du vieillissement thermique du PEI dans l'air à 220 °C.

Deux indicateurs de vieillissement ont été déterminés à partir de l'ensemble de ces courbes cinétiques. Il s'agit du temps d'induction (t_i) marquant le début de la phase d'auto-accélération, et de la vitesse maximale d'oxydation (r_{ox}) correspondant à la pente maximale des courbes cinétiques (Figure III-4). Ces deux indicateurs ont été reportés sur des graphes d'Arrhenius des Figure III-5 et Figure III-6 aussi bien pour la disparition des liaisons C-H que l'accumulation des alcools. Malgré la présence d'une transition de l'état vitreux à l'état caoutchoutique (T_g = 214 °C), ils semblent linéaires entre 200 et 250 °C

Le Tableau III-2 récapitule les énergies d'activation de t_i et r_{ox} entre 200 et 250 °C dans l'air pour ces deux groupements. Bien que, entre 200 et 250 °C, les évolutions des concentrations des liaisons C-H et des alcools soient intimement liées (Figure III-3), leurs énergies d'activation ne semblent pas identiques. En particulier, la disparition des liaisons C-H serait plus favorisée par une élévation de la température que la formation des alcools.

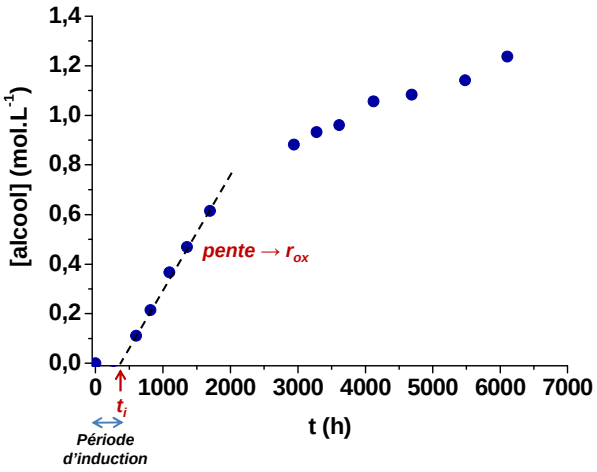


Figure III-4 : Illustration de la détermination du temps d'induction (t_i) et de la vitesse maximale d'oxydation (r_{ox}) à partir de l'évolution de la concentration des alcools du PEI dans l'air à 220 °C.

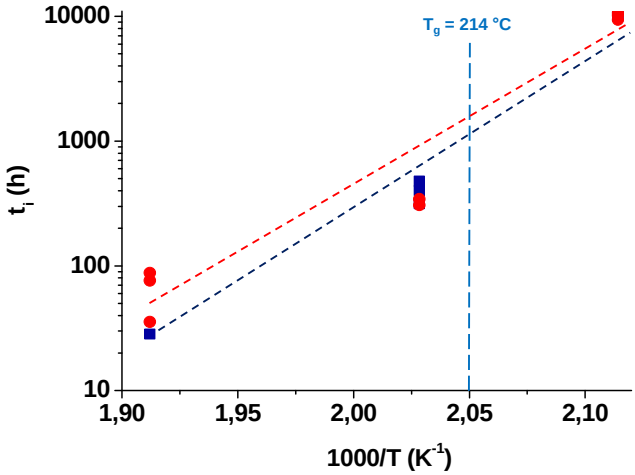


Figure III-5 : Graphe d'Arrhenius du temps d'induction (t_i) de disparition des liaisons C-H (■) et d'accumulation des alcools (●) dans l'air entre 200 et 250 °C.

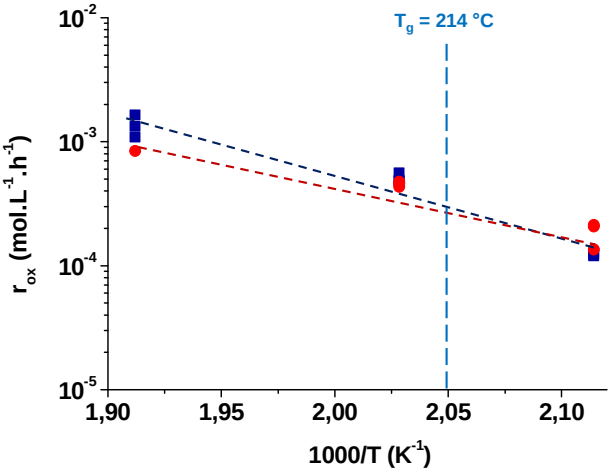


Figure III-6 : Graphe d'Arrhenius de la vitesse maximale de disparition des liaisons C-H (■) et d'accumulation des alcools (●) dans l'air entre 200 et 250 °C.

Groupement	E_a de t_i (kJ.mol^{-1}) dans l'air entre 200 et 250 °C	E_a de r_{ox} (kJ.mol^{-1}) dans l'air entre 200 et 250 °C
Liaison C-H	254	96
OH (alcool)	204	67

Tableau III-2 : Energie d'activation du temps d'induction (t_i) et de la vitesse maximale (r_{ox}) de disparition des liaisons C-H et d'accumulation des alcools dans l'air entre 200 et 250 °C.

I.1.2 Perte de masse

Les mesures de variation de masse ont été réalisées par gravimétrie sur des échantillons d'épaisseur comprise entre 10 et 50 µm dans l'air à 200, 220 et 250 °C. La Figure III-7 présente les courbes gravimétriques obtenues pour chacune des températures étudiées. Entre 220 et 250 °C, la masse diminue rapidement après une brève période d'induction : elle est d'environ 1000 h à 220 °C et de seulement 50 h à 250 °C. A l'issue de cette période, la vitesse de perte de masse est maximale puis se ralentit progressivement. Aucune perte de masse n'est détectée à 200 °C sur la durée de vieillissement étudiée (4500 h).

Aucune différence de perte de masse n'est constatée entre les différentes épaisseurs des échantillons. Ce résultat indique que l'oxydation est homogène dans toute l'épaisseur des films. Ainsi dans l'air, à ces températures, l'épaisseur de la couche oxydée (l_{ox}) est supérieure à la demi-épaisseur des films, c'est-à-dire > 25 µm. Il est également constaté que les pertes de masse sont assez importantes, notamment à 250 °C : elle est de 20 % après 5000 h d'exposition.

Cette perte de masse indique la formation de nombreux produits volatils pendant la dégradation thermique du PEI dans l'air. Une partie de ces produits volatils peuvent correspondre au méthane (CH_4) qui est issu de la thermolyse des groupements CH_3.

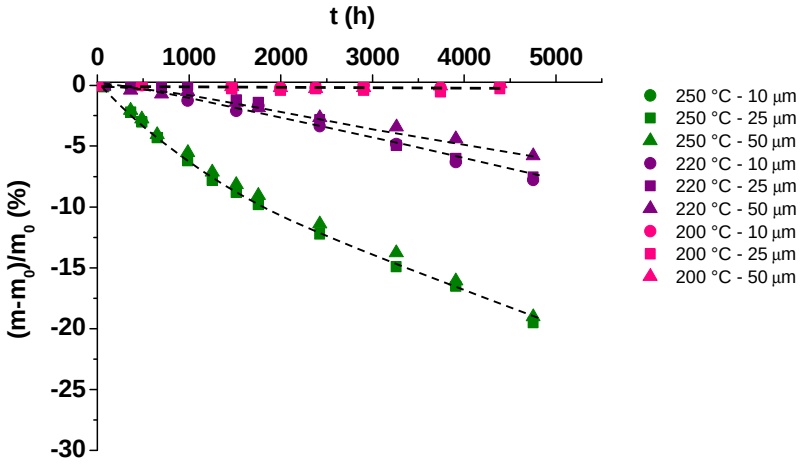


Figure III-7 : Perte de masse dans l'air à 200 °C (en rose), 220 °C (violet) et 250 °C (vert) de films de PEI d'épaisseur comprise entre 10 et 50 µm.

Les graphes d'Arrhenius du temps d'induction et de la vitesse maximale de perte de masse ($r_{\Delta m}$) sont rapportés sur les Figure III-8 et Figure III-9 respectivement. Ces valeurs sont comparées à celles déterminées précédemment pour les produits de dégradation détectés par IRTF. On constate que les produits volatils se forment en même temps que les produits de dégradation macromoléculaires, mais plus rapidement. De plus, l'énergie d'activation de la perte de masse (Tableau III-3) est du même ordre de grandeur que les énergies d'activation déterminées par IRTF.

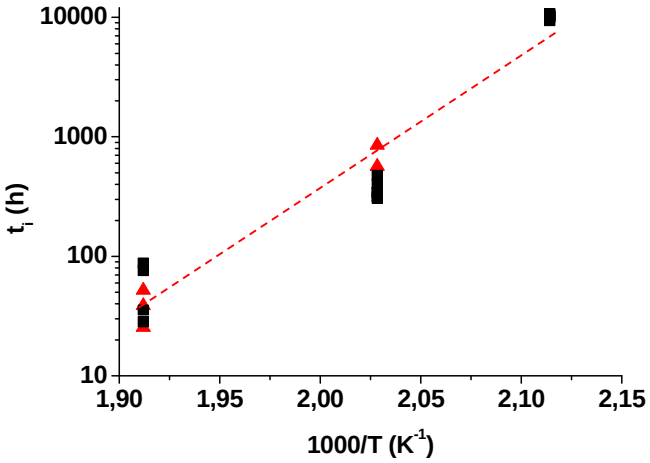


Figure III-8 : Graphe d'Arrhenius du temps d'induction de la perte de masse (▲) et des modifications chimiques (accumulation des alcools et disparition des liaisons C-H) (■) dans l'air entre 200 et 250 °C.

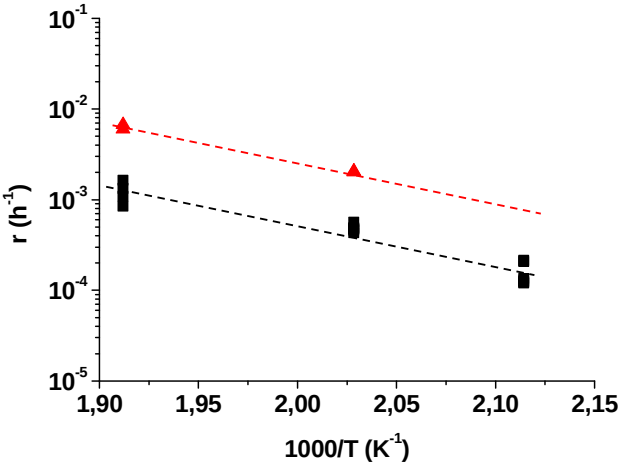


Figure III-9 : Graphe d'Arrhenius de la vitesse de perte de masse (▲) et des modifications chimiques (accumulation des alcools et disparition des liaisons C-H) (■) dans l'air entre 200 et 250 °C.

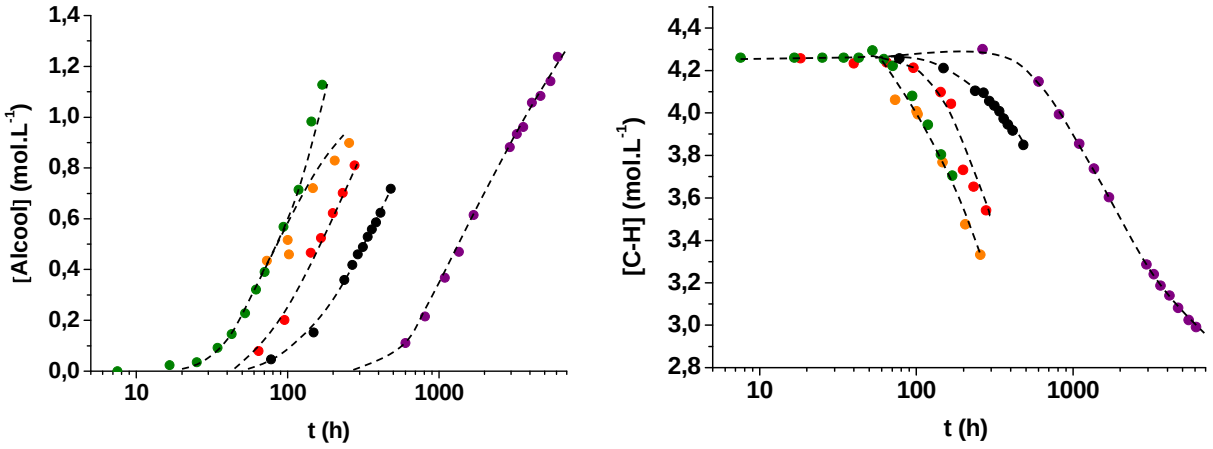
	E_a de t_i ($kJ.mol^{-1}$) dans l'air entre 220 et 250 °C	**E_a de $r_{\Delta m}$ ($kJ.mol^{-1}$) dans l'air entre 220 et 250 °C**
Perte de masse	221	81

Tableau III-3 : Energie d'activation du temps d'induction (t_i) et de la vitesse maximale de perte de masse ($r_{\Delta m}$) dans l'air entre 220 et 250 °C.

I.2 Effet de la pression partielle d'oxygène sur la cinétique de dégradation

Pour mettre en évidence l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la cinétique de dégradation du PEI, des analyses IRTF ont été réalisées sur des films après vieillissement sous différentes pressions partielles d'oxygène comprises entre 0,21 et 50 bars entre 180 et 220 °C. Comme dans l'air, les principales modifications des spectres IR se situent dans la région des hydroxyles (maximum centré à 3345 cm^{-1}) et au niveau des groupes CH_3 (à 2970 cm^{-1}). Dans ces conditions de vieillissement, nous n'observons pas de diminution de la bande à 1015 cm^{-1} correspondant aux fonctions éther. Etant déjà secondaire dans l'air, nous considérerons que l'amorçage de l'oxydation du PEI par rupture des liaisons éther est négligeable. De plus, sous pression d'oxygène, l'accumulation de phénol n'est pas détectée par spectroscopie IR.

A titre d'exemple, la Figure III-10 rapporte l'évolution des concentrations des alcools et des liaisons C-H à 220 °C entre 0,21 bar (correspondant à la pression atmosphérique) et 5 bars d'oxygène. Il apparait clairement que la cinétique de formation des alcools et de disparition des liaisons C-H est accélérée par la pression partielle d'oxygène.



(a) (b)

Figure III-10 : Evolution des concentrations en alcools (a) et en liaisons C-H (b) au cours du vieillissement thermique du PEI sous une pression partielle d'oxygène de 0,21 bar (dans l'air, en violet), 0,4 bar (noir), 1 bar (rouge), 3 bars (orange) et 5 bars (vert) à 220 °C.

Les temps d'induction et les vitesses maximales d'accumulation des alcools et de disparition des liaisons C-H déterminés à 180, 200 et 220 °C ont été portés en fonction de la pression partielle d'oxygène sur les Figure III-11 et Figure III-12. Les temps d'induction et les vitesses maximales de disparition des liaisons C-H et de formation des alcools sont similaires.

A 200 et 220 °C, les courbes présentent une forme hyperbolique et atteignent un plateau caractéristique du régime d'excès d'oxygène. Le temps d'induction et la vitesse maximale d'oxydation deviennent indépendants de la pression partielle d'oxygène à partir d'une valeur critique, notée P_c. Le Tableau III-4 récapitule les valeurs de pression critique ainsi que les temps d'induction et les vitesses maximales d'oxydation en excès d'oxygène pour la dégradation du PEI. On peut noter qu'à ces deux températures (200 et 220 °C), le régime d'excès d'oxygène n'est pas atteint dans l'air (correspondant à 0,21 bar d'oxygène). Concernant les vieillissements à 180 °C, on peut supposer qu'on se trouve en excès d'oxygène dès 20 bars.

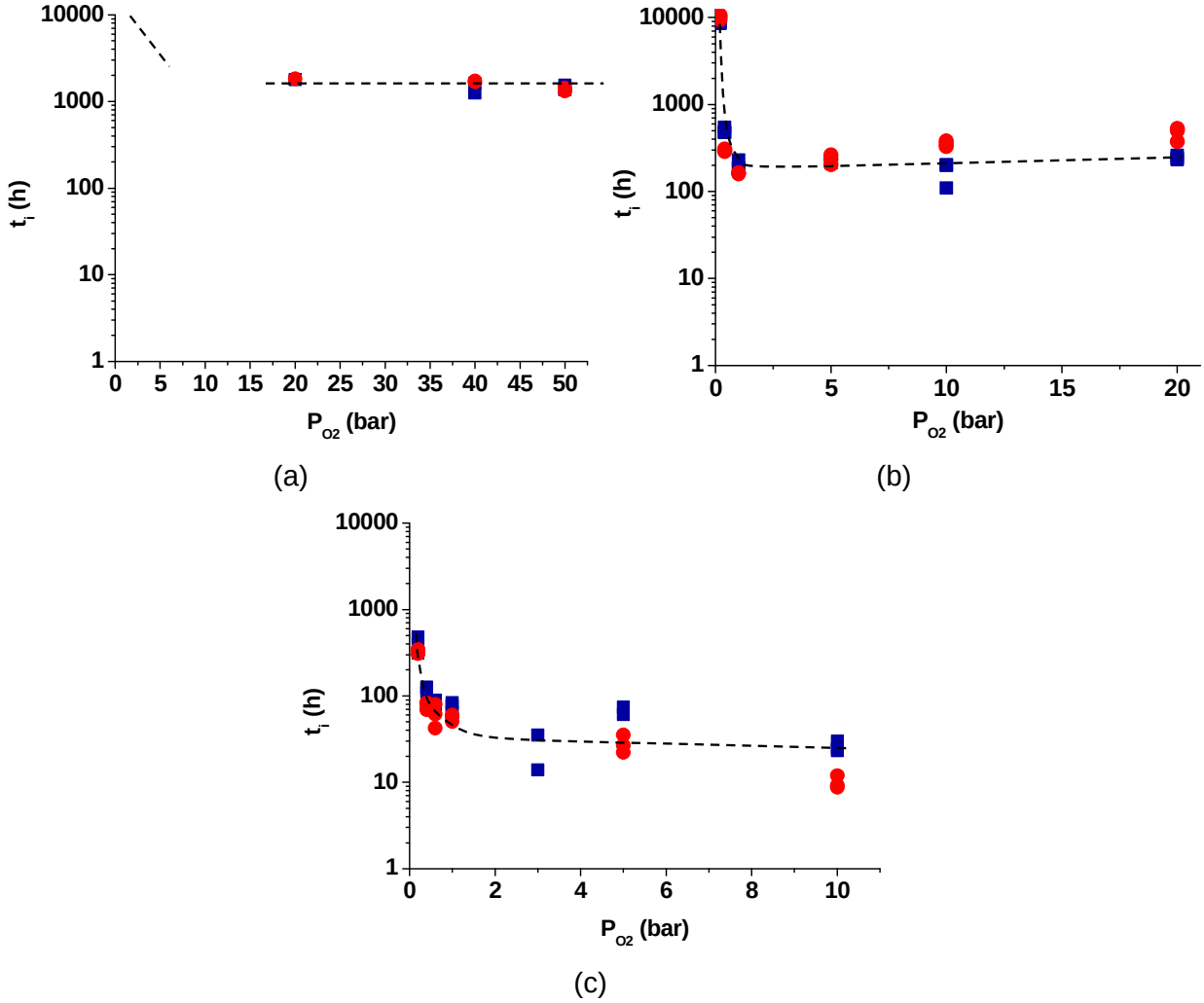


Figure III-11 : Variation du temps d'induction avec la pression partielle d'oxygène à 180 °C (a), 200 °C (b) et 220 °C (c), déterminée à partir de la disparition des liaisons C-H (■) et de l'accumulation des alcools (●).

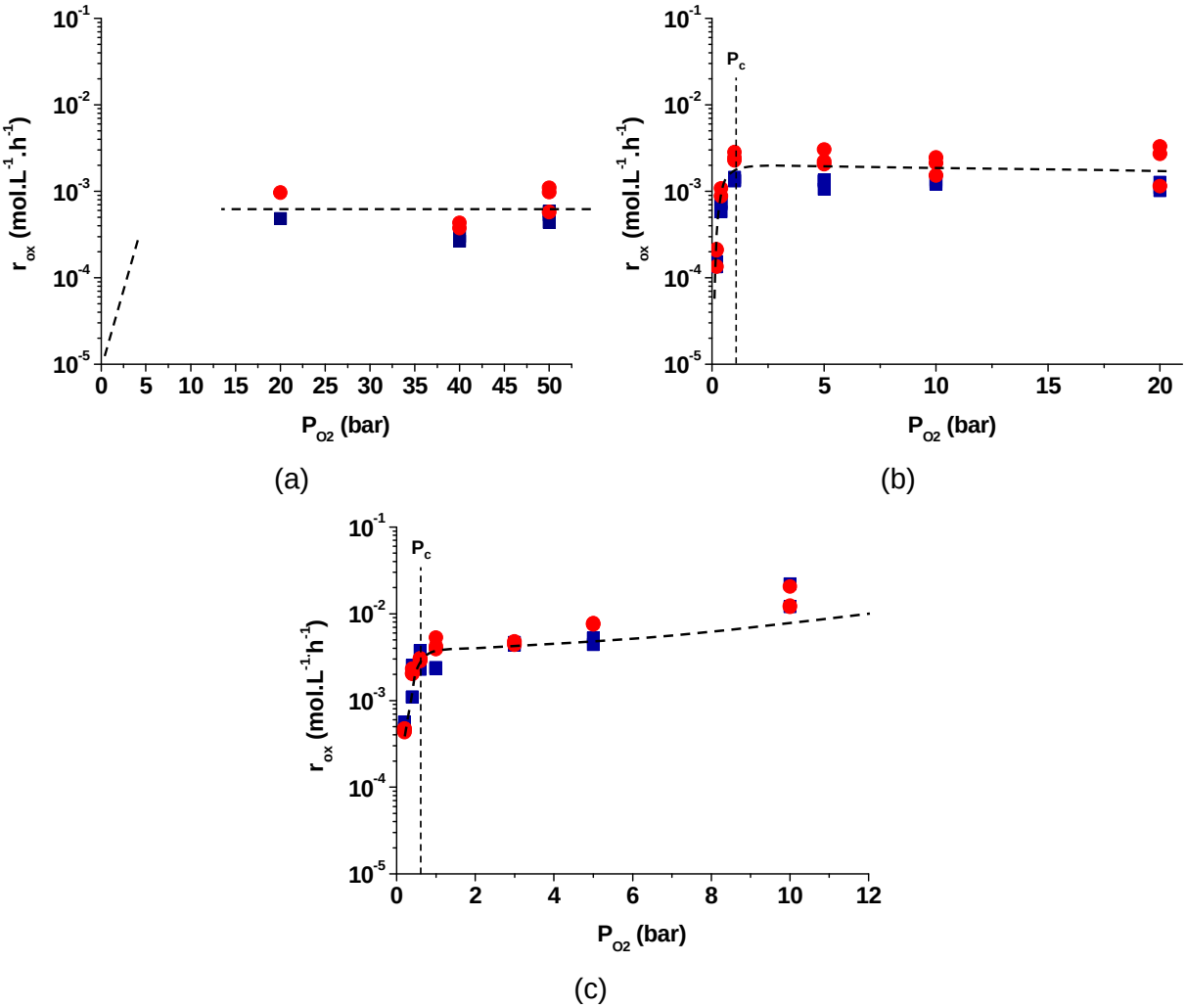


Figure III-12 : Variation de la vitesse d'oxydation avec la pression partielle d'oxygène à 180 °C (a), 200 °C (b) et 220 °C (c), déterminée à partir de la disparition des liaisons C-H (■) et de l'accumulation des alcools (●).

Température (°C)	P_c (bar)	t_i en excès d'O_2 (h)	r_{ox} en excès d'O_2 (mol.L^{-1}.h^{-1})
180	≤ 20	1519	$0{,}59.10^{-3}$
200	1	257	$1{,}8.10^{-3}$
220	0,6	53	$4{,}3.10^{-3}$

Tableau III-4 : Pression critique d'oxygène (P_c), temps d'induction (t_i) et vitesse maximale d'oxydation (r_{ox}) en excès d'oxygène à 180, 200 et 220 °C.

Les Figure III-13 et Figure III-14 présentent les graphes d'Arrhenius de t_i et r_{ox} en excès d'oxygène entre 180 et 220 °C. Les énergies d'activation, reportées dans le Tableau III-5, sont similaires pour la disparition des liaisons C-H et l'accumulation des alcools lorsqu'on est en excès d'oxygène. Les écarts observés dans l'air sont donc dus à la variation en

température de la pression critique. Comme dans l'air, la présence de la transition vitreuse (T_g = 214 °C) ne semble pas altérer la loi d'Arrhenius entre 180 et 220 °C.

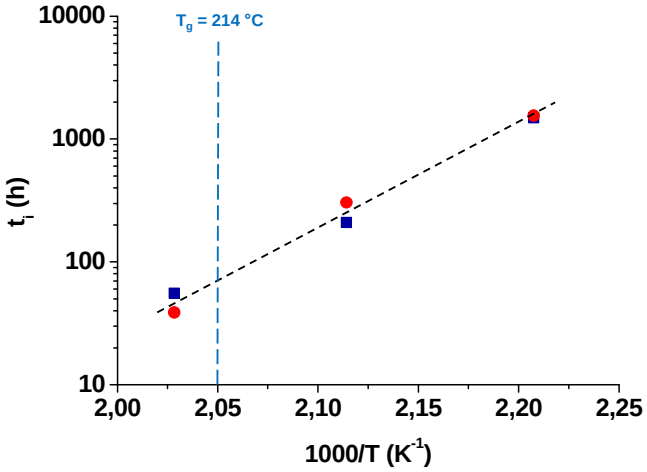


Figure III-13 : Graphe d'Arrhenius des temps d'induction de disparition des liaisons C-H (■) et de formation des alcools (●) déterminé en excès d'oxygène entre 180 et 220 °C.

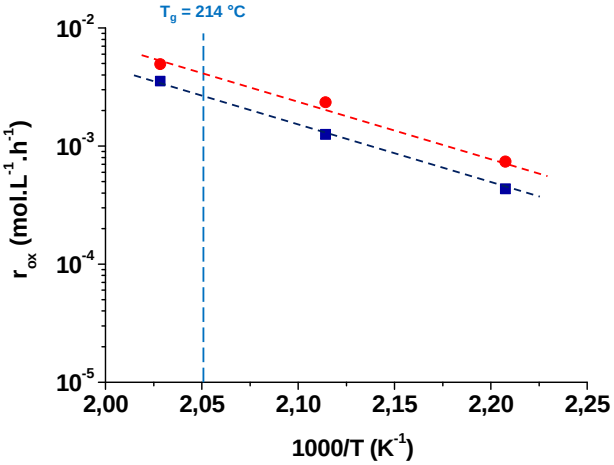


Figure III-14 : Graphe d'Arrhenius des vitesses maximales de disparition des liaisons C-H (■) et de formation des alcools (●) déterminées en excès d'oxygène entre 180 et 220 °C.

Groupement	**E_a de t_i (kJ.mol^{-1}) en excès d'O_2 entre 180 et 220 °C**	**E_a de r_{ox} (kJ.mol^{-1}) en excès d'O_2 entre 180 et 220 °C**
Liaison C-H	153	97
OH (alcool)	171	89

Tableau III-5 : Energie d'activation du temps d'induction (t_i) et de la vitesse maximale d'oxydation (r_{ox}) de disparition des liaisons C-H et de formation des alcools en excès d'oxygène entre 180 et 220 °C.

I.3 Mécanismes

I.3.1 Disparition des CH_3 et accumulation des alcools

Les résultats obtenus aussi bien dans l'air que sous plus forte pression d'oxygène confirment les mécanismes de dégradation détaillés dans la littérature (pour le PEI à haute température et pour le polycarbonate), à savoir la thermolyse et l'oxydation au niveau des groupements isopropylidène entrainant la formation d'alcools [4], [5], [10], [11]. Ceux-ci sont obtenus par décomposition des hydroperoxydes. Rappelons qu'à haute température (typiquement pour T > 200 °C [12]), la décomposition des hydroperoxydes est exclusivement unimoléculaire. La Figure III-15 résume les mécanismes de dégradation du PEI.

Notons que l'oxydation pourrait également entrainer la formation de cétones, par coupure β des radicaux alkoxyles ($PO^{\bullet}$). Cependant, ces dernières ne sont pas détectables par la méthode de spectroscopie IRTF à cause de la présence initiale de deux larges bandes d'absorption entre 1800 et 1680 cm^{-1} sur les spectres IR du PEI, attribuées aux vibrations d'élongation de la liaison C-O du groupe carbonyle des imides.

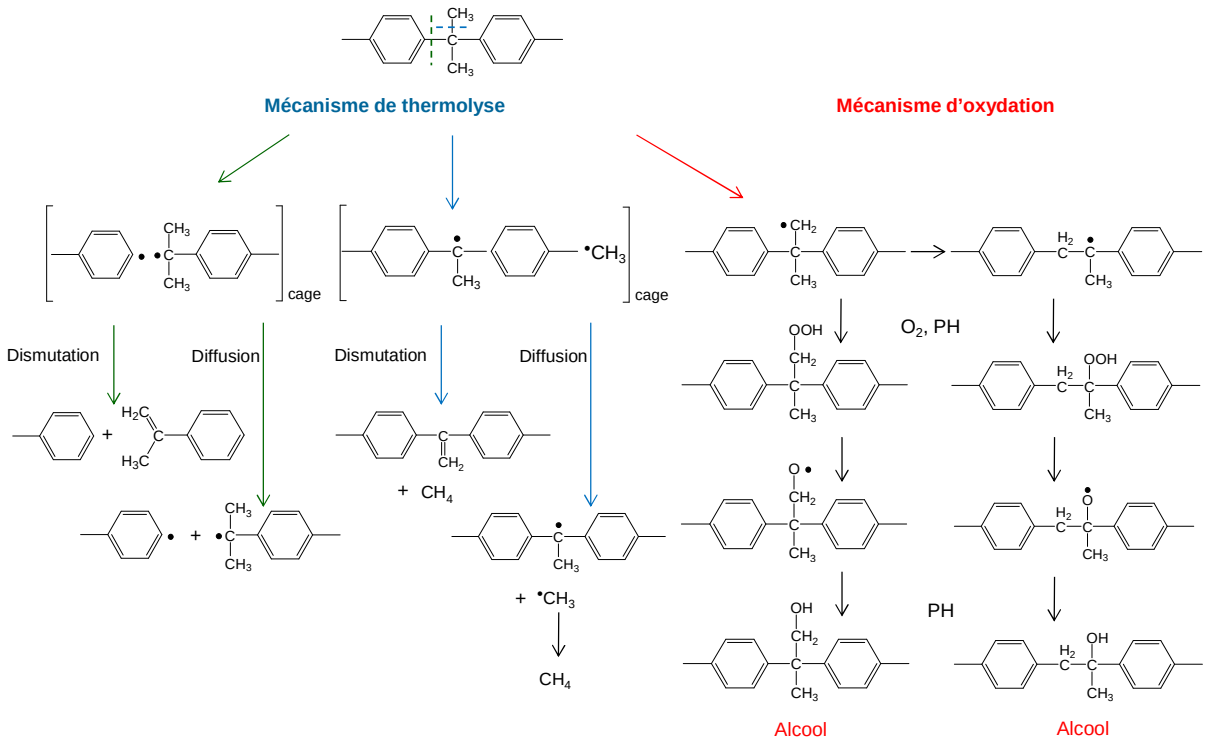


Figure III-15 : Mécanisme de dégradation du PEI dans l'air amorcée par deux voies compétitives : la thermolyse par rupture des liaisons C-C des groupements isopropylidène et la décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes, entrainant la disparition des groupes CH_3 ainsi que la formation d'alcools [4], [5], [10], [11].

I.3.2 Formation des phénols et disparition des liaisons éther

La diminution de la bande d'absorption caractéristique des éthers (à 1015 cm^{-1}) n'est détectable qu'aux deux températures les plus élevée (220 et 250 °C) mais, comme vu aux paragraphes précédents, reste malgré tout bien inférieure à celle des groupes CH_3. L'amorçage de la dégradation thermique du PEI par coupure des liaisons éther est donc un mécanisme secondaire. De plus, le réarrangement des différents radicaux formés par cette coupure conduit à la formation de phénols qui n'ont été détectés que dans l'air qu'aux deux températures les plus élevées (220 et 250 °C). Ce résultat renforce l'idée que ce second acte d'amorçage par thermolyse, illustré sur la Figure III-16, peut être négligé en première approche.

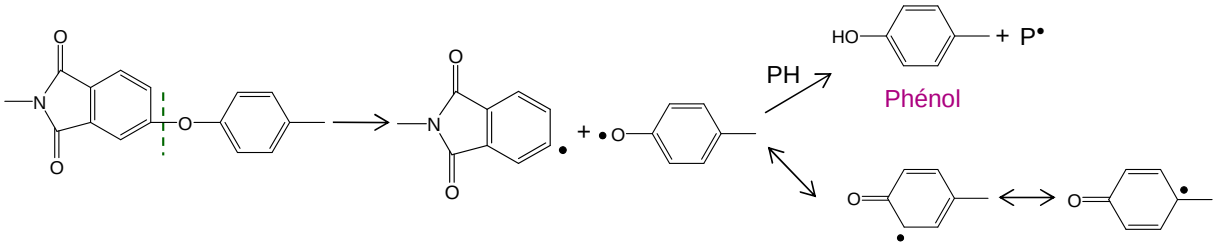


Figure III-16 : Mécanisme de dégradation du PEI par rupture de la liaison éther entrainant la formation de phénols et de structures quinoniques.

II Modification de la structure macromoléculaire

L'évolution des masses moléculaires pendant le vieillissement thermique des polymères permet de mettre en évidence les modifications se produisant au niveau de l'architecture macromoléculaire, c'est-à-dire les coupures de chaine (notées S) et la réticulation (notée X). En effet, chaque coupure de chaine fait apparaitre une nouvelle chaine tandis que chaque acte de réticulation fait disparaitre une chaine. Il vient donc (Équation III-1):

$$S - X = \frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}} \qquad \textbf{\textit{Équation III-1}}$$

Où M_{n0} et M_n sont respectivement les masses moléculaires moyennes en nombre avant et après vieillissement.

Cependant, dans le cas du PEI, il est difficile d'avoir accès aux valeurs des masses moléculaires moyennes (M_n et M_w) directement par des analyses physico-chimiques (chromatographie d'exclusion stérique (CES ou GPC) ou viscosimétrie en solution). En effet,

ce polymère, qui n'est soluble que dans un petit nombre de solvants usuels (par ex : dichlorométhane et chloroforme), réticule et donc devient rapidement insoluble dès qu'il est soumis à un vieillissement thermique.

C'est pour cette raison que les modifications de la structure macromoléculaire du PEI ont été indirectement analysées à partir de l'évolution de la température de transition vitreuse par analyse calorimétrique. En effet, celle-ci est liée à la masse moléculaire en nombre par la relation de Fox-Flory [13] (Équation III-2):

$$T_g = T_g^{\infty} - \frac{k_{FF}}{M_n} \qquad \textit{Équation III-2}$$

Où T_g^{∞} est la température de transition vitreuse théorique du polymère linéaire de même composition chimique mais de masse moléculaire infinie et k_{FF} est la constante de Fox-Flory (en $K.mol.kg^{-1}$). Ces deux paramètres augmentent avec la rigidité des chaines.
L'évolution de T_g au cours du vieillissement s'écrit donc (Équation III-3) :

$$T_g - T_{g0} = -k_{FF}\left(\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}}\right) \qquad \textit{Équation III-3}$$

En combinant cette relation avec l'Équation III-1, on relie la T_g avec les nombres d'actes de réticulation et de coupures de chaine (Équation III-4) :

$$T_g - T_{g0} = k_{FF}(X - S) \qquad \textit{Équation III-4}$$

On voit que T_g diminue avec le nombre de coupures de chaine mais augmente avec le nombre d'actes de réticulation.

Pour appliquer la relation de Fox-Flory (Équation III-2), il est nécessaire d'estimer les valeurs de T_g^{∞} et k_{FF} pour le PEI.
La valeur de T_g^{∞} peut être déterminée à l'aide de la loi d'additivité molaire selon la relation suivante [14] :

$$T_g = \frac{\sum Y_{g,i}}{\sum M_i} \qquad \textit{Équation III-5}$$

Où $Y_{g,i}$ est la contribution molaire à T_g du groupe i, et M_i est sa masse molaire. Les valeurs de $Y_{g,i}$ et M_i utilisées pour le PEI sont données dans le Tableau III-6.

On obtient T_g^∞ = 550 K pour le PEI. Cependant, la littérature rapporte plutôt 490 K [14]. Nous avons choisi la valeur moyenne de 520 ± 30 K pour la suite de nos calculs.

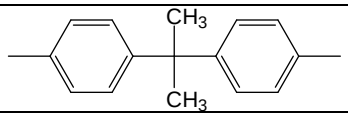
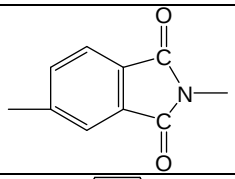
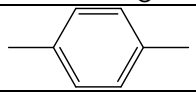
	$Y_{g,i}$ (K.g.mol^{-1})	M_i (g.mol^{-1})
	87	194,3
	4	16
	95	145,1
	41	76,1

Tableau III-6 : Contribution molaire à T_g ($Y_{g,i}$) et masse molaire (M_i) des groupes structuraux composant l'unité monomère du PEI [14].

Concernant la valeur de k_{FF} du PEI, il n'existe aucune donnée à notre connaissance dans la littérature. Trois méthodes différentes ont été utilisées pour estimer cette valeur.

Tout d'abord, k_{FF} a été estimé à partir de la relation empirique suivante, proposée par Bicerano [14] (Équation III-6) :

$$k_{FF} = 2{,}71.10^{-3} \times \left(T_g^\infty\right)^3 \qquad \textit{Équation III-6}$$

En prenant la valeur de T_g^∞ déterminée précédemment (520 K), on trouve k_{FF} = 381 K.kg.mol^{-1}.

La seconde méthode repose sur la théorie du volume libre [15] :

$$k_{FF} = \frac{2\rho V_{end}}{\Delta\alpha} \qquad \textit{Équation III-7}$$

Où ρ est la densité du polymère, V_{end} est l'excès de volume généré par une extrémité de chaine et Δα est la différence entre les coefficients d'expansion volumique aux états caoutchoutique et vitreux.

Le calcul de k_{FF} repose sur deux hypothèses qui sont valables pour des polymères de compositions chimiques proches :

- $\Delta\alpha \times T_g^\infty = constante$ [16]

- V_{end} est quasiment indépendant de la structure du polymère.

Ainsi, en comparant le PEI avec le polycarbonate, dont les valeurs T_g^∞ et k_{FF} sont connues dans la littérature, on peut écrire :

$$\frac{k_{FF}(PEI)}{k_{FF}(PC)} = \frac{\rho_{PEI} \times T_g^\infty(PEI)}{\rho_{PC} \times T_g^\infty(PC)} \qquad \textit{Équation III-8}$$

Avec ρ_{PEI} = 1260 kg.m^{-3}, ρ_{PC} = 1200 kg.m^{-3}, T_g^∞(PC) = 434 K [15] et k_{FF}(PC) = 187 K.kg.mol^{-1} [15].
Au final, on obtient une valeur de k_{FF} de 235 K.kg.mol^{-1} pour le PEI.

Enfin, la troisième méthode repose sur la théorie classique des copolymères où les extrémités de chaines sont considérées comme des comonomères [15] :

$$T_g = \frac{T_g^\infty}{1 + \frac{2b \times T_g^\infty}{M_n}} \qquad \textit{Équation III-9}$$

Où b est la contribution des extrémités de chaines à M_n/T_g. Comme $\frac{2b \times T_g^\infty}{M_n} \ll 1$, cette expression peut être approximée par :

$$T_g = T_g^\infty - \frac{2b \times \left(T_g^\infty\right)^2}{M_n} \qquad \textit{Équation III-10}$$

Sachant que, d'après Fox-Flory, $T_g = T_g^\infty - \frac{k_{FF}}{M_n}$, il vient donc :

$$k_{FF} = 2b \times \left(T_g^\infty\right)^2 \qquad \textit{Équation III-11}$$

En faisant l'hypothèse que b est indépendant de la structure du polymère pour des polymères de compositions chimiques proches, le k_{FF} du PEI peut être estimé comme précédemment en le comparant avec celui du polycarbonate (Équation III-12) :

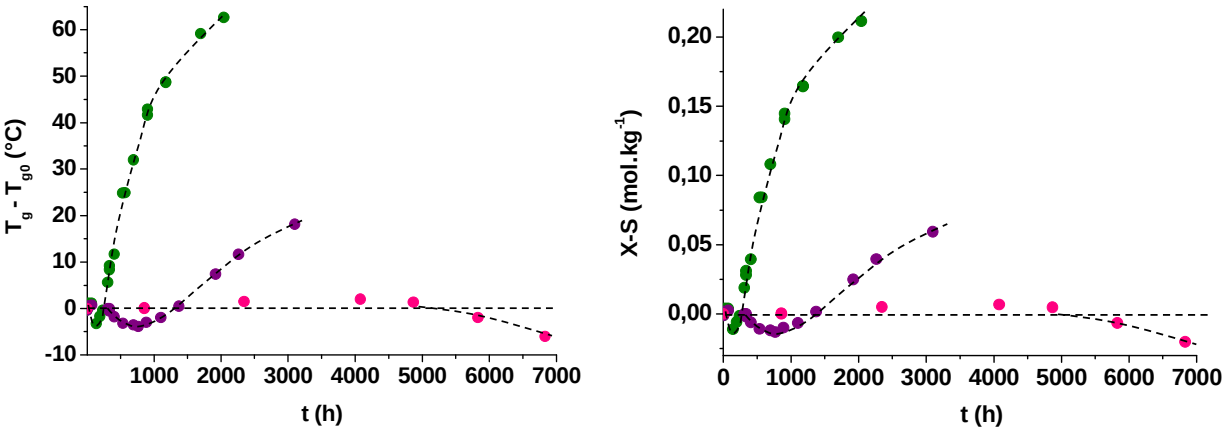
$$\frac{k_{FF}(PEI)}{k_{FF}(PC)} = \left(\frac{T_g^\infty(PEI)}{T_g^\infty(PC)}\right)^2 \qquad \textit{Équation III-12}$$

Cette troisième méthode conduit à une valeur de k_{FF} de 269 K.kg.mol^{-1}.

Afin de déterminer la différence entre les nombres d'actes de réticulation et de coupures de chaine (X-S) d'après l'Équation III-4, une valeur moyenne de k_{FF} a été retenue parmi les trois valeurs estimées ci-dessus: 295 ± 85 K.kg.mol^{-1}.

II.1 Evolution de T_g dans l'air

La Figure III-17 rapporte l'évolution des différences entre la température de transition vitreuse et sa valeur initiale (T_g – T_{g0}) et entre les nombres d'actes de réticulation et de coupures de chaine (X-S) des films de PEI au cours de leur vieillissement thermique dans l'air entre 200 et 250 °C. Deux comportements se distinguent. Tout d'abord, une diminution de la température de transition vitreuse indique que le phénomène de coupures de chaine est prédominant sur la réticulation au début de l'exposition. Dans un deuxième temps, on observe à 220 et 250 °C une forte augmentation de T_g jusqu'à une valeur largement supérieure à sa valeur initiale. La réticulation devient alors prédominante aux longs temps de dégradation. Ces deux phénomènes (coupures et réticulation) sont thermo-activés.



(a) (b)

Figure III-17 : Evolution des différences entre la température de transition vitreuse et sa valeur initiale (T_g - T_{g0}) (a) et entre les nombres d'actes de réticulation et de coupures de chaine (X-S) au cours du vieillissement thermique du PEI dans l'air à 200 °C (en rose), 220 °C (violet) et 250 °C (vert).

Les prédominances relatives et successives de ces deux phénomènes ont été confirmées par des essais de solubilisation des films de PEI dans le dichlorométhane à température ambiante. A titre d'exemple, les films (initialement solubles) deviennent partiellement solubles à partir de 695 h d'exposition dans l'air à 220 °C, c'est-à-dire dès que la T_g commence à augmenter, et deviennent totalement insolubles après 1373 h dans ces mêmes conditions d'exposition. Ce résultat confirme que la réticulation prédomine à long terme.

A partir des courbes cinétiques de la Figure III-17, un temps d'induction des modifications macromoléculaires (t_i) ainsi que les vitesses maximales de coupures de chaine (r_s) et de réticulation (r_x) ont été déterminés. En première approche, les vitesses maximales de coupures de chaine ont été calculées en négligeant la réticulation et inversement. Ces deux vitesses sont données, en $mol.L^{-1}.h^{-1}$, par les relations suivantes :

$$r_s = \frac{dS}{dt} = -\frac{1}{k_{FF}} \times \frac{dT_g}{dt}$$ ***Équation III-13***

$$r_x = \frac{dX}{dt} = \frac{1}{k_{FF}} \times \frac{dT_g}{dt}$$ ***Équation III-14***

Les graphes d'Arrhenius de ces différents indicateurs de vieillissement sont rapportés sur les Figure III-18 et Figure III-19. Ils sont linéaires entre 200 et 250 °C malgré la présence de la transition vitreuse (T_g = 214 °C). Il peut être noté que les vitesses de coupures de chaine et de réticulation sont similaires, à 220 et 250 °C. Les valeurs des énergies d'activation sont récapitulées dans le Tableau III-7. Elles sont du même ordre de grandeur que celles déterminées précédemment pour la disparition des liaisons C-H et l'accumulation des alcools.

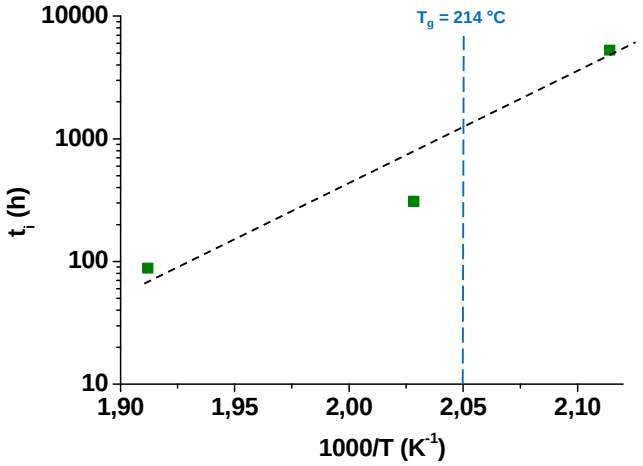


Figure III-18 : Graphe d'Arrhenius du temps d'induction des modifications macromoléculaires dans l'air entre 200 et 250 °C.

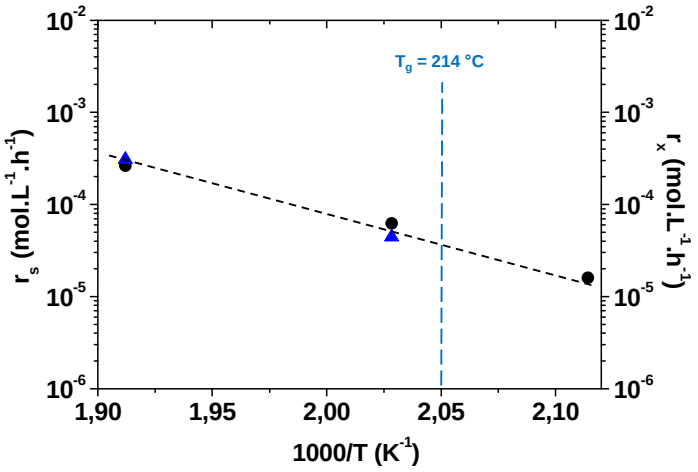


Figure III-19 : Graphe d'Arrhenius des vitesses des coupures de chaine (r_s ●) et de réticulation (r_x ◢) dans l'air entre 200 et 250 °C.

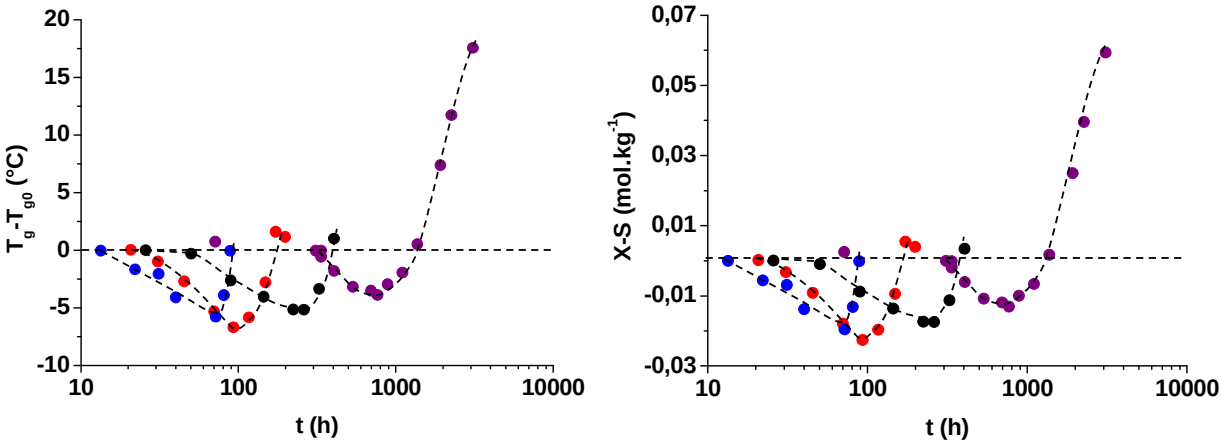
E_a de t_i (kJ.mol^{-1}) dans l'air entre 200 et 250 °C	E_a de r_s (kJ.mol^{-1}) dans l'air entre 200 et 250 °C	E_a de r_x (kJ.mol^{-1}) dans l'air entre 200 et 250 °C
164	114	140

Tableau III-7 : Energie d'activation du temps d'induction des modifications macromoléculaires (t_i) et de la vitesse des coupures de chaine (r_s) et de réticulation (r_x) dans l'air entre 200 et 250 °C.

II.2 Effet de la pression partielle d'oxygène

Des analyses DSC ont également été réalisées après vieillissement thermique des films de PEI d'épaisseur comprise entre 40 et 60 µm à 220 °C sous différentes pressions partielles d'oxygène comprises entre 0,21 et 10 bars. Les évolutions de (T_g – T_{g0}) ainsi que de (X-S) sont représentées sur la Figure III-20. Les mêmes comportements que dans l'air sont observés : tout d'abord une diminution de T_g indiquant une prédominance des coupures de chaine, suivie d'une augmentation de T_g révélant que la réticulation devient à son tour prédominante. Cependant, il peut être noté que la diminution de T_g s'accentue avec l'augmentation de la pression partielle d'oxygène. Sous forte pression partielle d'oxygène, la réticulation du PEI n'a pas pu être suivie au-delà de la T_g initiale des films en raison de leur extrême fragilité.

Par ailleurs, la pression partielle d'oxygène accélère les phénomènes de coupure de chaines et de réticulation, jusqu'à une valeur de pression critique de l'ordre de 0,6 bar à 220 °C, déterminer précédemment avec plus de précision par spectroscopie IRTF.



(a) (b)

Figure III-20 : Evolution des différences entre la température de transition vitreuse et sa valeur initiale (T_g - T_{g0}) (a) et entre les nombres d'actes de réticulation et de coupures de chaine (X-S) au cours du vieillissement thermique du PEI sous une pression partielle d'oxygène de 0,21 bar (pression atmosphérique, en violet), 0,4 bar (noir), 3 bars (rouge) et 10 bars (bleu).

Les variations du temps d'induction t_i et des vitesses r_s et r_x en fonction de la pression partielle d'oxygène sont présentées respectivement sur les Figure III-21 et Figure III-22. Les vitesses ont été déterminées comme précédemment dans l'air, c'est-à-dire à partir des Équation III-13 et Équation III-14. Comme dans l'air entre 200 et 250 °C, les vitesses de coupures de chaine et de réticulation sont comparables. Les courbes obtenues présentent une allure hyperbolique avec un plateau, indiquant que le régime d'excès d'oxygène est atteint dès 3 bars. Les valeurs du temps d'induction et des vitesses maximales de coupures de chaine et de réticulation en excès d'oxygène à 220 °C sont résumées dans le Tableau III-8. Elles sont comparées aux valeurs obtenues pour les produits de dégradation. On remarque que les temps d'induction sont du même ordre de grandeur. Cependant, les modifications macromoléculaires sont plus lentes que la disparition des liaisons C-H ou l'accumulation des alcools dans le PEI.

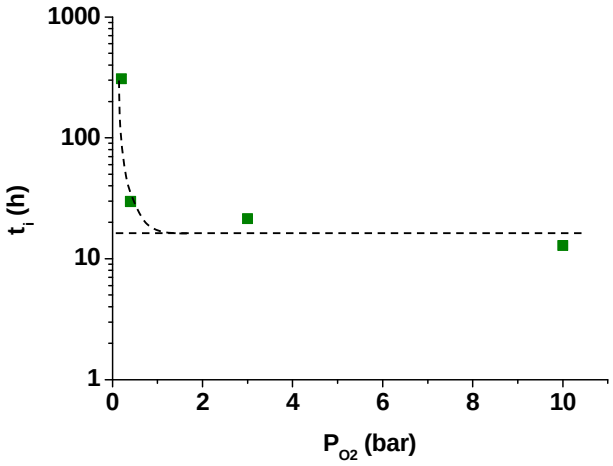


Figure III-21 : Variation du temps d'induction des modifications macromoléculaires du PEI avec la pression partielle d'oxygène à 220 °C.

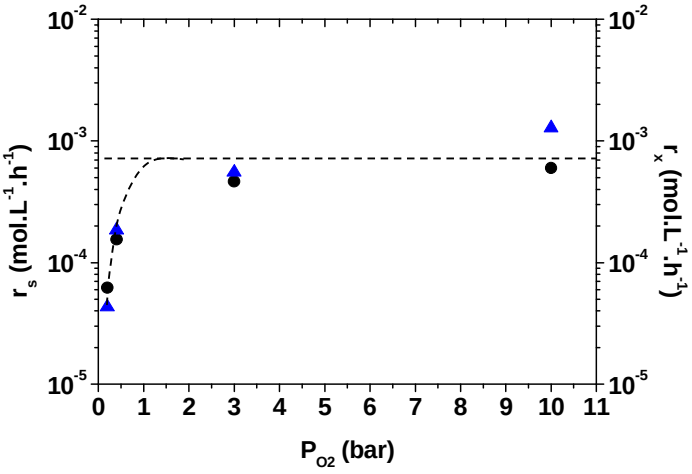


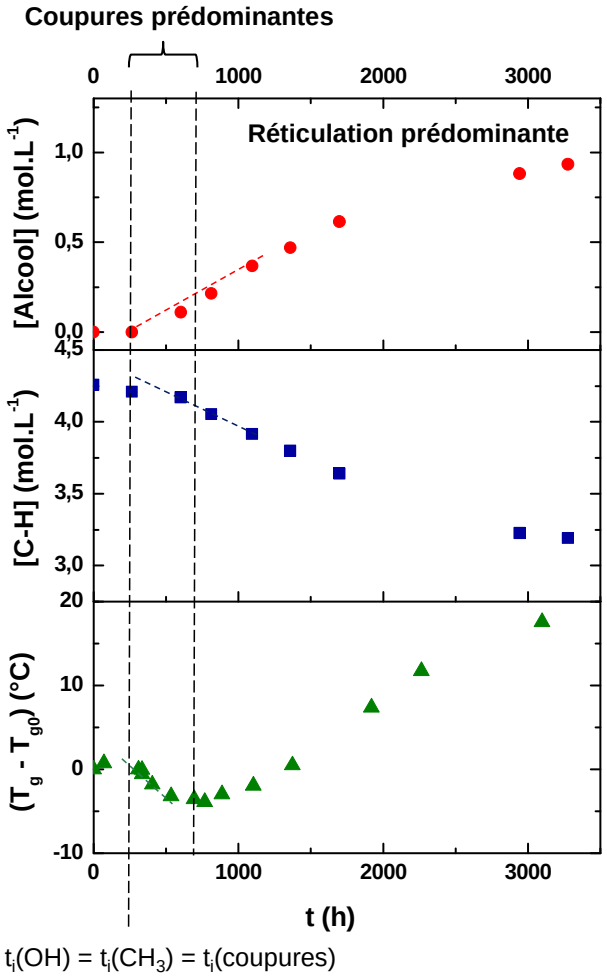
Figure III-22 : Variation des vitesses de coupures de chaine (r_s ●) et de réticulation (r_x ◢) du PEI avec la pression partielle d'oxygène à 220 °C.

	P_c (bar)	t_i en excès d'O_2 (h)	r en excès d'O_2 (mol.L^{-1}.h^{-1})
Produits de dégradation	0,6	53	$4{,}3.10^{-3}$
Coupures de chaines	3	17	$5{,}3.10^{-4}$
Réticulation	3	-	$9{,}2.10^{-4}$

Tableau III-8 : Pression critique (P_c), temps d'induction (t_i) et vitesse maximale (r) d'oxydation, des coupures de chaine et de réticulation en excès d'oxygène à 220 °C.

II.3 Mécanismes

Nous venons de voir que les coupures de chaine et la réticulation prédominent tour à tour au cours du vieillissement thermique du PEI. Les mécanismes entrainant ces changements à l'échelle macromoléculaire sont étroitement liés aux mécanismes de disparition des produits instables et de formation des produits d'oxydation à l'échelle moléculaire. Les Figure III-23 et Figure III-24 comparent l'évolution de la température de transition vitreuse avec l'accumulation des alcools et la disparition des liaisons C-H au cours du vieillissement du PEI à 220 °C dans l'air et en excès d'oxygène (sous 10 bars d'O_2) respectivement.



$t_i(OH) = t_i(CH_3) = t_i(coupures)$

Figure III-23 : Comparaison des courbes cinétiques d'accumulation des alcools (●), de disparition des liaisons C-H (■) et de la différence entre la température de transition vitreuse et sa valeur initiale (T_g-T_{g0}) (▲) dans l'air à 220 °C.

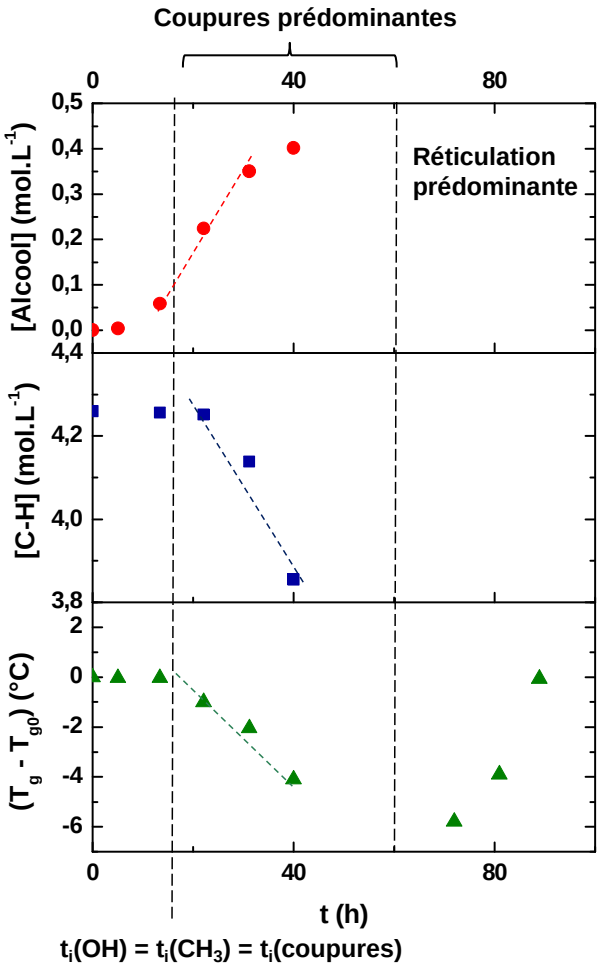


Figure III-24 : Comparaison des courbes cinétiques d'accumulation des alcools (●), de disparition des liaisons C-H (■) et de la différence entre la température de transition vitreuse et sa valeur initiale ($T_g - T_{g0}$) (▲) à 220 °C en excès d'oxygène (sous 10 bars d'O_2).

Comme déjà remarqué précédemment, les liaisons C-H des groupes CH_3 commencent à diminuer et les alcools à s'accumuler lorsque les coupures de chaine macromoléculaire apparaissent. Cela est vrai aussi bien en défaut (dans l'air) qu'en excès d'oxygène (sous 10 bars d'O_2). Les coupures de chaine se produisent donc majoritairement au niveau des liaisons Ph-$C(CH_3)_2$ lors des étapes d'amorçage par thermolyse mais aussi par réarrangement des radicaux alkoxyles (décomposition des hydroperoxydes). Ces coupures entrainent notamment la formation d'alcools. Ces mécanismes de coupures ont déjà été illustrés sur la Figure III-15 notamment, pour expliquer la disparition des produits instables et l'accumulation des principaux produits d'oxydation.

Concernant la réticulation, elle devient prédominante sur les coupures de chaine à partir d'un certain temps d'exposition dans l'air (par exemple, après 800 h à 220 °C), c'est-à-dire lorsque suffisamment de radicaux $P^{\bullet}$ et $PO_2^{\bullet}$ ont été formés. Elle provient donc du couplage entre les radicaux, comme cela a été proposé dans la littérature pour le polycarbonate de

bisphénol A [17]. Les Figure III-25 et Figure III-26 illustrent ces mécanismes de réticulation du PEI.

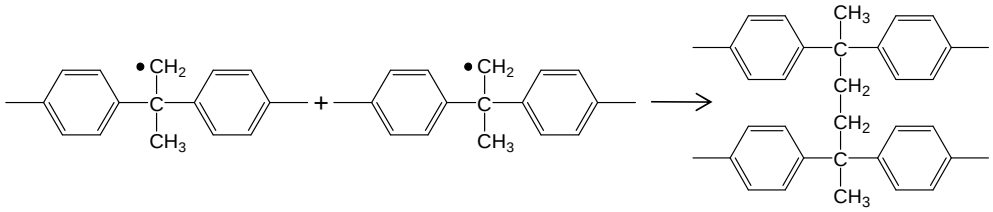


Figure III-25 : Réaction de terminaison par couplage des radicaux P• entrainant la formation d'un pont –C–C– et ainsi, d'un nœud de réticulation.

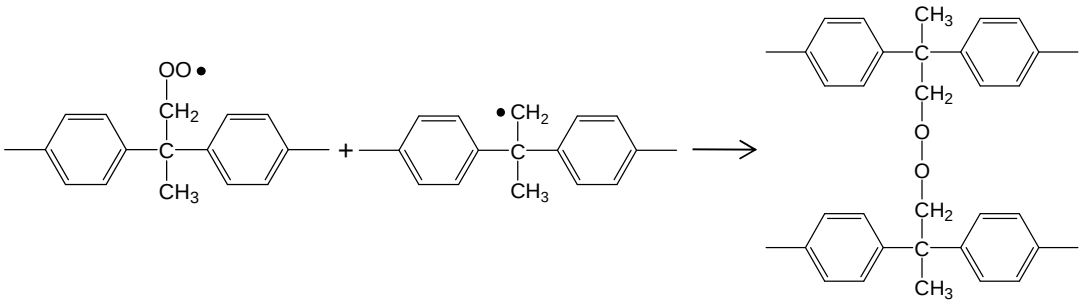


Figure III-26 : Réaction de terminaison par couplage des radicaux P• et PO_2• entrainant la formation d'un pont peroxyde et ainsi, d'un nœud de réticulation.

Sous plus forte pression d'oxygène, la réticulation devient également prédominante à long terme. Rappelons qu'en excès d'oxygène, tous les radicaux P• réagissent quasi instantanément avec l'oxygène et sont donc transformés en radicaux peroxy PO_2•. La seule voie possible de réticulation est donc le couplage des radicaux PO_2•. Cette recombinaison conduit à pont tétraoxyde POOOOP très instable qui ne survit pas et se décompose quasi instantanément pour former deux radicaux alkoxyles PO•. Ceux-ci vont pouvoir se coupler, entrainant ainsi la formation d'un nœud de réticulation (Figure III-27).

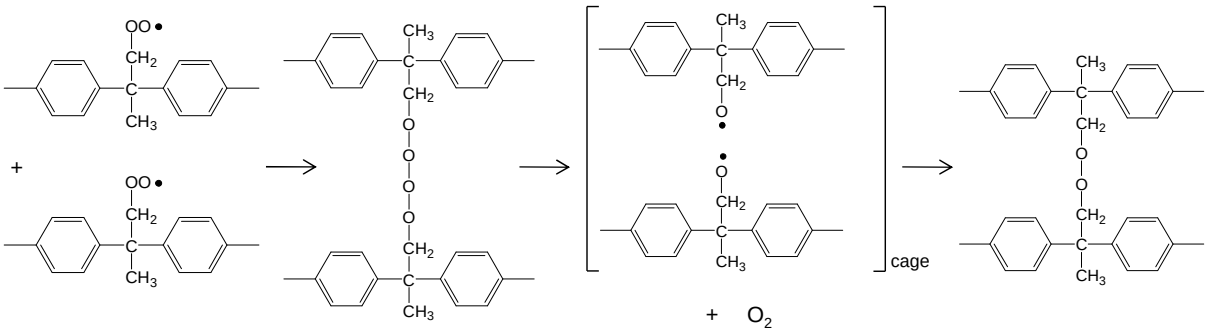


Figure III-27 : Réaction de terminaison par couplage des radicaux PO_2• entrainant la formation d'un pont peroxyde et ainsi, d'un nœud de réticulation.

III Modification de la structure morphologique

III.1 Vieillissement physique dans l'air

Le PEI étant un matériau amorphe, il peut subir un vieillissement physique par relaxation structurale, en plus de la dégradation chimique étudiée précédemment. Le vieillissement physique apparaît lorsque le polymère est exposé à une température inférieure à sa température de transition vitreuse (214 °C). Il se traduit par l'apparition d'un pic endothermique sur le thermogramme DSC dans la zone de transition vitreuse. C'est le cas pour les expositions dans l'air à 180 et 200 °C. A titre d'exemple, la Figure III-28 montre l'évolution du thermogramme DSC des films de PEI vieillis à 200 °C dans l'air.

En revanche, les thermogrammes obtenus après vieillissement dans l'air à 220 et 250 °C, c'est-à-dire au-dessus de la T_g initiale du PEI, ne montrent pas d'endotherme de relaxation structurale aux temps courts de vieillissement (Figure III-29). Cependant, comme le matériau réticule pendant son exposition, sa T_g augmente pour devenir finalement supérieure à la température d'exposition. Dès lors, on observe l'apparition d'un pic endothermique synonyme de vieillissement physique.

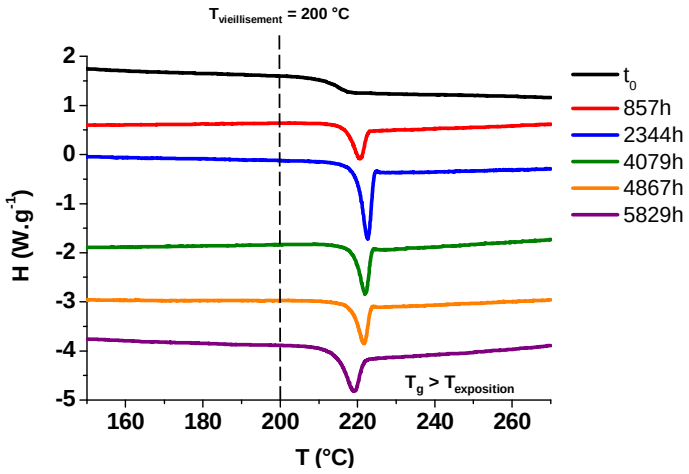


Figure III-28 : Evolution du thermogramme DSC du PEI au cours de son vieillissement thermique dans l'air à 200 °C.

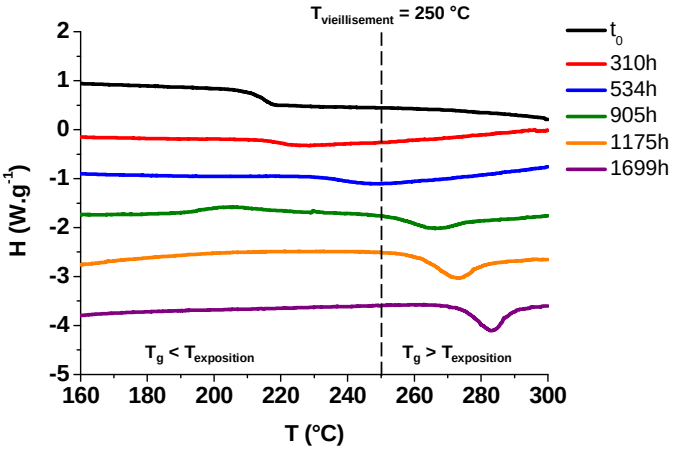


Figure III-29 : Evolution du thermogramme DSC du PEI au cours de son vieillissement thermique dans l'air à 250 °C.

Les Figure III-30 et Figure III-31 rapportent l'évolution de l'enthalpie et de la température du pic endothermique au cours du vieillissement thermique du PEI dans l'air entre 180 et 250 °C. Ces deux grandeurs augmentent avec le temps d'exposition.

A 180 et 250 °C, l'enthalpie de relaxation (ΔH) augmente puis se stabilise, indiquant que le matériau a atteint un état d'équilibre thermodynamique. En revanche, à 220 °C, le matériau n'est pas encore parvenu à un équilibre pour la durée maximale d'exposition étudiée (3100 h). Enfin à 200 °C, l'enthalpie (ΔH) ainsi que la température du pic endothermique arrivent à un plateau avant de diminuer. Comme le montre la Figure III-32, la diminution de ΔH est liée à l'évolution de la température de transition vitreuse, c'est-à-dire aux modifications macromoléculaires. Bien que les coupures de chaine soient prédominantes aux temps courts de vieillissement, la formation de structures macromoléculaires ramifiées (par couplage de radicaux) réduit la capacité du matériau à subir une relaxation structurale.

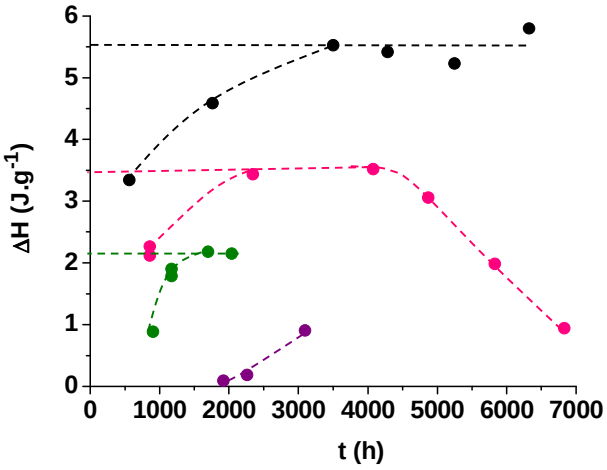


Figure III-30 : Evolution de la relaxation enthalpique au cours du vieillissement physique du PEI dans l'air à 180 °C (en noir), 200 °C (rose), 220 °C (violet) et 250 °C (vert).

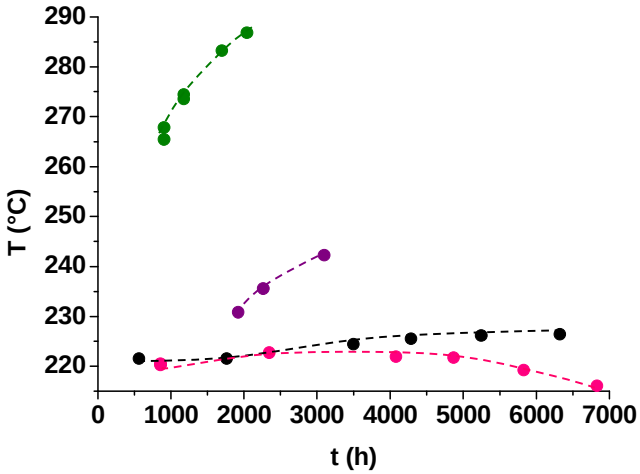


Figure III-31 : Evolution de la température du pic endothermique au cours du vieillissement thermique du PEI dans l'air à 180 °C (noir), 200 °C (rose), 220 °C (violet) et 250 °C (vert).

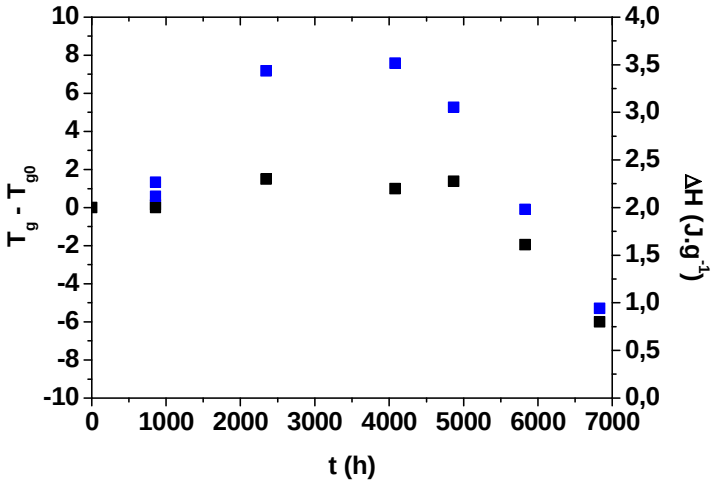


Figure III-32 : Comparaison des courbes cinétiques de la différence entre la température de transition vitreuse et sa valeur initiale ($T_g - T_{g0}$) (■) et de l'enthalpie de relaxation (ΔH) (■) dans l'air à 200 °C.

La Tableau III-9 récapitule les valeurs de la vitesse de relaxation structurale, de l'enthalpie de relaxation à l'équilibre (ΔH_∞) ainsi que du temps pour atteindre cet équilibre (t_∞), déterminées à partir des courbes cinétiques de la Figure III-30. Comme déjà mentionné dans la littérature, l'enthalpie de relaxation à l'équilibre ainsi que le temps pour atteindre cet équilibre augmentent lorsque la température de vieillissement diminue. Les graphes d'Arrhenius de ces deux grandeurs sont rapportés sur les Figure III-33 et Figure III-34. Les énergies d'activation correspondantes sont données dans le Tableau III-10.

La vitesse de relaxation structurale augmente quant à elle avec la température. Elle suit également une loi d'Arrhenius (Figure III-35), et son énergie d'activation est de 46 kJ.mol^{-1} (Tableau III-10).

T (°C)	ΔH_∞ (J.g^{-1})	t_∞ (h)	Vitesse de relaxation structurale (J.g^{-1}.h^{-1})
180	5,5	3308	7,6.10^{-4}
200	3,5	2387	8,4.10^{-4}
250	2,2	3308	3,6.10^{-6}

Tableau III-9 : Vitesse de relaxation structurale du PEI, enthalpie de relaxation à l'équilibre (ΔH_∞) et temps pour atteindre cet équilibre (t_∞) dans l'air entre 180 et 250 °C.

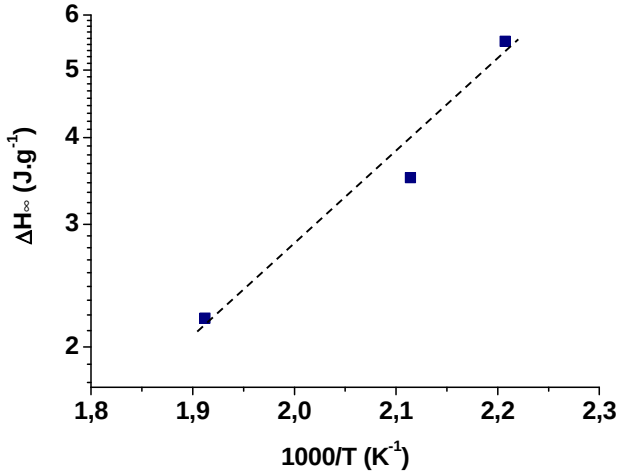


Figure III-33 : Graphe d'Arrhenius de l'enthalpie de relaxation du PEI dans l'air entre 180 et 250 °C.

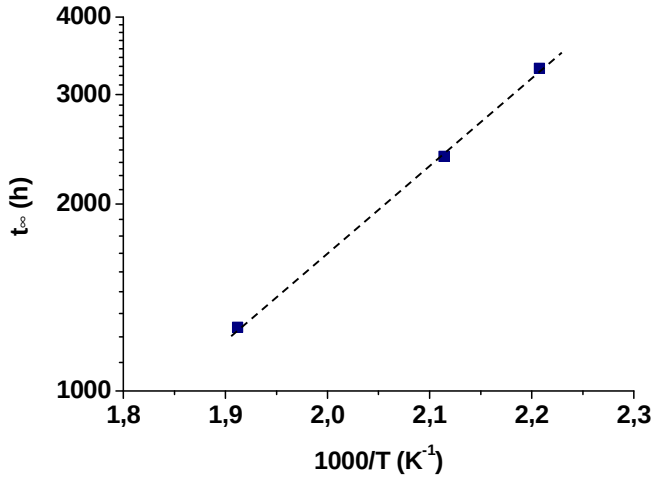


Figure III-34 : Graphe d'Arrhenius du temps pour atteindre l'équilibre thermodynamique dans le PEI dans l'air entre 180 et 250 °C.

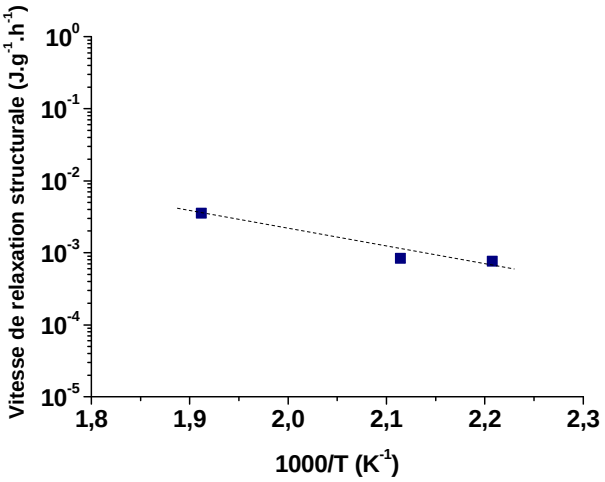


Figure III-35 : Graphe d'Arrhenius de la vitesse de relaxation structurale du PEI dans l'air entre 180 et 250 °C.

	ΔH_∞	**t_∞**	**Vitesse de relaxation structurale ($J.g^{-1}.h^{-1}$)**
E_a dans l'air entre 180 et 250 °C ($kJ.mol^{-1}$)	25	27	46

Tableau III-10 : Energie d'activation de l'enthalpie de relaxation à l'équilibre, du temps pour atteindre cet équilibre et de la vitesse de relaxation structurale du PEI dans l'air entre 180 et 250 °C.

III.2 Mécanisme

Le mécanisme de vieillissement physique du PEI décrit ci-dessus est un processus de relaxation structurale, comme détaillé sur les Figure III-36 et Figure III-37. Lorsqu'un polymère amorphe est refroidi depuis l'état caoutchoutique (liquide) jusqu'à l'état vitreux, il n'est pas dans un état d'équilibre thermodynamique (chemin du point A au point B). Au cours de son exposition isotherme à la température $T_a < T_g$, son enthalpie diminue, générant une relaxation enthalpique (ΔH) (chemin du point B au point C), jusqu'à atteindre la valeur d'équilibre (au point D). Au niveau morphologique, cela se traduit par la transformation progressive des conformations les moins stables en conformations les plus stables. Il en résulte un tassement des macromolécules [18], [19].

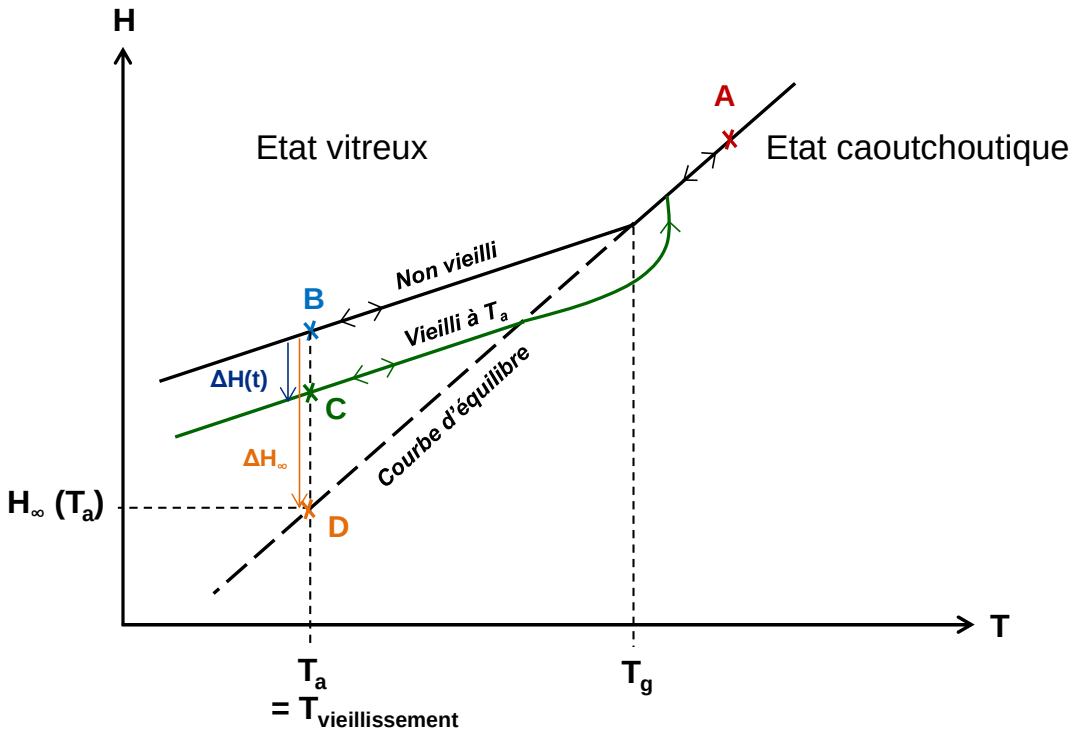


Figure III-36 : Schéma de variation enthalpique lors d'un vieillissement physique à la température T_a [18]–[20].

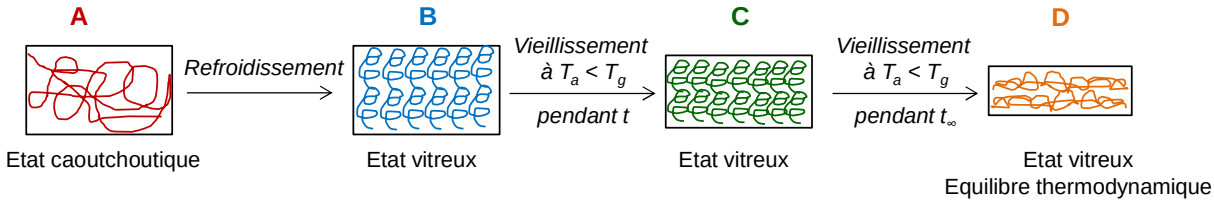


Figure III-37 : Schématisation de la transformation progressive des conformations macromoléculaires jusqu'à un état d'équilibre thermodynamique pendant un vieillissement physique.

IV Détermination des épaisseurs des couches oxydées : vers l'échelle microscopique

Jusqu'à présent, les résultats exposés ont été obtenus par des analyses physico-chimiques réalisées sur des films minces de PEI, dont l'épaisseur ne dépassait pas 60 µm. Ce choix nous a permis de garantir une diffusion d'oxygène immédiate dans les films et une oxydation homogène dans toute leur épaisseur.

Pour des échantillons de plus forte épaisseur, l'oxygène réagit plus rapidement avec le polymère qu'il ne diffuse dans l'épaisseur, depuis la surface vers le cœur de l'échantillon. Il

en résulte la formation d'un profil d'oxydation dans l'épaisseur et la présence d'une couche superficielle oxydée. Cette couche oxydée devient à terme plus fragile que le cœur encore intact de l'échantillon, elle peut se fissurer comme illustré sur la Figure III-38.

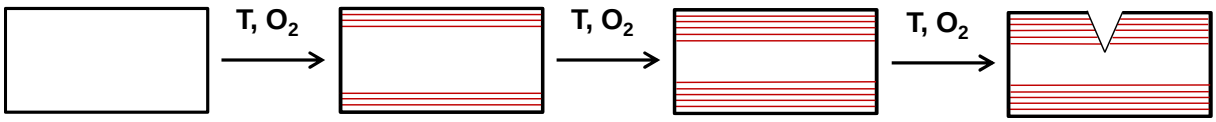


Figure III-38 : Schéma de formation d'une couche superficielle oxydée suivie de sa fissuration au cours d'un vieillissement thermique.

Les profils d'oxydation du PEI ont été déterminés sur des échantillons de 3 mm d'épaisseur après vieillissement dans l'air à 220 et 250 °C, à l'aide de trois techniques d'analyse différentes et complémentaires : la microscopie optique, la spectroscopie IRTF en mode ATR et la micro-indentation. Cette dernière technique a également permis d'étudier les conséquences du vieillissement thermo-oxydant sur les propriétés élastiques du PEI.

IV.1 Epaisseur de couche oxydé dans l'air

IV.1.1 Microscopie optique

Les micrographies des coupes transversales des échantillons vieillis ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique Axio Imager A2m de chez Zeiss, avec un grossissement de 2,5. A titre d'exemple, la Figure III-39 présente des micrographies obtenues après quatre durées d'exposition dans l'air à 220 °C. Les couches superficielles oxydées apparaissent de couleur plus foncée que le centre des échantillons. L'épaisseur moyenne de couche oxydée (l_{ox}) a été déterminée dans l'air à 220 et 250 °C à partir de ces micrographies et tracée en fonction du temps d'exposition sur la Figure III-40. On observe une augmentation de l'épaisseur de la couche oxydée jusqu'à une valeur maximale de l'ordre de 700 µm à 220 °C et 600 µm à 250 °C.

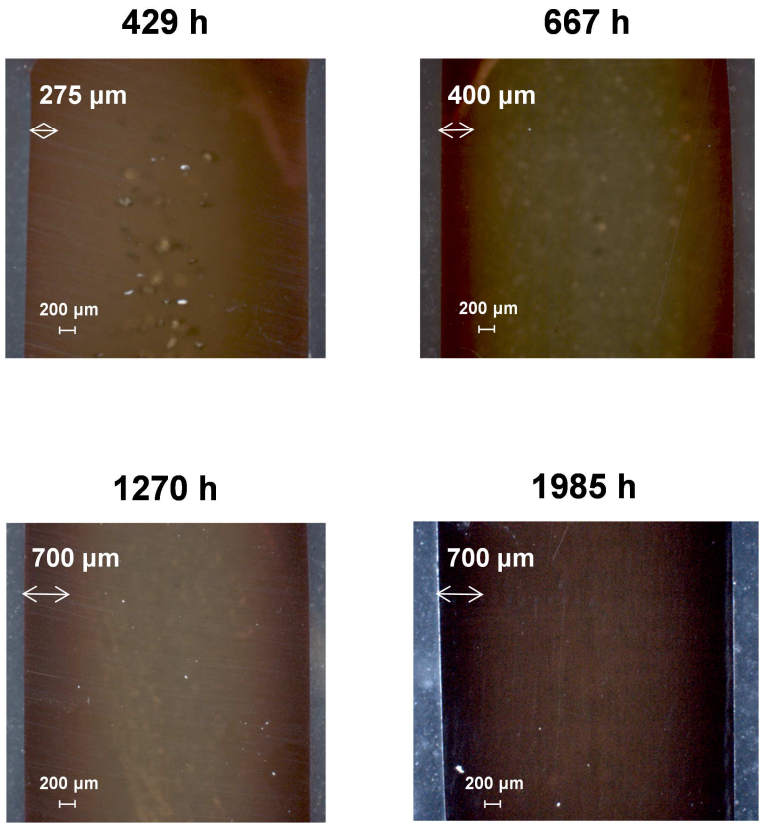


Figure III-39 : Observation au microscope optique (avec un grossissement x 2,5) de la couche superficielle oxydée du PEI après différentes durées d'exposition dans l'air à 220 °C.

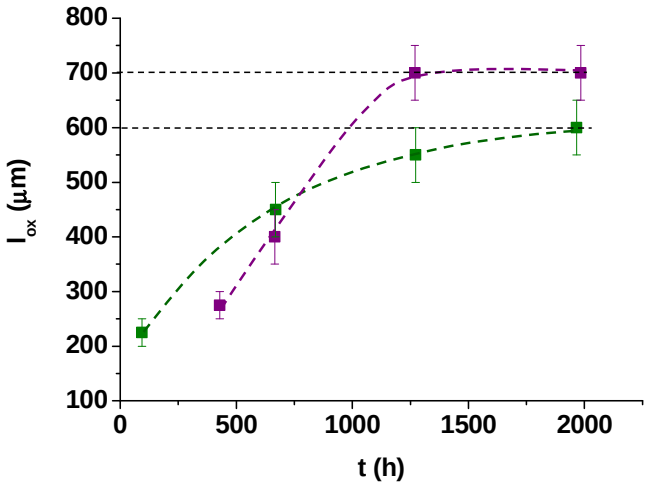
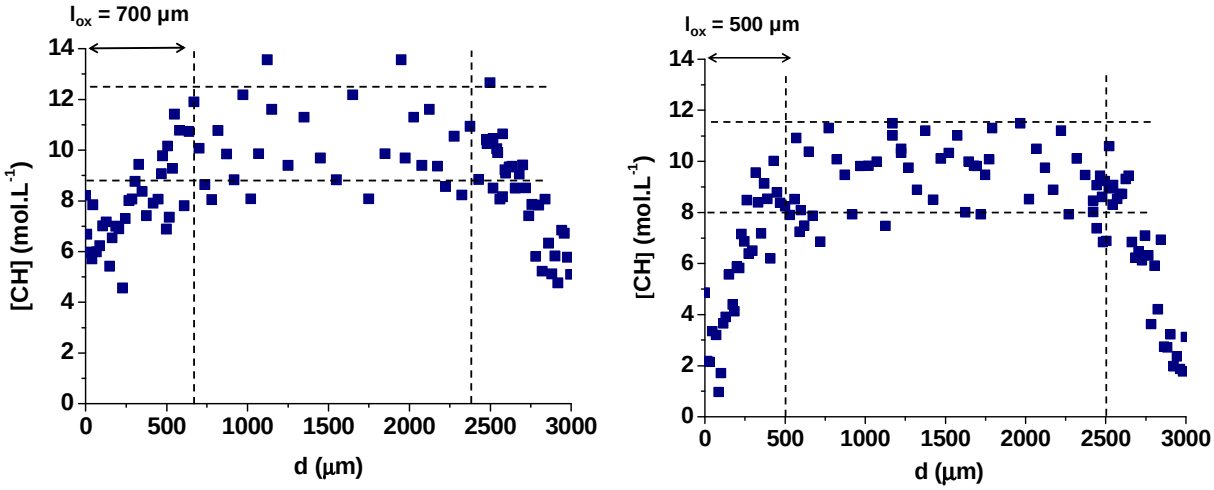


Figure III-40 : Evolution de l'épaisseur de la couche oxydée (l_{ox}) au cours du vieillissement thermique du PEI dans l'air à 220 °C (en violet) et 250 °C (vert).

IV.1.2 Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie IRTF en mode ATR a permis de suivre l'évolution des bandes caractéristiques de la dégradation thermique du PEI dans l'épaisseur des échantillons.

A titre d'exemple, la Figure III-41 rapporte des profils de concentration en liaisons C-H d'un bord à l'autre de l'échantillon, après 1270 h d'exposition dans l'air à 220 °C, et 1273 h d'exposition dans l'air à 250 °C. La concentration en liaisons C-H diminue significativement dans la couche dégradée et reste constante au centre de l'échantillon, où elle est équivalente à la valeur initiale déterminée pour le PEI vierge. Les profils obtenus ont permis de déterminer les valeurs de l'épaisseur de la couche oxydée récapitulées dans le Tableau III-11 dans l'air pour les deux températures d'exposition étudiées. Comme pour la microscopie optique, cette épaisseur augmente avec le temps d'exposition jusqu'à atteindre une valeur maximale. Les épaisseurs maximales déterminées par spectroscopie IR dans l'air à 220 et 250 °C sont de 700 et 500 µm respectivement.



(a) (b)

Figure III-41 : Profils de concentration des liaisons C-H dans l'épaisseur d'un échantillon épais de PEI après 1270 h d'exposition dans l'air à 220 °C (a) et après 1273 h d'exposition dans l'air à 250 °C (b).

	t (h)	l_{ox} (µm)
220 °C	1985	700
	1270	700
	667	-
250 °C	1966	500
	1273	500
	670	400
	337	-
	94	-

Tableau III-11 : Epaisseur de couche oxydée du PEI déterminée par spectroscopie IRTF en mode ATR après différentes durées d'exposition dans l'air à 220 et 250 °C.

IV.1.3 Micro-indentation

La technique de micro-indentation a permis d'obtenir les profils du module élastique dans l'épaisseur des échantillons. A titre d'exemple, la Figure III-42 compare les profils obtenus après 1270 h d'exposition dans l'air à 220 °C et après 1966 h d'exposition dans l'air à 250 °C avec le profil du PEI vierge. Ce dernier est plutôt constant dans toute l'épaisseur. La valeur moyenne se situe à 5,0 ± 0,2 GPa.

Cette valeur initiale de module d'indentation a été comparée avec le module d'Young initial du PEI déterminé par traction uniaxiale. Les essais ont été réalisés à température ambiante avec une vitesse de déformation de 1 $mm.min^{-1}$ à l'aide d'une machine de traction Instron 5966 équipée d'un extensomètre. Ils ont portés sur cinq éprouvettes de géométrie haltère de 3 mm d'épaisseur, 4 mm de largeur et 20 mm de longueur utile (schématisée sur la Figure III-43). Ces éprouvettes ont été usinées dans des plaques moulées par injection à 365 °C.

Un exemple de courbes contrainte-déformation est donné sur la Figure III-44. Le module d'Young a été déterminé à partir de la tangente à l'origine des courbes. Sa valeur moyenne est 3,5 ± 0,1 GPa. Elle est plus faible que celle obtenue précédemment par indentation. Un facteur correctif de 0,7 peut être appliqué au module initial d'indentation pour obtenir la valeur du module d'Young.

La Figure III-42 montre une augmentation du module élastique dans la couche oxydée au cours de l'exposition dans l'air à 220 et 250 °C. Les valeurs de l'épaisseur de la couche oxydée déterminées à partir de ces profils sont récapitulées dans le Tableau III-12.

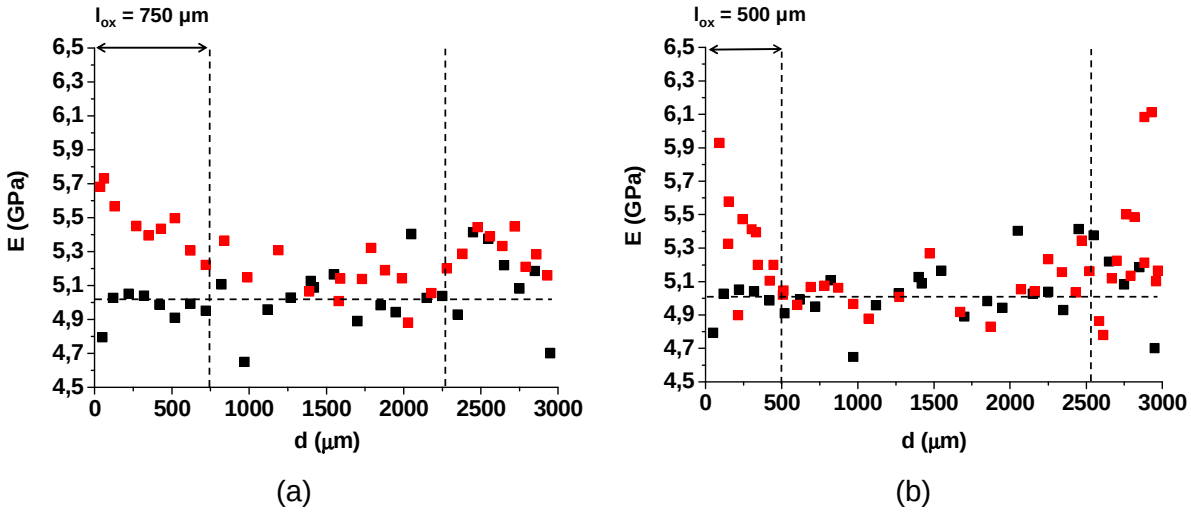


Figure III-42 : Evolution de profil de module élastique dans l'épaisseur d'un échantillon de PEI mesurés par micro-indentation avant (en noir) et après (rouge) 1270 h d'exposition dans l'air à 220 °C (a) et après 1966 h d'exposition dans l'air à 250 °C (b).

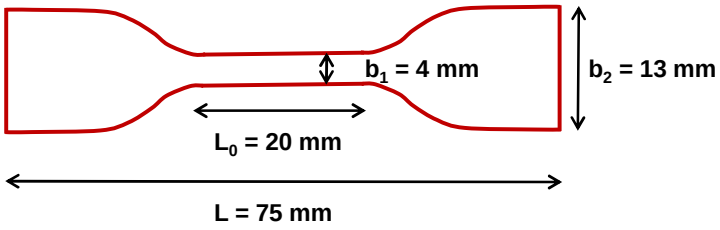


Figure III-43 : Schéma d'une éprouvette de traction de géométrie de type haltère, utilisée pour les essais de traction uniaxiale.

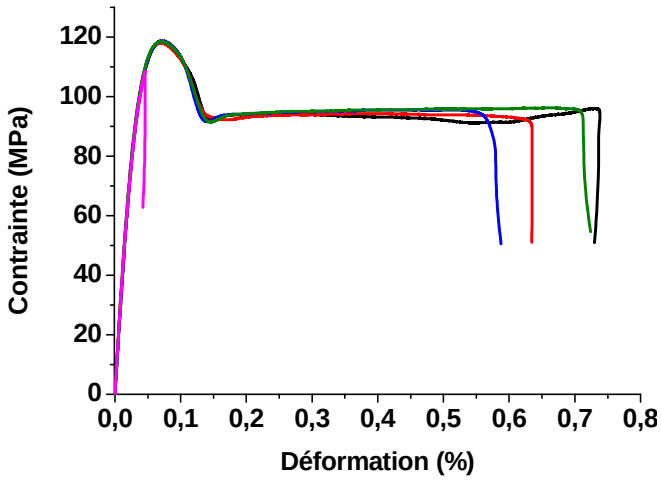


Figure III-44 : Exemple de courbes de traction uniaxiale des éprouvettes de type haltère de PEI vierge.

	t (h)	l_{ox} (µm)
220 °C	1985	800
	1270	750
	667	-
250 °C	1966	500
	1273	500
	670	420
	337	200
	94	-

Tableau III-12 : Epaisseur de couche oxydée déterminées par micro-indentation après différentes durées d'exposition du PEI dans l'air à 220 et 250 °C.

IV.1.4 Discussion

Afin de confronter les résultats précédents obtenus, la Figure III-45 compare les épaisseurs de couches oxydées déterminées avec les trois techniques d'analyse précédentes, c'est-à-dire à partir des micrographies obtenues par microscopie optique, des profils de concentration en liaison C-H par spectroscopie IRTF en mode ATR, et des profils de module élastique par micro-indentation.

La première remarque qui peut être faite est l'existence d'une bonne corrélation entre ces trois techniques. En effet, les valeurs de l_{ox} déterminées pour chaque condition d'exposition sont très proches. A titre d'information, la Figure III-46 montre que la disparition des liaisons C-H se corrèle parfaitement avec l'augmentation du module élastique.

Cependant, la sensibilité des trois techniques diffère. En effet, le changement de couleur observé par microscopie optique est visible dès la formation de couches oxydées de faible épaisseur, typiquement 200 µm. Cela n'est pas le cas pour les techniques de spectroscopie IRTF et de micro-indentation, qui ne permettent pas de déterminer des épaisseurs aussi faibles. En effet, aux faibles taux de conversion de l'oxydation, les modifications de la structure chimique ou des propriétés élastiques à la surface des échantillons de PEI ne sont pas assez importantes pour être distinguées du cœur non dégradé. On est encore dans la période d'induction.

L'épaisseur de couche oxydée l_{ox} augmente avec le temps d'exposition jusqu'à atteindre une valeur maximale, qui se situe entre 700 et 800 µm à 220 °C et entre 500 et 600 µm à 250 °C (Figure III-45). Notons que ces épaisseurs maximales sont importantes. En effet, un échantillon de 1 mm d'épaisseur subirait une oxydation homogène à 220 et 250 °C. De plus, la couche oxydée est plus importante à 220 °C qu'à 250 °C. Ce résultat est en accord avec

la théorie classique de contrôle de l'oxydation par la diffusion d'oxygène selon laquelle l'épaisseur de couche oxydée est une fonction décroissante de la température [21]. Il semblerait donc que l'épaisseur de la couche oxydée soit contrôlée par la vitesse de consommation du substrat PH plutôt que par la diffusion d'oxygène.

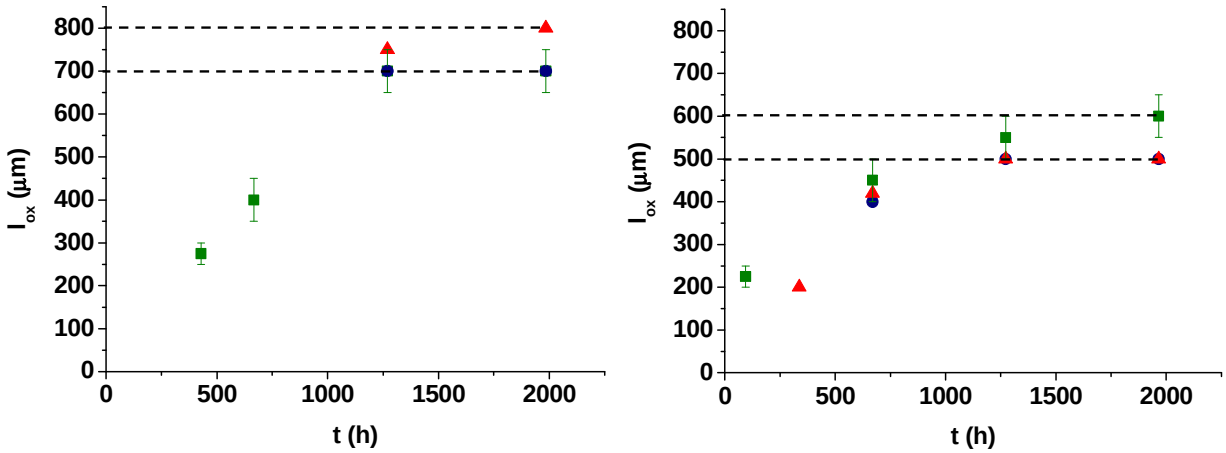


Figure III-45 : Evolution de l'épaisseur de la couche oxydée déterminée par microscopie optique (▰), spectroscopie IRTF en mode ATR (●) et micro-indentation (◢), au cours du vieillissement thermique du PEI dans l'air à 220 °C (a) et 250 °C (b).

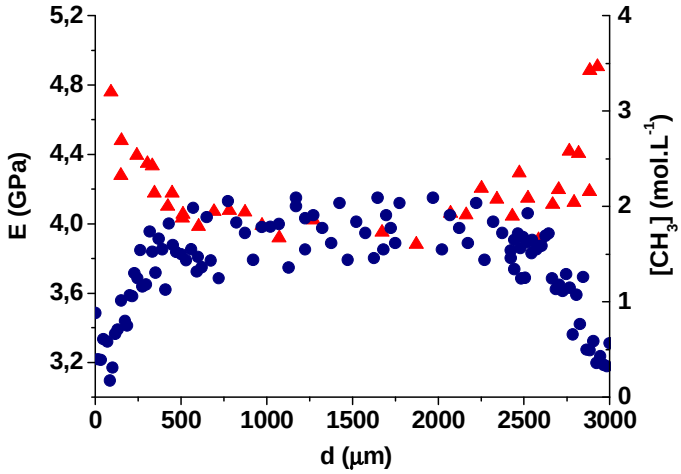


Figure III-46 : Comparaison des profils de dégradation déterminés par spectroscopie IRTF en mode ATR (●) et micro-indentation (◢) dans l'épaisseur du PEI après 1966 h d'exposition dans l'air à 250 °C.

IV.2 Impact du vieillissement thermique sur les propriétés élastiques

Nous venons de voir que le module élastique des échantillons de PEI augmente dans la couche oxydée au cours de leur exposition dans l'air à 220 °C et 250 °C. Ce changement de propriété élastique résulte principalement de leur vieillissement physique. En effet, pour rappel, le vieillissement physique apparait pour les films vieillis à 220 et 250 °C lorsque leur T_g devient supérieure à la température de vieillissement, l'augmentation de T_g étant due à la réticulation du matériau (Figure III-47).

La Figure III-48 compare les profils de module élastique (E) et d'enthalpie de relaxation (ΔH) dans l'épaisseur d'échantillons vieillis dans l'air à 220 °C et 250 °C. Les valeurs d'enthalpie de relaxation dans l'épaisseur ont été obtenues en découpant les échantillons en fines tranches (d'épaisseur comprise entre 100 et 200 µm) au microtome. Ces films ont ensuite été analysés par DSC. Sur la Figure III-48, on remarque qu'il existe une bonne corrélation entre les profils de module élastique et d'enthalpie de relaxation.

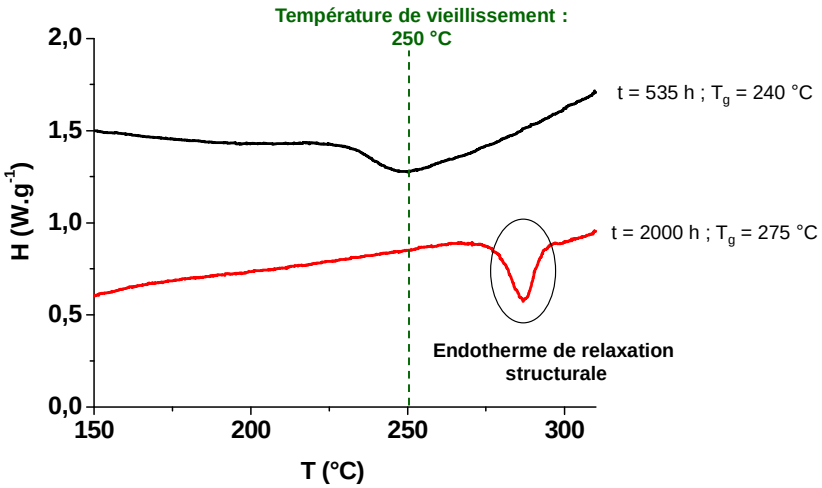


Figure III-47 : Thermogrammes DSC de films de PEI après 535 h et 2000 h d'exposition dans l'air à 250 °C.

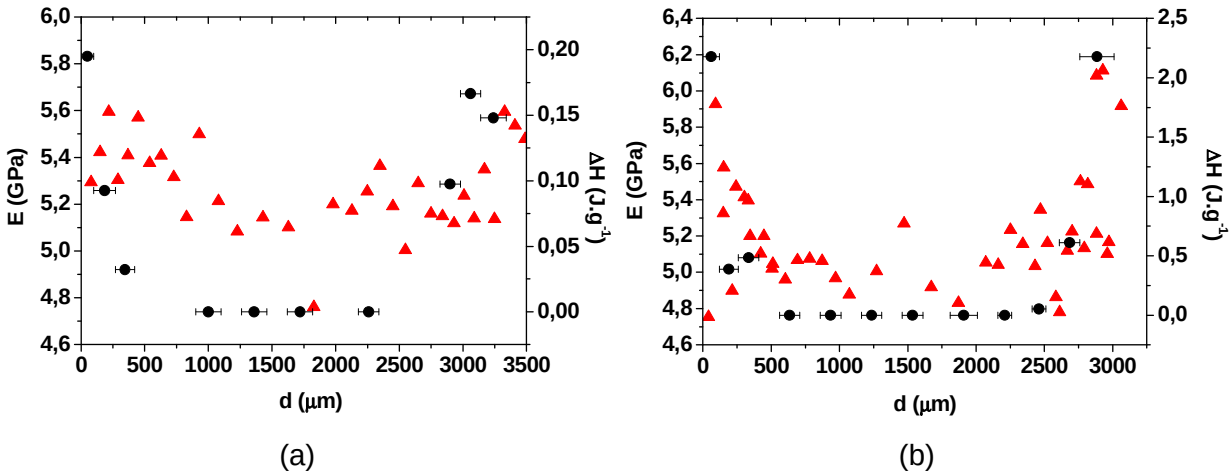


Figure III-48 : Comparaison des profils de module élastique (◢) et d'enthalpie de relaxation (●) dans l'épaisseur d'un échantillon de PEI après 1985 h d'exposition dans l'air à 220 °C (a) et après 1966 h d'exposition dans l'air à 250 °C (b).

Cette corrélation est clairement mise en évidence à 220 et 250 °C sur la Figure III-49. En effet, le module élastique augmente linéairement avec l'enthalpie de relaxation, ce qui permet d'obtenir la relation suivante :

$$E = 5{,}2 + 0{,}35 \times \Delta H$$ ***Équation III-15***

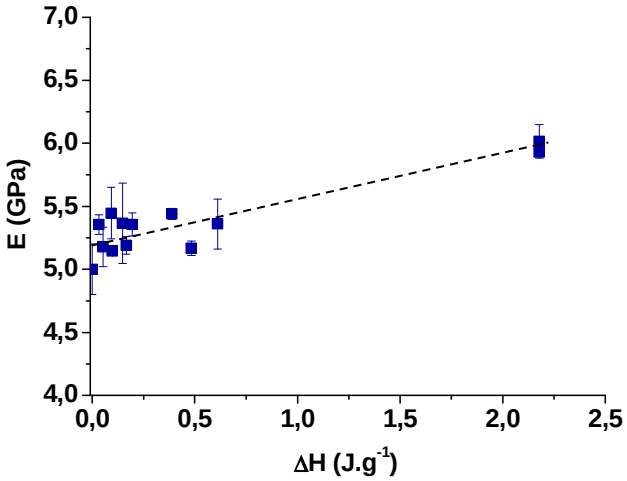


Figure III-49 : Variation du module élastique déterminé par micro-indentation avec l'enthalpie de relaxation. Données issues d'expositions dans l'air à 220 et 250 °C.

Le module élastique peut également être relié à la température de transition vitreuse par la relation suivante :

$$E(T) = E(0K)\left(1 - \alpha_E \frac{T}{T_g}\right) \qquad \textit{Équation III-16}$$

Où E(0K) est le module à 0 K et α_E est une constante presque indépendante de la structure du polymère : $\alpha_E \approx 0{,}3$ [22].

En utilisant cette valeur pour α_E, le module à 0 K peut être estimé à partir de la valeur du module d'Young (3,5 GPa) obtenu par traction uniaxiale pour le PEI vierge soit E(0K) = 4,29 GPa.

Cette relation permet de déterminer l'évolution du module élastique global à partir de l'évolution de T_g au cours du vieillissement thermique du PEI. Les courbes cinétiques ainsi obtenues dans l'air à 220 et 250 °C sont rapportées sur la Figure III-50. Les valeurs moyennes du module d'indentation corrigé par le facteur 0,7 y sont également représentées. Celles-ci concordent assez bien avec les valeurs de module élastique globale prédites à partir de l'Équation III-16.

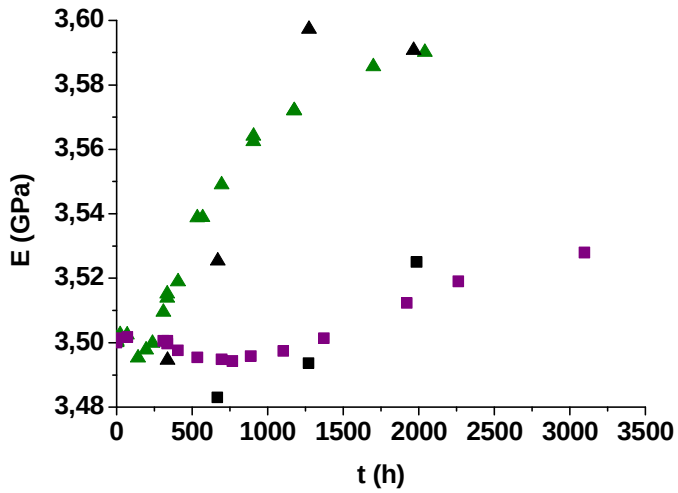


Figure III-50 : Evolution du module élastique global au cours du vieillissement thermique du PEI dans l'air à 250 °C (▲) et 220 °C (■). Données calculées à partir de l'Équation III-16 (en vert et violet) et déterminées à partir des mesures de micro-indentation (noir).

Conclusion

Le but de ce chapitre était de mettre en évidence les effets du vieillissement thermique sur la matrice PEI, qui est un polymère amorphe, dans l'air et sous plus forte pression partielle

d'oxygène à différentes échelles structurales afin d'établir les mécanismes de dégradation thermique et les relations structure / propriété.
Le PEI a été étudié dans l'air entre 200 et 250 °C, et sous plus forte pression partielle d'oxygène (entre 0,4 et 50 bars) entre 180 et 220 °C, c'est-à-dire dans des domaines de températures et de pressions encore complètement ou presque inexplorés.

L'étude à l'échelle moléculaire, par analyse spectroscopique IRTF, a permis de déterminer les principaux produits d'oxydation s'accumulant dans la matrice PEI. Dans l'air et sous plus forte pression partielle d'oxygène, ces produits sont les mêmes. Il s'agit de produits hydroxyles, principalement des alcools (entre 3650 et 3345 cm^{-1}). La disparition des liaisons C-H des CH_3 de l'unité isopropylidène (à 2970, 2934 et 2874 cm^{-1}) ainsi que la légère baisse des liaisons éthers (C-O-C à 1015 cm^{-1}) indiquent qu'un amorçage par thermolyse implique ces groupes chimiques. Les coupures de chaines sont d'ailleurs le phénomène prédominant au début de l'exposition, aussi bien dans l'air que sous plus forte pression partielle d'oxygène. Puis la réticulation devient à son tour le phénomène majoritaire. Outre toutes ces modifications liées au vieillissement chimique, l'exposition en température entraine un vieillissement physique par relaxation structurale du PEI. Celui-ci apparait lorsque la température de transition vitreuse du matériau est supérieure à la température de vieillissement. A 220 et 250 °C, le PEI se trouve à l'état caoutchoutique (T_{g0} = 214 °C). Or, la dégradation entraine la réticulation du matériau conduisant à une augmentation de T_g et donc, à partir d'une certaine durée, à du vieillissement physique. Ce dernier a un effet à l'échelle macroscopique, puisqu'il impacte directement les propriétés élastiques du matériau. En effet, le module élastique augmente avec l'enthalpie de relaxation et avec la T_g.
Trois techniques d'analyse complémentaires : la microscopie optique, la spectroscopie IRTF en mode ATR et la micro-indentation, montrant une bonne corrélation, ont permis de déterminer l'épaisseur de la couche oxydée dans l'air à 220 et 250 °C. Les valeurs maximales de cette couche sont importantes, de l'ordre de 750 µm à 220 °C et 550 µm à 250 °C.

L'ensemble de ces mécanismes nous permettra d'établir par la suite un schéma mécanistique de dégradation thermique de la matrice PEI, duquel sera dérivé un modèle cinétique pour prédire la dégradation du matériau et ses conséquences sur les propriétés thermomécaniques.
Mais avant de présenter l'approche de modélisation cinétique, nous allons nous intéresser, dans le chapitre qui suit, aux effets du vieillissement thermique sur la matrice PEEK, qui est un polymère semi-cristallin.

Références bibliographiques

[1] S. Commereuc, D. Vaillant, J. L. Philippart, J. Lacoste, J. Lemaire, and D. J. Carlsson, “Photo and thermal decomposition of iPP hydroperoxides,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 57, no. 2, pp. 175–182, Aug. 1997.

[2] D. J. Carlsson, R. Brousseau, and D. M. Wiles, “Reactions of sulfur dioxide with oxidized polyolefins,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 15, no. 1, pp. 67–79, Jan. 1986.

[3] Matyshak, V. A. and Krylov, O. V., “Problems of Quantitative Spectroscopic Measurements in Heterogeneous Catalysis: Molar Absorption Coefficients of Vibrations in Adsorbed Substances,” *Kinet. Catal.*, vol. 43, no. 3, pp. 391–407, 2002.

[4] S. Carroccio, C. Puglisi, and G. Montaudo, “Thermal degradation mechanisms of polyetherimide investigated by direct pyrolysis mass spectrometry,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 200, no. 10, pp. 2345–2355, 1999.

[5] S. Carroccio, C. Puglisi, and G. Montaudo, “New Vistas in Polymer Degradation. Thermal Oxidation Processes in Poly(ether imide),” *Macromolecules*, vol. 38, no. 16, pp. 6849–6862, 2005.

[6] M. A. Corres, M. Zubitur, M. Cortazar, and A. Múgica, “Thermal and thermo-oxidative degradation of poly(hydroxy ether of bisphenol-A) studied by TGA/FTIR and TGA/MS,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 92, no. 2, pp. 407–416, Nov. 2011.

[7] G. Lisa, C. Hamciuc, E. Hamciuc, and N. Tudorachi, “Thermal and thermo-oxidative stability and probable degradation mechanism of some polyetherimides,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 118, pp. 144–154, Mar. 2016.

[8] J. N. Hay and D. J. Kemmish, “Thermal decomposition of poly(aryl ether ketones),” *Polymer*, vol. 28, no. 12, pp. 2047–2051, 1987.

[9] J. G. Calvert and J. N. Pitts, *Photochemistry*. New York: Wiley, 1966.

[10] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, and J. L. Gardette, “Comparison of the photochemical and thermal degradation of bisphenol-A polycarbonate and trimethylcyclohexane–polycarbonate,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 75, no. 1, pp. 17–33, Jan. 2002.

[11] H. Farong, W. Xueqiu, and L. Shijin, “The thermal stability of polyetherimide,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 18, no. 3, pp. 247–259, 1987.

[12] X. Colin, L. Audouin, and J. Verdu, “Determination of thermal oxidation rate constants by an inverse method. Application to polyethylene,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 86, no. 2, pp. 309–321, Nov. 2004.

[13] T. G. Fox and P. J. Flory, “Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight,” *J. Appl. Phys.*, vol. 21, no. 6, pp. 581–591, 1950.

[14] D. W. Van Krevelen and K. Te Nijenhuis, “Chapter 7 - Cohesive Properties And Solubility,” in *Properties of Polymers,* Elsevier, 2009 , pp. 189–225.

[15] E. Richaud, P. Ferreira, L. Audouin, X. Colin, J. Verdu, and C. Monchy-Leroy, “Radiochemical ageing of poly(ether ether ketone),” *Eur. Polym. J.*, vol. 46, no. 4, pp. 731–743, 2010.

[16] R. Simha and R. F. Boyer, “On a General Relation Involving the Glass Temperature and Coefficients of Expansion of Polymers,” *J. Chem. Phys.*, vol. 37, no. 5, p. 1003, 1962.

[17] S. Collin, P.-O. Bussière, S. Thérias, J.-M. Lambert, J. Perdereau, and J.-L. Gardette, “Physicochemical and mechanical impacts of photo-ageing on bisphenol a polycarbonate,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, no. 11, pp. 2284–2293, Nov. 2012.

[18] J. Belana *et al.*, “Physical ageing studies in polyetherimide ULTEM 1000,” *Polym. Int.*, vol. 46, no. 1, pp. 29–32, mai 1998.

[19] B. Fayolle and J. Verdu, “Vieillissement physique des matériaux polymères,” *Tech. Ing. Matér. Résistance À Corros. Au Vieil.*, 2005.

[20] R. Wungtanagorn and S. J. Schmidt, “Phenomenological study of enthalpy relaxation of amorphous glucose, fructose, and their mixture,” *Thermochim. Acta*, vol. 369, no. 1–2, pp. 95–116, Mar. 2001.

[21] L. Audouin, V. Langlois, J. Verdu, and J. C. M. Bruijn, “Role of oxygen diffusion in polymer ageing: kinetic and mechanical aspects,” *J. Mater. Sci.*, vol. 29, no. 3, pp. 569–583, 1994.

[22] D. G. Gilbert, M. F. Ashby, and P. W. R. Beaumont, “Modulus-maps for amorphous polymers,” *J. Mater. Sci.*, vol. 21, no. 9, pp. 3194–3210, Sep. 1986.

CHAPITRE IV VIEILLISSEMENT THERMIQUE DU PEEK

Introduction 142

I Modification de la structure moléculaire.....143

I.1 Résultats dans l'air.....143

I.2 Effet de la pression partielle d'oxygène sur la cinétique de dégradation.....151

I.3 Mécanismes.....157

II Modification de la structure macromoléculaire.....162

II.1 Evolution de T_g dans l'air.....163

II.2 Effet de la pression partielle d'oxygène.....165

II.3 Mécanismes.....168

III Modification de la structure morphologique.....171

III.1 Résultats dans l'air.....171

III.2 Effet de la pression d'oxygène.....178

III.3 Proposition de mécanisme.....181

IV Détermination des épaisseurs de couches oxydées : vers l'échelle microscopique.....183

IV.1 Epaisseurs de couches oxydées.....184

IV.2 Impact du vieillissement thermique sur les propriétés élastiques.....191

Conclusion 195

Références bibliographiques.....196

Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier les conséquences de la thermo-oxydation à toutes les échelles structurales du matériau, depuis l'échelle moléculaire jusqu'à l'échelle macroscopique.

Dans un premier temps, des vieillissements thermiques de films minces (< 60 µm d'épaisseur) permettront de mettre en évidence les modifications du PEEK à l'échelle moléculaire, en déterminant les produits de dégradation par spectroscopie IRTF en mode transmission, et par gravimétrie ; à l'échelle macromoléculaire, l'évolution de la T_g sera suivie par analyse calorimétrique (DSC) afin de déterminer la prédominance relative des coupures de chaine et des actes de réticulation ; et enfin, à l'échelle morphologique, on s'intéressera à l'évolution de la température de fusion T_f et du taux de cristallinité X_c, également par analyse calorimétrique. A partir de l'ensemble de ces résultats, les différents mécanismes de dégradation seront élucidés. En particulier, un schéma mécanistique de dégradation thermo-oxydante du PEEK, duquel sera dérivé par la suite le modèle cinétique de la dégradation du matériau, sera établi.

Dans un second temps, les conséquences de la thermo-oxydation aux échelles micro et macroscopique seront étudiées sur des échantillons plus épais de 3 mm d'épaisseur. En particulier, les profils de dégradation dans l'épaisseur du matériau seront déterminés par microscopie optique, spectroscopie IRTF en mode ATR et micro-indentation. On accèdera ainsi à l'évolution des propriétés élastiques du matériau dans la couche oxydée.

Les modifications de la structure chimique, de l'architecture macromoléculaire et de la morphologie cristalline ont été étudiées dans l'air entre 250 et 320 °C, et sous plus forte pression partielle d'oxygène entre 180 et 250 °C. L'intérêt de vieillir les échantillons sous pression d'oxygène est double. Tout d'abord, cela a permis d'accélérer la dégradation et donc, d'étudier le matériau à des températures de vieillissement plus basses sur des échelles de temps plus courtes, en adéquation avec la durée d'une thèse. D'autre part, cela a permis de mettre en évidence l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la cinétique d'oxydation et de déterminer, à chaque température, la pression critique au-dessus de laquelle on est en régime d'excès d'oxygène, et de pouvoir identifier séparément les paramètres cinétiques correspondant, en particulier la constante de vitesse de terminaison des radicaux peroxy k_6.

Ensuite, l'étude des cinétiques de dégradation en défaut d'oxygène a permis de déterminer séparément les paramètres cinétiques manquants, en particulier les constantes de vitesses de terminaison impliquant les radicaux alkyle (k_4 et k_5).

I Modification de la structure moléculaire

Les conséquences de la thermo-oxydation sur la structure chimique du PEEK dans l'air et sous plus forte pression partielle d'oxygène ont été mises en évidence par analyse spectroscopique IRTF en mode transmission. La nature ainsi que la cinétique de formation des différents produits de dégradation ont permis d'envisager plusieurs réactions chimiques possibles. La cinétique de formation des produits volatils a également été étudiée par gravimétrie.

I.1 Résultats dans l'air

I.1.1 Analyse IRTF

Comme vu au Chapitre II, l'oxydation du PEEK dans l'air entre 250 et 320 °C conduit à deux principales modifications du spectre IR :

- Entre 3700 et 3400 cm^{-1}, deux maximums apparaissent, centrés à 3650 et 3525 cm^{-1}. Ils sont attribués respectivement à la vibration d'élongation de la liaison O-H du phénol et de l'acide benzoïque ;
- Entre 1800 et 1700 cm^{-1}, trois bandes d'absorption apparaissent, centrées à 1780, 1740 et 1718 cm^{-1}. Elles sont attribuées respectivement à la vibration d'élongation de la liaison C-O du groupe carbonyle de l'anhydride benzoïque, du benzoate de phényle et de la fluorénone.

La loi de Beer-Lambert permet de déterminer les concentrations de chacun de ces différents produits de dégradation. Pour rappel, les valeurs des coefficients d'extinction molaire utilisées pour faire ce calcul sont récapitulées dans le Tableau IV-1.

Groupe chimique	Nombre d'onde (cm^{-1})	ε ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)
OH (alcools et phénols)	3700 - 3400	90 [1], [2]
C=O des anhydrides	1780	300 [3]
C=O des esters	1740	550 [4]
C=O des cétones	1718	300 [5]

Tableau IV-1 : Nombres d'onde et valeurs correspondantes du coefficient d'extinction des différents produits d'oxydation détectés par spectroscopie IRTF pendant la dégradation thermique du PEEK.

Les Figure IV-1 et Figure IV-2 rapportent l'évolution des concentrations des différents produits carbonyles : anhydride benzoïque (à 1780 cm^{-1}), benzoate de phényle (1740 cm^{-1})

et fluorénone (1718 cm^{-1}), et des différents produits hydroxyles : phénols (à 3650 cm^{-1}) et acide benzoïque (3525 cm^{-1}), s'accumulant pendant la dégradation thermique du PEEK dans l'air entre 250 et 320 °C. Il apparait clairement que la cinétique de dégradation thermique du PEEK est thermo-activée.

Notons que, bien que la bande d'absorption des produits hydroxyles soit plus faibles que celles des produits carbonyles (notamment l'anhydride benzoïque et le benzoate de phényle), du fait d'un coefficient d'extinction molaire plus petit, leurs concentrations sont du même ordre de grandeur à 280 et 300 °C et plus élevées à 320 °C.

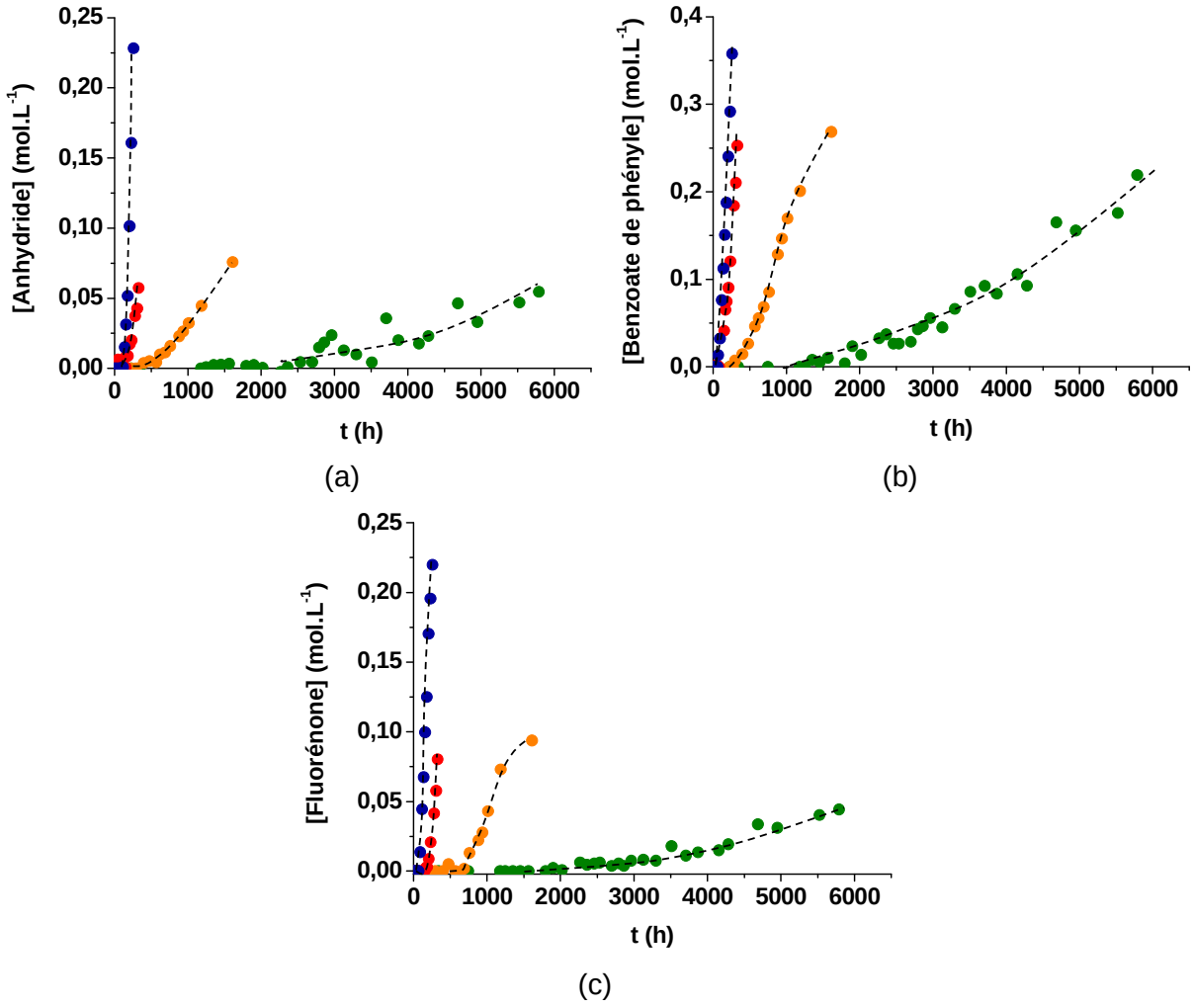
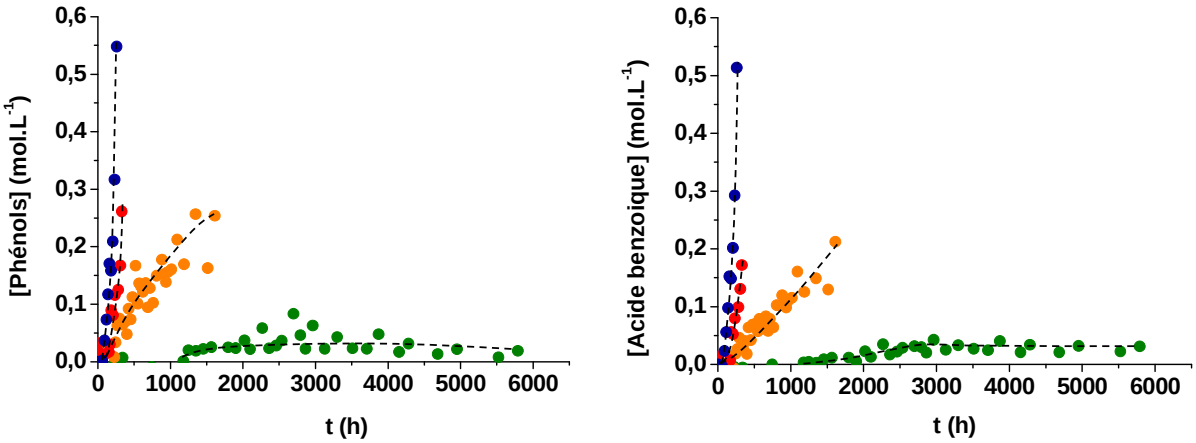


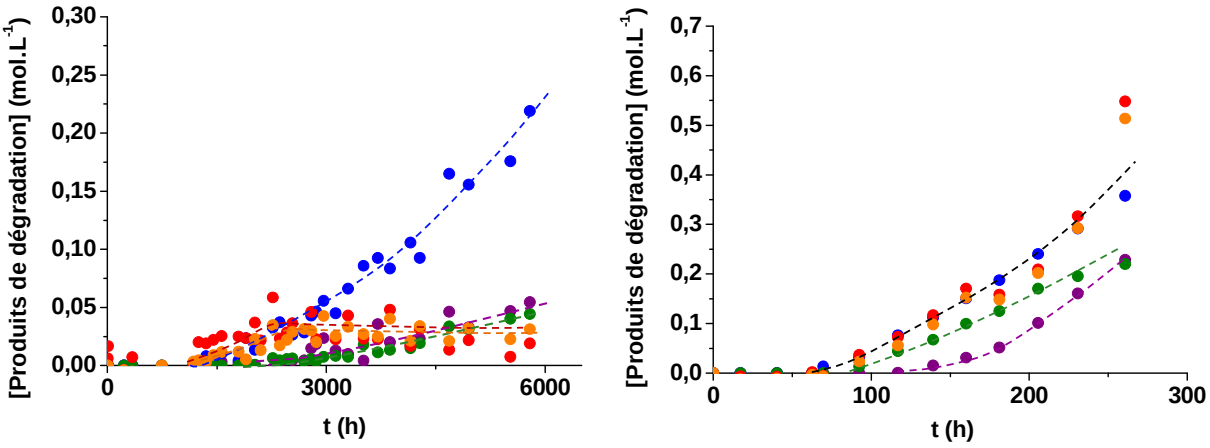
Figure IV-1 : Evolution des concentrations des différents produits carbonyles : anhydride benzoïque (a), benzoate de phényle (b) et fluorénone (c), au cours du vieillissement thermique du PEEK dans l'air à 250 °C (en vert), 280 °C (orange), 300 °C (rouge) et 320 °C (bleu).



(a) (b)

Figure IV-2 : Evolution des concentrations des différents produits hydroxyles : phénol (a) et acide benzoïque (b), au cours du vieillissement thermique du PEEK dans l'air à 250 °C (en vert), 280 °C (orange), 300 °C (rouge) et 320 °C (bleu).

Pour comparer la prédominance relative des produits de dégradation en fonction de la température, la Figure IV-3 rapporte l'évolution de leur concentration en fonction du temps de vieillissement à 250 °C et à 320 °C dans l'air. A 250 °C, le benzoate de phényle est le produit majoritaire. L'accumulation des autres espèces est beaucoup plus faible : leur concentration augmente lentement pour finalement se stabiliser en ce qui concerne le phénol et l'acide benzoïque. En revanche, à 320 °C, les concentrations du benzoate de phényle, du phénol et de l'acide benzoïque sont équivalentes. Aucun produit ne prédomine sur les deux autres. Viennent ensuite la fluorénone et l'anhydride benzoïque, qui se forment en plus petite quantité. La température a donc une influence importante sur l'accumulation de l'anhydride benzoïque, de la fluorénone, du phénol et de l'acide benzoïque. Formés en concentration importante à haute température (320 °C), ils sont négligeables à plus faible température (250 °C) devant le benzoate de phényle.



(a) (b)

Figure IV-3 : Comparaison de l'évolution de la concentration des différents produits de dégradation : anhydride benzoïque (en violet), benzoate de phényle (bleu), fluorénone (vert), phénol (rouge) et acide benzoïque (orange), au cours du vieillissement thermique du PEEK dans l'air à 250 °C (a) et 320 °C (b).

Comme pour le PEI, deux indicateurs de vieillissement : le temps d'induction (t_i) et la vitesse maximale de dégradation (r_{ox}), ont été déterminés à partir des courbes cinétiques précédentes pour chaque produit de dégradation. Leurs valeurs sont reportées sur les graphes d'Arrhenius des Figure IV-4 et Figure IV-5. Les deux indicateurs obéissent à une loi d'Arrhenius dans le domaine de température étudié (entre 250 et 320 °C). Il peut être noté que le benzoate de phényle, le phénol et l'acide benzoïque sont formés quasiment en même temps, légèrement avant la fluorénone et l'anhydride benzoïque. De plus, ces premiers s'accumulent un peu plus rapidement. Le Tableau IV-2 récapitule les valeurs des énergies d'activation de t_i et r_{ox} pour l'ensemble des produits de dégradation. Elles sont toutes du même ordre de grandeur. Des valeurs moyennes de 107 ± 16 kJ.mol^{-1} pour le temps d'induction et de 163 ± 14 kJ.mol^{-1} pour la vitesse d'accumulation des différents produits d'oxydation ont donc été déduites pour l'ensemble de ces données expérimentales qui caractérisent la cinétique d'oxydation du PEEK entre 250 et 320 °C.

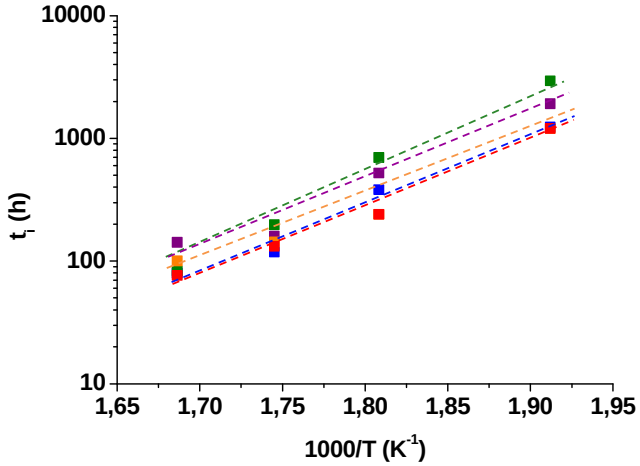


Figure IV-4 : Graphe d'Arrhenius du temps d'induction de l'anhydride benzoïque (en violet), du benzoate de phényle (bleu), de la fluorénone (vert), du phénol (rouge) et de l'acide benzoïque (orange) dans l'air entre 250 et 320 °C.

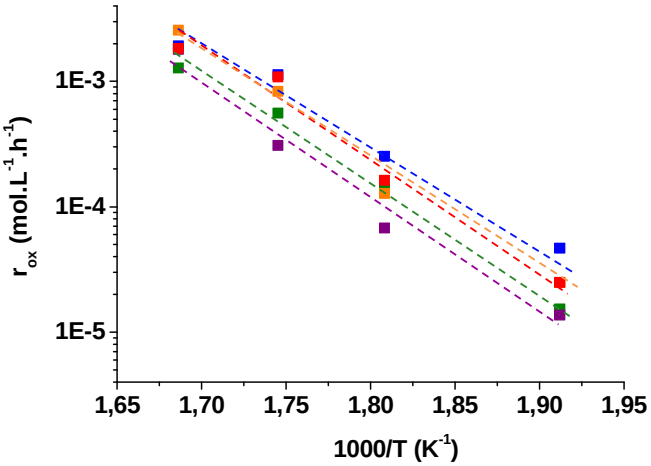


Figure IV-5 : Graphe d'Arrhenius de la vitesse maximale d'accumulation de l'anhydride benzoïque (en violet), du benzoate de phényle (bleu), de la fluorénone (vert), du phénol (rouge) et de l'acide benzoïque (orange) dans l'air entre 250 et 320 °C.

Produits	**E_a de t_i ($kJ.mol^{-1}$) Dans l'air entre 250 et 320 °C**	**E_a de r_{ox} ($kJ.mol^{-1}$) Dans l'air entre 250 et 320 °C**
Anhydride benzoïque	102	177
Benzoate de phényle	106	143
Fluorénone	134	166
Phénol	102	166
Acide benzoïque	92	175

Tableau IV-2 : Energie d'activation du temps d'induction (t_i) et de la vitesse maximale d'accumulation des produits de dégradation (r_{ox}) dans l'air entre 250 et 320 °C.

Dans la littérature, la vitesse d'accumulation du benzoate de phényle et de la fluorénone a été déterminée dans l'air à l'état fondu entre 400 et 485 °C [6]. La Figure IV-6 compare les vitesses maximales de formation de ces deux produits aussi bien à l'état caoutchoutique (entre 250 et 320 °C) qu'à l'état fondu (entre 400 et 485 °C). Alors que les deux produits de dégradation se forment à des vitesses assez proches à l'état caoutchoutique, leurs vitesses d'accumulation diffèrent sensiblement à l'état fondu et cet écart grandit avec la température. Il est clairement observé une rupture de pente dans le graphe d'Arrhenius de r_{ox} pour le benzoate de phényle, alors que pour la fluorénone la pente reste identique. Les énergies d'activation de ces produits dans les deux états : caoutchoutique et liquide, sont données dans le Tableau IV-3.

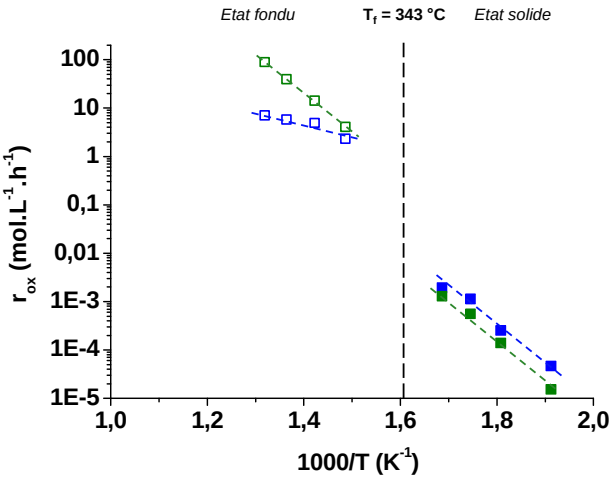


Figure IV-6 : Graphe d'Arrhenius de la vitesse maximale d'accumulation du benzoate de phényle (en bleu) et de la fluorénone (vert) dans l'air entre 250 et 485 °C. Les résultats de cette étude (entre 250 et 320 °C) sont en symboles pleins et ceux de la littérature (entre 400 et 485 °C) [6] en symboles vides.

Produits	**E_a de r_{ox} (kJ.mol^{-1}) dans l'air**	
	Etat caoutchoutique 250 - 320 °C	Etat liquide 400 – 485 °C
Benzoate de phényle	143	52
Fluorénone	166	153

Tableau IV-3 : Energie d'activation de la vitesse maximale d'accumulation du benzoate de phényle et de la fluorénone dans l'air entre 250 et 320 °C (cette étude) et entre 400 et 485 °C (littérature [6]).

Une analyse plus attentive de la région des produits carbonyles montre une inversion entre les prédominances relatives des bandes d'absorption IR du benzoate de phényle (à 1740 cm^{-1}) et de la fluorénone (à 1718 cm^{-1}) au passage du point de fusion à 343 °C (Figure IV-7). Entre 400 et 485 °C, Cole et Casella [6] ont également mis en évidence une prédominance du benzoate de phényle à 400 °C, contrairement aux autres températures étudiées. Ceux-ci ont avancé l'hypothèse d'un contrôle de l'oxydation par la diffusion de l'oxygène au-dessus de 400 °C dans les films de PEEK de 50 µm d'épaisseur pour expliquer cette inversion. En revanche, à 400 °C l'oxydation serait suffisamment lente pour que l'oxygène ait le temps de diffuser dans toute l'épaisseur de l'échantillon. Le benzoate de phényle (formé uniquement en présence d'oxygène) est alors présent dans toute l'épaisseur de l'échantillon et est le produit de dégradation majoritaire. Cependant, cette hypothèse ne permet pas d'expliquer l'accélération de la vitesse de formation du benzoate de phényle en-dessous de la température de fusion.

Ce ralentissement de la vitesse d'accumulation du benzoate de phényle au-dessus de la température de fusion est inattendu. En effet, d'une manière générale, les réactions chimiques sont favorisées par l'augmentation de la mobilité moléculaire au passage d'une transition physique. Une accélération de cette vitesse devrait plutôt être observée. Nous tenterons d'expliquer par la suite ce changement de cinétique en analysant en détail le mécanisme de formation du benzoate de phényle.

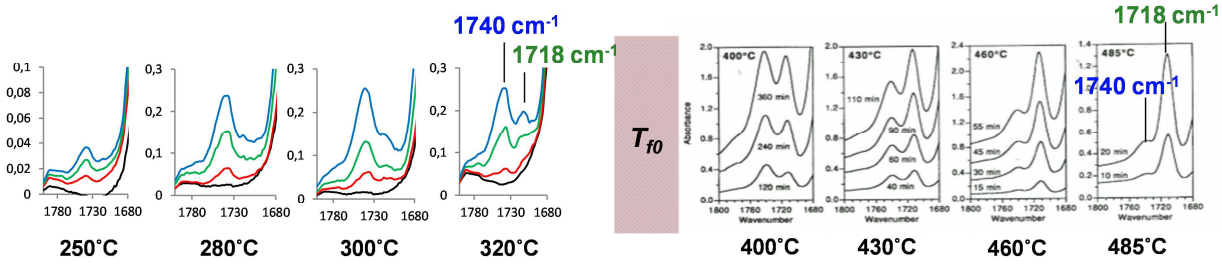


Figure IV-7 : Prédominance relative des bandes d'absorption IR du benzoate de phényle, à 1740 cm^{-1}, et de la fluorénone, à 1718 cm^{-1}, au cours du vieillissement thermique du PEEK dans l'air entre 250 et 485 °C [6].

I.1.2 Perte de masse

Les mesures de variation de masse ont été réalisées par gravimétrie sur des échantillons d'épaisseur comprise entre 20 et 75 µm dans l'air à 250, 280 et 300 °C. La Figure IV-8 présente les courbes gravimétriques obtenues pour chacune des températures étudiées. La masse des échantillons diminue dès le début de leur exposition. Aucune différence de perte de masse n'est constatée entre les différentes épaisseurs de films, ce qui indique que

l'oxydation est homogène. Ainsi, dans l'air à ces températures, l'épaisseur de la couche oxydée (l_{ox}) est supérieure à la demi-épaisseur des films, c'est-à-dire que l_{ox} > 40 µm. On constate également qu'au-dessus de 250 °C, la perte de masse est importante : elle est de 70 % après 1000 h à 300 °C, et de 50 % après 3500 h à 280 °C.

Cette perte de masse indique la formation de nombreux produits volatils pendant la dégradation thermique du PEEK dans l'air. Ces produits pourrait être ceux déjà observés dans la littérature à l'état fondu [7]–[10], à savoir majoritairement du CO, du CO_2 et peut être également des phénols, bien que détectés en IR, ou encore des quinones et des dérivés du benzène.

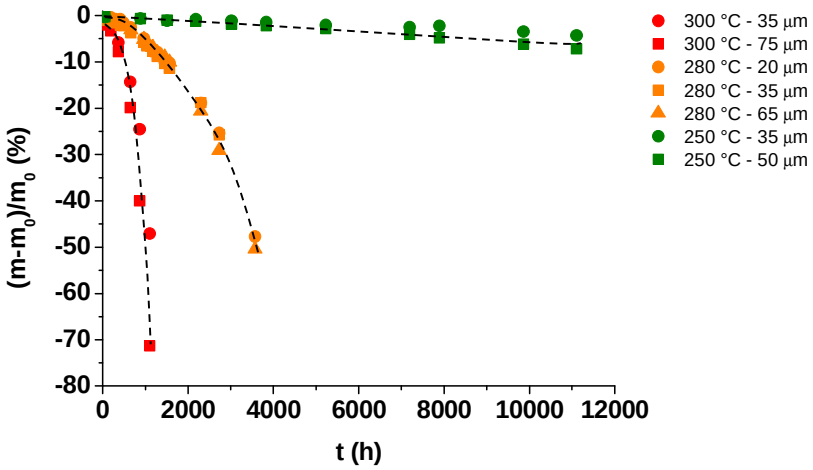


Figure IV-8 : Perte de masse dans l'air à 250 °C (vert), 280 °C (orange) et 300 °C (rouge) de films de PEEK d'épaisseur comprise entre 20 et 75 µm.

Les graphes d'Arrhenius du temps d'induction (t_i) et de la vitesse maximale de perte de masse ($r_{\Delta m}$) sont rapportés sur les Figure IV-9 et Figure IV-10, et comparés avec les valeurs déterminées précédemment pour les produits de dégradation détectés par IRTF. Les produits volatils se forment en même temps que les produits de dégradation macromoléculaire, mais plus rapidement. De plus, l'énergie d'activation de la perte de masse, données dans le Tableau IV-4, est du même ordre de grandeur que celles par IRTF.

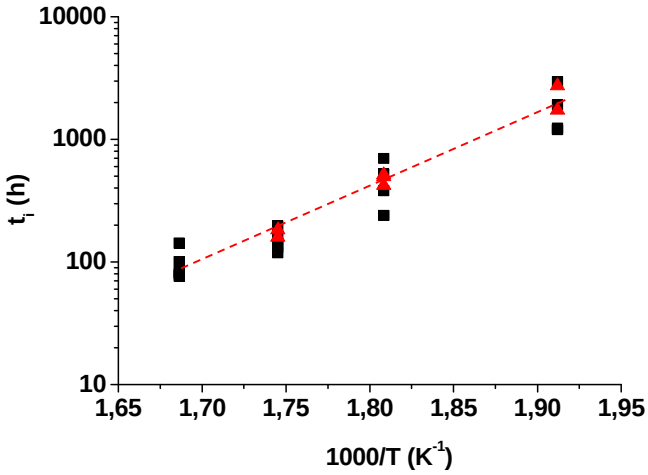


Figure IV-9 : Graphe d'Arrhenius du temps d'induction de la perte de masse (◢) et d'accumulation des produits de dégradation (■) dans l'air entre 250 et 320 °C.

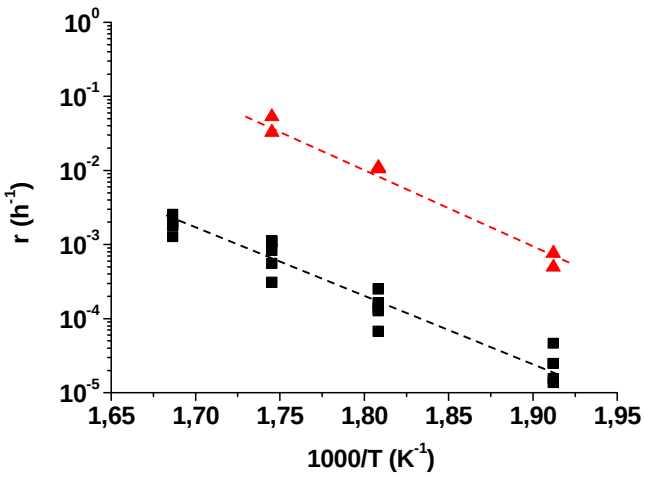


Figure IV-10 : Graphe d'Arrhenius de la vitesse de perte de masse (◢) et d'accumulation des produits de dégradation (■) dans l'air entre 250 et 320 °C.

	E_a de t_i ($kJ.mol^{-1}$) Dans l'air entre 250 et 300 °C	**E_a de $r_{\Delta m}$ ($kJ.mol^{-1}$) Dans l'air entre 250 et 300 °C**
Perte de masse	126	213

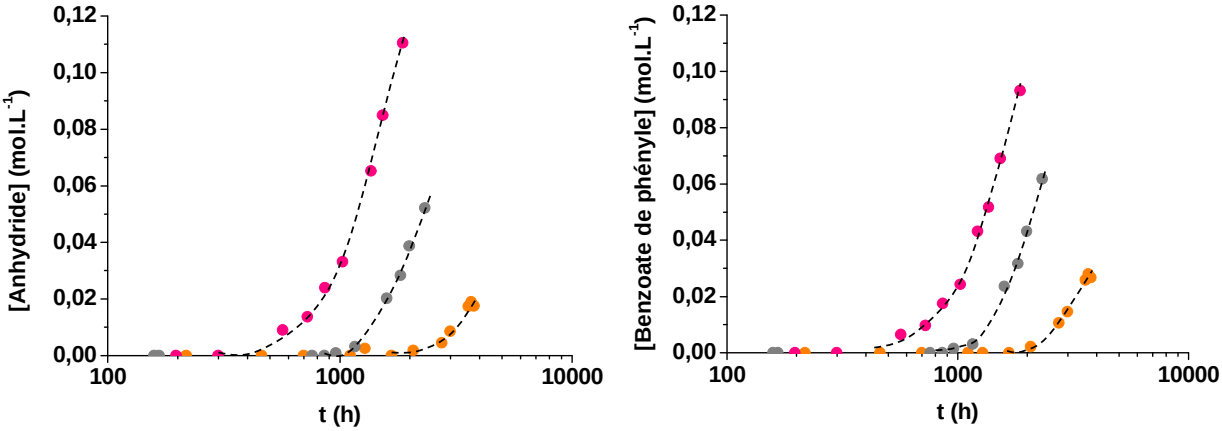
Tableau IV-4 : Energie d'activation du temps d'induction (t_i) et de la vitesse maximale de perte de masse ($r_{\Delta m}$) dans l'air entre 250 et 300 °C.

I.2 Effet de la pression partielle d'oxygène sur la cinétique de dégradation

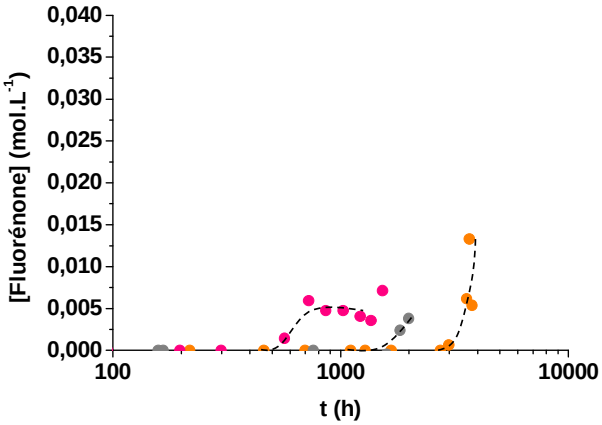
Pour mettre en évidence l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la cinétique de dégradation du PEEK, des analyses IR ont été réalisées après vieillissement sous différentes pressions partielles d'oxygène comprises entre 0,21 et 50 bars entre 180 et

250 °C. L'élévation de la pression partielle d'oxygène favorise l'apparition des carbonyles, détectés à 1780 cm^{-1} (anhydride benzoïque), à 1740 cm^{-1} (benzoate de phényle) et à 1718 cm^{-1} (fluorénone) sur les spectres IR. En revanche, elle n'a pas (ou peu) d'effet sur les hydroxyles dont les bandes d'absorption IR à 3650 cm^{-1} (phénol) et 3525 cm^{-1} (acide benzoïque) restent très faibles. Les vieillissements sous forte pression partielle d'oxygène n'entrainent pas la formation de nouveaux produits de dégradation par rapport aux vieillissements dans l'air. On en déduit que la pression d'oxygène accélère le vieillissement naturel sans le déformer.

A titre d'exemple, les Figure IV-11 et Figure IV-12, et les Figure IV-13 et Figure IV-14, rapportent l'évolution des concentrations des produits carbonyles et hydroxyles sous différentes pressions partielles d'oxygène à 180 °C et 250 °C respectivement. Quel que soit la température, il apparait clairement que le benzoate de phényle et l'anhydride benzoïque sont les deux produits majoritaires formés lors de la dégradation du PEEK sous forte pression partielle d'oxygène. Celle-ci accélère leur accumulation. La fluorénone et l'acide benzoïque se forment également plus rapidement sous forte pression partielle d'oxygène, mais cette accélération est moins brutale. En revanche, la pression partielle d'oxygène n'a pas (ou peu) d'effet sur l'accumulation du phénol à 180 et 250 °C.

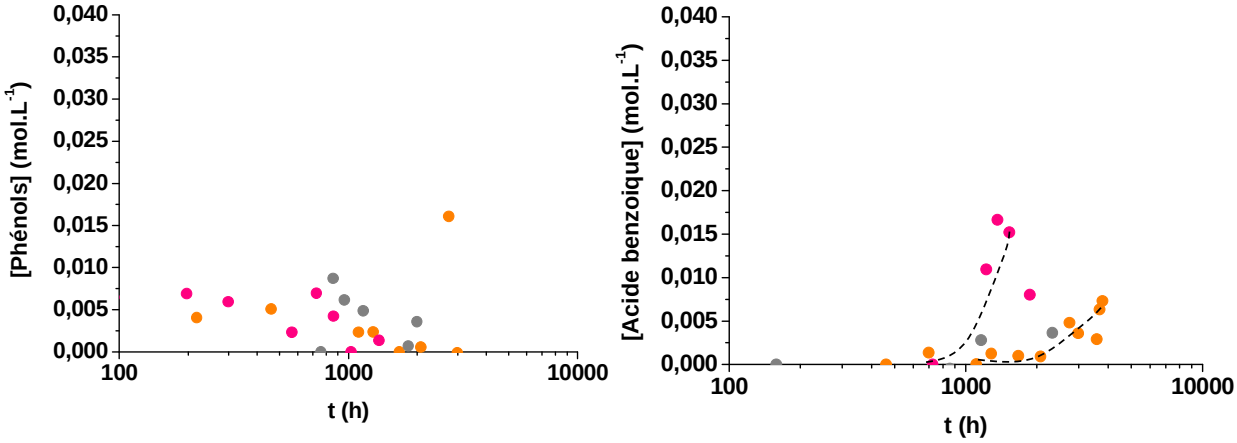


(a) (b)



(a)

Figure IV-11 : Evolution des concentrations des produits carbonyles : anhydride benzoïque (a), benzoate de phényle (b) et fluorénone (c), au cours du vieillissement thermique du PEEK sous une pression partielle d'oxygène de 20 bars (en orange), 40 bars (gris) et 50 bars (rose) à 180 °C.



(a) (b)

Figure IV-12 : Evolution des concentrations des produits hydroxyles : phénol (a) et acide benzoïque (b), au cours du vieillissement thermique du PEEK sous une pression partielle d'oxygène de 20 bars (en orange), 40 bars (gris) et 50 bars (rose) à 180 °C.

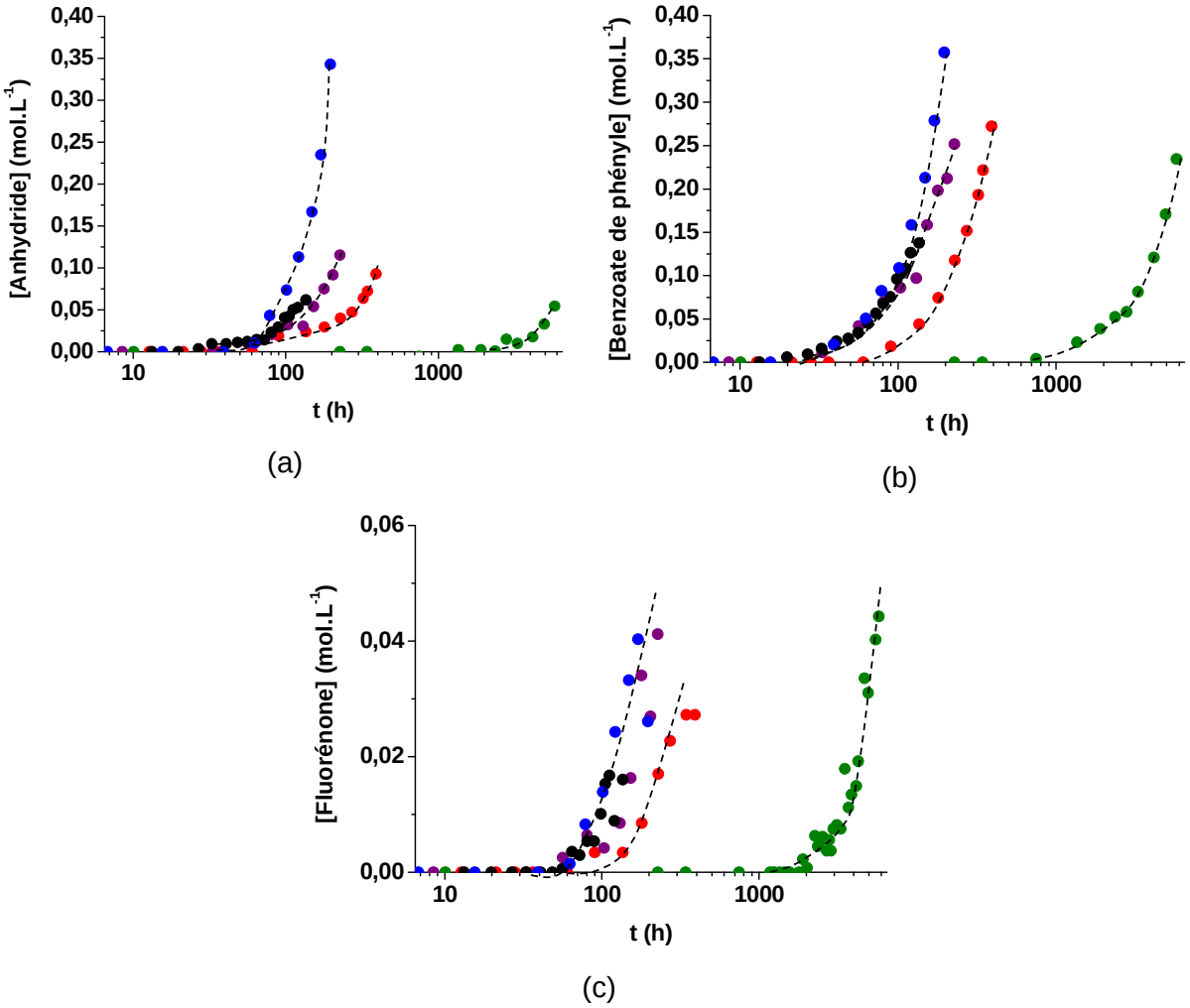


Figure IV-13 : Evolution des concentrations des produits carbonyles : anhydride benzoïque (a), benzoate de phényle (b) et fluorénone (c), au cours du vieillissement thermique du PEEK sous une pression partielle d'oxygène de 0,21 bar (pression atmosphérique, en vert), 3 bars (rouge), 6 bars (violet), 8 bars (noir) et 10 bars (bleu) à 250 °C.

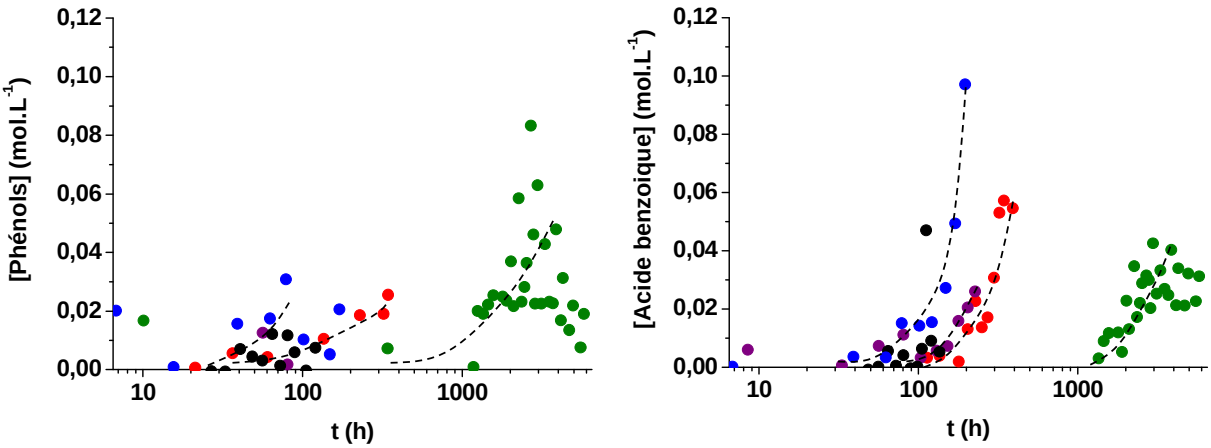


Figure IV-14 : Evolution des concentrations des produits hydroxyles : phénol (a) et acide benzoïque (b), au cours du vieillissement thermique du PEEK sous une pression partielle d'oxygène de 0,21 bar (pression atmosphérique, en vert), 3 bars (rouge), 6 bars (violet), 8 bars (noir) et 10 bars (bleu) à 250 °C.

Les temps d'induction et les vitesses maximales d'accumulation de l'anhydride benzoïque, du benzoate de phényle et de la fluorénone déterminés à 180, 200, 220 et 250 °C ont été portés en fonction de la pression partielle d'oxygène sur les Figure IV-15 et Figure IV-16.

A 250 °C, les courbes présentent une forme hyperbolique et atteignent un plateau caractéristique du régime dit en « excès d'oxygène ». Le temps d'induction et la vitesse maximale d'oxydation deviennent quasiment indépendants de la pression partielle d'oxygène à partir d'une pression critique d'oxygène (P_c) (voir Annexe A) de 5 bars. A 220 °C, il semblerait que l'excès d'oxygène soit atteint après 20 bars. En revanche, concernant les vieillissements à 180 et 200 °C, l'excès d'oxygène n'est pas encore atteint à 50 bars. Dans le domaine de température exploré (entre 180 et 250 °C) tous les vieillissements réalisés dans l'air correspondent donc à un régime en défaut d'oxygène.

Les valeurs du temps d'induction et de la vitesse d'accumulation de l'anhydride, du benzoate de phényle et de la fluorénone en excès d'oxygène sont récapitulées dans le Tableau IV-5. Le benzoate de phényle se forme un peu plus tôt et plus rapidement que les deux autres produits, comme cela était déjà le cas dans l'air.

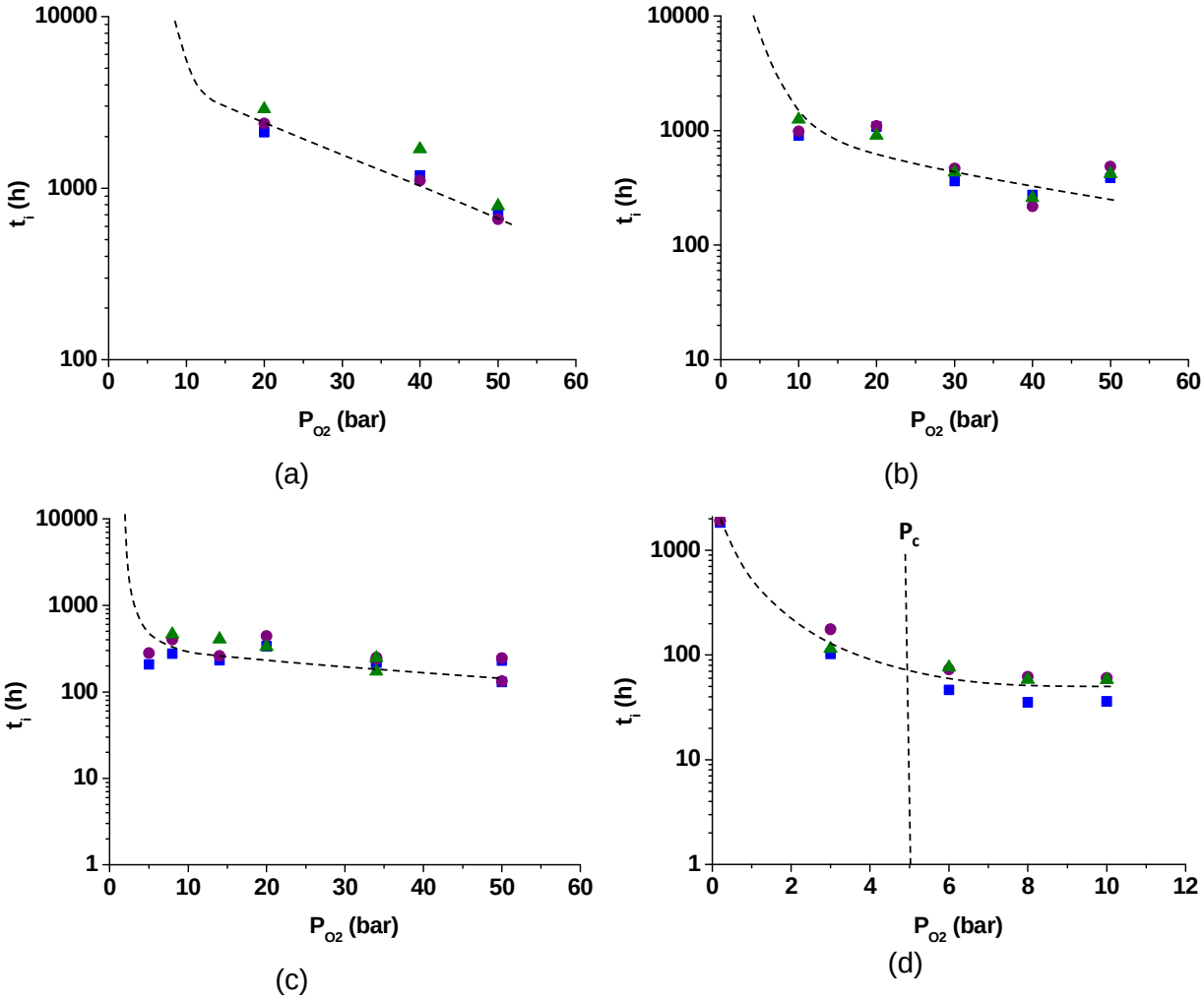
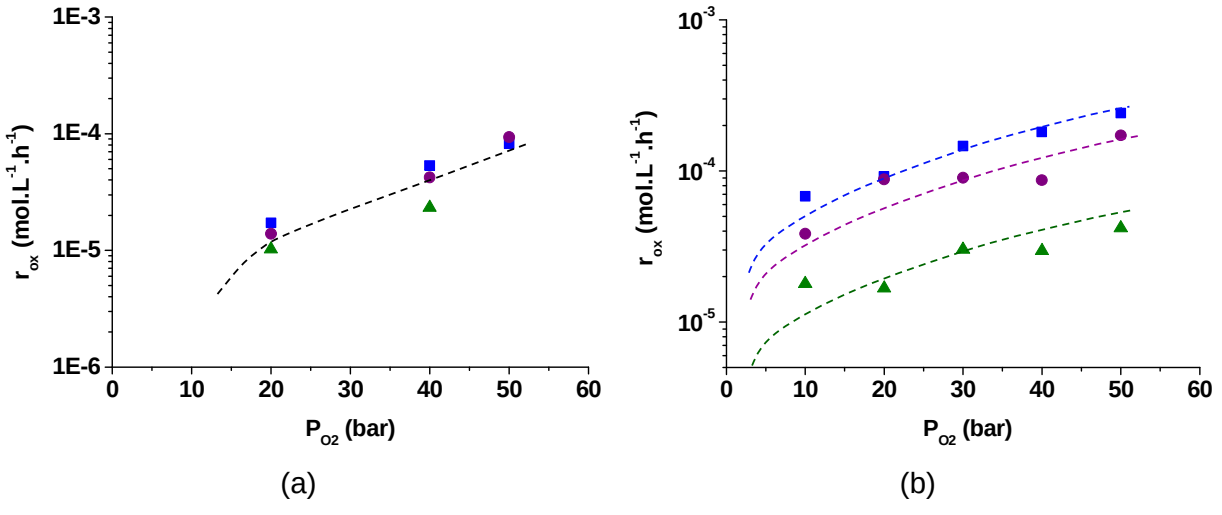


Figure IV-15 : Variation du temps d'induction de l'accumulation de l'anhydride benzoïque (●), du benzoate de phényle (■) et de la fluorénone (▲) avec la pression partielle d'oxygène à 180 °C (a), 200 °C (b), 220 °C (c) et 250 °C (d).



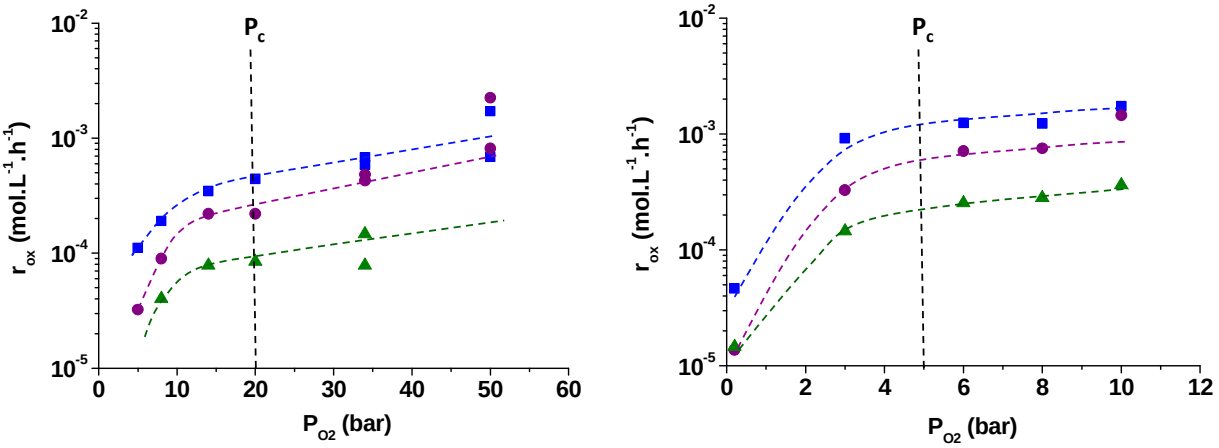


Figure IV-16 : Variation de la vitesse maximale d'accumulation de l'anhydride benzoïque (●), du benzoate de phényle (■) et de la fluorénone (▲) avec la pression partielle d'oxygène à 180 °C (a), 200 °C (b), 220 °C (c) et 250 °C (d).

Produit	T (°C)	P_c (bar)	t_i en excès d'O_2 (h)	r_{ox} en excès d'O_2 (mol.L^{-1}.h^{-1})
Anhydride	220	20	227	$8{,}2.10^{-4}$
Benzoate de phényle			262	$8{,}4.10^{-4}$
Fluorénone			250	$0{,}97.10^{-4}$
Anhydride	250	5	62	$19{,}7.10^{-4}$
Benzoate de phényle			39	$13{,}1.10^{-4}$
Fluorénone			64	$4{,}3.10^{-4}$

Tableau IV-5 : Pression critique (P_c), temps d'induction (t_i) et vitesses maximales d'oxydation (r_{ox}) en excès d'oxygène à 220 °C et 250 °C.

I.3 Mécanismes

Le mécanisme de dégradation thermique du PEEK est amorcé par la rupture de la chaine macromoléculaire au niveau des liaisons éther et cétone, conduisant à la formation de trois types d'espèces radicalaires : carbonyle, phénoxyle et phényle (Figure IV-17). Les radicaux carbonyles ($P_1^{\bullet}$) peuvent entrainer la formation de monoxyde de carbone (CO), pouvant ainsi expliquer en partie les pertes de masse observées dans l'air, ainsi que la formation du benzaldéhyde par arrachement d'hydrogène sur les cycles aromatiques. Ce dernier est une espèce très oxydable (l'énergie de dissociation de la liaison C-H du groupe aldéhyde est faible : E_d = 375 kJ.mol^{-1} [11]), ce qui peut expliquer le fait qu'elle n'est pas observée sur les spectres IR [12].

Les radicaux phénoxyles ($P_2^{\bullet}$) conduisent à la formation de phénols par arrachement d'hydrogène sur les cycles aromatiques. Cependant, ils peuvent être stabilisés par résonance (comme les stabilisants phénoliques [13]), et ainsi permettre la formation d'espèces quinoniques.

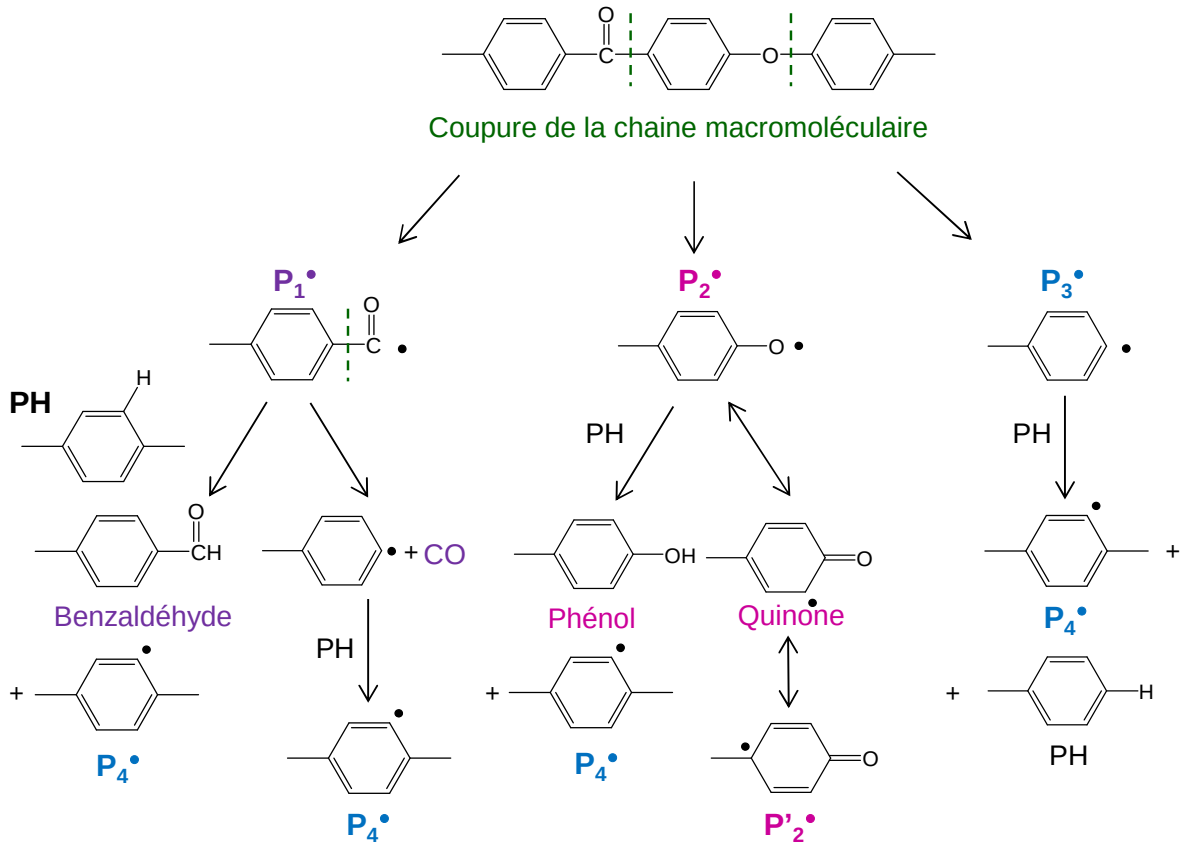


Figure IV-17 : Amorçage de la dégradation thermique du PEEK par thermolyse : formation de plusieurs espèces radicalaires notées $P_1^{\bullet}$, $P_2^{\bullet}$, $P_3^{\bullet}$ et $P_4^{\bullet}$.

Ainsi, la propagation de l'oxydation s'effectue en deux étapes. D'abord, l'addition d'oxygène sur les radicaux carbonyles et phényles entrainent la formation de deux radicaux peroxy. Ensuite, l'arrachement d'hydrogène des cycles aromatiques par ces derniers conduisent à la formation d'hydroperoxydes (POOH) (Figure IV-18). Rappelons qu'à haute température (typiquement pour T > 200 °C [14]), la décomposition des hydroperoxydes est exclusivement unimoléculaire.

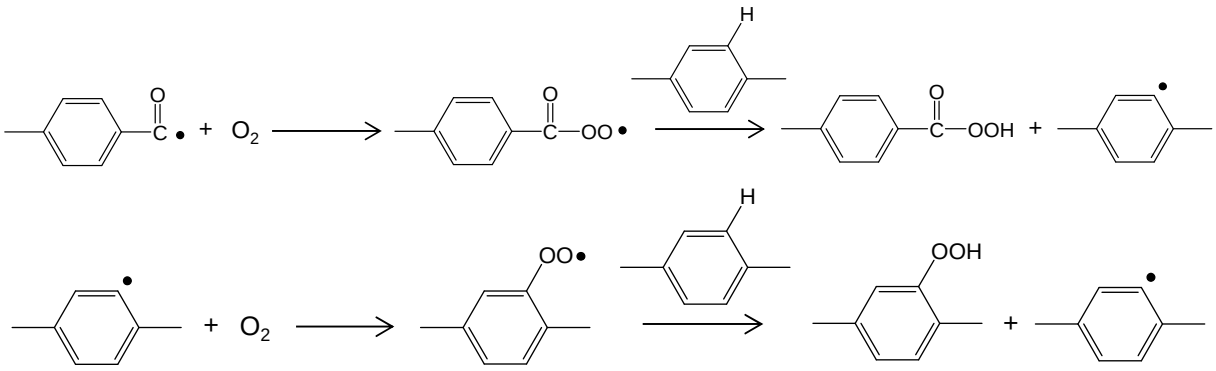


Figure IV-18 : Addition d'oxygène sur les radicaux carbonyles et phényles suivie par arrachement d'hydrogène sur les cycles aromatiques entrainant la formation d'hydroperoxydes.

Les hydroperoxydes provenant de l'oxydation des radicaux carbonyles sont à l'origine de l'accumulation de plusieurs produits de dégradation : la formation de l'acide benzoïque par arrachement d'hydrogène d'un cycle aromatique et le départ de dioxyde de carbone par coupure β, pouvant ainsi expliquer en partie la perte de masse observée dans l'air (Figure IV-19).

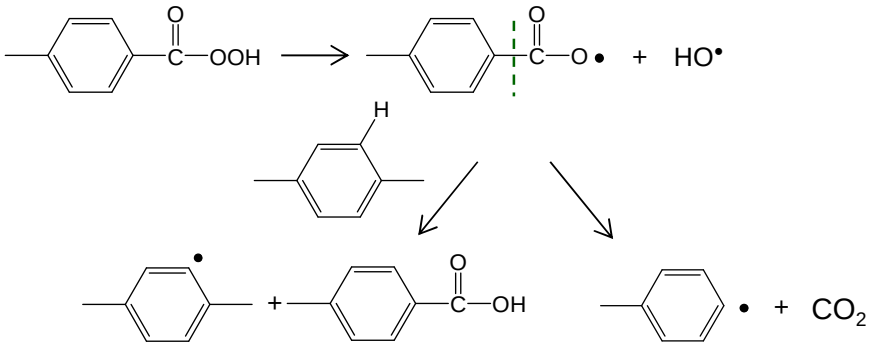


Figure IV-19 : Amorçage par décomposition unimoléculaire de l'hydroperoxyde issu du radical carbonyle ($P_1^{\bullet}$), entrainant la formation d'acide benzoïque et de dioxyde de carbone.

Quant à l'accumulation des phénols, elle provient des radicaux phénoxyles issus de la thermolyse (Figure IV-17), mais aussi de la décomposition des hydroperoxydes (Figure IV-20) conduisant également à la formation de radicaux phénoxyles qui se recombinent par arrachement d'un hydrogène. Des auteurs ont proposé un mécanisme pour expliquer la formation de phénols lors de la dégradation du PET, à partir de radicaux hydroxyles s'additionnant sur les cycles aromatiques [15]–[18]. Cependant, si cette réaction est valable pour le PEEK, elle devrait également l'être pour le PEI. Or, les faibles concentrations de

phénol détectées lors de la dégradation du PEI (voir Chapitre III) nous conduit à ignorer pour l'instant cette réaction.

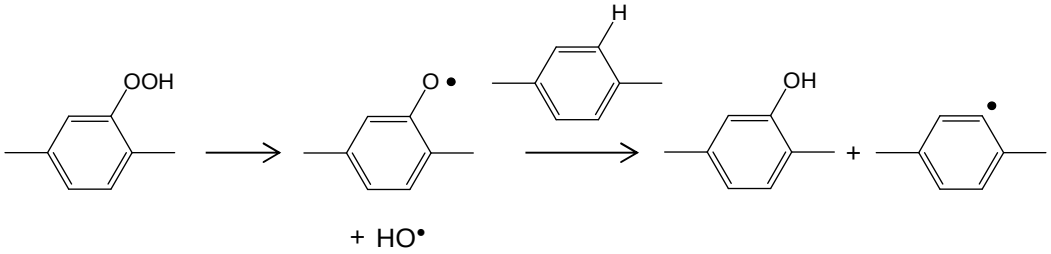


Figure IV-20 : Amorçage par décomposition unimoléculaire de l'hydroperoxyde issu du radical phényle ($P_4^{\bullet}$), entrainant la formation de phénol.

L'acide benzoïque et le phénol proviennent donc d'un mécanisme d'oxydation (décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes). Leur accumulation devrait donc être accélérée par l'augmentation de la pression partielle d'oxygène. Or, ce n'est pas ce qui est observé expérimentalement, notamment pour les phénols. En effet, nous avons vu précédemment qu'ils ne s'accumulent presque pas dans la matrice PEEK quelle que soit la pression partielle d'oxygène. Afin d'expliquer ce comportement, une condensation de ces produits d'amorçage peut être envisagée, comme cela a été proposé dans le cas de la dégradation thermique du PET [12], [18]–[21]. Une réaction d'estérification, entre un acide carboxylique et un phénol, entrainerait la formation du benzoate de phényle (Figure IV-21). De même, une réaction de condensation entre deux acides carboxylique pourrait être à l'origine de la formation de l'anhydride benzoïque (Figure IV-22). Les formations d'anhydride benzoïque et de benzoate de phényle, observées par spectroscopie IRTF sont quant à elles bien activées par la pression partielle d'oxygène.

Le changement de la cinétique de formation du benzoate de phényle, observé expérimentalement à partir de 400 °C (cf I.1.1), peut être expliqué à partir de la décomposition des hydroperoxydes sans considérer pour l'instant la réaction d'estérification. En effet, d'après la Figure IV-19, la réaction entrainant la formation de l'acide benzoïque est en compétition avec la réaction responsable de la formation de CO_2. Or, cette dernière pourrait devenir prédominante à haute température, en particulier au-delà de 400 °C. Signalons que cette compétition n'a aucune incidence sur la cinétique globale d'oxydation, puisqu'elle ne modifie pas la concentration en radicaux $P^{\bullet}$, et donc sur la cinétique d'accumulation des autres produits de dégradation, comme la fluorénone.

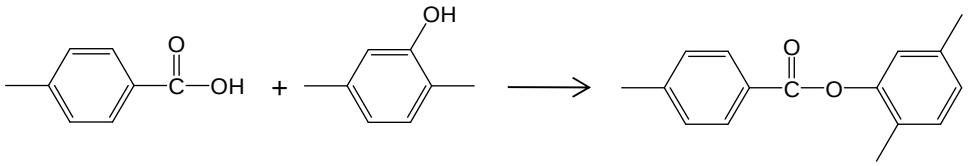


Figure IV-21 : Formation du benzoate de phényle par estérification.

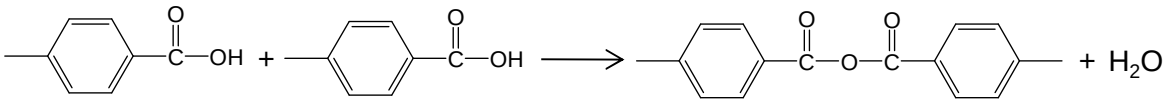


Figure IV-22 : Formation de l'anhydride benzoïque par condensation de deux acides carboxyliques.

La réaction de terminaison par couplage intramoléculaire de radicaux phényles permet d'expliquer la formation de la fluorénone en défaut d'oxygène [6], [10] (Figure IV-23). Ce produit de dégradation est cependant présent, bien qu'en plus faible quantité, sous forte pression partielle d'oxygène. Un mécanisme de couplage intramoléculaire des radicaux peroxy a donc été proposé (Figure IV-24) afin de rendre compte de ce comportement.

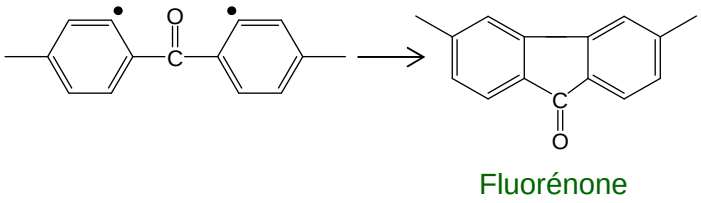


Figure IV-23 : Mécanisme de formation de la fluorénone par terminaison intramoléculaire des radicaux phényles.

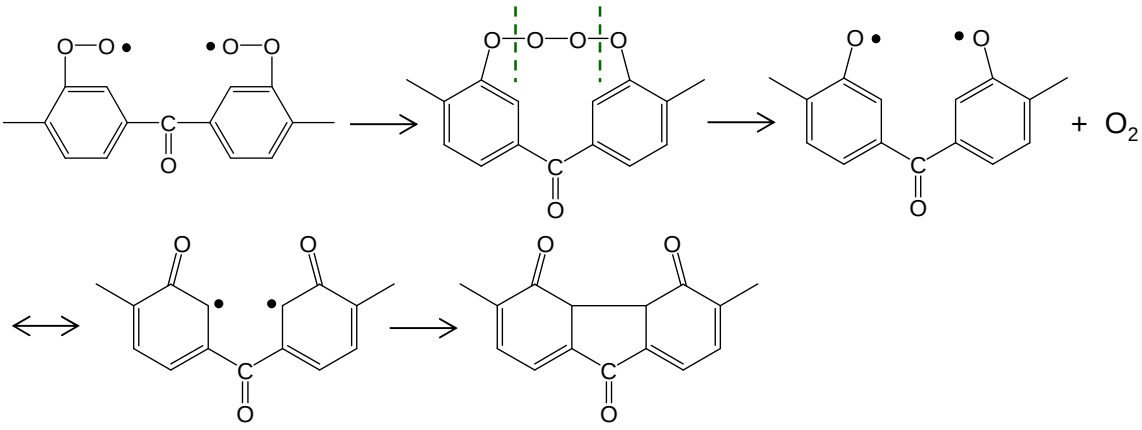


Figure IV-24 : Mécanisme de formation de la fluorénone par terminaison intramoléculaire des radicaux peroxy issus de l'oxydation des radicaux phényles.

II Modification de la structure macromoléculaire

Comme pour le PEI, il est difficile d'avoir accès directement aux valeurs de M_n et M_w du PEEK par des analyses GPC ou des mesures de viscosité en solution. En effet, celui-ci n'est pas soluble dans les solvants usuels (acétone, toluène, acétate d'éthyle, …). Les changements de la structure macromoléculaire du PEEK lors de la dégradation thermique ont donc été étudiés en suivant l'évolution de la température de transition vitreuse par analyse calorimétrique (DSC). Pour rappel, cette température est liée à la masse moléculaire en nombre par la relation de Fox-Flory [22] :

$$T_g = T_g^{\infty} - \frac{k_{FF}}{M_n} \qquad \textit{Équation IV-1}$$

Où T_g^{∞} est la température de transition vitreuse théorique du polymère linéaire de même structure chimique mais de masse moléculaire infinie et k_{FF} est la constante de Fox-Flory (en $K.mol.kg^{-1}$). Ces deux paramètres augmentent avec la rigidité des chaines.
L'évolution de T_g au cours du vieillissement s'écrit donc :

$$T_g - T_{g0} = -k_{FF}\left(\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}}\right) \qquad \textit{Équation IV-2}$$

Où T_{g0}, T_g, M_{n0} et M_n sont les valeurs respectives de la température de transition vitreuse et de la masse molaire moyenne en nombre avant et après vieillissement.

Sachant que chaque coupure de chaine (S) fait apparaitre une nouvelle chaine et que chaque acte de réticulation (X) fait disparaitre une chaine, il vient finalement :

$$T_g - T_{g0} = k_{FF}(X - S) \qquad \textit{Équation IV-3}$$

Les valeurs de T_g^{∞} et de k_{FF} ont été déterminées à l'aide de plusieurs grades de PEEK Victrex de T_{g0} et M_{n0} connues. La pente de la courbe $T_g=f(1/M_n)$ permet d'obtenir la valeur de k_{FF}, et l'ordonnée à l'origine correspond à la valeur de T_g^{∞} (Figure IV-25). Pour le PEEK Victrex, on trouve : k_{FF} = 204 $K.kg.mol^{-1}$ et T_g^{∞} = 432 K. Notons que cette dernière valeur est très proche de la valeur théorique (433 K) calculée à l'aide de la loi d'additivité molaire proposée par Van Krevelen dans son livre [23].

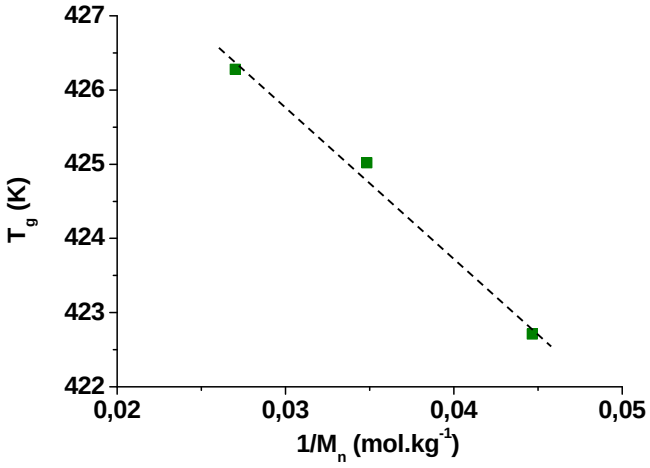
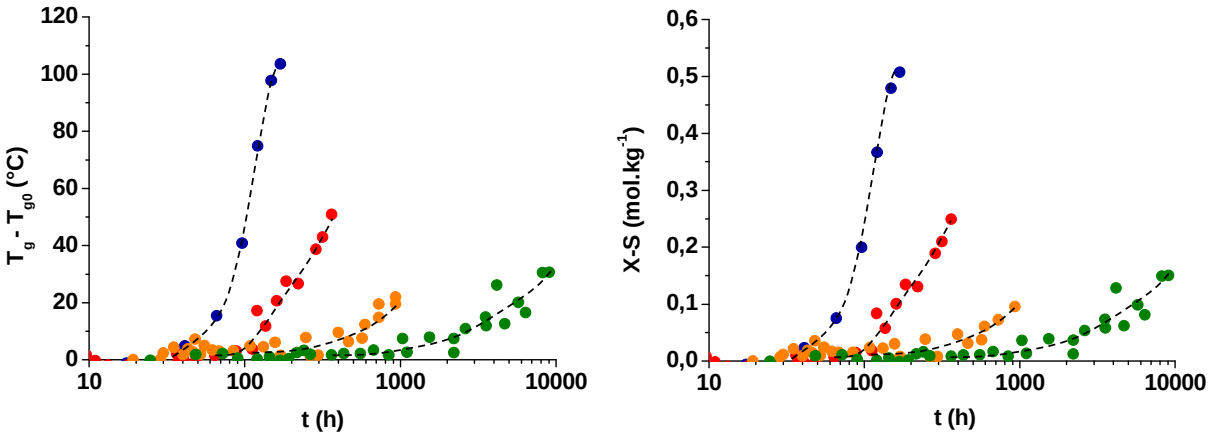


Figure IV-25 : Variation de la température de transition vitreuse avec l'inverse de la masse moléculaire moyenne en nombre pour trois grades de PEEK Victrex.

II.1 Evolution de T_g dans l'air

La Figure IV-26 rapporte l'évolution des différences entre la température de transition vitreuse et sa valeur initiale ($T_g - T_{g0}$), et entre les nombres d'actes de réticulation et de coupures de chaine (X-S) des films de PEEK dans l'air entre 250 et 320 °C. Il apparait clairement que la réticulation est largement prédominante sur les coupures de chaine à l'état solide (caoutchoutique) et qu'elle est thermo-activée.

La prédominance relative de la réticulation a été confirmée en essayant de solubiliser des films de PEEK dans l'acide trichloroacétique à 80 °C. Après 41 h de vieillissement dans l'air à 320 °C, correspondant à une élévation de T_g de 5 °C, les films sont totalement insolubles. Le même résultat est obtenu après 88 h de vieillissement dans l'air à 300 °C, c'est-à-dire lorsque la T_g a augmenté de 3 °C. A 280 °C, les films deviennent partiellement insoluble après 55 h de vieillissement dans l'air (augmentation de T_g de 7 °C) et le deviennent totalement ensuite. La réticulation prédomine donc aux longs temps d'exposition.



(a) (b)

Figure IV-26 : Evolution des différences entre la température de transition vitreuse et sa valeur initiale ($T_g - T_{g0}$) (a) et entre les nombres d'actes de réticulation et de coupures de chaine (X-S) (b) au cours du vieillissement thermique du PEEK dans l'air à 250 °C (en vert), 280 °C (orange), 300 °C (rouge) et 320 °C (bleu).

A partir de ces courbes cinétiques, le temps d'induction (t_i) et la vitesse de réticulation (r_x) ont été déterminés pour chacune des températures. En première approche, la vitesse de réticulation a été calculée aux temps longs en négligeant les coupures de chaine. Il vient donc (en mol.L^{-1}.h^{-1}) :

$$r_x = \frac{dX}{dt} = \frac{1}{k_{FF}} \times \frac{dT_g}{dt}$$ ***Équation IV-4***

Les graphes d'Arrhenius de ces deux indicateurs de vieillissement sont rapportés sur les Figure IV-27 et Figure IV-28. Notons que les valeurs de t_i et de r_x sont du même ordre de grandeur que celles déterminées pour l'accumulation des produits de dégradation à l'échelle moléculaire (Figure IV-9 et Figure IV-10). Les énergies d'activation sont données dans le Tableau IV-6. Elles sont aussi du même ordre de grandeur que celles déterminées pour l'accumulation des produits de dégradation (Tableau IV-2).

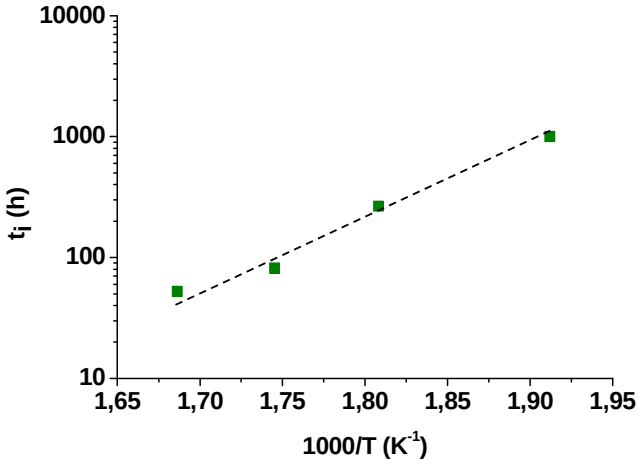


Figure IV-27 : Graphe d'Arrhenius du temps d'induction de la réticulation dans l'air entre 250 et 320 °C.

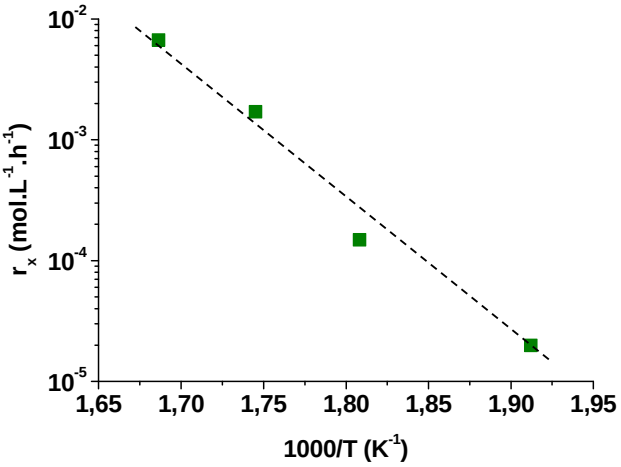


Figure IV-28 : Graphe d'Arrhenius de la vitesse de réticulation dans l'air entre 250 et 320 °C.

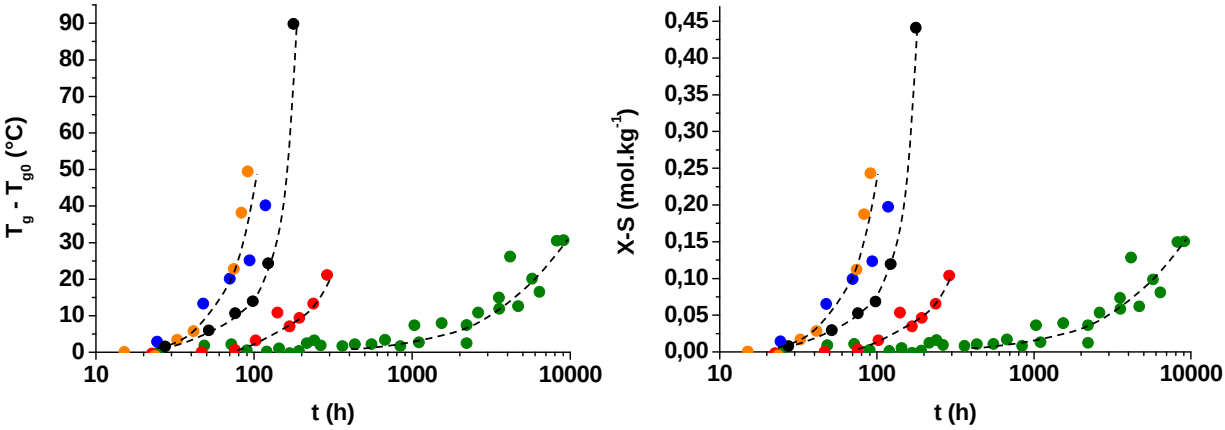
E_a de t_i (kJ.mol^{-1}) Dans l'air entre 250 et 320 °C	E_a de r_x (kJ.mol^{-1}) Dans l'air entre 250 et 320 °C
113	220

Tableau IV-6 : Energie d'activation du temps d'induction (t_i) et de la vitesse (r_x) de réticulation dans l'air entre 250 et 320 °C.

II.2 Effet de la pression partielle d'oxygène

Des films de PEEK vieillis à 250 °C sous différentes pression partielle d'oxygène, typiquement entre 0,21 et 20 bars, ont également été analysés par DSC. Les évolutions de (T_g-T_{g0}) ainsi que de (X-S) sont représentées sur la Figure IV-29. Il apparait clairement que la réticulation est également le phénomène prédominant sous forte pression partielle

d'oxygène. De plus, elle est accélérée par celle-ci, jusqu'à la valeur de la pression critique déterminée précédemment grâce aux analyses IR, qui est située vers 5 bar à 250 °C.



(a) (b)

Figure IV-29 : Evolution des différences entre la température de transition vitreuse et sa valeur initiale (T_g-T_{g0}) (a) et entre le nombre d'actes de réticulation et de coupures de chaine (X-S) au cours du vieillissement thermique du PEEK à 250 °C sous la pression partielle d'oxygène de 0,21 bar (pression atmosphérique, en vert), 3 bars (rouge), 8 bars (noir), 10 bars (bleu) et 20 bars (orange).

Le temps d'induction et la vitesse de réticulation ont été portés en fonction de la pression partielle d'oxygène sur les Figure IV-30 et Figure IV-31 respectivement. La vitesse r_x a été déterminée comme précédemment dans l'air, c'est-à-dire en négligeant les coupures de chaine aux temps longs. Les courbes obtenues présentent une forme hyperbolique avec un pseudo-plateau, indiquant que le régime d'excès d'oxygène est atteint entre 5 et 8 bars. Les valeurs du temps d'induction et de la vitesse maximale de réticulation en excès d'oxygène à 250 °C sont comparées à celles des produits de dégradation dans le Tableau IV-7. Elles sont du même ordre de grandeur, bien qu'elles se rapprochent plus de celles du benzoate de phényle.

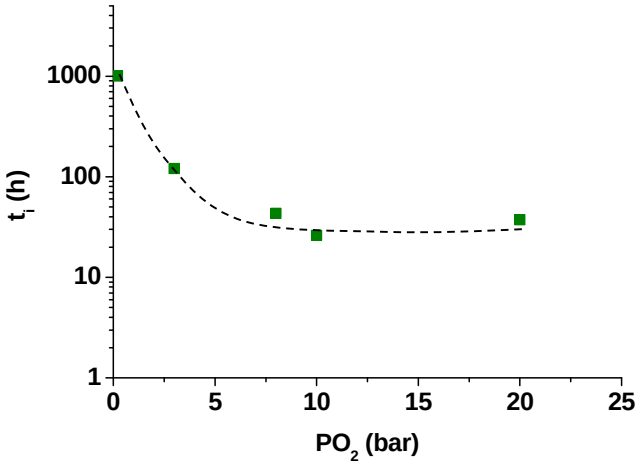


Figure IV-30 : Variation du temps d'induction de la réticulation du PEEK avec la pression partielle d'oxygène à 250 °C.

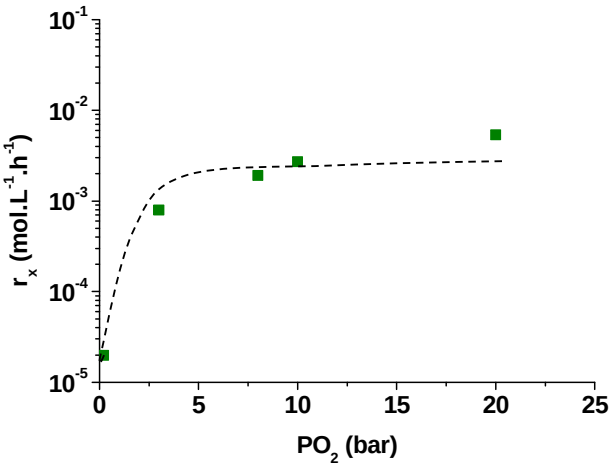


Figure IV-31 : Variation de la vitesse de réticulation du PEEK avec la pression partielle d'oxygène à 250 °C.

	P_c (bar)	**t_i en excès d'O_2 (h)**	**r en excès d'O_2 (mol.L^{-1}.h^{-1})**
Réticulation	5 - 8	36	$33{,}3.10^{-4}$
Anhydride benzoïque	5	65	$19{,}7.10^{-4}$
Benzoate de phényle	5	30	$13{,}1.10^{-4}$

Tableau IV-7 : Pression critique (P_c), temps d'induction (t_i) et vitesse maximale (r) d'oxydation et de réticulation en excès d'oxygène à 250 °C.

II.3 Mécanismes

Dans l'air, c'est-à-dire en défaut d'oxygène, il a été mis en évidence que le phénomène de réticulation est largement prédominant à l'état caoutchoutique. Le mécanisme de réticulation le plus probable est la recombinaison intermoléculaire des radicaux phényles dans la réaction de terminaison (IV), comme à l'état fondu [9], [10], [24], [25], (Figure IV-32).

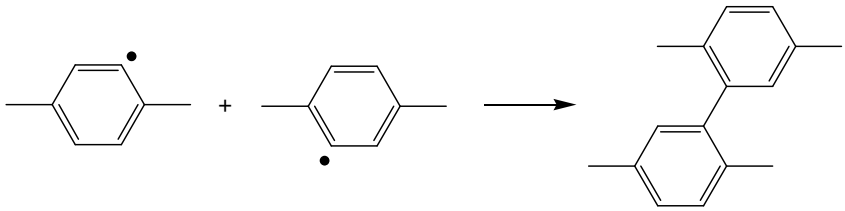


Figure IV-32 : Principal mécanisme de réticulation du PEEK dans l'air par recombinaison de radicaux phényles [9], [10], [24], [25].

En excès d'oxygène, la température de transition vitreuse augmente également, laissant supposer que la réticulation est toujours le phénomène prédominant. Cette évolution est activée par la pression d'oxygène. Or, en excès, tous les radicaux $P^{\bullet}$ réagissent rapidement avec l'oxygène pour donner des radicaux $PO_2^{\bullet}$. La réaction précédente ne peut donc plus expliquer la réticulation du PEEK sous plus forte pression d'oxygène. La seule réaction de terminaison possible en excès est la réaction (VI), faisant intervenir le couplage des radicaux peroxy, entrainant la formation de radicaux $PO^{\bullet}$. En effet, le pont tétraoxyde (POOOOP) tout d'abord formé est très instable. Il ne peut donc pas survivre à haute température (typiquement > 150 °C). Il se décompose très rapidement pour donner deux radicaux $PO^{\bullet}$ et de l'oxygène. A leur tour, ces radicaux vont pouvoir se réarranger et se coupler pour entrainer de la réticulation, comme illustré sur la Figure IV-33.

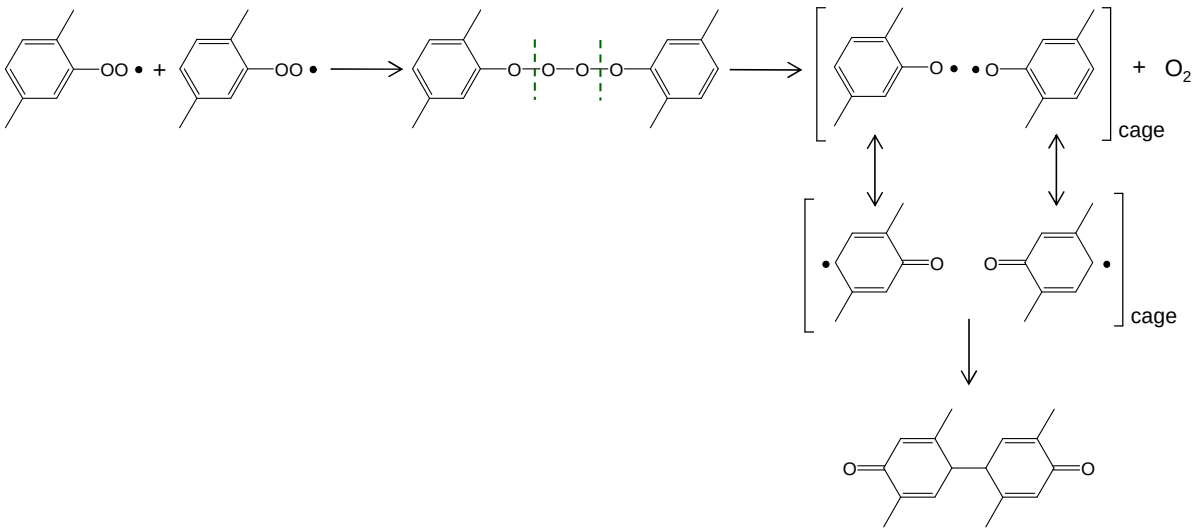


Figure IV-33 : Mécanisme de réticulation du PEEK en excès d'oxygène par couplage de radicaux peroxy (terminaison (VI)).

L'augmentation de la T_g en excès d'oxygène est également liée aux mécanismes de formation des produits d'oxydation majoritaires, à savoir l'anhydre benzoïque et le benzoate de phényles. En effet, il existe une corrélation entre l'accumulation de ces deux produits et l'augmentation de la température de transition vitreuse (Figure IV-34). De plus, les vitesses d'accumulation de ces produits et la vitesse de réticulation sont du même ordre de grandeur.
Comme il a été proposé précédemment, l'accumulation de l'anhydride benzoïque et du benzoate de phényle peut être issue de la condensation respective des acides, et des acides avec les phénols (voir Figure IV-21 et Figure IV-22). Ces mécanismes entrainent une structure en « T » pour le benzoate de phényle et une reformation de chaine macromoléculaire que l'on peut noter « - S », car cela reviendrait à supprimer une coupure de chaine pour l'anhydride benzoïque. La structure en « T » entraine la réticulation du matériau (à l'instar des époxy), d'où une augmentation de T_g. L'allongement de chaine a également pour conséquence l'augmentation de la température de transition vitreuse.

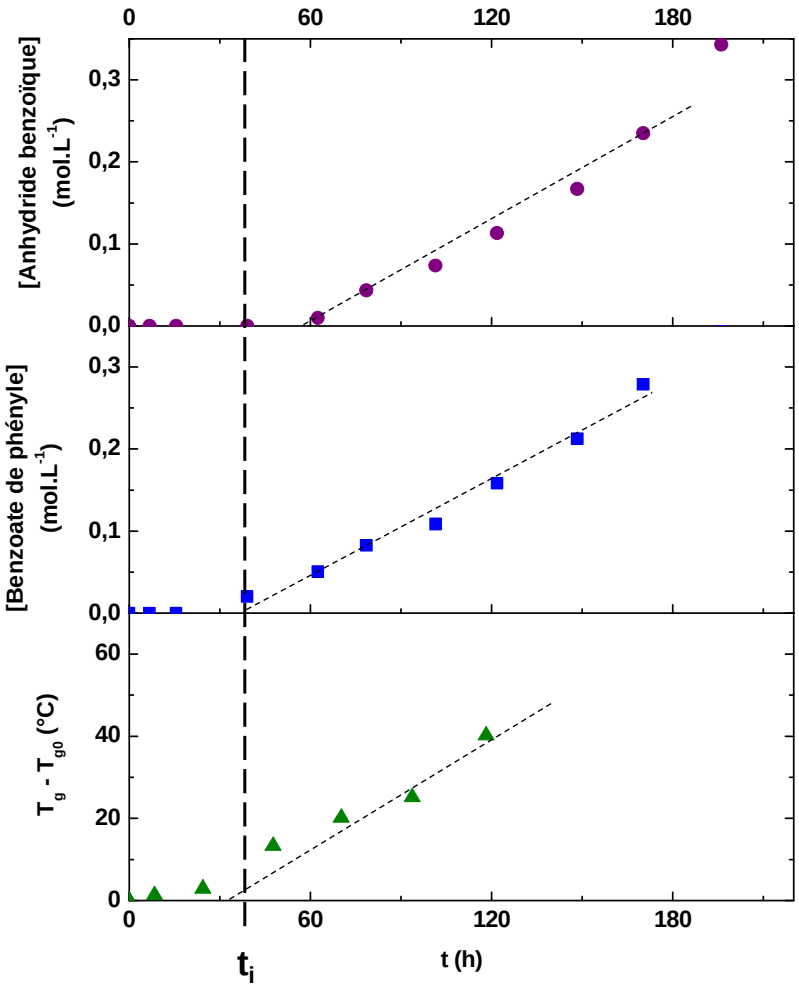


Figure IV-34 : Comparaison des évolutions des concentrations de l'anhydride benzoïque (●) et du benzoate de phényle (■), avec la différence entre la température de transition vitreuse et sa valeur initiale (T_g-T_{g0}) (▲) au cours du vieillissement thermique du PEEK à 250 °C en excès d'oxygène (10 bars).

Le benzoate de phényle et l'anhydride benzoïque peuvent également être formés en excès d'oxygène, par couplage des radicaux peroxy. Comme détaillé précédemment, ce couplage redonne des radicaux PO$^{\bullet}$, qui vont pouvoir se réarranger et se recombiner dans une cage. Ces réarrangements peuvent conduire à la formation de benzoate de phényle présentant une structure en « T » ainsi qu'à la formation de l'anhydride benzoïque et la reformation d'une chaine macromoléculaire « - S ». Ces mécanismes, représentés sur les Figure IV-35 et Figure IV-36, sont à l'origine de l'augmentation de T_g en excès d'oxygène.

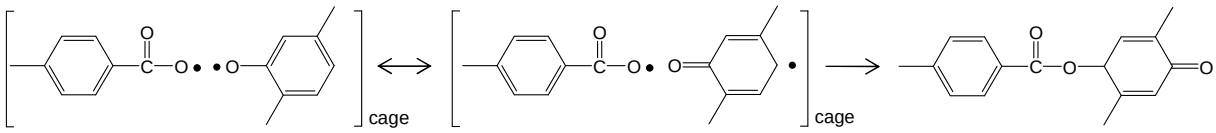


Figure IV-35 : Formation du benzoate de phényle en excès d'oxygène entrainant l'augmentation de T_g.

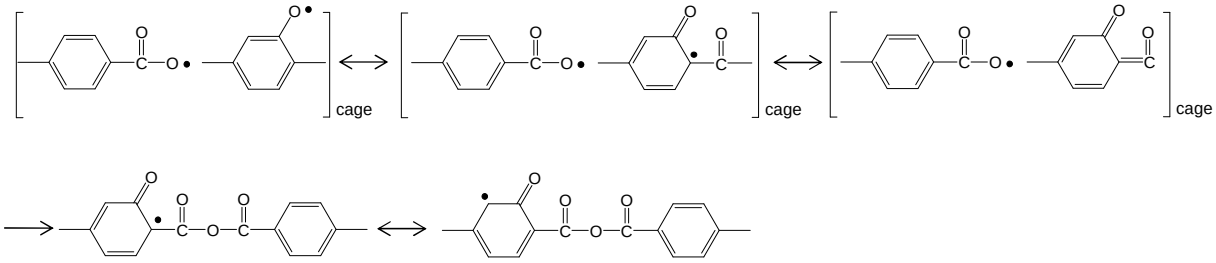


Figure IV-36 : Formation de l'anhydride benzoïque en excès d'oxygène entrainant l'augmentation de T_g.

III Modification de la structure morphologique

Le PEEK étant un polymère semi-cristallin, les modifications de sa structure morphologique au cours du vieillissement thermique ont été étudiées en suivant par analyse DSC l'évolution de la température de fusion (T_f) qui donne accès à l'épaisseur moyenne de lamelles cristallines (l_c), et du taux de cristallinité (X_c) qui quantifie la population de lamelles cristallines.

III.1 Résultats dans l'air

Les modifications de la structure morphologique du PEEK dans l'air ont été mises en évidence à 250, 280, 300 et 320 °C. Le début de la fusion du PEEK non vieilli se situant vers 290 °C, une petite partie des cristaux commencent à fondre lorsque les échantillons sont exposés à 300 et 320 °C, ce qui n'est pas le cas pour les vieillissements à 250 et 280 °C (Figure IV-37).

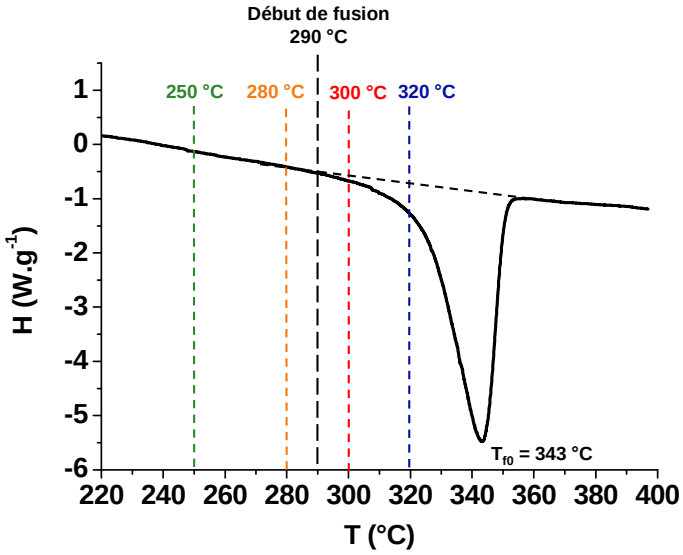


Figure IV-37 : Thermogramme DSC d'un PEEK non vieilli zoomé au niveau du pic de fusion.

III.1.1 Evolution des thermogrammes DSC au niveau du pic de fusion

A titre d'exemple, les Figure IV-38 et Figure IV-39 rapportent des thermogrammes DSC de films de PEEK après différents temps d'exposition respectivement à 280 et 300 °C dans l'air. Ces thermogrammes montrent la présence de nouveaux pics ou d'épaulements avant le pic de fusion principal, indiquant qu'un phénomène de cristallisation secondaire s'est produit. Ces différents pics de fusion correspondent à plusieurs nouvelles populations de cristaux. Il s'agit de lamelles secondaires qui apparaissent dès le début de l'exposition. Le pic principal correspond aux lamelles primaires.

A 280 °C, un seul pic secondaire apparait juste au-dessus (environ 15 °C supérieure) de la température d'exposition. Il se décale vers les plus hautes températures avec le temps de vieillissement, jusqu'à devenir un véritable épaulement au pic principal. C'est également le cas pour les vieillissements à 250 et 320 °C, bien que les thermogrammes correspondants ne soient pas présentés ici.

A 300 °C, les thermogrammes révèlent la formation de plusieurs pics ou épaulements secondaires. Quatre pics et épaulements secondaires sont observés dès le début du vieillissement. Puis, leur nombre diminue en même temps qu'ils se décalent vers les plus hautes températures, jusqu'à leur complète intégration au pic principal. Après 1075 h à 300 °C, il ne reste plus qu'un seul épaulement au pic principal.

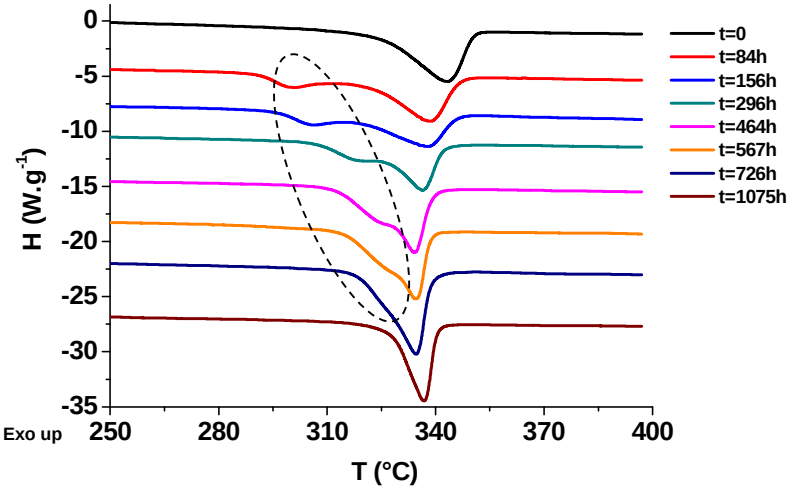


Figure IV-38 : Modification du thermogramme DSC du PEEK au cours de son vieillissement thermique dans l'air à 280 °C.

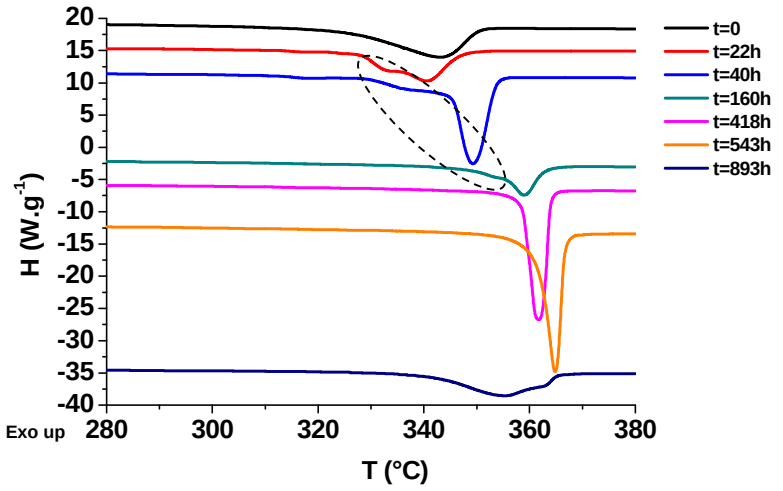


Figure IV-39 : Modification du thermogramme DSC du PEEK au cours du vieillissement thermique dans l'air à 300 °C.

La formation de cristaux secondaires dès le début de l'exposition est à la fois dû à un processus de recuit : l'augmentation de la mobilité moléculaire favorise la cristallisation des chaines de la phase amorphe situées au voisinage de la phase cristalline ; mais également à un processus de chimicristallisation : les coupures de chaine qui se produisent dès le début de l'exposition (amorçage par thermolyse) entrainent la formation de courts segments de chaines qui vont intégrer la phase cristalline si la mobilité moléculaire est suffisante [26], [27]. C'est le cas pour le PEEK, qui se trouve à l'état caoutchoutique aux températures de vieillissement étudiées. Pour rappel, sa température de transition vitreuse initiale est de T_{g0} = 153 °C.

III.1.2 Epaisseur des lamelles cristallines

La température de fusion permet d'accéder à l'épaisseur des lamelles cristallines (l_c) par l'intermédiaire de la relation de Gibbs-Thomson (Équation IV-5) :

$$l_C = \frac{2\sigma_e T_{f0}}{\rho_c \Delta H_{f0}\left(T_{f0} - T_f\right)} \times 10^{-9} \qquad \textit{Équation IV-5}$$

Où σ_e est l'énergie de surface à l'interface entre les phases amorphe et cristalline (49.10^{-7} J.cm^{-2} [28]), ρ_c est la densité de la phase cristalline (1,4 g.cm^{-3}), et T_{f0} est la température de fusion d'un cristal parfait (668 K [28]).

La Figure IV-40 rapporte l'évolution de l'épaisseur des lamelles primaires (notée l_{c1}) et secondaires (l_{c2}) à 250 et 280 °C. On constate que l_{c1} diminue dès le début de l'exposition, puis se stabilise. Cela indique que les lamelles primaires deviennent plus minces au début du vieillissement, puis que leur épaisseur se stabilise. En revanche, l_{c2} augmente dès le début de l'exposition jusqu'à l'épaisseur l_{c1} des lamelles primaires. Cela indique que les lamelles secondaires s'épaississent jusqu'à devenir des lamelles primaires. On en déduit donc que les phénomènes de recuit / chimicristallisation n'affectent que les lamelles secondaires. Comme suggéré par Rabello et al [26], la diminution de l_{c1} (et donc de T_f du pic principal) peut être expliquée par une augmentation de σ_e avec l'avancement de l'oxydation.

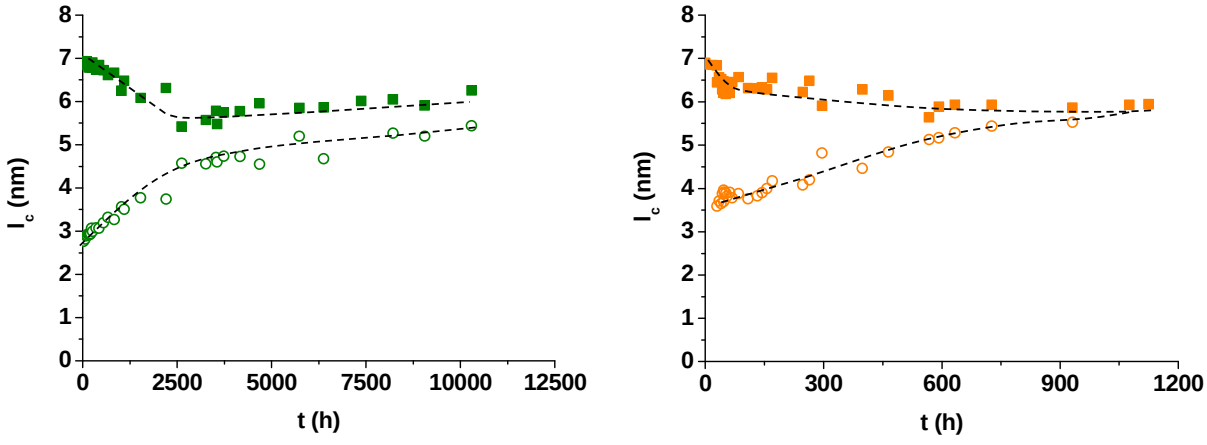


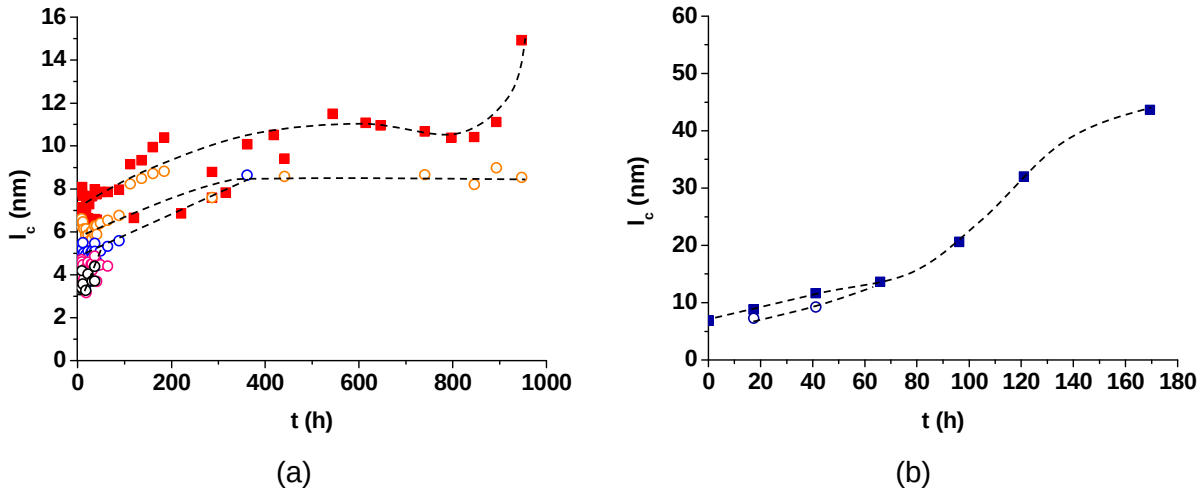
Figure IV-40 : Evolution de l'épaisseur des lamelles primaires (symboles pleins, ■) et secondaires (symboles vides, ○) au cours du vieillissement thermique du PEEK dans l'air à 250 °C (a) et 280 °C (b).

A 300 et 320 °C, l'évolution de l_{c1} diffère de celle observée à 250 et 280 °C. En effet, comme le montre la Figure IV-41, l_{c1} augmente dès le début de l'exposition, indiquant que les lamelles primaires s'épaississent au cours du vieillissement.

A 300 °C, on détecte cinq populations de cristaux secondaires d'épaisseurs distinctes notées par taille décroissante : l_{c2}, l_{c3}, l_{c4} et l_{c5}. L'épaisseur de l_{ci} (avec i ≥ 2) augmente jusqu'à atteindre l'épaisseur l_{ci-1} et disparaitre complétement du thermogramme DSC. Ainsi, après 1000 h d'exposition à 300 °C, il ne reste plus qu'une seule population de lamelles secondaires l_{c2}.

A 320 °C, les lamelles secondaires s'épaississent et très rapidement (après seulement 40 h) deviennent des lamelles primaires, dont l'épaisseur continue d'augmenter avec le temps.

A ces deux températures (300 et 320 °C) supérieures à la température du début de fusion initiale du PEEK, on en déduit que les phénomènes de recuit / chimicristallisation affectent à la fois les lamelles primaires et secondaires.



(a) (b)

Figure IV-41 : Evolution de l'épaisseur des lamelles primaires (symboles pleins, ■) et secondaires (symboles vides, ○) au cours du vieillissement thermique du PEEK dans l'air à 300 °C (a) et 320 °C (b).

III.1.3 Taux de cristallinité

Pour rappel, le taux de cristallinité est déterminé à partir de l'enthalpie de fusion par la relation suivante (Équation IV-6) :

$$X_C(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f0}} \times 100 \qquad \textbf{Équation IV-6}$$

Où ΔH_{f0} est l'enthalpie de fusion de l'échantillon correspondant à la somme des aires sous les pics de fusion : $\Delta H_f = \sum_i \Delta H_{fi}$, et ΔH_{f0} est l'enthalpie de fusion du cristal (130 $J.g^{-1}$ pour le PEEK [28]).

L'évolution du taux de cristallinité dans l'air à 250, 280, 300 et 320 °C est rapportée sur la Figure IV-42.

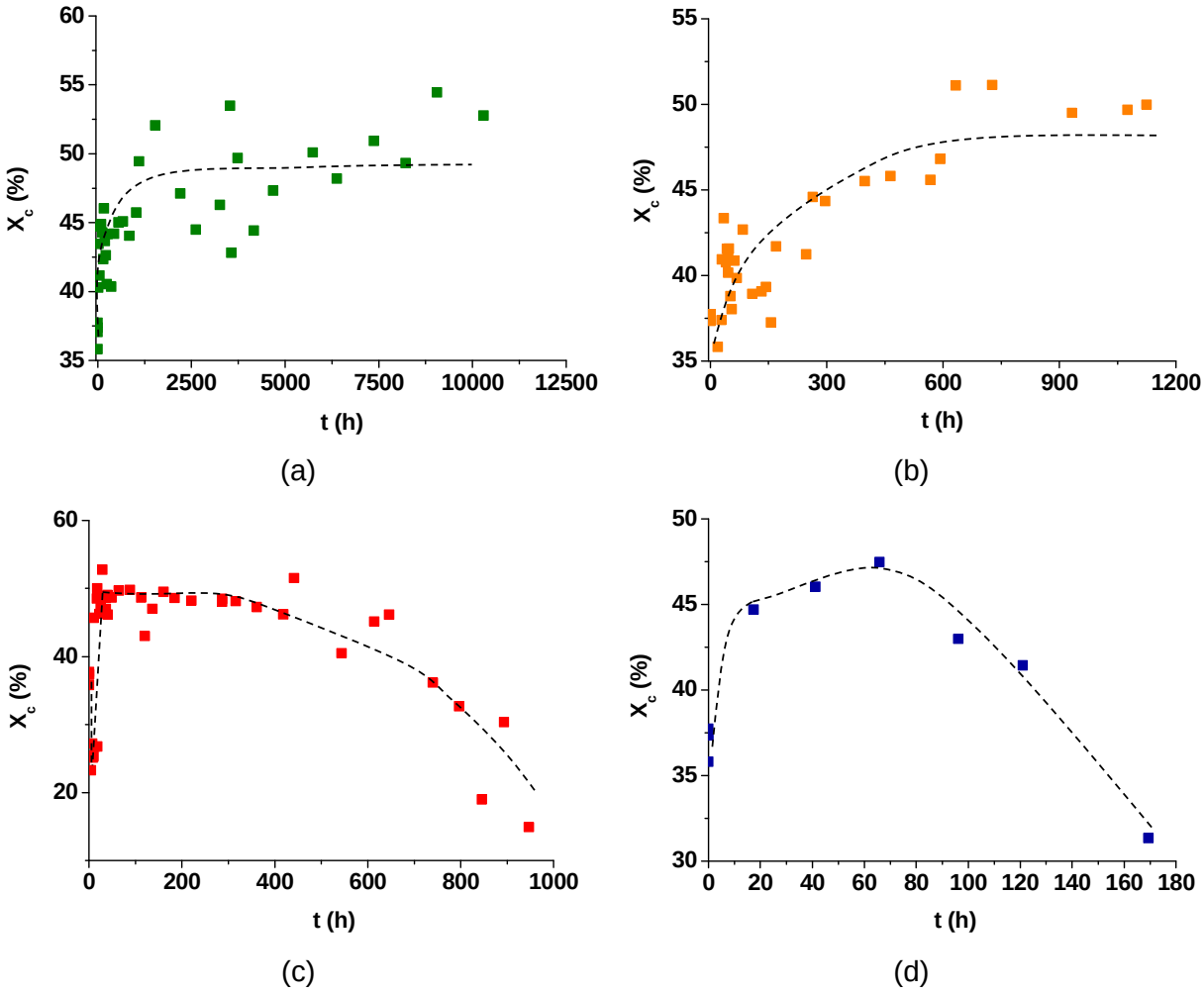


Figure IV-42 : Evolution du taux de cristallinité au cours du vieillissement thermique du PEEK dans l'air à 250 °C (a), 280 °C (b), 300 °C (c) et 320 °C (d).

Pour les quatre températures de vieillissement étudiées, X_c augmente dès le début de l'exposition. Cette augmentation est due aux phénomènes de recuit / chimicristallisation ayant lieu pendant le vieillissement. Les Figure IV-43 et Figure IV-44 révèlent que l'aire du pic de fusion principal a plutôt tendance à diminuer dans les premiers instants d'exposition en raison de la fusion des lamelles primaires les plus fines (détectées au pied du pic de fusion principal, voir Figure IV-37) dès la mise en exposition des échantillons, alors que le

taux de cristallinité global augmente. Cette augmentation serait donc due principalement à la formation des lamelles secondaires.

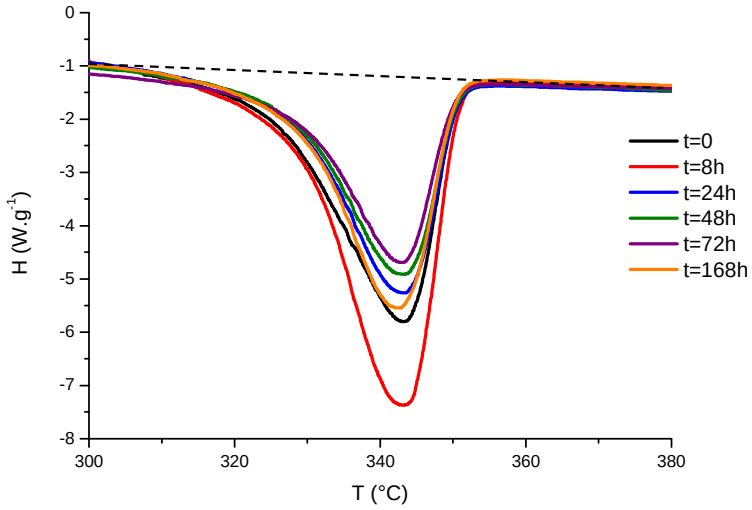


Figure IV-43 : Evolution du pic de fusion principal dans les premiers instants d'exposition à 250 °C dans l'air.

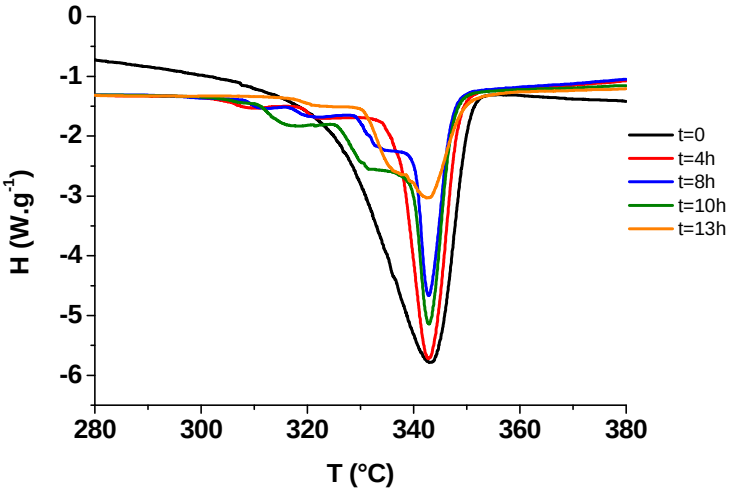


Figure IV-44 : Evolution du pic de fusion principal dans les premiers instants d'exposition à 300 °C dans l'air.

Bien que les valeurs soient assez dispersées, le taux de cristallinité global finit par se stabiliser alors que nous avons vu précédemment que la taille des cristaux secondaires (et même primaire à 300 et 320 °C) continue d'augmenter.

Le Tableau IV-8 donne les valeurs maximales du taux de cristallinité global $X_{c,max}$ et les durées d'exposition pour atteindre ces valeurs aux quatre températures d'exposition étudiées. Les valeurs de $X_{c,max}$ sont toutes du même ordre de grandeur : ≈ 47 %. On en déduit que $X_{c,max}$ est indépendant de la température.

A 300 et 320 °C, les Figure IV-42 (c) et (d) montrent même une chute du taux de cristallinité global après 500 h et 80 h respectivement. Rappelons que la dégradation thermique du PEEK entraine un phénomène prédominant de réticulation et que celle-ci est thermo-activée. A haute température, le taux de réticulation important va empêcher les lamelles primaires les plus fines fondues dès la mise en exposition de l'échantillon (voir Figure IV-37) de recristalliser lors du refroidissement à température ambiante avant analyse des échantillons, d'où une diminution du taux de cristallinité globale.

T (°C)	t pour lequel $X_{c,max}$ (h)	X_{cmax} (%)
250	169	47 ± 4
280	170	48 ± 2
300	11	46 ± 6
320	17	46 ± 1

Tableau IV-8 : Taux de cristallinité maximal ($X_{c,max}$) et durée d'exposition pour atteindre cette valeur dans l'air entre 250 et 320 °C.

III.2 Effet de la pression d'oxygène

L'influence de la pression partielle d'oxygène sur les modifications morphologiques des films de PEEK a été étudiée entre 0,21 et 20 bars d'oxygène à 250 °C.

III.2.1 Evolution des thermogrammes DSC au niveau du pic de fusion

A titre d'exemple, des thermogrammes DSC de films de PEEK exposés après différents temps d'exposition sous 10 bars d'oxygène à 250 °C sont représentés sur la Figure IV-45. Comme dans l'air, la présence de deux pics de fusion est observée : un pic principal correspondant aux lamelles primaires et un pic secondaire apparaissant à plus basse température et attribué aux lamelles secondaires. Ce dernier apparait dès les premiers instants d'exposition et se décale progressivement vers les plus hautes températures au cours du vieillissement.

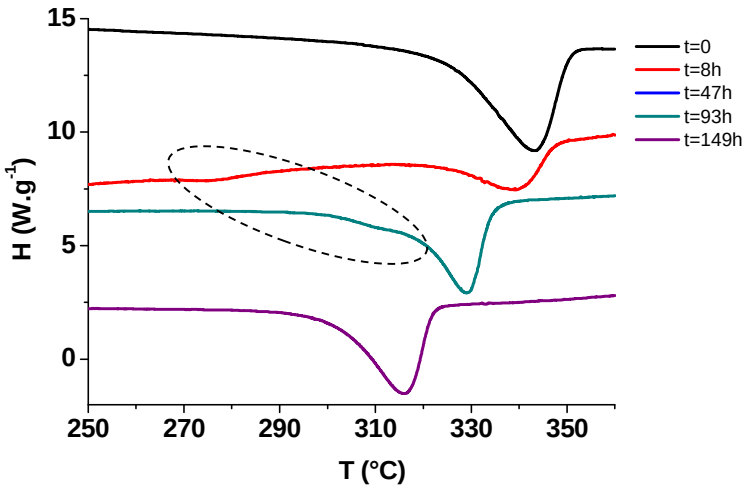
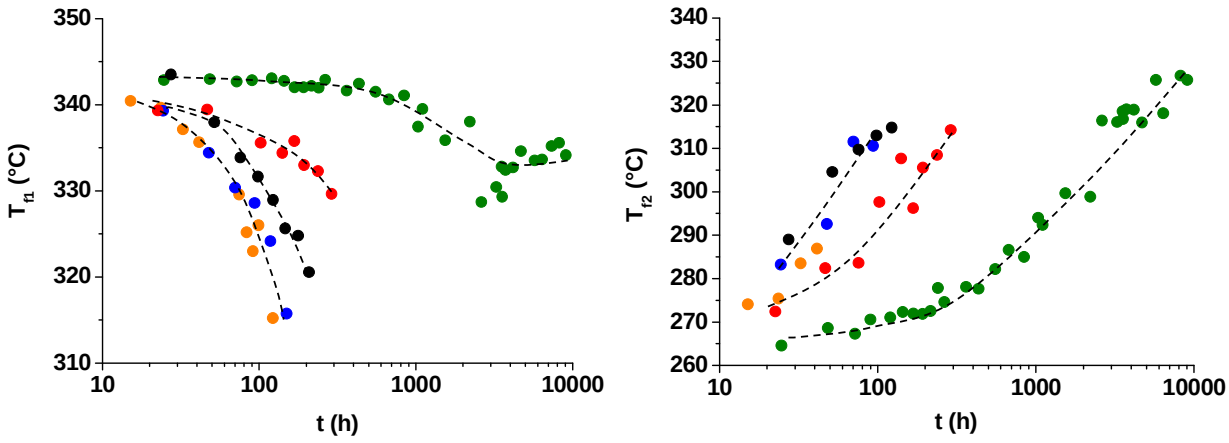


Figure IV-45 : Evolution du thermogramme DSC du PEEK au cours de son vieillissement thermique sous 10 bars d'oxygène à 250 °C.

La Figure IV-46 rapporte l'évolution des températures de fusion des cristaux primaires (T_{f1}) et secondaires (T_{f2}). Le point de fusion de ces premiers diminue tandis que celui de ces derniers augmente. Il apparait clairement que ces évolutions sont activées par la pression partielle d'oxygène.



(a) (b)

Figure IV-46 : Evolution de la température de fusion du pic principal (a) et du pic secondaire (b) au cours du vieillissement thermique du PEEK à 250 °C sous la pression d'oxygène de 0,21 bar (pression atmosphérique, en vert), 3 bars (rouge), 8 bars (noir), 10 bars (bleu) et 20 bars (orange).

III.2.2 Epaisseurs des lamelles cristallines

Comme précédemment, les épaisseurs des lamelles primaires et secondaires ont été déterminées à partir de la relation de Gibbs-Thomson (Équation IV-5). Leur évolution au cours du temps sont représentées sur la Figure IV-47, pour les différentes pressions partielles d'oxygène étudiées. On observe le même comportement que dans l'air, la pression d'oxygène accélérant juste les phénomènes. D'une part, l'épaisseur des lamelles primaires diminue. D'autre part, les lamelles secondaires s'épaississent jusqu'à devenir des lamelles primaires et ne plus être observées. Les phénomènes de recuit / chimicristallisation n'affectent pas les lamelles primaires, mais seulement les lamelles secondaires.

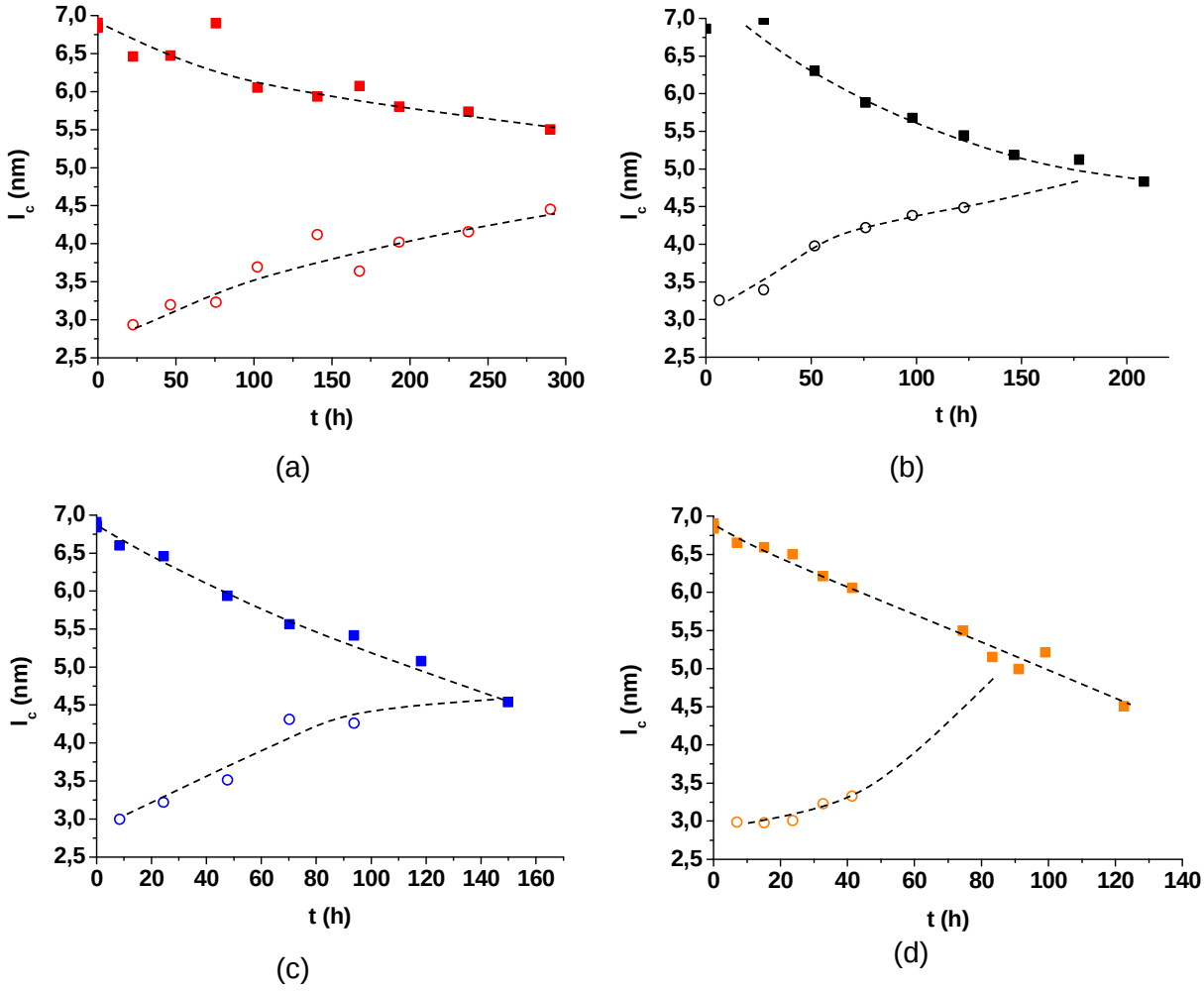


Figure IV-47 : Evolution de l'épaisseur des lamelles cristallines primaires (symboles pleins, ■) et secondaires (symboles vides, ○) au cours du vieillissement thermique du PEEK sous la pression d'oxygène de 3 bars (en rouge), 8 bars (noir), 10 bars (bleu) et 20 bars (orange) à 250 °C.

III.2.3 Taux de cristallinité total

Le taux de cristallinité global a été déterminé de la même façon que dans l'air, grâce à l'Équation IV-6. La Figure IV-48 rapporte son évolution au cours du vieillissement sous les différentes pressions partielles d'oxygène étudiées. Comme dans l'air, X_c augmente dès le début de l'exposition puis se stabilise, malgré une importante dispersion des résultats. Le Tableau IV-9 donne les valeurs maximales du taux de cristallinité $X_{c,max}$ et les durées d'exposition pour atteindre ces valeurs. Notons que les valeurs de $X_{c,max}$ sont toutes du même ordre de grandeur, excepté à 8 bars où $X_{c,max}$ est un peu plus élevée. On en déduit que $X_{c,max}$ est aussi indépendant de la pression partielle d'oxygène.

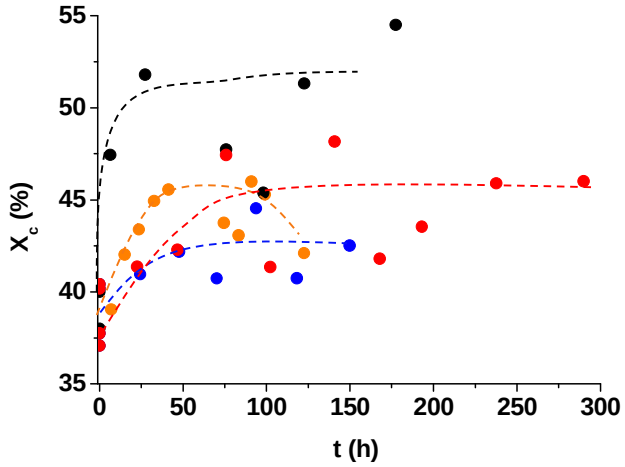


Figure IV-48 : Evolution du taux de cristallinité au cours du vieillissement thermique du PEEK sous la pression d'oxygène de 3 bars (en rouge), 8 bars (noir), 10 bars (bleu) et 20 bars (orange) à 250 °C.

P_{O2} (bar)	t pour lequel $X_{c,max}$ (h)	$X_{c,max}$ (%)
3	46	45 ± 3
8	27	53 ± 5
10	25	42 ± 1
20	24	45 ± 1

Tableau IV-9 : Taux de cristallinité maximal ($X_{c,max}$) et durée d'exposition pour atteindre cette valeur aux différentes pressions partielles d'oxygène à 250 °C.

III.3 Proposition de mécanisme

Les phénomènes responsables des modifications de la structure morphologique du PEEK détaillées précédemment sont donc le recuit et la chimicristallisation. Le recuit se produit dès

la mise en température des échantillons à l'état caoutchoutique : la mobilité moléculaire permet aux chaines de la phase amorphe situées au voisinage immédiat de la phase cristalline d'adopter une conformation plus stable en cristallisant. La chimicristallisation a lieu lorsque la dégradation thermique entraine des coupures de chaine. C'est aussi le cas dès la mise en température des échantillons à l'état caoutchoutique car il se produit alors l'amorçage de la dégradation thermique par thermolyse (voir Figure IV-17). Les coupures de chaine ont pour conséquence la libération de courts segments de chaine du réseau d'enchevêtrements de la phase amorphe, qui vont pouvoir migrer pour se réarranger en cristallisant. Ces deux phénomènes sont difficilement séparables. En effet, des essais en température sous atmosphère inerte n'auraient pas permis de distinguer l'effet de chacun de ces deux phénomènes.

Néanmoins, le recuit est certainement le phénomène majoritairement responsable de la formation de cristaux secondaires, puisque ceux-ci apparaissent dès le début de l'exposition des échantillons, même aux temps courts et aux températures suffisamment basses (à 200 et 220 °C) où le nombre de coupures de chaine reste très faible. Par contre, la chimicristallisation est quant à elle probablement responsable de l'épaississement des cristaux secondaires, puisque le nombre de coupures de chaine augmente avec le temps d'exposition.

Au final, on peut proposer le scénario de modification de la morphologie cristalline schématisé sur la Figure IV-49. Deux domaines de température sont distingués. Le premier est inférieur à la température de début de fusion (290 °C) du PEEK non vieilli, c'est-à-dire que la mise en température du matériau n'entraine pas la fusion des lamelles primaires les plus fines (voir Figure IV-37). Le second est supérieur à cette température et va donc conduire à une modification plus ou moins importante de la partie basse du pic de fusion principal. Dans ce second domaine, plus la température d'exposition sera haute, plus les modifications du pic de fusion principal seront importantes (voir Figure IV-37). En effet, à 250 et 280 °C, il a été observé une diminution puis une stabilisation de l'épaisseur des lamelles primaires alors qu'à 300 et 320 °C, celles-ci s'épaississent indiquant que le processus de recuit / chimicristallisation les affecte également. En revanche, un épaississement des lamelles secondaires a été mis en évidence quelle que soit la température de vieillissement.

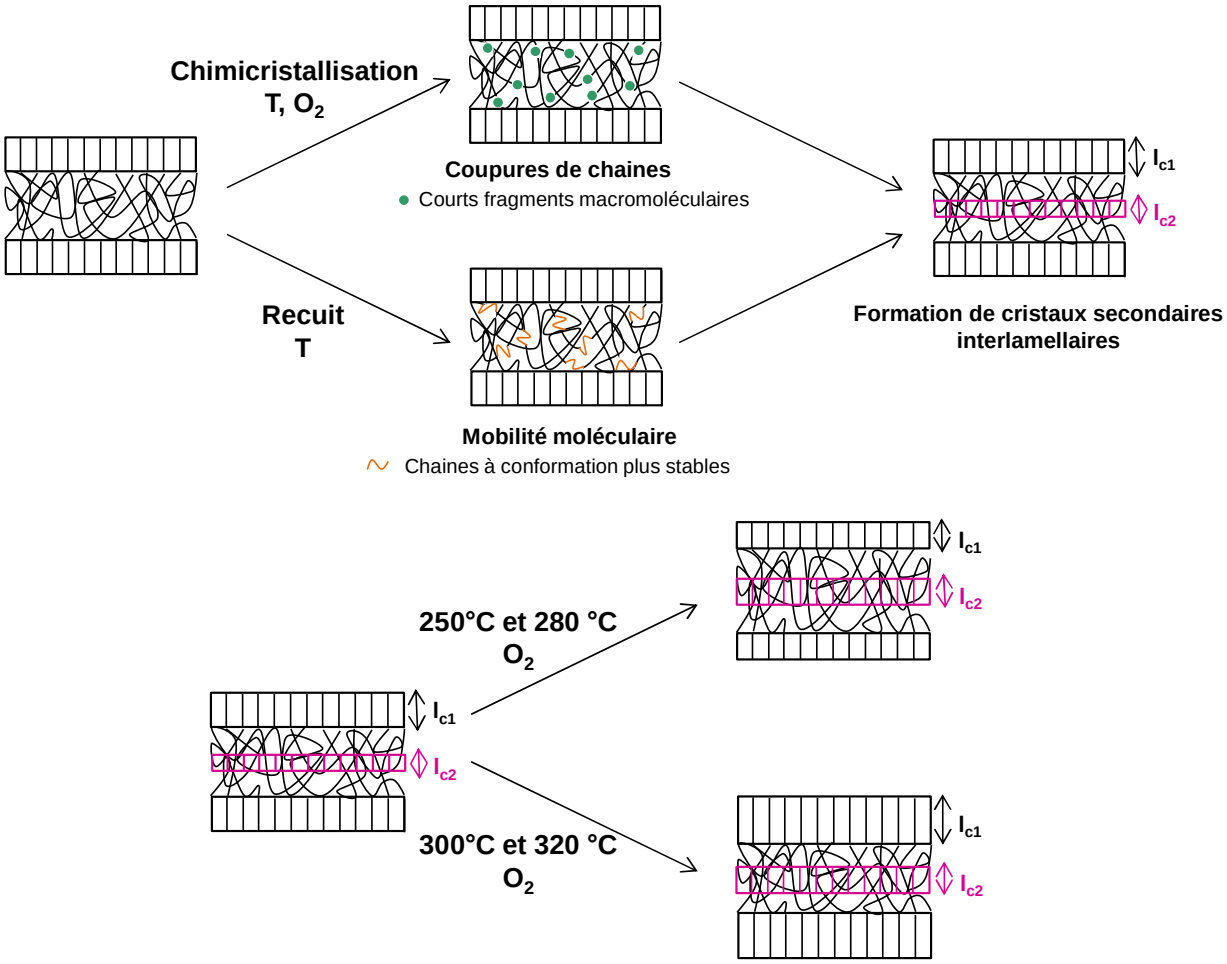


Figure IV-49 : Schématisation des phénomènes de recuit et chimicristallisation entrainant la formation et l'épaississement des lamelles secondaires et l'épaississement des lamelles primaires suivant la température d'exposition.

IV Détermination des épaisseurs de couches oxydées : vers l'échelle microscopique

Les conséquences du vieillissement thermo-oxydant au niveau des différentes échelles structurales du PEEK qui viennent d'être détaillées ont été analysées exclusivement sur des films minces, dont l'épaisseur ne dépasse pas 60 µm, afin de garantir une diffusion d'oxygène immédiate et une oxydation homogène dans toute l'épaisseur des échantillons.

Pour rappel, lorsque l'épaisseur des échantillons est plus importante, l'oxygène réagit plus rapidement avec le polymère qu'il ne diffuse dans l'épaisseur, c'est-à-dire de la surface vers le cœur de l'échantillon. Cela entraine la formation d'un profil de dégradation dans l'épaisseur et la présence d'une couche superficielle oxydée. Cette couche oxydée étant plus fragile que le cœur non dégradé, elle peut entrainer une fissuration superficielle du matériau à long terme, comme illustré sur la Figure IV-50.

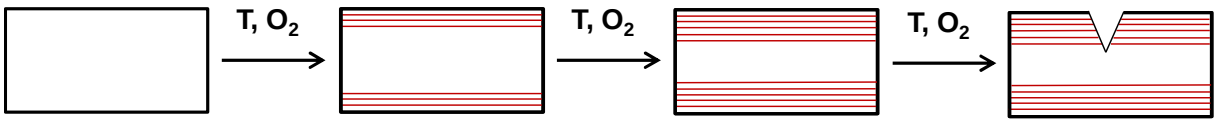


Figure IV-50 : Schéma de formation d'une couche superficielle oxydée entrainant la fissuration d'un matériau soumis à un vieillissement thermo-oxydant.

Comme pour le PEI, les profils de dégradation d'échantillons de PEEK de 3 mm d'épaisseur dans l'air à 280 et 300 °C ont été étudiés par trois techniques d'analyse différentes et complémentaires : la microscopie optique, la spectroscopie IRTF en mode ATR et la micro-indentation. Cette dernière technique a également permis d'étudier les conséquences du vieillissement thermo-oxydant sur les propriétés élastiques du PEEK. Nous tenterons notamment d'établir une relation entre les évolutions du module élastique et du taux de cristallinité dans l'épaisseur des échantillons au cours du vieillissement.

IV.1 Epaisseurs de couches oxydées

IV.1.1 Microscopie optique

Comme pour le PEI, les micrographies des coupes transversales des échantillons de PEEK vieillis ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique Axio Imager A2m de chez Zeiss, avec un grossissement de 2,5. A titre d'exemple, la Figure IV-51 présente des micrographies obtenues après plusieurs durées de vieillissement dans l'air à 300 °C. Dans un premier temps, notons que le PEEK se colore lorsqu'il est exposé en température. En effet, des couches superficielles oxydées de couleur marron, c'est-à-dire plus foncées que le centre des échantillons, apparaissent clairement sur ces images. La Figure IV-52 rapporte l'évolution des valeurs moyennes de l'épaisseur de la couche oxydée (l_{ox}), déterminée à partir de ces micrographies en fonction du temps de vieillissement. Une augmentation est observée jusqu'à une valeur maximale moyenne de l'ordre de 700 µm pour les deux températures étudiées.

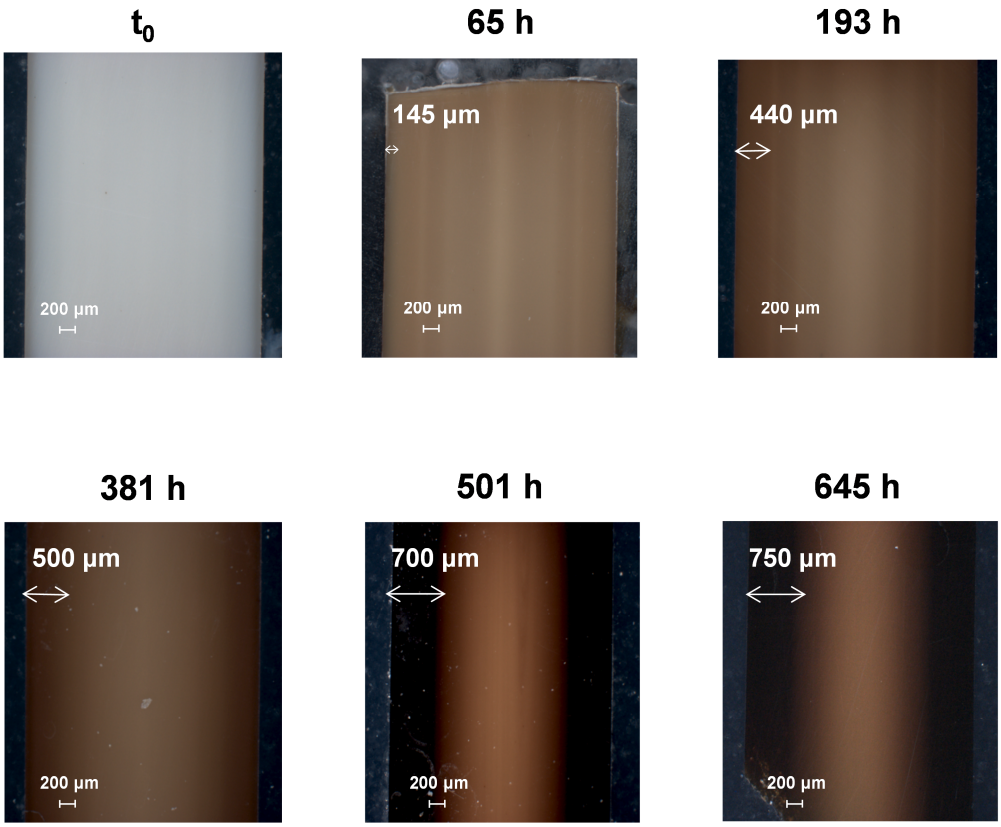


Figure IV-51 : Observation au microscope optique (grossissement x 2,5) de la couche superficielle oxydée du PEEK après différentes durées d'exposition dans l'air à 300 °C.

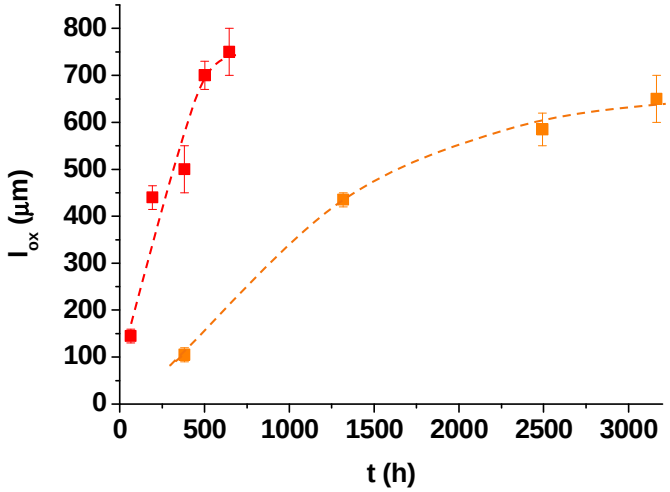
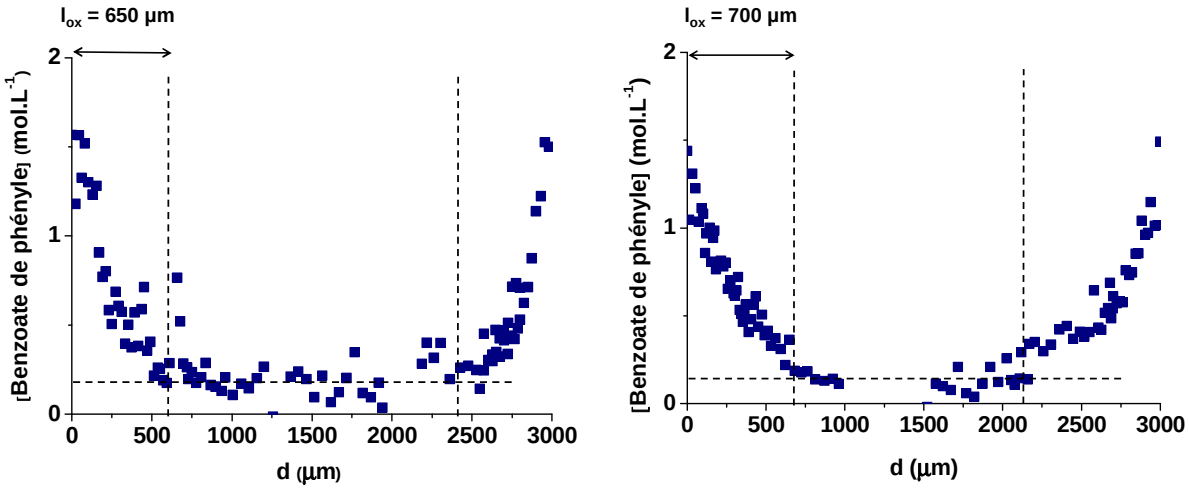


Figure IV-52 : Evolution de l'épaisseur de la couche oxydée au cours du vieillissement thermique du PEEK dans l'air à 280 °C (en orange) et 300 °C (rouge).

IV.1.2 Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie IRTF en mode ATR permet de suivre l'évolution des bandes caractéristiques de la dégradation thermique du PEEK, détaillées précédemment (voir Tableau IV-1), dans l'épaisseur des échantillons. Nous avons choisi de suivre la bande d'absorption IR à 1740 cm^{-1}, attribuée à la liaison C-O du groupe carbonyle du benzoate de phényle, car celle-ci est de loin la plus intense de tous les produits d'oxydation.

A titre d'exemple, la Figure IV-53 rapporte des profils de concentration en benzoate de phényle d'un bord à l'autre de l'échantillon, après 3166 h d'exposition dans l'air à 280 °C, et après 645 h d'exposition dans l'air à 300 °C. La concentration en produits d'oxydation augmente progressivement dans la couche dégradée et est nulle au centre de l'échantillon. Les profils obtenus permettent de déterminer des épaisseurs de couche oxydée, qui sont récapitulées dans le Tableau IV-10 pour les deux températures de vieillissement étudiées. Elles augmentent aussi avec le temps de vieillissement jusqu'à atteindre une valeur maximale. Les épaisseurs maximales déterminées par spectroscopie IR dans l'air à 280 et 300 °C sont similaires : elles sont de 600 et 650 µm respectivement.



(a) (b)

Figure IV-53 : Profils de concentration de benzoate de phényle dans l'épaisseur de l'échantillon de PEEK après 3166 h d'exposition dans l'air à 280 °C (a) et après 645 h d'exposition dans l'air à 300 °C (b).

	t (h)	l_{ox} (µm)
280 °C	3166	650
	2492	650
	1317	400
300 °C	645	700
	501	700
	381	400
	193	-

Tableau IV-10 : Epaisseur de couche oxydée du PEEK déterminée par spectroscopie IRTF en mode ATR, après différentes durées d'exposition dans l'air à 280 et 300 °C.

IV.1.3 Micro-indentation

Les mesures de micro-indentation permettent d'obtenir les profils des propriétés élastiques dans l'épaisseur des échantillons par la détermination du module d'indentation. A titre d'exemple, la Figure IV-54 rapporte les profils de module élastique obtenus après 3166 h d'exposition dans l'air à 280 °C et après 645 h d'exposition dans l'air à 300 °C. Ces profils sont comparés à celui d'un échantillon de PEEK non vieilli. Notons que ce dernier présente déjà un profil, le module n'étant pas constant dans toute l'épaisseur. En effet, le module élastique est plus faible à la surface qu'au cœur de l'échantillon. Une valeur moyenne de module pour un échantillon de PEEK non vieilli de 5,0 ± 0,5 GPa a cependant été calculée, et comparée au module d'Young déterminé par traction uniaxiale. Comme pour le PEI, ces essais ont été réalisés sur une machine de traction Instron 5966 équipée d'un extensomètre. Cinq éprouvettes de géométrie de type haltère (épaisseur : 3 mm, largeur : 4 mm et longueur utile : 20 mm) schématisé sur la Figure IV-55 ont été sollicitées en traction, à une vitesse de déformation de 1 $mm.min^{-1}$ à température ambiante. Les courbes contrainte-déformation, représentées sur la Figure IV-56, permettent de déterminer une valeur moyenne de module d'Young de 4,2 ± 0,1 GPa pour un échantillon de PEEK non vieilli. Cette valeur est un peu plus faible que celle déterminée par micro-indentation.

Concernant la variation du profil de module élastique au cours du vieillissement dans l'air, deux comportements se distinguent :
Tout d'abord, après 3166 h à 280 °C et jusqu'à 381 h à 300 °C le module élastique local augmentent par rapport au PEEK non vieilli. Cependant, le même type de profil dans l'épaisseur étant observé, il n'est pas possible de déterminer une épaisseur de couche oxydée.

Par contre, après 501 et 645 h à 300 °C, les résultats montrent une diminution du module élastique dans la couche oxydée et une augmentation de ce dernier au cœur de l'échantillon. Il a donc été possible de déterminer une épaisseur de couche oxydée à partir de ces profils. Les valeurs sont données dans le Tableau IV-11 pour les deux durées d'exposition étudiées.

Nous tenterons d'expliquer, dans la prochaine partie, l'origine de l'impact du vieillissement thermique sur les propriétés élastiques du PEEK pour les vieillissements les plus longs dans l'air à 300 °C.

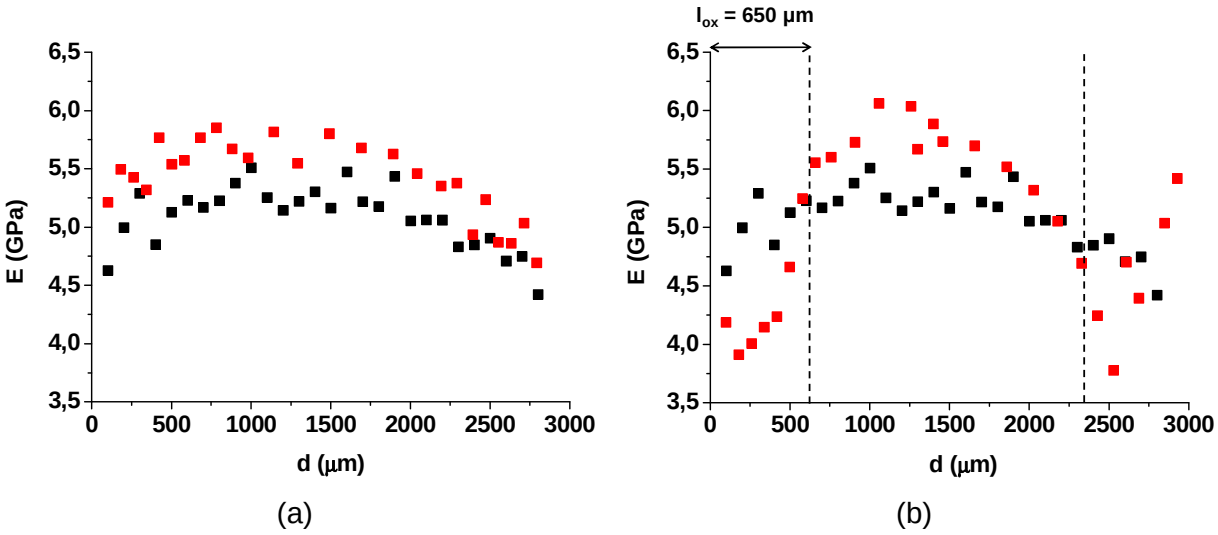


Figure IV-54 : Evolution des profils de module élastique mesurés par micro-indentation dans l'épaisseur d'un échantillon de PEEK avant (en noir) et après (rouge) 3166 h d'exposition dans l'air à 280 °C (a) et 645 h d'exposition dans l'air à 300 °C (b).

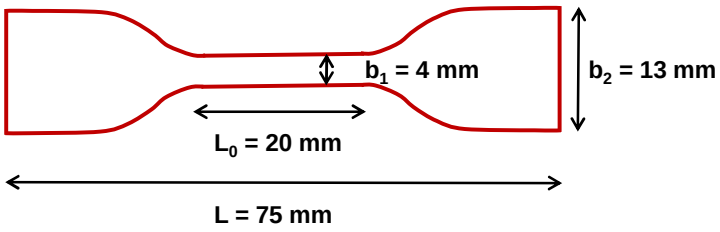


Figure IV-55 : Schéma d'une éprouvette de traction de géométrie de type haltère, utilisée pour les essais de traction uniaxiale.

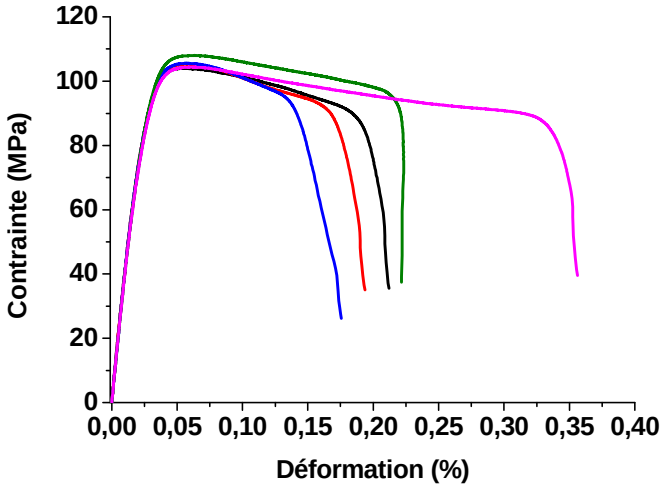


Figure IV-56 : Courbes de traction uniaxiale des éprouvettes de type haltère de PEEK non vieilli.

	t (h)	l_{ox} (µm)
300 °C	645	650
	501	650
	381	-

Tableau IV-11 : Epaisseurs de couche oxydée du PEEK déterminées par micro-indentation, après différentes durées d'exposition dans l'air à 300 °C.

IV.1.4 Discussion

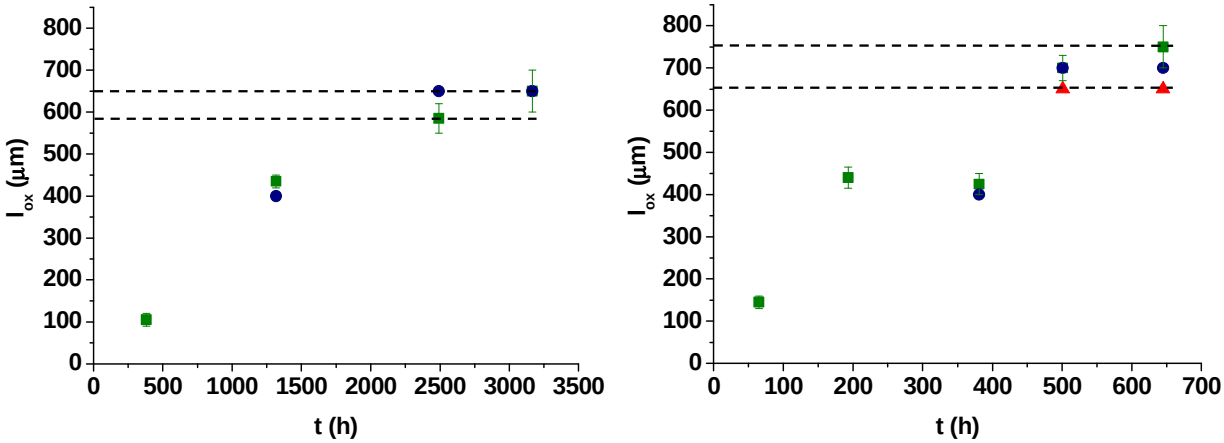
Afin de confronter les résultats précédents issus de trois techniques d'analyse différentes, la Figure IV-57 compare les épaisseurs de couche oxydée déterminées à partir des micrographies obtenues par microscopie optique, des profils de concentration en benzoate de phényle obtenus par spectroscopie IRTF en mode ATR, et des profils de module élastique obtenus par micro-indentation.

Une bonne corrélation est observée entre ces trois techniques, comme cela était déjà le cas pour le PEI. En effet, les valeurs de l_{ox} déterminées après chaque durée d'exposition et à chaque température sont très proches. De plus, la Figure IV-58 montre que l'augmentation de la concentration des produits d'oxydation (en particulier du benzoate de phényle) après 645 h d'exposition dans l'air à 300 °C est parfaitement corrélée avec la chute du module d'Young.

Cependant, bien que tous les résultats soit comparables, la technique de microscopie optique a une meilleure sensibilité car elle permet de déterminer des couches oxydées plus faibles. En effet, le changement de couleur est visible avant que les modifications chimiques

suivies par IRTF ou les modifications de propriétés élastiques suivies par micro-indentation ne puissent être détectées. De plus, le PEEK étant un polymère semi-cristallin à l'état vitreux à température ambiante, la micro-indentation n'est pas la meilleure technique permettant d'obtenir des profils de dégradation du PEEK. En effet, cette méthode ne détecte une couche oxydée qu'à 300 °C pour des longs temps de vieillissement.

D'après la Figure IV-57, l_{ox} augmente au cours de l'exposition jusqu'à atteindre une valeur maximale relativement proche pour les deux températures de vieillissement étudiées (280 et 300 °C), qui se situe entre 600 et 750 µm.
Notons que, comme nous l'avons vu précédemment pour le PEI, le PEEK présente des épaisseurs maximales de couche oxydée importantes dans l'air à haute température, en comparaison avec les thermodurs comme par exemple les époxy (50 µm en moyenne).



(a) (b)

Figure IV-57 : Evolution de l'épaisseur de la couche oxydée déterminées par microscopie optique (■), spectroscopie IRTF en mode ATR (●) et micro-indentation (▲) au cours du vieillissement thermique du PEEK dans l'air à 280 °C (a) et 300 °C (b).

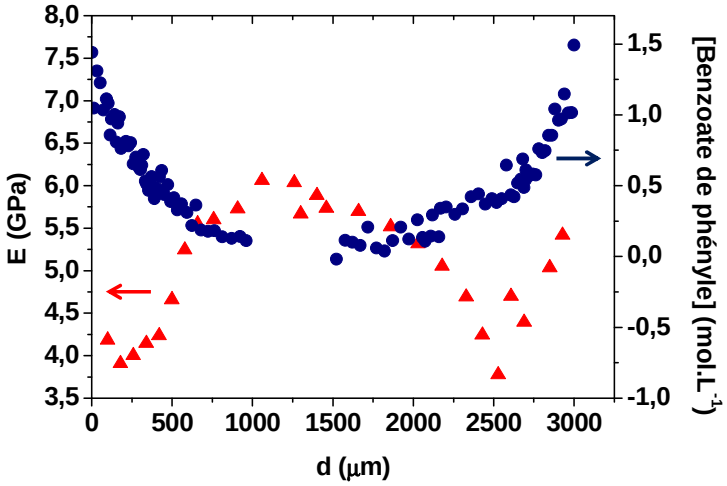


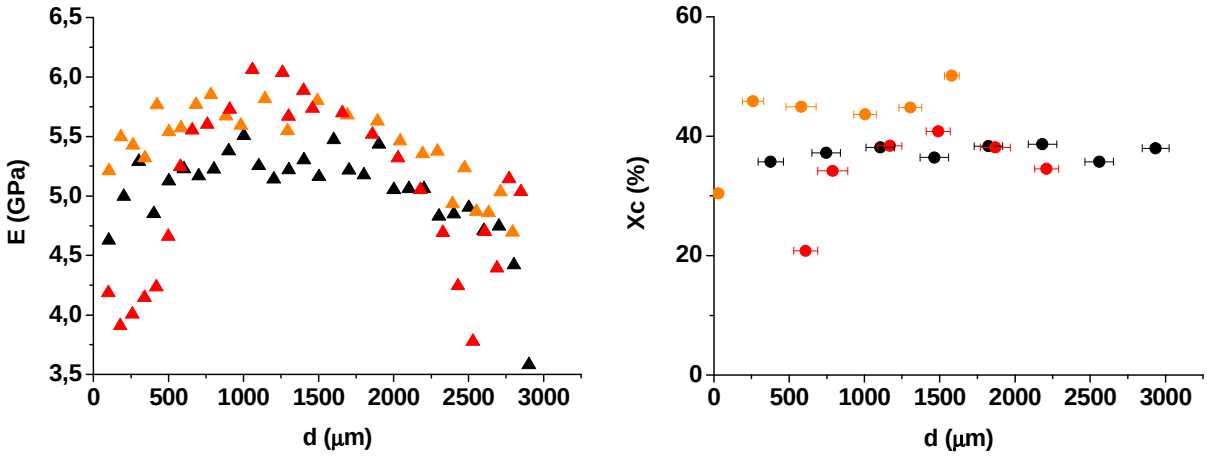
Figure IV-58 : Comparaison des profils de dégradation déterminés par spectroscopie IRTF en mode ATR (●) et micro-indentation (▲) dans l'épaisseur du PEEK après 645 h d'exposition dans l'air à 300 °C.

IV.2 Impact du vieillissement thermique sur les propriétés élastiques

Nous venons de voir que la dégradation thermique du PEEK entraine une augmentation du module d'indentation dans toute l'épaisseur de l'échantillon. Cependant, pour des temps de vieillissement assez long à 300 °C, le module diminue dans la couche oxydée.

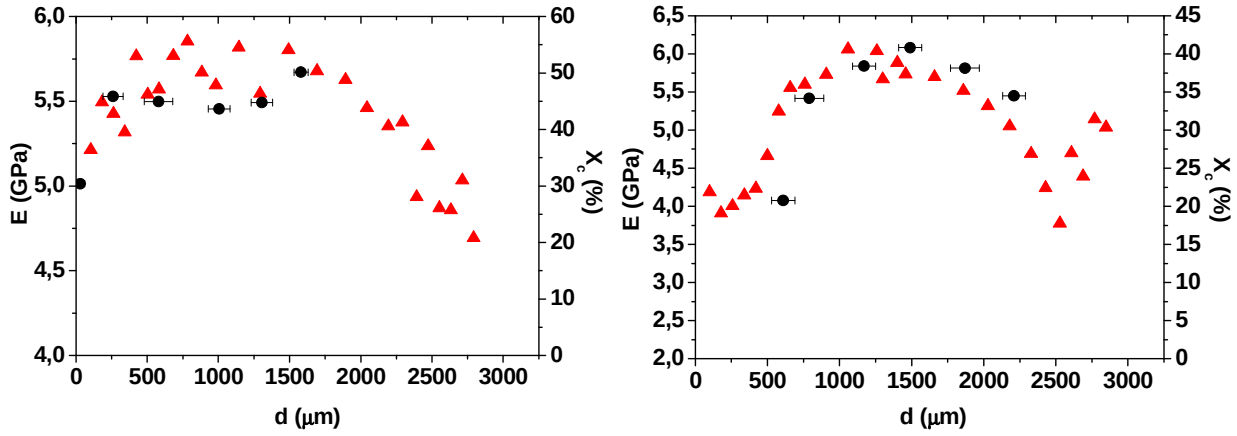
Nous avons tenté de relier ces changements de propriétés élastiques au taux de cristallinité. La Figure IV-59 compare respectivement les profils de module élastique et du taux de cristallinité dans l'échantillon non vieilli et des échantillons vieillis dans l'air à 280 °C et 300 °C. Les profils de cristallinité ont été obtenus en découpant au microtome les échantillons vieillis, de la surface jusqu'au centre par pas de 100 à 200 µm. Les films ainsi obtenus ont ensuite été analysés en DSC pour obtenir le taux de cristallinité. Ces profils montrent une similitude dans l'évolution du module élastique et du taux de cristallinité. En effet, ces deux propriétés augmentent après vieillissement à 280 °C dans toute l'épaisseur de l'échantillon, et diminuent dans la couche oxydée après 645 h d'exposition dans l'air à 300 °C. Cette diminution s'explique par le fait qu'à 300 °C, une petite partie des cristaux commence à fondre. Aux forts taux de conversion de la réticulation, la recristallisation des cristaux depuis le fondu est empêchée pendant le refroidissement des échantillons jusqu'à température ambiante, d'où une diminution de X_c (voir III.1.3).

La Figure IV-60 révèle la corrélation entre le module élastique et X_c dans l'épaisseur des échantillons.



(a) (b)

Figure IV-59 : Profils du module élastique (a) et du taux de cristallinité (b) mesurés dans l'épaisseur d'un échantillon de PEEK avant (en noir) et après 3166 h d'exposition dans l'air à 280 °C (orange) et après 645 h d'exposition dans l'air à 300 °C (rouge).



(a) (b)

Figure IV-60 : Comparaison des profils de module élastique (▲) et du taux de cristallinité (●) mesurés dans l'épaisseur d'un échantillon de PEEK après 3166 h d'exposition dans l'air à 280 °C (a) et après 645 h d'exposition dans l'air à 300 °C (b).

L'ensemble des résultats obtenus sur les échantillons avant et après vieillissement dans l'air à 280 et 300 °C, ainsi que les données compilées de la littérature [29]–[31] ont permis d'obtenir une corrélation entre le module élastique et le taux de cristallinité du PEEK. En effet, la Figure IV-61 montre que le module élastique augmente linéairement avec X_c, qu'il soit déterminé par micro-indentation ou par traction uniaxiale. Cependant, ces deux méthodes ne donnent pas la même valeur de module. Elle est plus importante en micro-indentation. Cette technique permet d'obtenir l'ordre de grandeur du module élastique, mais

nécessite un facteur correctif pour obtenir la valeur réelle du module d'Young. Pour le PEEK, ce facteur correctif est de 0,84.

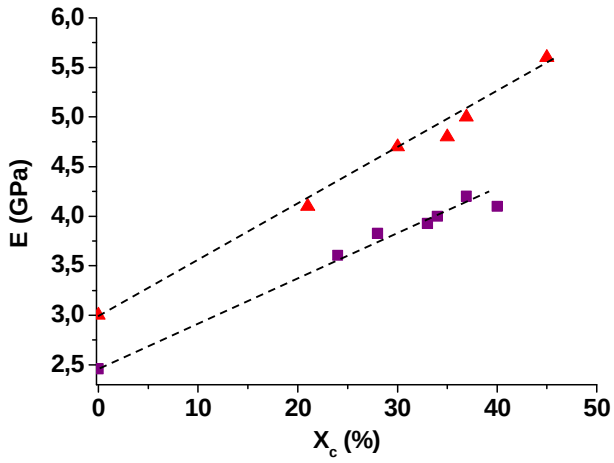


Figure IV-61 : Variation du module élastique déterminé par des essais d'indentation (▲) et de traction (■) avec le taux de cristallinité taux de cristallinité.

La Figure IV-62 rapporte l'évolution du module d'Young normalisé par celui de la phase amorphe du PEEK (E_0 = 2,5 GPa en traction uniaxiale [30] et E_0 = 3 GPa en micro-indentation [31]). Tous les points sont situés sur la même droite, ce qui permet d'obtenir la relation suivante entre le module d'Young normalisé et le taux de cristallinité (Équation IV-7) :

$$\frac{E}{E_0} = 1 + 1{,}83.10^{-2} \times X_c$$ ***Équation IV-7***

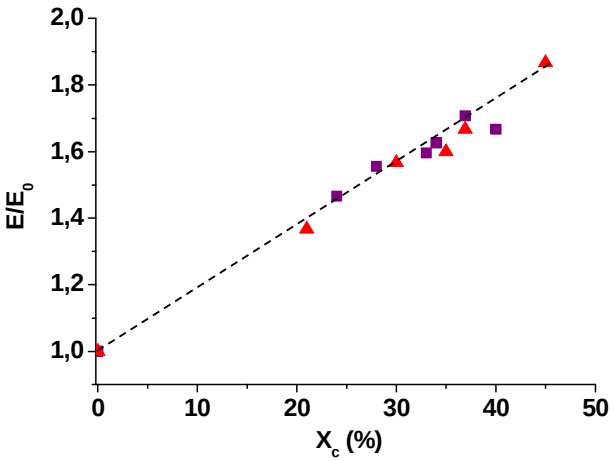


Figure IV-62 : Variation du module d'Young normalisé (E/E_0) du PEEK déterminé par micro-indentation (▲) et traction uniaxiale (■) avec le taux de cristallinité.

Les modifications des propriétés élastiques mises en évidence par micro-indentation sont donc liées aux modifications de la structure cristalline, et notamment au taux global de cristallinité.
A 300 °C, lorsque les échantillons sont suffisamment dégradés pour entrainer une diminution du taux de cristallinité dans la couche oxydée, le module diminue. Au contraire, au cœur des échantillons, le matériau va subir uniquement un recuit (l'oxygène n'ayant pas diffusé jusqu'au centre) entrainant une augmentation de X_c, et donc du module élastique. Il en est de même pour les échantillons vieillis à 280 °C pour lesquels les phénomènes de recuit / chimicristallisation entraine l'augmentation de X_c.

Cependant, l'Équation IV-7 est une relation purement empirique. D'après Tobolsky [32], l'effet de la cristallinité sur le module élastique peut être estimé par la relation théorique suivante (Équation IV-8) :

$$E = b\left(e_{coh} + X_c \frac{\Delta H_{f0} \times M}{V}\right) \qquad \textbf{\textit{Équation IV-8}}$$

Où e_{coh} est la densité d'énergie cohésive, X_c est le taux de cristallinité (en %), ΔH_{f0} est l'enthalpie de fusion du cristal, M est la masse molaire du monomère, V est le volume molaire et b est une constante.

La validité de cette relation a été vérifiée pour le PET semi-cristallin, pour lequel on a e_{coh} = 494 MPa, ΔH_{f0} = 117,6 J.g^{-1} [33], M = 192 g.mol^{-1} et V = 131 cm^3.mol^{-1}. A partir de la Figure IV-63, représentant le module d'Young normalisé par celui de la phase amorphe du PET avec le taux de cristallinité [34], [35], nous avons pu déterminer la pente de la droite et en déduire b : b = 6 ± 2.

De même, cette relation peut être appliquée au PEEK, avec e_{coh} = 418 MPa, ΔH_{f0} = 130 J.g^{-1} [33], M = 288 g.mol^{-1} et V = 206 cm^3.mol^{-1}. A partir de la pente de la Figure IV-62, la constante b est estimée à 25.

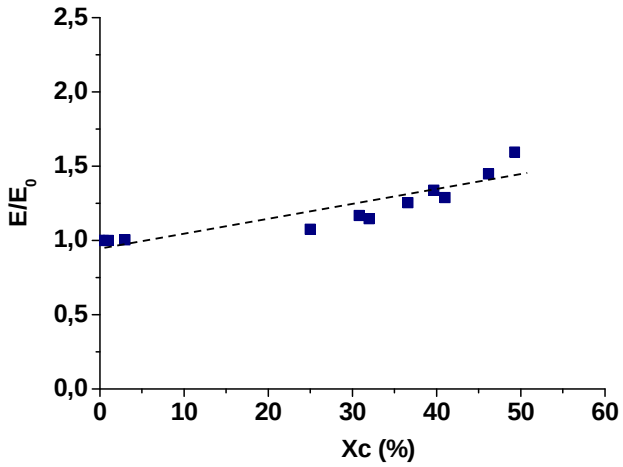


Figure IV-63 : Evolution du module normalisé (E/E_0), à partir de résultats de la littérature [34], [35], en fonction du taux de cristallinité.

Conclusion

Le but de ce chapitre était de mettre en évidence les effets du vieillissement thermique dans l'air et sous plus forte pression partielle d'oxygène sur la structure et les propriétés mécaniques de la matrice PEEK, un polymère semi-cristallin, afin d'établir les mécanismes de dégradation à chacune des échelles structurales du matériau.
Le PEEK a été étudié dans l'air entre 250 et 320 °C, et sous pression partielle d'oxygène (entre 0,4 et 50 bar) entre 180 et 250 °C, c'est-à-dire dans des domaines de température et de pression encore complètement ou presque inexplorés.

L'étude à l'échelle moléculaire, par analyse spectroscopique IRTF, a permis de déterminer les produits de dégradation s'accumulant dans la matrice PEEK. Dans l'air, ces produits sont l'anhydride benzoïque (à 1780 cm^{-1}), le benzoate de phényle (à 1740 cm^{-1}), la fluorénone (à 1718 cm^{-1}), le phénol (à 3650 cm^{-1}) et l'acide benzoïque (à 3525 cm^{-1}). Sous plus forte pression partielle d'oxygène, on retrouve majoritairement le benzoate de phényle et l'anhydride benzoïque.
Pour toutes les conditions d'exposition étudiées, le phénomène de réticulation reste largement prédominant sur les coupures de chaine, et des phénomènes de recuit / chimicristallisation ont été mis en évidence. Cependant, ces derniers sont difficilement séparables l'un de l'autre. Néanmoins un scénario de modification de la morphologie cristalline du PEEK au cours de son vieillissement thermique a été proposé. Le recuit et la chimicristallisation ont pour effet d'augmenter le taux de cristallinité du matériau. Celui-ci est étroitement lié aux propriétés élastiques, puisqu'il entraine une augmentation du module élastique. Lorsque les échantillons vieillis dans l'air à 300 °C et 320 °C atteignent un certain

taux de réticulation, leur taux de cristallinité diminue, car la réticulation empêche la recristallisation des plus fines lamelles primaires qui fondent dès la mise en température des échantillons. Cette diminution de cristallinité entraine alors une chute du module élastique.
Trois techniques d'analyse différentes mais complémentaires : la microscopie optique, la spectroscopie IRTF en mode ATR et la micro-indentation ont montré une bonne corrélation et ont permis de déterminer l'épaisseur de couche oxydée pour les vieillissements dans l'air à 280 et 300 °C. Cette dernière augmente au cours de l'exposition pour atteindre une valeur maximale relativement importante, de l'ordre de 600 à 750 µm.

Les mécanismes de dégradation thermique proposés permettront d'établir par la suite un schéma mécanistique de dégradation thermique du PEEK, duquel sera dérivé un modèle cinétique permettant de modéliser la dégradation thermique du matériau et ses conséquences sur les propriétés thermomécaniques.
Cependant, avant de passer à ce modèle, nous allons nous intéresser dans le chapitre qui suit au vieillissement humide des matrices PEI et PEEK, et notamment tenter d'établir des relations entre la structure et les propriétés de transport d'eau dans ces matériaux. Une attention particulière sera portée à l'impact des produits d'oxydation (qui sont des produits polaires) sur ces propriétés.

Références bibliographiques

[1] S. Commereuc, D. Vaillant, J. L. Philippart, J. Lacoste, J. Lemaire, and D. J. Carlsson, "Photo and thermal decomposition of iPP hydroperoxides," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 57, no. 2, pp. 175–182, Aug. 1997.

[2] D. J. Carlsson, R. Brousseau, and D. M. Wiles, "Reactions of sulfur dioxide with oxidized polyolefins," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 15, no. 1, pp. 67–79, Jan. 1986.

[3] M. Serror-Mimoun, "Etude du vieillissement thermique d'un jonc pultrudé en matériau composite," Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Centre de Paris, 2013.

[4] F. Gugumus, "Formation of ester functional groups in oxidizing polymers," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 65, no. 1, pp. 5–13, Jul. 1999.

[5] D. J. Carlsson and D. M. Wiles, "The Photodegradation of Polypropylene Films. II. Photolysis of Ketonic Oxidation Products," *Macromolecules*, vol. 2, no. 6, pp. 587–597, Nov. 1969.

[6] K. C. Cole and I. G. Casella, "Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation in films of poly(etheretherketone)," *Thermochim. Acta*, vol. 211, no. 0, pp. 209–228, 1992.

[7] L. . Perng, C. . Tsai, and Y. . Ling, “Mechanism and kinetic modelling of PEEK pyrolysis by TG/MS,” *Polymer*, vol. 40, no. 26, pp. 7321–7329, Dec. 1999.

[8] L. H. Perng, “Thermal cracking characteristics of PEEK under different environments by the TG/FTIR technique,” *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 37, no. 24, pp. 4582–4590, décembre 1999.

[9] J. N. Hay and D. J. Kemmish, “Thermal decomposition of poly(aryl ether ketones),” *Polymer*, vol. 28, no. 12, pp. 2047–2051, 1987.

[10] P. Patel, T. R. Hull, R. W. McCabe, D. Flath, J. Grasmeder, and M. Percy, “Mechanism of thermal decomposition of poly(ether ether ketone) (PEEK) from a review of decomposition studies,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, no. 5, pp. 709–718, 2010.

[11] S. J. Blanksby and G. B. Ellison, “Bond Dissociation Energies of Organic Molecules,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 36, no. 4, pp. 255–263, Apr. 2003.

[12] L. K. Nait-Ali, X. Colin, and A. Bergeret, “Kinetic analysis and modelling of PET macromolecular changes during its mechanical recycling by extrusion,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 2, pp. 236–246, février 2011.

[13] J. Pospíšil, “Chemical and photochemical behaviour of phenolic antioxidants in polymer stabilization: A state of the art report, part II,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 39, no. 1, pp. 103–115, Jan. 1993.

[14] X. Colin, L. Audouin, and J. Verdu, “Determination of thermal oxidation rate constants by an inverse method. Application to polyethylene,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 86, no. 2, pp. 309–321, Nov. 2004.

[15] M. Edge, N. Allen, R. Wiles, W. Mcdonald, and S. Mortlock, “Identification of luminescent species contributing to the yellowing of poly(ethyleneterephthalate) on degradation,” *Polymer*, vol. 36, no. 2, pp. 227–234, Jan. 1995.

[16] M. Edge, R. Wiles, N. S. Allen, W. A. McDonald, and S. V. Mortlock, “Characterisation of the species responsible for yellowing in melt degraded aromatic polyesters—I: Yellowing of poly(ethylene terephthalate),” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 53, no. 2, pp. 141–151, Aug. 1996.

[17] W. MacDonald, “New advances in poly(ethylene terephthalate) polymerization and degradation,” *Polym. Int.*, vol. 51, no. 10, pp. 923–930, Oct. 2002.

[18] W. Romão, M. F. Franco, Y. E. Corilo, M. N. Eberlin, M. A. S. Spinacé, and M.-A. De Paoli, “Poly (ethylene terephthalate) thermo-mechanical and thermo-oxidative degradation mechanisms,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 10, pp. 1849–1859, Oct. 2009.

[19] L. H. Buxbaum, “The degradation of poly(ethylene terephthalate),” *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 7, pp. 182–190, 1968.

[20] I. C. McNeill and M. Bounekhel, “Thermal degradation studies of terephthalate polyesters: 1. Poly(alkylene terephthalates),” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 34, no. 1–3, pp. 187–204, Jan. 1991.

[21] A. Launay, F. Thominette, and J. Verdu, “Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate): a kinetic study,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 46, no. 3, pp. 319–324, Jan. 1994.

[22] T. G. Fox and P. J. Flory, “Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight,” *J. Appl. Phys.*, vol. 21, no. 6, pp. 581–591, 1950.

[23] D. W. Van Krevelen and K. Te Nijenhuis, “Chapter 7 - Cohesive Properties And Solubility,” in *Properties of Polymers,* Elsevier, 2009 , pp. 189–225.

[24] M. Day, D. Sally, and D. M. Wiles, “Thermal degradation of poly(aryl-ether-ether-ketone): Experimental evaluation of crosslinking reactions,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 40, no. 9–10, pp. 1615–1625, 1990.

[25] A. Jonas and R. Legras, “Thermal stability and crystallization of poly(aryl ether ether ketone),” *Polymer*, vol. 32, no. 15, pp. 2691–2706, 1991.

[26] M. S. Rabello and J. R. White, “Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene — I. Chemi-crystallization,” *Polymer*, vol. 38, no. 26, pp. 6379–6387, 1997.

[27] B. Fayolle, E. Richaud, X. Colin, and J. Verdu, “Review: degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state,” *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 22, pp. 6999–7012, Oct. 2008.

[28] D. J. Blundell and B. N. Osborn, “The morphology of poly(aryl-ether-ether-ketone),” *Polymer*, vol. 24, no. 8, pp. 953–958, 1983.

[29] T. Nishino, K. Tada, and K. Nakamae, “Elastic modulus of crystalline regions of poly(ether ether ketone), poly(ether ketone) and poly(p-phenylene sulphide),” *Polymer*, vol. 33, no. 4, pp. 736–743, Jan. 1992.

[30] N. D. Albérola, P. Mélé, and C. Bas, “Tensile mechanical properties of PEEK films over a wide range of strain rates. II,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 64, no. 6, pp. 1053–1059, May 1997.

[31] T. Iqbal, B. J. Briscoe, and P. F. Luckham, “Surface Plasticization of Poly(ether ether ketone),” *Eur. Polym. J.*, vol. 47, no. 12, pp. 2244–2258, 2011.

[32] A. V. Tobolsky, *Properties and structure of polymers*. New York: Wiley, 1960.

[33] F. Bédoui and M. Guigon, “Linear viscoelastic behavior of poly(ethylene terephtalate) above Tg amorphous viscoelastic properties Vs crystallinity: Experimental and micromechanical modeling,” *Polymer*, vol. 51, no. 22, pp. 5229–5235, Oct. 2010.

[34] L. Z. Pillon, J. Lara, and D. W. Pillon, “On the crystallinity and some structure/property relationships of poly(ethylene terephthalate)—poly(amide-6,6) blends,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 27, no. 13, pp. 984–989, juillet 1987.

[35] F. Bédoui, “Etude du comportement élastique et viscoélastique linéaire des polymères semi-cristallins par approche micromécanique,” Ecole Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, Centre de Paris, 2005.

CHAPITRE V VIEILLISSEMENT HUMIDE DES MATRICES PEI ET PEEK

Introduction 202
I Vieillissement humide des matrices vierges 202
I.1 Concentration maximale d'eau absorbée 202
I.2 Solubilité 205
I.3 Diffusion 206
II Analyse des interactions eau-groupe polaire 208
II.1 Paramètre de solubilité 209
II.2 Concentration d'eau à l'équilibre 211
II.3 Diffusion 214
III Vieillissement humide après vieillissement thermique dans l'air 216
III.1 Courbes cinétiques d'absorption d'eau 218
III.2 Paramètre de solubilité 220
III.3 Concentration d'eau à l'équilibre 221
III.4 Diffusion d'eau 224
Conclusion 228
Références bibliographiques 230

Introduction

En zone moteur, en conditions de service, les matériaux composites sont soumis à des cycles hygrothermiques complexes, pouvant se décomposer en une succession de vieillissements thermiques et humides alternés. Il est donc nécessaire d'étudier non seulement le comportement de ces deux matériaux en température en présence d'oxygène, mais aussi en présence d'humidité.

L'objectif de ce chapitre est tout d'abord de déterminer les propriétés de transport d'eau dans les matrices PEI et PEEK vierges, c'est-à-dire la concentration maximale d'eau absorbée (concentration d'eau à l'équilibre) et le coefficient de diffusion d'eau. Afin de mieux comprendre l'impact de la structure chimique sur ces deux grandeurs, nous compilerons les propriétés de transport d'eau d'une large variété de polymères de la littérature et nous analyserons leur variation avec la nature et la concentration des groupes polaires. Nous tenterons d'établir des relations structure / hydrophilie.

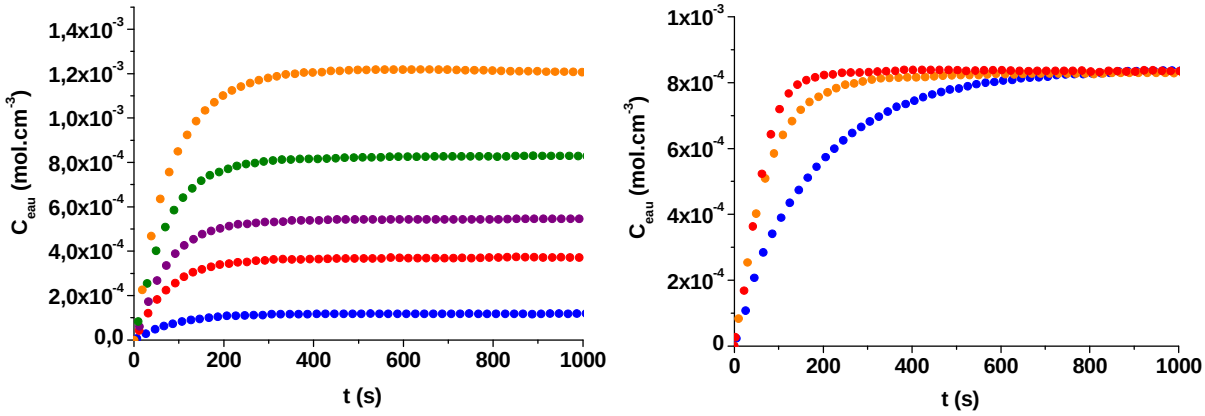
Enfin, nous regarderons l'impact du vieillissement thermique sur le vieillissement humide, en déterminant les propriétés de transport d'eau dans les deux matrices thermo-oxydées. La validité des relations structure-propriétés établies sur les matrices vierges sera discutée.

I Vieillissement humide des matrices vierges

Des essais de sorption d'eau ont été menés sur des films minces (entre 30 et 50 µm d'épaisseur) de PEI et PEEK neufs entre 10 et 100 % d'humidité relative (HR) à trois températures : 30, 50 et 70 °C. Des essais de désorption ont également été réalisés en atmosphère sèche et inerte (sous N_2 sec) entre 100 et 170 °C sur les films après les avoir complètement saturé d'eau. Ces essais ont permis de déterminer la concentration maximale d'eau absorbée, ainsi que les coefficients de solubilité et de diffusion d'eau dans les deux matrices.

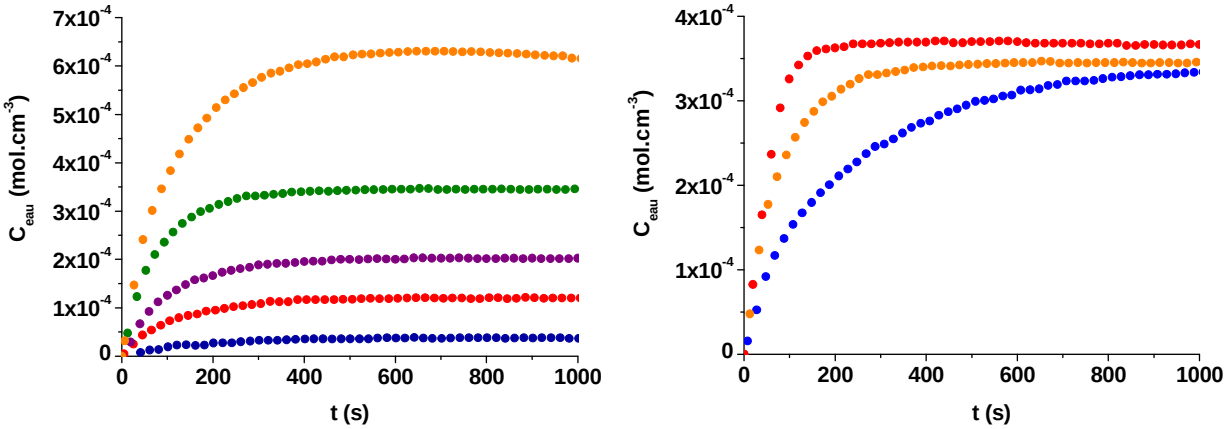
I.1 Concentration maximale d'eau absorbée

Les courbes cinétiques d'absorption d'eau des matrices de PEI et de PEEK entre 10 et 90 % HR à 50 °C et dans 70 % HR entre 30 et 70 °C sont rapportées sur les Figure V-1 et Figure V-2 a) et b) respectivement. Comme attendu pour ces deux matériaux, la cinétique d'absorption d'eau obéit à une loi de Fick.



(a) (b)

Figure V-1 : Courbes cinétique d'absorption d'eau de la matrice PEI : (a) dans 10 % HR (en bleu), 30 % HR (rouge), 50 % HR (violet), 70 % HR (vert) et 90 % HR à 50 °C (orange) ; (b) dans 70 % d'HR à 30 °C (bleu), 50 °C (orange) et 70 °C (rouge).



(a) (b)

Figure V-2 : Courbes cinétique d'absorption d'eau de la matrice PEEK : (a) dans 10 % HR (en bleu), 30 % HR (rouge), 50 % HR (violet), 70 % HR (vert) et 90 % HR à 50 °C (orange) ; (b) dans 70 % d'HR à 30 °C (bleu), 50 °C (orange) et 70 °C (rouge).

A titre d'exemple, les courbes cinétiques d'absorption d'eau dans 90 % HR à 50 °C et de désorption d'eau dans 0 % HR à 50 °C des matrices PEI et PEEK sont présentées sur la Figure V-3. Dans ces conditions, mais également pour tous les autres cycles de sorption / désorption effectués dans cette étude, on remarque que ces courbes se superposent parfaitement. Cela indique que les deux matrices ne subissent aucun endommagement (microfissuration) ni aucune dégradation chimique (hydrolyse) pendant la durée de l'essai, quel que soit la température et le taux d'humidité imposés.

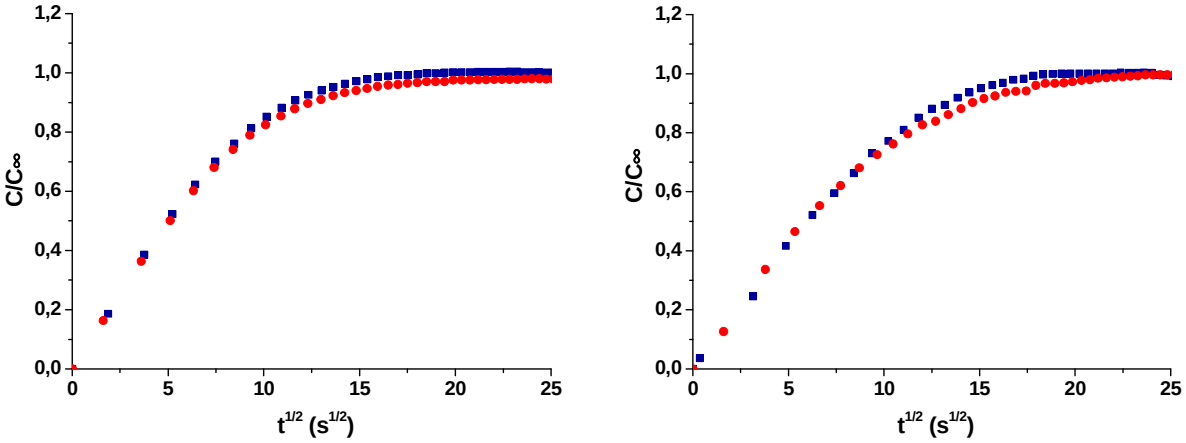


Figure V-3 : Superposition des courbes cinétiques d'absorption d'eau dans 90 % d'HR à 50 °C (en bleu) et de désorption d'eau dans 0 % d'HR à 50 °C (rouge) des matrices PEI (a) et PEEK (b).

Les isothermes de sorption des matrices PEI et PEEK, rapportées sur la Figure V-4, indiquent tout d'abord que la concentration maximale d'eau absorbée par ces matériaux ne dépend pas de la température. Elle dépend uniquement du taux d'humidité. De plus, entre 10 et 100 % HR, la concentration (C_∞) et la masse (m_∞) d'eau à l'équilibre augmentent de façon linéaire avec l'humidité relative. Pour les deux matrices, ces grandeurs obéissent donc à une loi de Henry (Équation V-1 et Équation V-2). Les valeurs du paramètre de cette loi, K_C ou K_m, sont reportées dans le Tableau V-1.

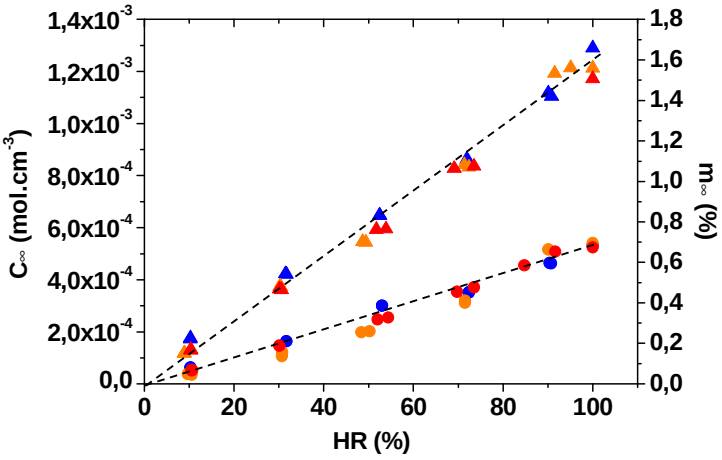


Figure V-4 : Isotherme de sorption d'eau des matrices PEI (▲) et PEEK (●) à 30 °C (en bleu), 50 °C (orange) et 70 °C (rouge).

$$C_\infty = K_C \times \frac{\%HR}{100}$$ ***Équation V-1***

$$m_\infty = K_m \times \frac{\%HR}{100}$$ ***Équation V-2***

Polymère	K_C (mol.cm^{-3})	K_m (%)
PEI	12,2.10^{-4}	17,7.10^{-1}
PEEK	5,1.10^{-4}	7,1.10^{-1}

Tableau V-1 : Valeurs des paramètres K_C et K_m de la loi de Henry.

I.2 Solubilité

D'après l'expression de la loi de Henry, le coefficient de solubilité de l'eau, noté S, est lié à la concentration d'eau à l'équilibre par la relation suivante (Équation V-3) :

$$S = \frac{C_\infty}{\frac{\%HR}{100} \times p_{vs}} = \frac{K_C}{p_{vs}}$$ ***Équation V-3***

Où, pour rappel, p_{vs} est la pression de vapeur d'eau saturante.

Les graphes d'Arrhenius du coefficient de solubilité d'eau des matrices PEI et PEEK sont représentés sur la Figure V-5. Nos résultats sont concordants avec ceux rapportés précédemment dans la littérature [1]–[3]. Comme attendu, le coefficient de solubilité ne dépend pas du taux d'humidité.

Les valeurs de l'énergie d'activation E_s et du facteur pré-exponentiel sont rapportées dans le Tableau V-2. Elles sont similaires pour les deux matériaux étudiés. En supposant que la concentration d'eau à l'équilibre est essentiellement liée aux interactions eau – groupes polaires [4], [5], ces résultats indiquent que les groupes polaires impliqués dans les deux matrices (imides pour le PEI et cétones pour le PEEK) établissent des interactions moléculaires de même nature et de même intensité avec les molécules d'eau. De plus, comme attendu, les valeurs de E_s sont voisines de la valeur absolue de la chaleur de vaporisation (43 kJ.mol^{-1}), expliquant pourquoi la concentration d'eau à l'équilibre ne dépend pas de la température (voir Chapitre I partie II-1-1).

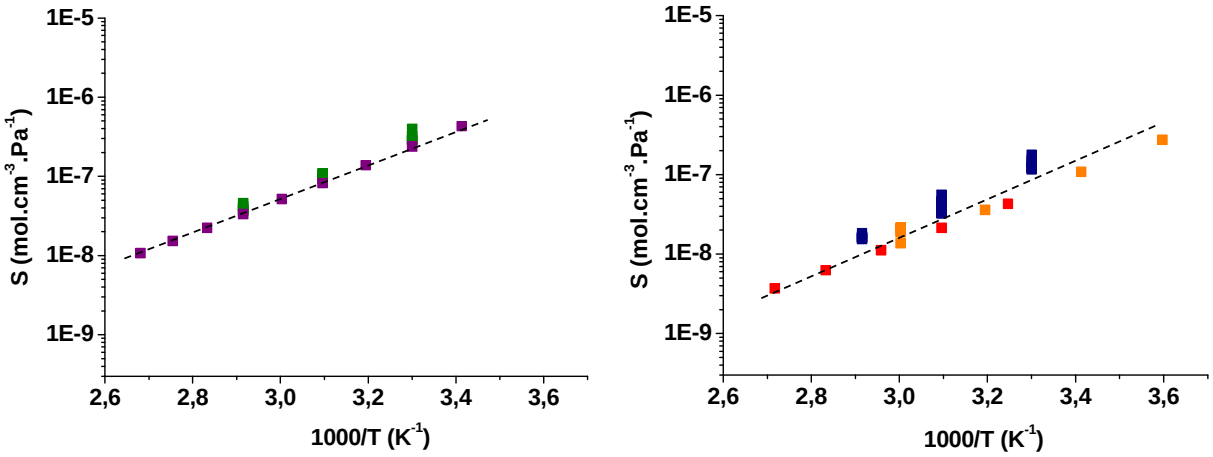


Figure V-5 : Graphe d'Arrhenius du coefficient de solubilité de l'eau dans la matrice PEI entre 20 et 100 °C (a) : les résultats expérimentaux de cette étude sont en vert et ceux de Merdas et al (2000) [1] en violet ; et dans la matrice PEEK entre 5 et 95 °C (b) : les résultats expérimentaux issus de cette étude sont en bleu, et ceux de Grayson et al (1987) [2] et Mensitieri et al [3] (1989) en rouge et en orange respectivement.

Polymère	E_s (kJ.mol^{-1})	S_0 (mol.cm^{-3}.Pa^{-1})
PEI	-44,2	$7{,}1.10^{-15}$
PEEK	-43,9	$3{,}0.10^{-15}$

Tableau V-2 : Energie d'activation et facteur pré-exponentiel du coefficient de solubilité d'eau des matrices PEI (entre 20 et 100 °C) et PEEK (entre 5 et 95 °C).

I.3 Diffusion

Le coefficient de diffusion d'eau, noté D, a été déterminé entre 30 et 170 °C pour les deux matériaux. Pour les températures inférieures à 100 °C, D a été déterminé à partir des pentes des courbes cinétiques d'absorption d'eau normalisées par leur valeur maximale dont les essais ont été effectués sur films minces d'épaisseur comprise entre 30 et 50 µm. Aux températures supérieures à 100 °C, D a été mesuré à partir des pentes des courbes cinétiques de désorption d'eau, comme illustré, à titre d'exemple, sur la Figure V-6 pour la matrice PEEK dans 0 % HR à 150 °C. En effet, nous avons vu précédemment que les courbes cinétiques d'absorption et de désorption d'eau se superposent parfaitement. La cinétique de diffusion de l'eau dans ces matrices est donc identique en sorption et en désorption : il n'y a pas de phénomène d'hystérésis révélateur d'un endommagement ou d'une dégradation (irréversible). Les courbes cinétiques de désorption ont été obtenues en mesurant la perte de masse par analyse thermogravimétrique (ATG) en atmosphère sèche

et inerte (sous N_2 sec) d'échantillons épais (3 mm d'épaisseur) après les avoir complètement saturés d'eau.

Ces échantillons plus épais ont été utilisés afin de réduire au maximum les pertes d'eau entre la sortie du bain d'immersion et le début de l'essai de désorption. Signalons que la concentration maximale d'eau absorbée par ces échantillons épais en immersion dans l'eau distillée est plus faible que celle des films minces dans 100 % HR (d'environ 20 % et 37 % pour PEI et le PEEK respectivement). Cependant, cet écart n'a aucune influence sur le coefficient de diffusion mesuré. Il pourrait être dû à une différence d'état de surface entre les deux types d'échantillons (films et plaques). En effet, les films peuvent présenter des défauts tels que des porosités ou encore de microfissures du fait qu'ils ont été obtenus par découpe de plaques au microtome. Au contraire, les échantillons épais, qui ont été directement prélevés des plaques injectées, peuvent présenter un gradient de microstructure. En particulier, le PEEK semi-cristallin présente un gradient de cristallinité puisque sa surface, refroidie plus rapidement que le cœur, possède un taux de cristallinité plus faible.

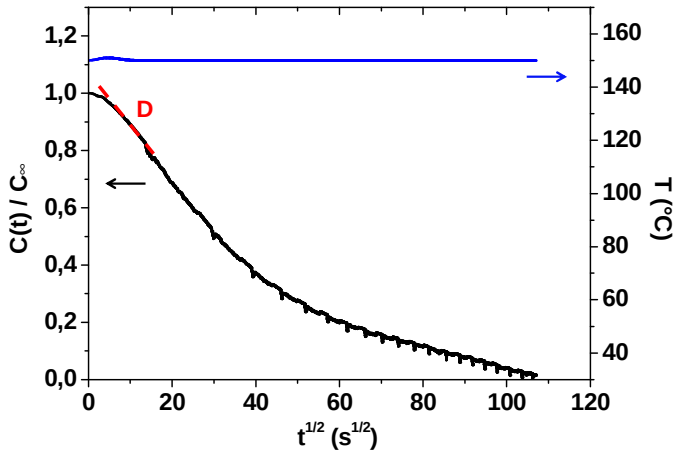


Figure V-6 : Exemple de courbe de désorption d'eau de la matrice PEEK dans 0 % HR à 150 °C.

Les graphes d'Arrhenius du coefficient de diffusion de l'eau dans les matrices PEI et PEEK sont tracés sur la Figure V-7. Comme le coefficient de solubilité, le coefficient de diffusion ne dépend pas du taux d'humidité. De plus, les valeurs déterminées en immersion dans l'eau distillée sont identiques à celles obtenues par analyse DVS entre 10 et 90 % d'HR.

Le Tableau V-3 rapporte les valeurs de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel du coefficient de diffusion pour les matrices PEI et PEEK. Ces valeurs sont similaires pour les deux matrices. Il est donc légitime de se demander si les interactions eau-polymère ne pourraient pas aussi gouverner la diffusivité de l'eau, comme cela semblait déjà être le cas pour la solubilité.

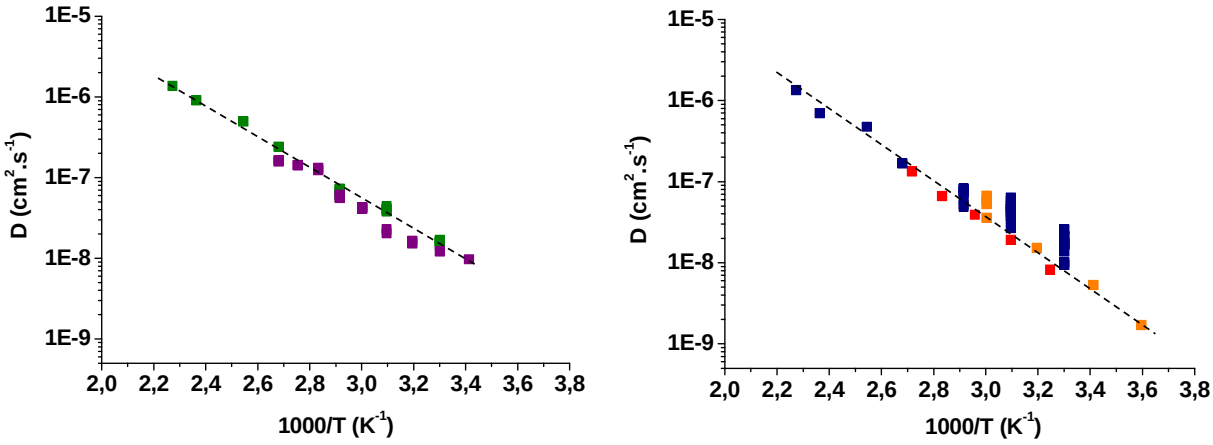


Figure V-7 : Graphe d'Arrhenius du coefficient de diffusion de l'eau dans la matrice PEI entre 20 et 170 °C (a) : les résultats expérimentaux issus de cette étude sont en vert et ceux de Merdas et al (2000) [1] en violet ; et dans la matrice PEEK entre 5 et 170 °C (b) : les résultats expérimentaux issus de cette étude sont en bleu, et ceux de Grayson et al (1987) [2] et Mensitieri et al [3] (1989) en rouge et en orange respectivement.

Polymère	E_D (kJ.mol^{-1})	D_0 (cm^2.s^{-1})
PEI	33,9	$9{,}9.10^{-3}$
PEEK	34,4	$1{,}3.10^{-2}$

Tableau V-3 : Energie d'activation et facteur pré-exponentiel de la diffusion d'eau des matrices PEI (entre 20 et 100 °C) et PEEK (entre 5 et 170 °C).

Des similitudes ont été observées entre le PEI et le PEEK concernant l'absorption d'eau, autant en régime transitoire (diffusion) qu'en régime stationnaire (concentration d'eau à l'équilibre). Les résultats des essais de sorption ont permis de mettre en évidence que les interactions eau – groupe imide dans le PEI et eau – groupe cétone dans le PEEK sont de même nature et de même intensité.

Dans la partie qui suit, nous allons tenter de mieux comprendre ces interactions en analysant les propriétés de transport d'eau compilés de la littérature pour une large variété de polymères. Nous tenterons d'établir des relations entre ces propriétés et la composition chimique des polymères.

II Analyse des interactions eau-groupe polaire

Dans cette seconde partie, nous allons partir de l'hypothèse que l'absorption d'eau est gouvernée par les interactions moléculaires entre les molécules d'eau et les groupes les plus polaires dans l'unité monomère du polymère [4]. Pour appuyer notre démonstration, nous

rapporterons une compilation des propriétés de transport d'eau de la littérature à 25 °C dans 100 % HR, d'une large variété de polymères linéaires et tridimensionnels (voir Annexe B) ne contenant qu'un seul type de groupe polaire de type :

- Hydroxyle dans les réseaux époxy-amine [5]–[9] ;
- Sulfone dans le PSU, le PPSU, le PES et le TMPSF [10]–[15] ;
- Imide dans le PEI et le Kapton [1], [9], [14], [16] ;
- Amides dans le PA6, le PA6,6, le PA6,10, et le PA11 [9], [10], [16], [17] ;
- Cétone dans le PEEK, le PEK et le PEKEKK (résultats expérimentaux issus de cette étude et de fiches fournisseurs) ;
- Ester dans le PMMA, le PET, le PB, le PC et les réseaux polyesters [9], [16], [18], [19].

Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux relations pouvant exister entre le paramètre de solubilité de ces polymères et leur concentration d'eau à l'équilibre.

II.1 Paramètre de solubilité

Le paramètre de solubilité donne une information sur la polarité d'un polymère, mais aussi sur son comportement vis-à-vis des principaux solvants (cf définition du paramètre d'intéraction de Flory-Huggins X).

Le paramètre de solubilité d'Hildebrand δ (en $MPa^{1/2}$) d'un polymère est directement déterminé à partir de sa structure chimique. Il est défini comme la racine carrée de la densité d'énergie cohésive (e_{coh}) dans la phase amorphe à température ambiante [20] :

$$\delta = e_{coh}^{1/2} = \left(\frac{E_{coh}}{V}\right) \qquad \textit{Équation V-4}$$

où E_{coh} est l'énergie cohésive (en MPa) et V le volume molaire (en $cm^3.mol^{-1}$).

Dans cette étude, l'énergie cohésive des polymères a été déterminée par la méthode proposée par Small en 1953, c'est-à-dire avec la relation suivante :

$$E_{coh} = \frac{(\sum F_i)^2}{\sum V_i} = \frac{F^2}{V} \qquad \textit{Équation V-5}$$

avec F_i la contribution molaire du groupement i à la constante d'attraction molaire F (en $J^{1/2}.cm^{3/2}.mol^{-1}$) et V_i la contribution molaire du groupement i au volume molaire V (en $cm^3.mol^{-1}$).

Il vient alors :

$$\delta = \frac{\sum F_i}{\sum V_i}$$ ***Équation V-6***

Le Tableau V-4 récapitule les valeurs des contributions molaires F_i et V_i de chaque groupe i. Différents auteurs (Van Krevelen, Small, Hoy) ont déterminé des valeurs de F_i qui diffèrent légèrement les unes des autres [20], [21]. Le Tableau V-4 rapporte leur valeur moyenne.
Les valeurs du paramètre de solubilité d'Hildebrandt δ calculées à partir de ces valeurs de F_i et V_i pour l'ensemble des polymères linéaires et tridimensionnels cités précédemment sont regroupées dans l'Annexe B. Elles varient entre 17 et 20 $MPa^{1/2}$ pour les polymères apolaires (ex le PE, le PS), entre 21 et 24 pour les polymères polaires (ex le PA6, le PES ou encore les époxy-diamine) et 28 $MPa^{1/2}$ pour les polymères très polaires (ex le PAA). Signalons que le paramètre de solubilité de l'eau est compris entre 40 et 45 $MPa^{1/2}$ selon les auteurs [20], [21].

Groupe	**F_i ($J^{1/2}.cm^{3/2}.mol^{-1}$)**	**V_i ($cm^3.mol^{-1}$)**
$-CH_3$	387	33,5
$-CH_2-$	274	16,1
>CH-	124	-1
>C<	-41,5	-19,2
-CH=CH-	330	27
Cyclohexyl	1569	16
-Ar-	1680	89,4
>Ar-	1388	33,4
-O-	211	3,8
>CH(OH)-	725	9
>CO-	595	10,8
-CO-O-	605	18
>N-	125	-9
-NH-CO-	1067	28,3
$-SO_2-$	845	19,6

Tableau V-4 : Contributions molaires à la constante d'attraction molaire F_i (moyennée à partir des valeurs rapportées par Van Krevelen, Small et Hoy [20], [21]) et au volume molaire V_i des différents groupements constituant l'unité monomère des polymères étudiés.

La Figure V-8 rapporte la variation de δ des polymères avec leur concentration d'eau à l'équilibre à 25 °C dans 100 % HR. On constate que le paramètre de solubilité augmente quasi exponentiellement avec l'hydrophilie. Une relation (Équation V-7) peut donc être

établie entre le paramètre de solubilité du matériau, qui dépend de sa structure chimique, et sa concentration d'eau à l'équilibre :

$$\delta = 20{,}36 \times \exp(53{,}55 \times C_\infty) \qquad \textit{Équation V-7}$$

Cette relation peut être utilisée pour estimer l'ordre de grandeur de la concentration d'eau à l'équilibre à 25 °C dans 100 % HR dans les différentes grandes familles de polymère.

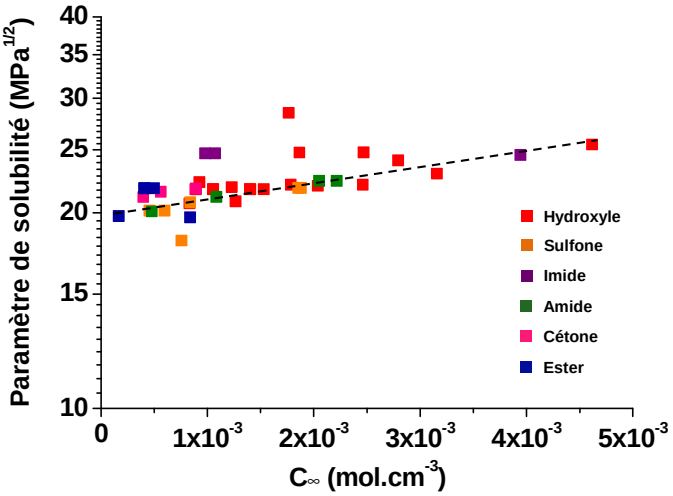


Figure V-8 : Variation du paramètre de solubilité d'Hildebrandt d'une large variété de polymères avec leur concentration d'eau à l'équilibre absorbée à 25 °C et 100 % HR.

II.2 Concentration d'eau à l'équilibre

Tcharkhtchi et al. [5] ont montré que la concentration maximale d'eau absorbée par certains réseaux époxy-amine augmente de façon pseudo-parabolique avec la concentration en groupes OH. Nous avons voulu vérifier si ce comportement était également observé pour d'autres réseaux époxy-amine (synthétisés en proportions stœchiométriques) ainsi que d'autres familles de polymères modérément polaires cités en introduction. Les tableaux en Annexe B récapitulent leur concentration d'eau à l'équilibre à 25 °C dans 100 % HR, ainsi que leur concentration en groupes polaires.

La variation de la concentration d'eau à l'équilibre en fonction de la concentration en groupes polaires est représentée sur la Figure V-9. Il apparait clairement que C_∞ augmente de façon exponentielle avec la concentration en groupes polaires. Ce résultat milite pour la théorie selon laquelle une molécule d'eau serait doublement liée aux sites polaires, ce qui poserait une distance optimale entre la molécule d'eau et les deux groupes polaires pour permettre la complexation [1], [10], [22].

Ces courbes permettent de distinguer trois différents types de groupe polaire :

- Les plus polaires correspondant aux hydroxyles (OH) et sulfones (SO_2) ;
- Les modérément polaires correspondant aux carbonyles C=O des fonctions imide, amide et cétone. Le PEI et le PEEK appartiennent à cette catégorie, ce qui permet d'expliquer leur similarité de comportement ;
- Les plus faiblement polaires correspondant aux carbonyles C=O des fonctions ester.

Il est surprenant de trouver sur la même courbe maitresse les polymères possédant des fonctions imide, amide ou cétone, alors que ceux possédant des fonctions ester se situent sur une autre courbe distincte et plus basse. Cependant, d'après certains auteurs [23], l'oxygène en α du groupe cétone (fonction ester) défavoriserait la formation de liaison hydrogène, ce qui expliquerait la plus faible quantité d'eau absorbée.

Le fait que les imides, amides et cétones se situent sur la même courbe indique que la nature et les intensités des interactions moléculaires entre ces groupes et les molécules d'eau sont similaires. De plus, cela indique que les autres groupes d'atomes (N, NH et les groupes aryles) situés en α de la liaison C=O n'ont pas (ou peu) d'effet sur l'hydrophilie des polymères.

On remarquera une forte dispersion des valeurs dans le cas des fonctions ester qui est probablement liée à la faible sensibilité des moyens de mesure.

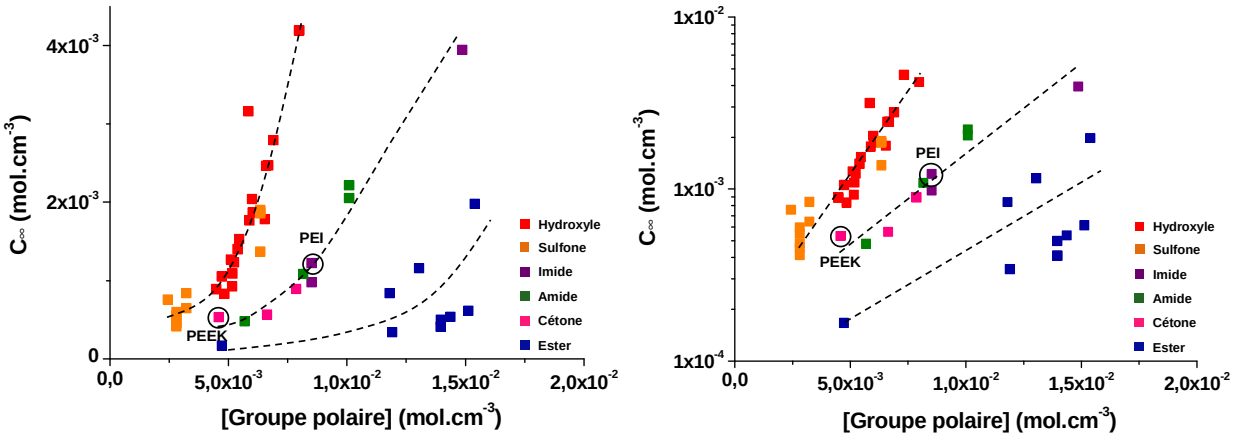


Figure V-9 : Variation de la concentration d'eau à l'équilibre (C_∞) à 25 °C dans 100 % HR avec la concentration en groupes polaires : (a) Echelle des ordonnées linéaire ; (b) Echelle des ordonnées logarithmique.

Une loi semi-empirique (Équation V-8) reliant C_∞ à la structure chimique des polymères peut être proposée à partir de des courbes :

$$C_\infty = A \times exp(B \times [groupe\ polaire]) \qquad \textbf{\textit{Équation V-8}}$$

Les valeurs des paramètres A et B, déterminées pour chaque type de groupe polaire, sont reportées dans le Tableau V-5. Le paramètre A semble être pratiquement indépendant de la structure chimique. En effet, il varie peu d'un groupe polaire à l'autre : A ≈ (1,25 ± 0,4) x 10^{-4} mol.cm^{-3}. Cette valeur pourrait correspondre à la quantité d'eau absorbée lorsque la concentration en groupes polaires s'annule. Cependant, elle est supérieure à la concentration d'eau à l'équilibre d'un polymère totalement apolaire comme, par exemple, le PE : C_∞(25 °C, 100 % HR) = 1,0.10^{-6} mol.cm^{-3} [24]. Il est donc plus probable que la valeur du paramètre A résulte de la présence de groupes polaires supplémentaires dans la chaine polymère, soit moins polaires dans l'unité monomère (comme N, NH, O), soit très polaires et présents au niveau des extrémités de chaine (cas des polycondensats) ou résultant d'une pré-oxydation du polymère pendant sa synthèse ou sa mise en œuvre (généralement des hydroperoxydes).
En revanche, le paramètre B est proportionnel au paramètre de solubilité élémentaire δ du groupe polaire considéré : B ≈ (7 ± 0,5) x δ (Tableau V-5). Il représenterait donc l'intensité des interactions moléculaires entre les molécules d'eau et les groupes polaires.

Le Tableau V-5 donne également des paramètres de solubilité pour d'autres types de groupes chimiques. Il peut être noté que les valeurs de δ des éthers et des anhydrides sont très proches de celle des esters. La concentration maximale d'eau absorbée par un polymère contenant exclusivement des groupes polaires de type éther ou anhydride devrait donc se trouver sur la courbe des esters. Ce comportement similaire entre les esters et les anhydrides validerait définitivement l'hypothèse selon laquelle la présence d'un oxygène en alfa d'un groupe carbonyle C=O défavoriserait la formation de liaison hydrogène entre une molécule d'eau et un groupe carbonyle.

Fonction chimique	Groupe polaire	δ ($J^{1/2}.cm^{-3/2}$)	A ($mol.cm^{-3}$)	B ($cm^3.mol^{-1}$)
Alkyle	$-CH_3$	14,4 ± 0,5		
	$-CH_2-$	17,7 ± 0,2		
Benzène	C_6H_4	18,8		
Ether	-O-	27,8 ± 7,1		
Ester	-CO-O-	26,5 ± 1,4	$0,83.10^{-4}$	148
Anhydride	-CO-O-CO-	25,4 ± 2,7		
Cétone	-CO-	33,1 ± 1,9	$1,44.10^{-4}$	239
Amide	$-NH_2-CO-$	34,9		
	-NH-CO-	36,1 ± 2,3		
	>N-CO-	31,4		
Imide	-CO-N-CO-	35,8 ± 14		
Hydroxyle	-OH	55,0 ± 3,0	$1,76.10^{-4}$	388
Sulfone	$-SO_2-$	45,5 ± 3,4		

Tableau V-5 : Valeurs du paramètre de solubilité élémentaire (δ, valeur moyenne déterminée à partir de la méthode de Small et des valeurs de l'énergie cohésive [21], [25]), et des paramètres A et B pour différents types de groupe polaire.

II.3 Diffusion

Les relations entre la diffusion de l'eau dans les polymères et leur structure chimique sont loin d'être totalement élucidées. Plusieurs théories ont été proposées [26]. Dans plusieurs séries structurales de polymères, il a été observé que la diffusion diminue avec l'hydrophilie [16], [4], [27], [28] :

$$D = \frac{C}{m_\infty} \qquad \textit{Équation V-9}$$

où C est une constante. Sa valeur diffère d'une famille de polymères à l'autre : C = (25 ± 5).10^{-12} $m^2.s^{-1}$ à 100 °C pour les réseaux époxy-amine, C = (18 ± 4).10^{-12} $m^2.s^{-1}$ à 50 °C pour les polysulfones aromatiques C = (2,5 ± 1,0).10^{-12} $m^2.s^{-1}$ à 50°C pour des réseaux polyesters réticulés par le styrène, et C = 2.10^{-12} $m^2.s^{-1}$ à 50°C pour le polyéthylène.

La dépendance de D avec la concentration (ou la masse) maximale d'eau absorbée montre que la vitesse de diffusion est ralentie par les interactions eau – groupe polaire. Le schéma suivant, composé de trois étapes élémentaires, a été proposé par Merdas et al. [22] pour décrire un tel mécanisme de diffusion :

$$[P_1 \ldots H_2O] \rightarrow P_1 + H_2O \qquad (I)$$
$$H_2O \rightarrow \text{migration jusqu'à } P_2 \qquad (II)$$
$$P_2 + H_2O \rightarrow [P_2 \ldots H_2O] \qquad (III)$$

L'étape (I) correspond à la dissociation du complexe eau-polymère. La deuxième étape correspond au saut de la molécule d'un site polaire P_1 à un site polaire voisin P_2, et la troisième étape (III) est la reformation du complexe eau-polymère sur le site P_2.
D'après ce mécanisme, la diffusion de l'eau est essentiellement gouvernée par l'intensité des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les groupes polaires présents dans la matrice polymère. Sa cinétique serait gouvernée par l'étape limitante (la plus lente), c'est-à-dire par la dissociation du complexe eau-polymère : plus ce complexe est stable, plus la diffusion sera lente.
Ainsi, en résumé, la diffusion de l'eau dans une matrice polymère procéderait par « sauts » de site polaire en site polaire.

Dans le but de vérifier cette hypothèse et de rendre compte d'un éventuel rôle des interactions eau-groupe polaire sur la diffusion de l'eau, nous nous sommes intéressés aux valeurs de perméabilité (DxC_∞) à 25 °C dans 100 % HR des différents polymères étudiés jusqu'à présent.
La Figure V-10 rapporte la variation de la perméabilité de ces polymères avec leur concentration en groupes polaires. Malgré une dispersion assez importante des valeurs pour une même famille de polymère (sur environ une décade), il apparait que les valeurs de perméabilité sont toutes du même ordre de grandeur. Notamment, les valeurs concernant le PEI et le PEEK sont très proches. Le coefficient de diffusion serait donc inversement proportionnel à la concentration d'eau à l'équilibre, et la constante de proportionnalité à 25 °C serait du même ordre de grandeur pour toutes les familles de polymère considérées :

$$D \times C_\infty = 10^{-11,7 \pm 0,7} \qquad \textbf{\textit{Équation V-10}}$$

Dans leurs travaux, Thominette et al [27] ont observé un comportement similaire.

La dispersion des valeurs de perméabilité dans une même famille de polymère peut être expliquée par l'effet de facteurs structuraux secondaires principalement sur la valeur du coefficient de diffusion comme : le taux de cristallinité, la taille et la forme des cristaux dans les polymères semi-cristallins, ou la densité de réticulation dans les polymères tridimensionnels [29].

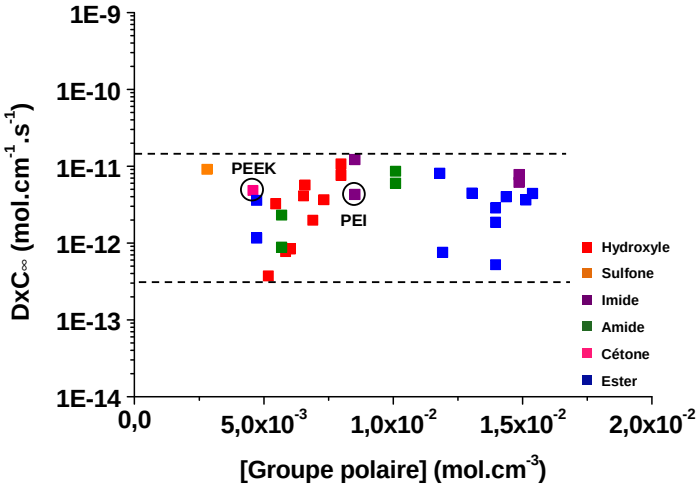


Figure V-10 : Variation de la perméabilité à l'eau (DxC_∞) à 25 °C dans 100 % HR avec la concentration en groupes polaires.

La concentration d'eau à l'équilibre augmentant avec la concentration en groupes polaires, le coefficient de diffusion est donc une fonction décroissante de cette dernière. Cela valide l'hypothèse selon laquelle les interactions eau – groupe polaire jouent un rôle majeur dans le mécanisme de diffusion de l'eau, comme déjà évoqué dans la littérature.

III Vieillissement humide après vieillissement thermique dans l'air

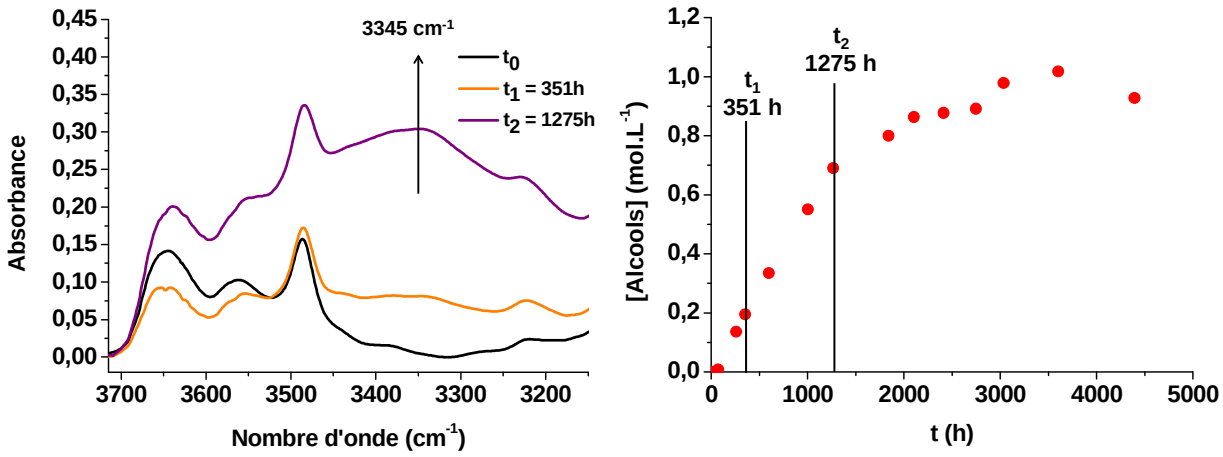
Dans cette dernière partie, nous allons nous intéresser aux conséquences du vieillissement thermique sur le vieillissement humide. L'objectif est de déterminer les changements des propriétés de transport d'eau (C_∞, S et D) avec l'état de dégradation thermique des matériaux. Ainsi, nous verrons si les relations structure – propriété établies sur les matrices vierges sont toujours valides pour les matrices oxydées.

Pour cela, des films minces (40 µm d'épaisseur) de PEI et de PEEK ont d'abord été vieillis thermiquement dans l'air respectivement à 250 et 320 °C. Deux prélèvements ont été effectués par matériau, aux temps t_1 et t_2. L'ensemble des conditions de vieillissement thermique est résumés dans le Tableau V-6. Ensuite, des essais de sorption ont été réalisés à 70 °C entre 30 et 100 % HR sur les échantillons vieillis.

Matériau	T (°C)	Durée (h)	
		t_1	t_2
PEI	250	351	1275
PEEK	320	120	234

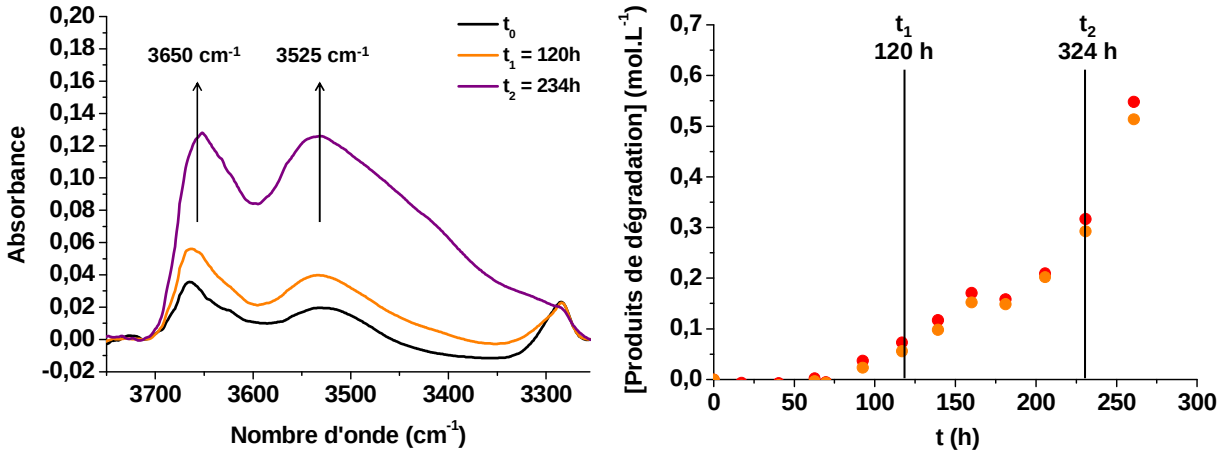
Tableau V-6 : Conditions de vieillissement thermique des films minces de PEI et de PEEK avant essais de sorption d'eau.

Les Figure V-11 et Figure V-12 rapportent l'évolution des spectres IRTF centrés sur la zone des hydroxyles, ainsi que l'évolution correspondante des concentrations des produits de dégradation au cours du vieillissement thermique des matrices PEI et PEEK respectivement.
Les principaux produits d'oxydation du PEI sont des alcools. Leur concentration est calculée à partir de l'absorbance de la large bande IR centrée à 3345 cm^{-1}. En revanche, parmi l'ensemble des produits d'oxydation du PEEK, nous considérerons seulement les phénols (à 3650 cm^{-1}) et les acides benzoïques (à 3525 cm^{-1}) puisque ce sont les produits les plus polaires (contenant un groupe OH). Ce sont eux qui influenceront au premier ordre les propriétés de transport d'eau.
Les valeurs de concentration de ces différents produits, correspondant à la concentration en groupes très polaires supplémentaires à prendre en compte dans les matériaux après vieillissement thermique, sont données dans le Tableau V-7.



(a) (b)

Figure V-11 : Modification de la région des hydroxyles du spectre IRTF (a) et évolution de la concentration en alcools (b) au cours du vieillissement thermique du PEI dans l'air à 250 °C.



(a) (b)

Figure V-12 Modification de la région des hydroxyles du spectre IRTF (a) et évolution de la concentration des phénols ( ) et des acides benzoïques ( ) (b) au cours du vieillissement thermique du PEEK dans l'air à 320 °C.

		t_1	t_2
PEI oxydé à 250 °C	[Alcools] (mol.cm^{-3})	1,95.10^{-4}	7,00.10^{-4}
PEEK oxydé à 320 °C	[Phénols + Acides] (mol.cm^{-3})	1,28.10^{-4}	5,91.10^{-4}

Tableau V-7 : Concentration en groupes polaires OH dans les matrices PEI et PEEK après deux durées d'exposition dans l'air à 250 et 320 °C respectivement.

III.1 Courbes cinétiques d'absorption d'eau

Les courbes cinétiques d'absorption d'eau à 30 et 90 % HR à 70 °C des matrices PEI et PEEK avant et après vieillissement thermique sont représentées sur les Figure V-13 et Figure V-14 respectivement. Notons qu'elles suivent toujours la loi de Fick. On observe clairement une augmentation de la concentration d'eau à l'équilibre après le vieillissement thermique des échantillons de PEI, quel que soit le taux d'humidité. De plus, cette concentration est une fonction croissante de la durée d'exposition. Concernant le PEEK, la concentration d'eau à l'équilibre augmente également après 345 h d'exposition (t_2) dans l'air à 320 °C, mais est inchangée seulement 120 h d'exposition (t_1) dans les mêmes conditions.

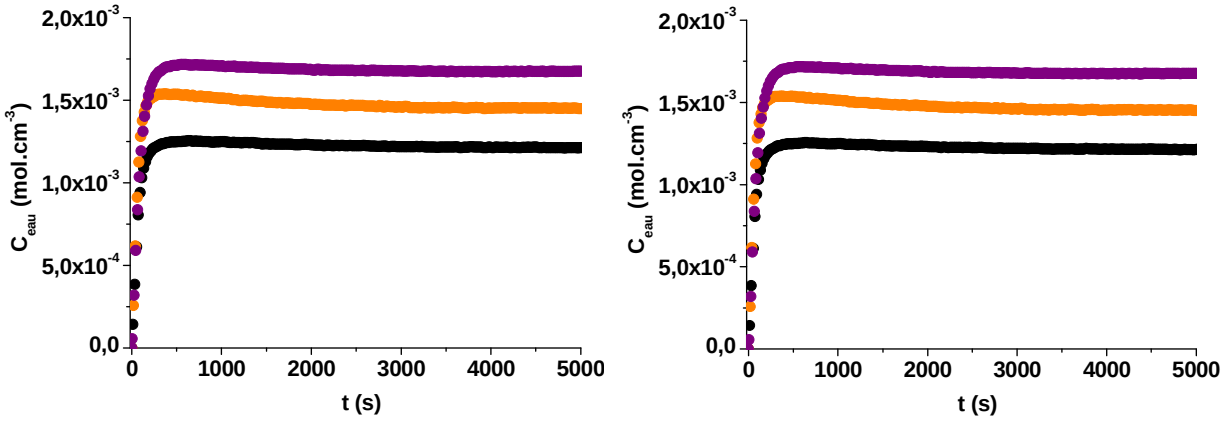


Figure V-13 : Courbes cinétiques d'absorption d'eau à 70 °C dans 90 % HR (a) et 30 % HR (b) de la matrice PEI avant (en noir) après deux durées d'exposition t_1 (orange) et t_2 (violet) dans l'air à 250 °C.

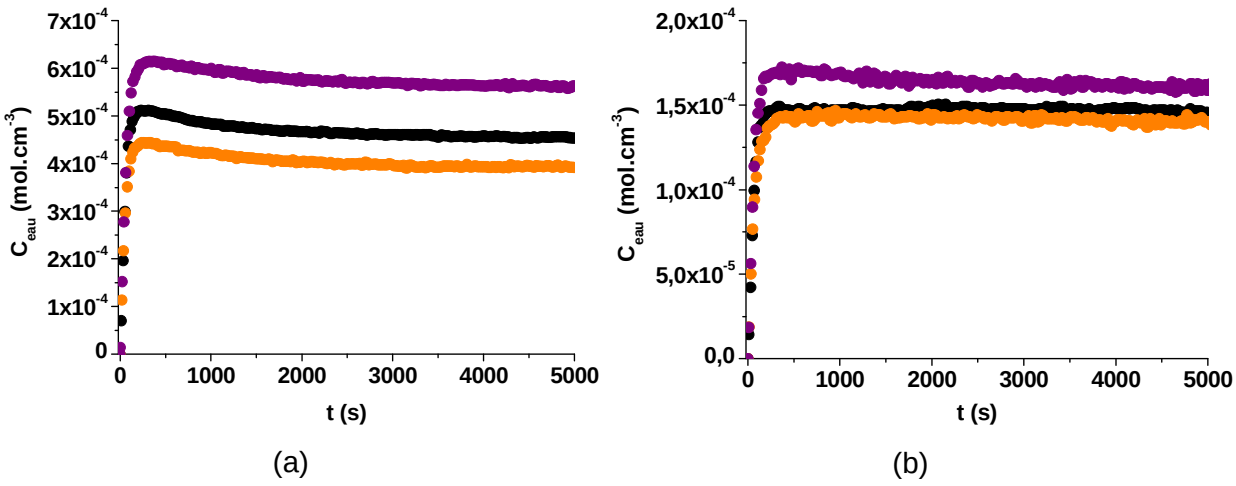


Figure V-14 : Courbes cinétiques d'absorption d'eau à 70 °C dans 90 % HR (a) dans 30 % HR (b) de la matrice PEEK avant (en noir) et après deux durées d'exposition t_1 (orange) et t_2 (violet) dans l'air à 320 °C.

A titre d'exemple, les courbes cinétiques d'absorption d'eau dans 90 % HR et de désorption d'eau dans 0 % HR des films de PEI et PEEK vieillis thermiquement dans l'air à 250 °C et 320 °C respectivement sont présentées sur la Figure V-15. Ces courbes se superposent parfaitement quel que soit le taux d'humidité. Bien que ces films aient été préalablement oxydés, ils ne subissent aucun endommagement ou aucune dégradation chimique pendant les essais de sorption d'eau.

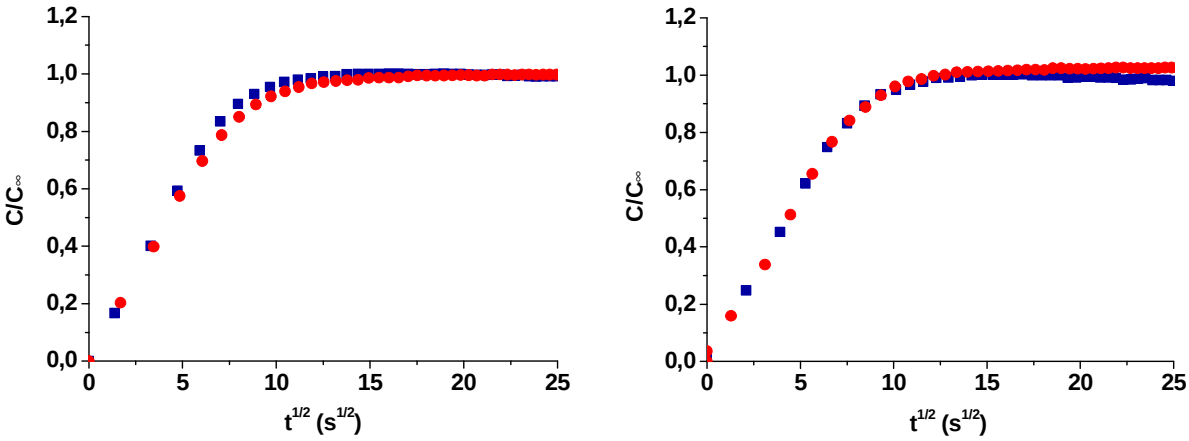


Figure V-15 : Superposition des courbes cinétiques d'absorption d'eau à 70 °C dans 90 % HR (en bleu) et de désorption d'eau à 70 °C dans 0 % HR (rouge) de la matrice PEI vieilli pendant 351 h dans l'air à 250 °C (a) et de la matrice PEEK vieilli pendant 234 h dans l'air à 320 °C (b).

III.2 Paramètre de solubilité

Le nouveau paramètre de solubilité d'Hildebrand des matrices PEI et PEEK après vieillissement thermiquement a été calculé en prenant en compte la contribution des nouveaux groupes très polaires formés par oxydation. Il s'agit essentiellement de groupements OH. Les nouvelles valeurs de δ sont données dans le Tableau V-8, et sont comparées à celles des matrices vierges. La présence de groupements OH supplémentaires dans les matériaux a une influence très faible sur le paramètre de solubilité. Le PEI et le PEEK restent donc des polymères modérément polaires après vieillissement thermique.

		[nouveaux groupes polaires] (en mol.cm^{-3}) par unité monomère	**δ (MPa)$^{1/2}$**
PEI oxydé à 250 °C	t_0	-	24,7
	t_1	$2{,}8.10^{-2}$	24,8
	t_2	$1{,}3.10^{-1}$	25,0
PEEK oxydé à 320 °C	t_0	-	21,1
	t_1	$9{,}1.10^{-2}$	21,2
	t_2	$3{,}3.10^{-1}$	21,3

Tableau V-8 : Influence des nouveaux groupes polaires (OH) formés pendant le vieillissement thermique des matrices PEI et PEEK sur leur paramètre de solubilité.

III.3 Concentration d'eau à l'équilibre

III.3.1 Isothermes de sorption et coefficient de solubilité

Les isothermes de sorption d'eau des matrices PEI et PEEK avant et après vieillissement thermique sont rapportées sur la Figure V-16. On observe clairement une augmentation de la concentration d'eau à l'équilibre avec la durée du vieillissement, comme déjà vu précédemment avec les courbes cinétiques d'absorption d'eau. Ce résultat milite en faveur de la théorie selon laquelle la quantité d'eau absorbée dépend de la concentration en groupes polaires. En effet, le vieillissement thermique entraine la formation de nouveaux groupements très polaires OH, permettant de former de nouvelles liaisons hydrogène avec les molécules d'eau, augmentant ainsi l'hydrophilie du matériau.

Entre 30 et 100 % HR, la concentration d'eau à l'équilibre des échantillons vieillis thermiquement augmente linéairement avec le taux d'humidité. Le PEI et le PEEK vieillis ont donc toujours un comportement de type Henry. Les valeurs de la constante de la loi de Henry, représentée par l'Équation V-1, sont données dans le Tableau V-9 pour chacune des conditions d'exposition.

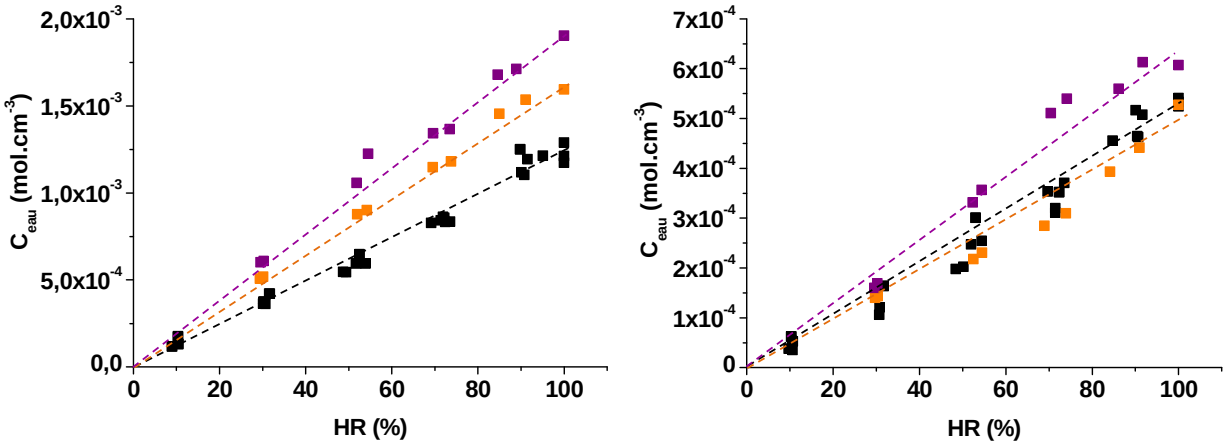


Figure V-16 : Isothermes de sorption d'eau des matrices PEI (a) et PEEK (b) avant (en noir) et après deux durées d'exposition t_1 (orange) et t_2 (violet) vieillis dans l'air à 250 °C et 320 °C respectivement.

	PEI (oxydé à 250 °C)			PEEK (oxydé à 320 °C)		
	t_0	t_1	t_2	t_0	t_1	t_2
K_C ($mol.cm^{-3}$)	$12,2 .10^{-6}$	$16,5 .10^{-6}$	$19,6 .10^{-6}$	$5,1 .10^{-6}$	$4,7 .10^{-6}$	$6,6 .10^{-6}$

Tableau V-9 : Influence des nouveaux groupes polaires (OH) formés pendant le vieillissement thermique des matrices PEI et PEEK sur la constante K_C de la loi de Henry.

A partir des concentrations d'eau à l'équilibre, les nouvelles valeurs du coefficient de solubilité d'eau dans les matrices PEI et PEEK vieillies ont été calculées et reportées sur les graphes d'Arrhenius de la Figure V-17. Comme attendu, elles sont plus élevées que celles des deux matrices vierges. L'augmentation de S avec la concentration en nouveaux groupes polaires OH est indiquée dans le Tableau V-10.

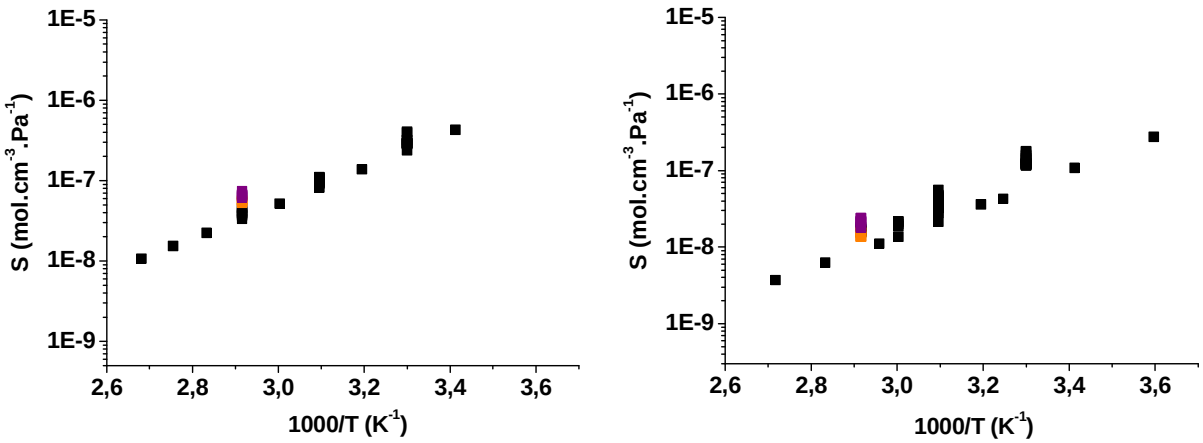


Figure V-17 : Graphes d'Arrhenius du coefficient de solubilité d'eau dans les matrices PEI (a) et PEEK (b) avant (résultats expérimentaux de cette étude et de la littérature [1]–[3], en noir), et après deux durées d'exposition t_1 (en orange) et t_2 (en violet) dans l'air à 250 °C et 320 °C respectivement.

	Durée (h)	Augmentation de [Groupe polaire OH] ($mol.cm^{-3}$)	Augmentation de S (%)
PEI oxydé à 250 °C	t_1 = 120	$1,95.10^{-4}$	0
	t_2 = 234	$7,00.10^{-4}$	14
PEEK oxydé 320 °C	t_1 = 351	$1,28.10^{-4}$	30
	t_2 = 1275	$5,91.10^{-4}$	55

Tableau V-10 : Augmentation (en %) du coefficient de solubilité d'eau avec l'augmentation de la concentration en groupes très polaires OH.

III.3.2 Relation structure – propriété

A partir de la relation structure - propriété établie précédemment pour les différents polymères vierges ne contenant qu'un seul type de groupe polaire (Équation V-8 et Tableau V-5), il est possible d'estimer la concentration d'eau à l'équilibre théorique dans les matériaux vieillis, en additionnant la concentration initiale en groupes polaires (groupes imide pour le PEI et cétone pour le PEEK) et la concentration en groupes très polaires formés par oxydation :

$$C_{\infty,théorique}(PEI) = C_{\infty,théorique}(imides) + C_{\infty,théorique}(hydroxyles) \qquad \textbf{\textit{Équation V-11}}$$

$$C_{\infty,théorique}(PEEK) = C_{\infty,théorique}(cétones) + C_{\infty,théorique}(hydroxyles) \qquad \textbf{\textit{Équation V-12}}$$

Cette relation, obtenue dans 100 % HR à 25 °C, reste valide jusqu'à ± 100 °C puisque C_∞ est indépendante de la température tant que les deux matrices restent modérément polaires. Elle peut donc être appliquée et les valeurs théoriques peuvent être comparées aux valeurs expérimentales déterminées en immersion dans l'eau distillée à 70 °C. Les valeurs ainsi obtenues sont comparées dans le Tableau V-11. On constate que les concentrations prédites sont bien du même ordre de grandeur que les concentrations expérimentales. Elles se situent toutes dans le domaine d'incertitude expérimentale.

Ainsi, la concentration de chaque type de groupe polaire peut être considérée séparément dans le calcul de la concentration totale d'eau absorbée par le polymère. C_∞ obéit donc à une loi d'additivité molaire comme supposé dans les Équation V-11 et Équation V-12.

Matériau	Durée	C_∞(exp) (mol.cm^{-3})	C_∞(th) (mol.cm^{-3})
PEI	t_0	$(1,2 \pm 0,1).10^{-3}$	$1,1.10^{-3}$
	t_1	$(1,6 \pm 0,5).10^{-3}$	$1,3.10^{-3}$
	t_2	$(1,9 \pm 0,3).10^{-3}$	$1,5.10^{-3}$
PEEK	t_0	$(5,3 \pm 0,8).10^{-4}$	$4,3.10^{-4}$
	t_1	$(5,3 \pm 0,7).10^{-4}$	$6,2.10^{-4}$
	t_2	$(6,1 \pm 0,1).10^{-4}$	$6,5.10^{-4}$

Tableau V-11 : Comparaison de la concentration d'eau à l'équilibre déterminée expérimentalement et calculée à l'aide de la relation semi-empirique (Équation V-8) et des Équation V-11 et Équation V-12 dans les matrices PEI et PEEK avant et après deux durées d'exposition t_1 et t_2 à 250 °C et 320 °C respectivement.

III.4 Diffusion d'eau

Le coefficient de diffusion d'eau a été déterminé à 70 °C dans 100 % HR pour chaque matériau et chaque condition de vieillissement thermique. Ses valeurs ont été portées sur les graphes d'Arrhenius des matériaux non vieillis de la Figure V-18.

On constate que 234 h d'exposition dans l'air à 320 °C ont très peu modifié la diffusivité de l'eau dans la matrice PEEK. En revanche, l'oxydation a sensiblement diminué le coefficient de diffusion de l'eau dans la matrice PEI, même à la durée d'exposition la plus courte (120 h). Ce résultat confirme que la diffusion de l'eau est essentiellement gouvernée par les interactions moléculaires entre les molécules d'eau et les groupes polaires. En effet, la dégradation du PEI entraine la formation de produits d'oxydation, principalement des alcools. Ceux-ci étant beaucoup plus polaires que les groupes imides initialement présents dans la matrice PEI, ils vont créer des interactions plus fortes avec les molécules d'eau, d'où une diminution du coefficient de diffusion d'eau.

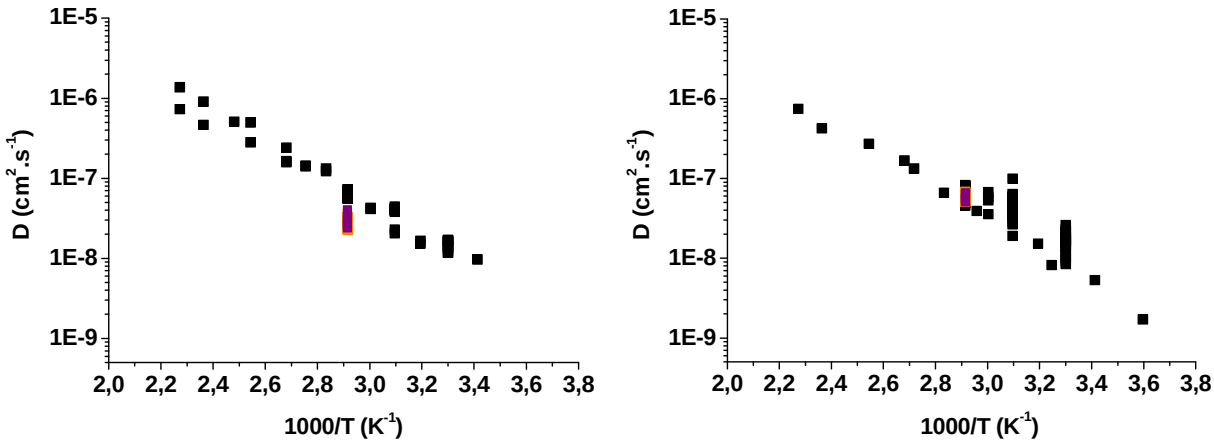


Figure V-18 : Graphes d'Arrhenius du coefficient de diffusion d'eau dans les matrices PEI (a) et PEEK (b) avant (résultats expérimentaux de cette étude et de la littérature [1]–[3], en noir), et après deux durées d'exposition t_1 (orange) et t_2 (violet) dans l'air à 250 °C et 320 °C respectivement.

A partir de la relation structure – propriété établie précédemment pour les différents polymères vierges ne contenant qu'un seul type de groupe polaire (Équation V-10), il est possible d'estimer la diffusion d'eau dans les matrices vieillies en additionnant la concentration initiale en groupes polaires et la concentration en groupes très polaires formés par oxydation :

$$D_{théorique}(PEI) = \frac{P(imides)}{C_\infty} = \frac{P(imides)}{C_\infty(imides) + C_\infty(hydroxyles)}$$ ***Équation V-13***

$$D_{théorique}(PEEK) = \frac{P(cétones)}{C_\infty} = \frac{P(cétones)}{C_\infty(cétones) + C_\infty(hydroxyles)}$$ ***Équation V-14***

Pour rappel, nous avons montré que la perméabilité à l'eau, produit de la concentration d'eau à l'équilibre et du coefficient de diffusion d'eau, est une constante indépendante de la structure chimique des polymères. Cependant, elle dépend de la température selon la loi d'Arrhenius (Équation V-15). Le graphe d'Arrhenius de la perméabilité des matrices PEI et PEEK vierges entre 30 et 70 °C est rapporté sur la Figure V-19. Les valeurs de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel de la perméabilité à l'eau des deux matrices sont rapportées dans le Tableau V-12.

$$P = P_0 \times exp\left(\frac{-E_P}{RT}\right)$$ ***Équation V-15***

Avec P_0 le facteur pré-exponentiel et E_P l'énergie d'activation de la perméabilité à l'eau.

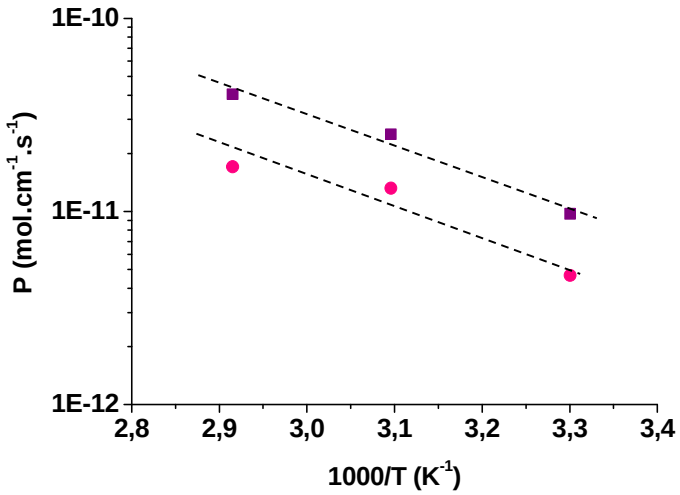


Figure V-19 : Graphe d'Arrhenius de la perméabilité à l'eau du PEI (■) et du PEEK (●) non vieilli thermiquement, entre 30 et 70 °C.

Polymère	E_P (kJ.mol^{-1})	P_0 (mol.cm^{-1}.s^{-1})
PEI	30,9	2,2.10^{-6}
PEEK	28,3	0,4.10^{-6}

Tableau V-12 : Energie d'activation et facteur pré-exponentiel de la perméabilité à l'eau des matrices PEI et PEEK entre 30 et 70 °C.

Les Équation V-13 et Équation V-14 donnent accès aux valeurs théoriques de D à 25 °C.
Pour déterminer les valeurs théoriques de D à 70 °C et les comparer aux valeurs expérimentales obtenues en immersion dans l'eau distillée, il a donc été nécessaire d'appliquer la loi d'Arrhenius sur la perméabilité à l'eau.
Les valeurs ainsi calculées sont comparées aux données expérimentales dans le Tableau V-13. On constate que, pour le PEEK, les estimations sont du même ordre de grandeur que les données expérimentales. En revanche, le coefficient de diffusion du PEI est surestimé. Pour cette matrice, les relations prédisent un impact plus faible des groupes OH sur la diffusivité que l'expérience.

Matériau	Durée	D_{exp} ($cm^2.s^{-1}$)	D_{th} ($cm^2.s^{-1}$)
PEI	t_0	$(6,4 \pm 0,5).10^{-8}$	$7,2.10^{-8}$
	t_1	$(2,7 \pm 0,4).10^{-8}$	$6,1.10^{-8}$
	t_2	$(3,1 \pm 0,6).10^{-8}$	$5,8.10^{-8}$
PEEK	t_0	$(6,6 \pm 1,1).10^{-8}$	$7,6.10^{-8}$
	t_1	$(5,8 \pm 0,7).10^{-8}$	$5,3.10^{-8}$
	t_2	$(5,7 \pm 0,6).10^{-8}$	$5,1.10^{-8}$

Tableau V-13 : Comparaison du coefficient de diffusion d'eau déterminé expérimentalement et calculé à l'aide de la relation semi-empirique (Équation V-10) et des Équation V-13 et Équation V-14 dans les matrices PEI et PEEK avant et après deux durées d'exposition t_1 et t_2 dans l'air à 250 °C et 320 °C respectivement.

Les Équation V-13 et Équation V-14 fournissent une valeur moyenne du coefficient de diffusion d'eau, où tous les sites polaires (imide ou cétone et hydroxyle) sont considérés comme équivalents. Comme la concentration en groupes carbonyle (imide ou cétone) est prédominante sur celle des groupes OH, le chemin de diffusion se fait préférentiellement par « sauts » sur les sites carbonyle. Or, plusieurs scénarios pourraient être imaginés. Des calculs de Dynamique Moléculaire apparaissent ici comme indispensables pour tester les différents scénarios possibles.
En attendant, une modulation de l'importance du rôle des sites hydroxyle sur la diffusivité peut être réalisée à partir de schémas d'homogénéisation dits « en série » (Équation V-16 et Équation V-17) et « en parallèle » (Équation V-18 et Équation V-19). En effet, le schéma « en série » minimise le rôle des sites hydroxyle par rapport aux autres sites carbonyle, alors que le schéma « en parallèle » rend compte du comportement inverse.

$$D_2(PEI) = D_{imides} \times \frac{\%(imides)}{100} + D_{OH} \times \frac{\%(OH)}{100} = \frac{P_{imides}}{C_{\infty(imides)}} \times \frac{\%(imides)}{100} + \frac{P_{OH}}{C_{\infty(OH)}} \times \frac{\%(OH)}{100}$$ ***Équation V-16***

$$D_2(PEEK) = D_{cétones} \times \%(cétones) + D_{OH} \times \%(OH) = \frac{P_{cétones}}{C_{\infty(cétones)}} \times \%(cétones) + \frac{P_{OH}}{C_{\infty(OH)}} \times \%(OH)$$ ***Équation V-17***

$$\frac{1}{D_3(PEI)} = \frac{\%(imides)}{100 \times D_{imides}} + \frac{\%(OH)}{100 \times D_{OH}} = \frac{\%(imides) \times C_{\infty(imides)}}{100 \times P_{imides}} + \frac{\%(OH) \times C_{\infty(OH)}}{100 \times P_{OH}}$$ ***Équation V-18***

$$\frac{1}{D_3(PEEK)} = \frac{\%(cétones)}{100 \times D_{cétones}} + \frac{\%(OH)}{100 \times D_{OH}} = \frac{\%(cétones) \times C_{\infty(cétones)}}{100 \times P_{cétones}} + \frac{\%(OH) \times C_{\infty(OH)}}{100 \times P_{OH}}$$ ***Équation V-19***

La perméabilité à l'eau des polymères ne contenant qu'un seul groupe polaire de type hydroxyle a été estimée à 70 °C à partir de données de la littérature sur les réseaux époxy-diamine [8], [30]–[32]. Une valeur moyenne de perméabilité de $1{,}75.10^{-11}$ mol.cm^{-1}.s^{-1} a ainsi été obtenue à 70 °C.

Le Tableau V-14 récapitule et compare aux données expérimentales les valeurs du coefficient de diffusion d'eau obtenues à partir des trois méthodes de calcul différentes ci-dessus. Les valeurs obtenues par les Équation V-16 et Équation V-17 (coefficient D_2), et les Équation V-18 et Équation V-19 (coefficient D_3) sont toutes très éloignées des données expérimentales. Cependant, elles encadrent les valeurs du coefficient de diffusion moyen (D_1) estimées par les Équation V-13 et Équation V-14, qui finalement donnent la meilleure prédiction de la diffusivité de l'eau dans les matrices PEI et PEEK après vieillissement thermique.

Matériaux		%(C=O) (mol)	%(OH) (mol)	D_{exp} ($cm^2.s^{-1}$)	D_1 ($cm^2.s^{-1}$)	D_2 ($cm^2.s^{-1}$)	D_3 ($cm^2.s^{-1}$)
PEI	t_0	100	0	$(6,4 \pm 0,5).10^{-8}$	$7,2.10^{-8}$	$7,2.10^{-8}$	$7,2.10^{-8}$
	t_1	97	3	$(2,7 \pm 0,4).10^{-8}$	$6,1.10^{-8}$	$7,2.10^{-8}$	$0,2.10^{-8}$
	t_2	89	11	$(3,1 \pm 0,6).10^{-8}$	$5,8.10^{-8}$	$7,1.10^{-8}$	$0,6.10^{-8}$
PEEK	t_0	100	0	$(6,6 \pm 1,1).10^{-8}$	$7,6.10^{-8}$	$7,6.10^{-8}$	$7,6.10^{-8}$
	t_1	97	3	$(5,8 \pm 0,7).10^{-8}$	$5,3.10^{-8}$	$7,6.10^{-8}$	$0,3.10^{-8}$
	t_2	89	11	$(5,7 \pm 0,6).10^{-8}$	$5,1.10^{-8}$	$7,6.10^{-8}$	$0,8.10^{-8}$

Tableau V-14 : Comparaison aux données expérimentales des valeurs du coefficient de diffusion d'eau calculées à partir de trois méthodes différentes à 70 °C dans les matrices PEI et PEEK avant et après deux durées d'exposition t_1 et t_2 dans l'air à 250 °C et 320 °C respectivement : Équation V-13 et Équation V-14 (D_1) ; Équation V-16 et Équation V-17 (D_2) ; Équation V-18 et Équation V-19 (D_3).

Conclusion

L'absorption d'eau des matrices PEI et PEEK a été étudiée à trois températures : 30, 50 et 70 °C dans différentes humidités relatives (entre 10 et 90 % HR) et en immersion dans l'eau distillée (100 % HR). Dans ces conditions, le processus de sorption d'eau est réversible : les polymères n'ont subi aucun endommagement ni aucune dégradation chimique.

Le coefficient de solubilité d'eau des matrices PEI et PEEK obéit à une loi d'Arrhenius. Les énergies d'activation de la solubilité de l'eau de ces deux matrices sont proches, indiquant que les intensités des interactions eau-cétone et eau-imide sont de même nature et de même intensité. De plus, ces énergies d'activation sont de l'ordre de 43 $kJ.mol^{-1}$, c'est-à-dire proches de la valeur absolue de la chaleur de vaporisation. Cela explique pourquoi les concentrations d'eau à l'équilibre des matrices PEI et PEEK sont indépendantes de la température.

Comme pour la solubilité d'eau, la diffusion d'eau dans les matrices PEI et PEEK suit une loi d'Arrhenius avec des valeurs proches d'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel. On a donc supposé que les interactions eau-polymère jouent aussi un rôle clé dans les mécanismes de diffusion.

Les similitudes observées entre les matrices PEI et PEEK nous ont amenés à nous intéresser aux relations entre les propriétés de transport de l'eau et la structure chimique de plusieurs familles de polymères modérément polaires contenant un seul type de groupe polaire : hydroxyle, sulfone, imide, amide, cétone et ester. Pour tous ces polymères, l'évolution de la concentration d'eau à l'équilibre augmente de façon exponentielle avec la

concentration en groupes polaires. Ce résultat milite en faveur de la théorie selon laquelle une molécule d'eau est doublement liée aux groupes polaires, ce qui impose que les molécules d'eau doivent être suffisamment proches de ces derniers pour permettre la complexation. La probabilité de satisfaire cette condition augmente avec le nombre de groupes polaires dans le polymère. Le fait que la perméabilité à l'eau semble être indépendante de la concentration en groupes polaires indique que la diffusivité varie inversement avec celle-ci. En d'autres termes, les interactions eau – groupe polaire jouent aussi un rôle clé dans les mécanismes de diffusion, en particulier dans l'étape de dissociation du complexe eau-polymère. En effet, plus les interactions eau-polymère seront fortes, plus la diffusion sera lente.

Afin d'étudier l'impact du vieillissement thermique sur le vieillissement humide, des essais de sorption d'eau ont été réalisés à 70 °C entre 30 et 100 % HR sur des films minces de PEI et PEEK thermo-oxydés dans l'air respectivement à 250 et 320 °C. Les résultats ont démontré que le processus de sorption reste réversible, et que les matériaux oxydés obéissent toujours aux lois de Fick et de Henry. Cependant, des changements d'hydrophilie et de diffusivité d'eau ont été observés. Comme attendu, la présence de nouveaux groupes très polaires (hydroxyles) dans les matrices oxydées entraine une augmentation de la concentration maximale d'eau absorbée et de la solubilité. Par contre, les interactions moléculaires plus fortes entre les molécules d'eau et les groupes hydroxyles conduisent au ralentissement de la diffusion de l'eau dans les matrices oxydées.
La relation semi-empirique entre la concentration d'eau à l'équilibre et la concentration en groupes polaires, établie pour les différents polymères vierges ne contenant qu'un seul type de groupe polaire, donne une estimation satisfaisante de la concentration d'eau à l'équilibre des matrices oxydées contenant plusieurs types de groupes polaires. C_∞ suit donc une loi d'additivité molaire.
La relation semi-empirique entre la diffusivité d'eau et la concentration d'eau à l'équilibre donne une estimation satisfaisante de la diffusion d'eau dans le cas du PEEK. Cependant, ce coefficient est surestimé dans le cas du PEI vieilli thermiquement.

Au chapitre suivant, ces relations structure – propriété seront interfacées au modèle cinétique d'oxydation afin de prédire les courbes cinétiques d'absorption d'eau après vieillissement thermique des matrices PEI et PEEK.

Références bibliographiques

[1] I. Merdas, F. Thominette, and J. Verdu, “Humid aging of polyetherimide. I. Water sorption characteristics,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 77, no. 7, pp. 1439–1444, 2000.

[2] M. A. Grayson and C. J. Wolf, “The solubility and diffusion of water in poly(aryl-ether-ether-ketone) (PEEK),” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 25, no. 1, pp. 31–41, Jan. 1987.

[3] G. Mensitieri, A. Apicella, J. M. Kenny, and L. Nicolais, “Water sorption kinetics in poly(aryl ether ether ketone),” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 37, no. 2, pp. 381–392, 1989.

[4] V. Bellenger, J. Verdu, and E. Morel, “Structure-properties relationships for densely cross-linked epoxide-amine systems based on epoxide or amine mixtures: Part 2 Water absorption and diffusion,” *J. Mater. Sci.*, vol. 24, no. 1, pp. 63–68, Jan. 1989.

[5] A. Tcharkhtchi, P. Y. Bronnec, and J. Verdu, “Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol–3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks,” *Polymer*, vol. 41, no. 15, pp. 5777–5785, Jul. 2000.

[6] E. Morel, V. Bellenger, and J. Verdu, “Structure-water absorption relationships for amine-cured epoxy resins,” *Polymer*, vol. 26, no. 11, pp. 1719–1724, Oct. 1985.

[7] L. Li, Y. Yu, Q. Wu, G. Zhan, and S. Li, “Effect of chemical structure on the water sorption of amine-cured epoxy resins,” *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 12, pp. 3000–3006, Dec. 2009.

[8] G. Bouvet, N. Dang, S. Cohendoz, X. Feaugas, S. Mallarino, and S. Touzain, “Impact of polar groups concentration and free volume on water sorption in model epoxy free films and coatings,” *Prog. Org. Coat.*, Jan. 2016.

[9] Ilhame Merdas, “Vieillissement humide du polyétherimide,” Ecole Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, Centre de Paris, 2000.

[10] E. Gaudichet-Maurin, F. Thominette, and J. Verdu, “Water sorption characteristics in moderately hydrophilic polymers, Part 1: Effect of polar groups concentration and temperature in water sorption in aromatic polysulfones,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 109, no. 5, pp. 3279–3285, Sep. 2008.

[11] K. A. Schult and D. R. Paul, “Water sorption and transport in a series of polysulfones,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 34, no. 16, pp. 2805–2817, Nov. 1996.

[12] L. M. Robeson, “The effect of antiplasticization on secondary loss transitions and permeability of polymers,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 9, no. 4, pp. 277–281, juillet 1969.

[13] J. E. Robertson, T. C. Ward, and A. J. Hill, “Thermal, mechanical, physical, and transport properties of blends of novel oligomer and thermoplastic polysulfone,” *Polymer*, vol. 16, no. 41, pp. 6251–6262, 2000.

[14] G. Marque, “Absorption de l’eau par les polymères,” Université de Savoie, 2009.

[15] B. T. Swinyard, P. S. Sagoo, J. A. Barrie, and R. Ash, “The transport and sorption of water in polyethersulphone, polysulphone, and polyethersulphone/phenoxy blends,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 41, no. 910, pp. 2479–2485, 1990.

[16] Emmanuellle Gaudichet-Maurin, “Caractérisation et vieillissement d’une membrane d’ultrafiltration d’eau,” Ecole Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, Centre de Paris, 2005.

[17] Chaker El Mazry, “Durabilité de produits innovants de robinetterie en polyamide 6,6,” Ecole Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, Centre de Paris, 2013.

[18] C. Bastioli, I. Guanella, and G. Romano, “Effects of water sorption on the physical properties of PET, PBT, and their long fibers composites,” *Polym. Compos.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–9, Feb. 1990.

[19] F. Bélan, “Amélioration de la résistance à l’hydrolyse de résines polyester,” Ecole Nationele Supérieure d’Arts et Métiers, Centre de Paris.

[20] D. W. Van Krevelen and K. Te Nijenhuis, “Chapter 18 - Properties Determining Mass Transfer In Polymeric Systems,” in *Properties of Polymers*, Elsevier, 2009, pp. 655–702.

[21] W. Zeng, Y. Du, Y. Xue, and H. L. Frisch, “Solubility Parameters,” in *Physical Properties of Polymers Handbook*, J. E. Mark, Ed. New York, NY: Springer New York, 2007, pp. 289–303.

[22] I. Merdas, F. Thominette, A. Tcharkhtchi, and J. Verdu, “Factors governing water absorption by composite matrices,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 62, no. 4, pp. 487–492, Mar. 2002.

[23] G. Baschek, G. Hartwig, and F. Zahradnik, “Effect of water absorption in polymers at low and high temperatures,” *Polymer*, vol. 40, no. 12, pp. 3433–3441, Jun. 1999.

[24] D. W. McCall, D. C. Douglass, L. L. Blyler, G. E. Johnson, L. W. Jelinski, and H. E. Bair, “Solubility and diffusion of water in low-density polyethylene,” *Macromolecules*, vol. 17, no. 9, pp. 1644–1649, Sep. 1984.

[25] D. W. Van Krevelen and K. Te Nijenhuis, “Chapter 7 - Cohesive Properties And Solubility,” in *Properties of Polymers,* Elsevier, 2009 , pp. 189–225.

[26] A. Apicella and L. Nicolais, “Effect of water on the properties of epoxy matrix and composite,” in *Epoxy Resins and Composites I*, vol. 72, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1985, pp. 69–77.

[27] F. Thominette, E. Gaudichet-Maurin, and J. Verdu, “Effect of Structure on Water Diffusion in Hydrophilic Polymers,” *Defect Diffus. Forum*, vol. 258–260, pp. 442–446, 2006.

[28] X. Colin and J. Verdu, “Aging of Organic Matrix Composite Materials,” in *Wiley Encyclopedia of Composites*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011.

[29] P. Neogi, Ed., *Diffusion in polymers*. New York: Marcel Dekker, 1996.

[30] D. M. Brewis, J. Comyn, R. J. A. Shalash, and J. L. Tegg, “Interaction of water with some epoxide adhesives,” *Polymer*, vol. 21, no. 3, pp. 357–360, Mar. 1980.

[31] B. De’Nève and M. E. R. Shanahan, “Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra,” *Polymer*, vol. 34, no. 24, pp. 5099–5105, décembre 1993.

[32] G. Z. Xiao and M. E. R. Shanahan, “Swelling of DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal ageing,” *Polymer*, vol. 39, no. 14, pp. 3253–3260, juin 1998.

CHAPITRE VI MODELISATION CINETIQUE DES VIEILLISSEMENTS THERMIQUE ET HUMIDE DU PEI ET DU PEEK

Introduction 234
I Dégradation thermique du PEI 236
I.1 Proposition de schéma mécanistique 236
I.2 Modèle cinétique 245
II Dégradation thermique du PEEK.....253
II.1 Proposition de schéma mécanistique 253
II.2 Modèle cinétique 265
III Conséquences de l'oxydation sur l'absorption d'eau 279
Conclusion 282
Références bibliographiques 283

Introduction

Le modèle cinétique permettant de simuler les évolutions structurales d'un matériau au cours de son vieillissement thermique est dérivé d'un schéma mécanistique d'oxydation. Ce dernier a été établi pour les polymères hydrocarbonés dans les années 40 par Bolland et Gee [1], [2]. Pour rappel, ce schéma standard d'oxydation se compose de trois étapes principales (amorçage, propagation et terminaison) décrites par plusieurs (deux à trois) réactions élémentaires auxquelles sont associées des constantes de vitesse k_i. Dans le cas d'un amorçage mixte par thermolyse et décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes, il s'écrit :

(I_0)	Polymère → $2P^\bullet$	(k_0)
(I_u)	POOH → $2P^\bullet$ + produits inactifs	(k_{1u})
(II)	$P^\bullet + O_2 \rightarrow PO_2^\bullet$	(k_2)
(III)	$PO_2^\bullet + PH \rightarrow POOH + P^\bullet$	(k_3)
(IV)	$P^\bullet + P^\bullet \rightarrow$ produits inactifs	(k_4)
(V)	$PO_2^\bullet + P^\bullet \rightarrow$ produits inactifs	(k_5)
(VI)	$PO_2^\bullet + PO_2^\bullet \rightarrow O_2$ + produits inactifs	(k_6)

Remarque : Tout au long de ce chapitre, les notations $PO^\bullet$, $PO_2^\bullet$, $HO^\bullet$, PH et POOH désigneront respectivement des radicaux alkoxyle, peroxy, hydroxyle, le substrat polymère et les hydroperoxydes. La nature du substrat polymère et des radicaux $P^\bullet$ sera détaillée plus loin car elle dépend du matériau à étudier.

Nous proposons dans cette dernière partie d'adapter aux matrices PEI et PEEK le schéma standard d'oxydation établi par Bolland et Gee, ce qui n'a jamais été testé jusqu'à présent. Le premier objectif de cette étude sera de simuler au mieux les conséquences du vieillissement thermique aux échelles moléculaire et macromoléculaire.

Le schéma mécanistique devra expliquer la disparition des produits instables, la formation et l'accumulation des produits d'oxydation, mais aussi les coupures de chaine et les actes de réticulation qui ont été observés expérimentalement aux Chapitres III et IV. Un modèle cinétique sera dérivé de ce schéma mécanistique selon les concepts classiques de la cinétique chimique. Il sera utilisé en méthode inverse pour simuler au mieux l'ensemble des données expérimentales et ainsi, déterminer les valeurs des paramètres cinétiques. Cependant, les paramètres à identifier sont nombreux. Il s'agit des constantes de vitesse (k_i)

associées aux réactions élémentaires, ainsi que des rendements (γ_i) de formation des différents produits d'oxydation.

Pour réduire la complexité du problème à résoudre, le nombre de rendements peut être considérablement diminué en ne gardant que ceux des produits d'oxydation détectés et quantifiés. Cette simplification sera détaillée plus loin pour chaque matériau.

De plus, l'identification des paramètres restant peut s'effectuer en deux étapes. Tout d'abord, on commencera par simuler les données expérimentales obtenues en excès d'oxygène puisque dans ces conditions, tous les radicaux $P^\bullet$ sont rapidement convertis en radicaux $PO_2^\bullet$. Par conséquent, les réactions de terminaison (IV) et (V) peuvent être négligées. Ainsi, les courbes cinétiques expérimentales pourront être simulées à partir des seules constantes de vitesse k_{1u}, k_2, k_3 et k_6, et des rendements des produits d'oxydation formés dans les réactions correspondantes. Dans un second temps, on pourra simuler les données expérimentales obtenues en défaut d'oxygène, ce qui permettra l'identification des constantes restantes, c'est-à-dire k_4 et k_5 et des rendements associés. Au final, dans chaque cas (en excès ou en défaut d'oxygène), on se retrouvera avec moins de paramètres cinétiques à déterminer que de courbes cinétiques expérimentales à simuler.

Par ailleurs, signalons que certaines constantes de vitesses dépendent les unes des autres. C'est le cas des constantes de propagation et de terminaison. A titre d'exemple, le rapport k_3^2/k_6 peut être fixé en excès d'oxygène avec la vitesse d'oxydation :

$$r_{\mathrm{ox}} = \frac{2k_3^2[PH]^2}{k_6} \qquad \textit{Équation VI-1}$$

dans le cas d'une décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes.

Sachant que k_3 peut être estimée à partir des relations de Korcek [3], k_6 peut alors être identifiée.

De même, la pression critique d'oxygène est reliée aux constantes k_2, k_3, k_5 et k_6 par l'Équation VI-2 [4]. Pour plus de précision, le lecteur se reportera sur l'Annexe A. En ayant fixé le rapport k_3^2/k_6 au préalable en excès d'oxygène, et sachant que la valeur de la constante k_2 est donnée dans la littérature (10^8 – 10^9 $L.mol^{-1}.s^{-1}$ [5]), la pression critique permet alors de fixer k_5.

$$P_C = K \times \frac{k_3 k_5 [PH]}{k_2 k_6 S_{O2}} \qquad \textit{Équation VI-2}$$

Au final, le modèle cinétique contient beaucoup de paramètres, mais il est possible de tous les identifier grâce à une approche déductive (étape par étape).

Les valeurs des différents paramètres ainsi identifiés pour les matrices PEI et PEEK seront critiquées en s'appuyant sur des données bibliographiques compilées pour des polymères hydrocarbonés usuels et des composés modèles.

Le second objectif de cette étude sera de simuler les propriétés de transport d'eau des matrices PEI et PEEK après leur vieillissement thermique. Ainsi, les relations structure – propriété (Équation V-8 et Équation V-9) établies au Chapitre V seront interfacées avec le modèle cinétique d'oxydation pour prédire les courbes cinétiques d'absorption d'eau des matrices thermo-oxydées.

I Dégradation thermique du PEI

I.1 Proposition de schéma mécanistique

I.1.1 Amorçage

L'amorçage de la dégradation thermique du PEI peut se faire selon deux voies compétitives : par rupture de la chaine macromoléculaire (I_0) et par décomposition des hydroperoxydes (I_u).

I.1.1.1 Thermolyse

D'après nos résultats expérimentaux appuyés par la littérature, la thermolyse du PEI s'effectue principalement dans l'unité isopropylidène, plus précisément au niveau des liaisons C-CH_3 et Phi-C(CH_3)$_2$ (Figure VI-1). Elle conduit à la formation de deux radicaux alkyle qui vont pouvoir soit dismuter, soit diffuser hors de la cage.
Les sites préférentiellement oxydables du PEI étant les groupes CH_3, la notation PH correspond donc à une liaison C-H des groupes CH_3 initialement présents dans l'unité monomère, ainsi qu'aux groupes CH_2 qui se forment pendant la dégradation thermique du PEI. Dans l'étape de thermolyse, chaque H arraché par un radical alkyle entraine alors la disparition d'un groupe CH_3, de même que chaque coupure de liaison C-CH_3 conduit à la disparition d'un groupe CH_3. Le substrat polymère PH est donc partiellement consommé pendant la thermolyse.

La thermolyse du PEI pourrait également avoir lieu au niveau des liaisons éther, comme illustré sur la Figure VI-2. Ce mécanisme est à l'origine de la formation de quinones (Q) ou de phénols (Ph). Bien qu'expérimentalement une diminution de la bande d'absorption IR correspondant aux liaisons éther ait été observée, l'accumulation des phénols n'a quasiment pas été détectée par spectroscopie IR. Cette réaction sera donc négligée par la suite.

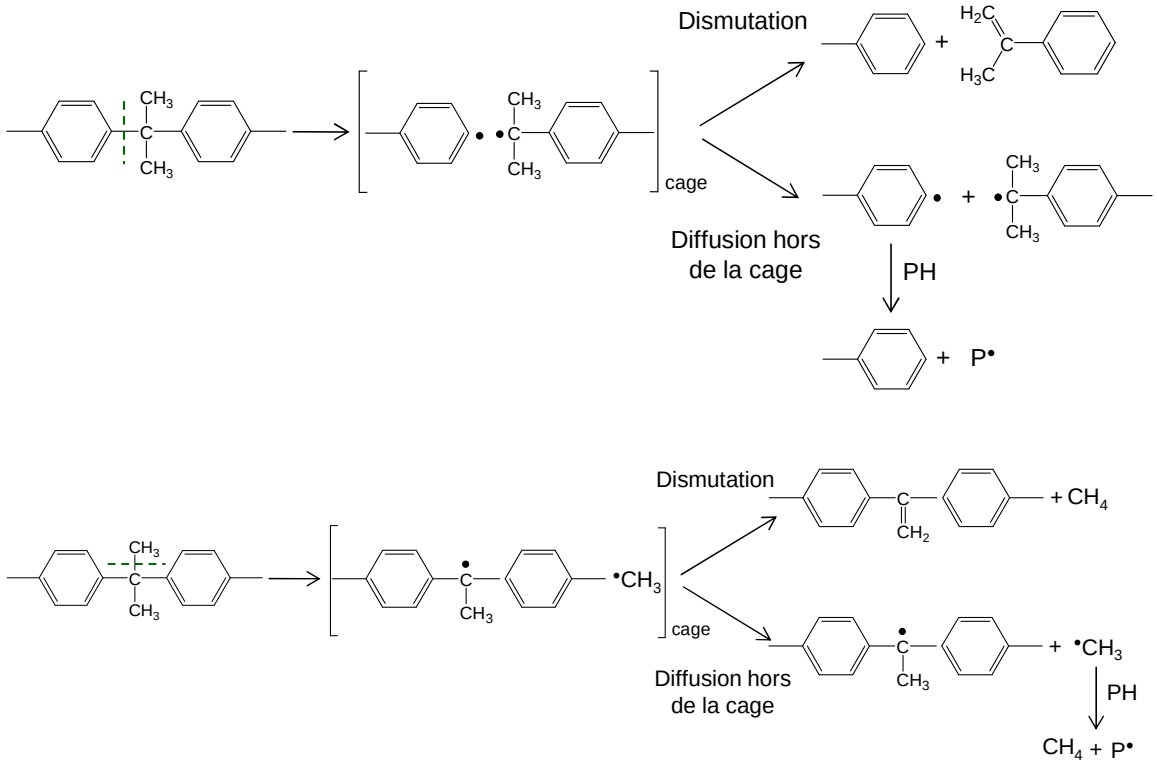


Figure VI-1 : Thermolyse au niveau de l'unité isopropylidène.

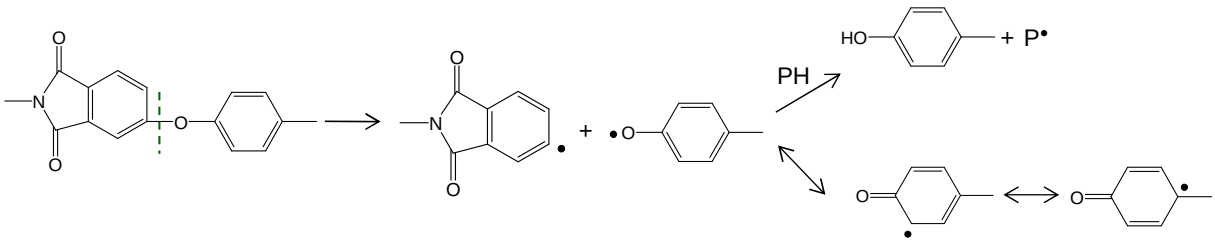


Figure VI-2 : Thermolyse du PEI au niveau de la liaison éther.

L'ensemble de ces actes de thermolyse peut être résumé sous la forme d'une réaction bilan :

(I_0) Polymère → $2(1-\alpha_0)P^\bullet + \gamma_{0m}CH_4 + \gamma_{0P}Ph + \gamma_{0Q}Q + \gamma_{0S}S - (1+\gamma_{0CH})PH$ (k_0)

Où CH_4, Ph, Q et S désignent respectivement le méthane, un phénol, une quinone et une coupure de chaine.

γ_{0CH} serait égal à la somme des rendements en méthane (γ_{0m}) et phénol (γ_{0P}), puisque la formation de ces deux produits de dégradation consomme un groupement CH_3 : $\gamma_{0CH} = \gamma_{0m} + \gamma_{0p}$.

En première approche, nous supposerons que la thermolyse du PEI est une réelle source de radicaux, c'est-à-dire que le rendement en radicaux $P^\bullet$ $2(1-\alpha_0)$ est proche de 2. Ainsi nous négligerons les actes de dismutation qui empêchent la formation de radicaux ($\alpha_0 \approx 0$).

Avant de passer en revue les différentes étapes de l'oxydation, il est nécessaire de définir la nature des radicaux alkyle P$^{\bullet}$. Tout d'abord, ils sont formés par arrachement d'hydrogène sur les groupes CH_3 ($P_1^{\bullet}$). Ils peuvent aussi se réarranger pour donner un second type de radical ($P_2^{\bullet}$), comme proposé dans la littérature [6], [7] (Figure VI-3). Enfin, la thermolyse est à l'origine de deux autres types de radicaux ($P_3^{\bullet}$ et $P_4^{\bullet}$). Tous ces radicaux sont capables d'amorcer et de propager de nouvelles chaines d'oxydation. Leur structure chimique est récapitulée dans le Tableau VI-1.

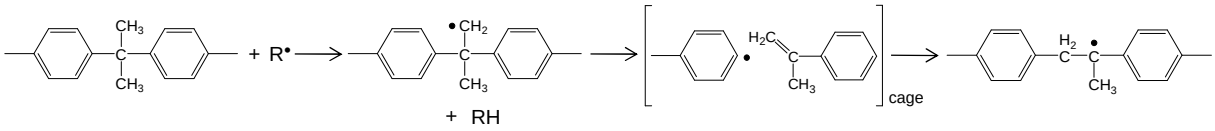


Figure VI-3 : Réarrangement du radical $P_1^{\bullet}$.

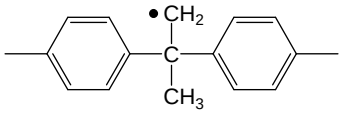
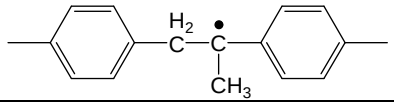
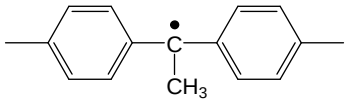
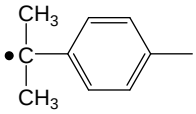
$P_1^{\bullet}$	
$P_2^{\bullet}$	
$P_3^{\bullet}$	
$P_4^{\bullet}$	

Tableau VI-1 : Différents types de radicaux alkyle susceptibles de se former pendant le vieillissement thermique du PEI.

I.1.1.2 Décomposition des hydroperoxydes

Une autre source importante de radicaux est la décomposition des hydroperoxydes, car il s'agit des espèces chimiques les plus instables thermiquement. En effet, l'énergie de dissociation de la liaison O-O est de l'ordre de 150 kJ.mol^{-1}, contre plus de 250 kJ.mol^{-1} pour toutes les autres liaisons chimiques (C-C et C-H) des polymères [8]. Les hydroperoxydes se décomposent de façon unimoléculaire ou bimoléculaire. La décomposition est essentiellement bimoléculaire à basse température, alors qu'elle est majoritairement unimoléculaire à haute température (typiquement lorsque T > 200 °C) [9]. C'est pourquoi,

dans le domaine de températures étudiées (entre 180 et 250 °C), nous considérons que la décomposition des hydroperoxydes dans la matrice PEI est unimoléculaire.

La décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes issus du radical $P_1^{\bullet}$ conduit à la formation d'alcools (POH) par arrachement d'H ou du formol (F) par coupure β, mais aussi d'eau (H_2O) (Figure VI-4). Les hydroperoxydes issus des radicaux $P_2^{\bullet}$, $P_3^{\bullet}$ et $P_4^{\bullet}$ sont quant à eux à l'origine de la formation d'alcools par arrachement d'H ou de cétones (PO) par coupure β, mais aussi de méthane et d'eau. A titre d'exemple, la Figure VI-5 récapitule l'ensemble des actes pour les hydroperoxydes issus du radical $P_2^{\bullet}$.

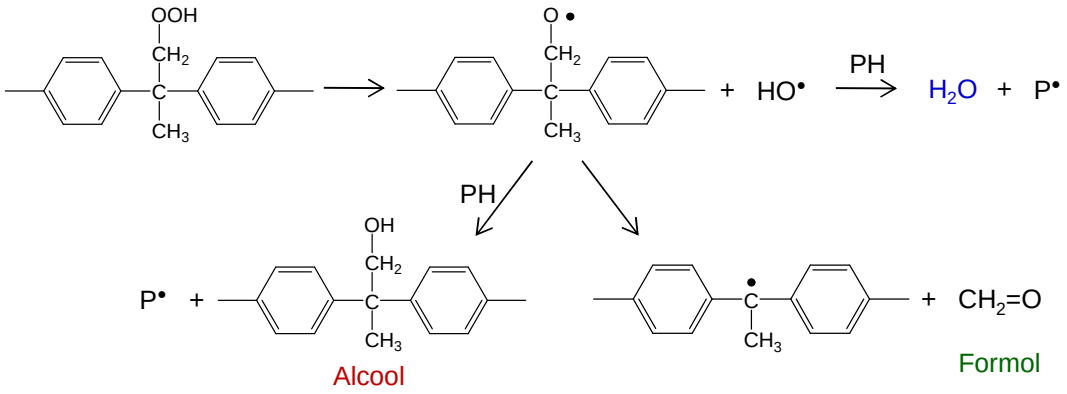


Figure VI-4 : Décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes issus du radical $P_1^{\bullet}$ conduisant à l'accumulation d'alcools, de formol et d'eau.

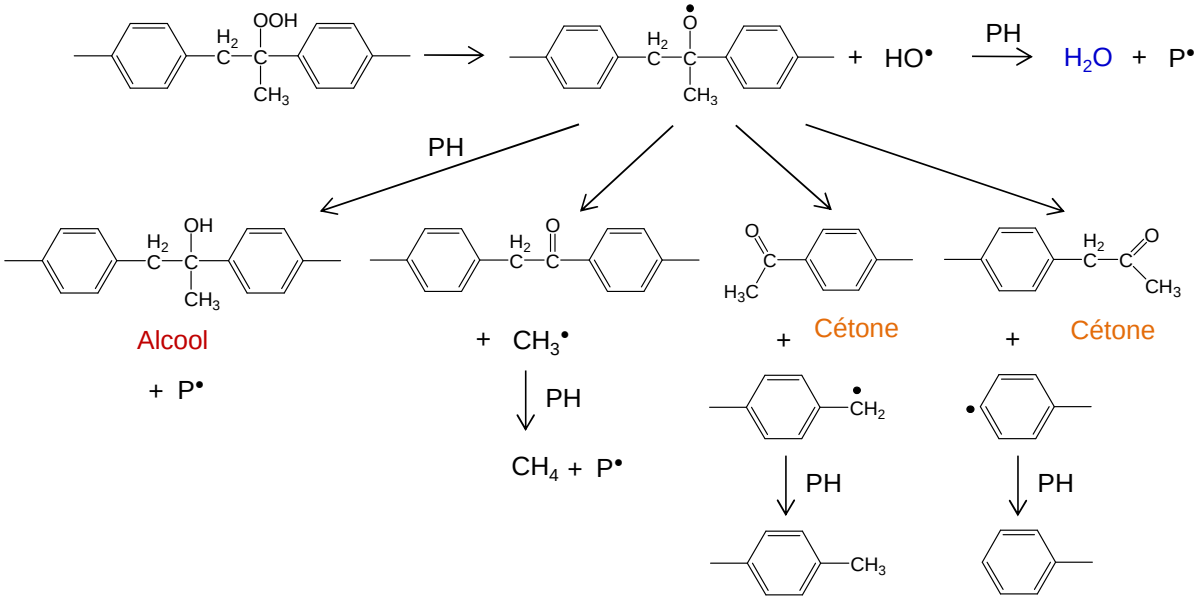


Figure VI-5 : Décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes issus du radical $P_2^{\bullet}$ conduisant à l'accumulation d'alcools, de cétones, de méthane et d'eau.

L'ensemble de ces actes de décomposition des POOH peut être résumé sous la forme d'une réaction bilan :

(I_u) $POOH \rightarrow 2P^{\bullet} + \gamma_{1OH}POH + \gamma_{1CO}PO + \gamma_{1m}CH_4 + \gamma_{1F}F + H_2O + \gamma_{1S}S - (1+\gamma_{1CH})PH$ (k_{1u})

Où POH, PO et F désignent respectivement un alcool, une cétone et du formol.

La formation des alcools et du méthane, ainsi que les coupures β conduisent à la consommation de PH. On a donc : $\gamma_{1CH} = \gamma_{1OH} + 2\gamma_{1m} + \gamma_{1S}$.

I.1.2 Propagation

La propagation de l'oxydation se fait en deux étapes successives : tout d'abord l'addition d'oxygène sur les radicaux alkyle (II), puis l'arrachement d'un hydrogène par les radicaux peroxy (III). Dans le cas du PEI, cette dernière étape se produit au niveau des groupes CH_3 de l'unité isopropylidène. Ces réactions sont décrites ci-dessous :

(II) $P^{\bullet} + O_2 \rightarrow PO_2^{\bullet}$ (k_2)

(III) $PO_2^{\bullet} + PH \rightarrow POOH + P^{\bullet}$ (k_3)

La première étape (II) est très rapide et indépendante de la structure chimique du polymère. La valeur de k_2 est comprise entre 10^8 et 10^9 $L.mol^{-1}.s^{-1}$ [5]. En revanche, la seconde étape (III) est beaucoup plus lente : $k_3 << k_2$. Sa vitesse dépend de la facilité à arracher l'hydrogène le plus labile présent dans la structure chimique du polymère. Elle sera donc d'autant plus lente que l'énergie de dissociation (E_D) de la liaison C-H est élevée. Dans le cas du PEI, l'hydrogène le plus labile se trouve sur le groupement $C(CH_3)_2$, situé entre deux cycles aromatiques. Malheureusement la littérature ne fournit pas l'énergie de dissociation de la liaison C-H dans ce type de structure. Cependant, on peut supposer qu'elle se rapproche de l'énergie de dissociation de la liaison C-H du toluène $PhCH_2$-H, qui est de 347 $kJ.mol^{-1}$ [10].

D'après Korcek [3], $\log(k_3)$ serait une fonction linéaire de E_D. Malheureusement, Korcek n'a établi des relations que pour les radicaux $PO_2^{\bullet}$ secondaires et tertiaires. Or, on sait que la réactivité des radicaux varie dans l'ordre suivant : primaire > secondaire > tertiaire. En première approximation, nous avons utilisé la relation établie pour les radicaux secondaires pour estimer l'ordre de grandeur de k_3 à 30 °C pour les radicaux primaires :

$$log k_3(30°C) = 15{,}4 - 0{,}2 \times E_D(C-H)$$ ***Équation VI-3***

Où E_D(C-H) est donnée en $kcal.mol^{-1}$ (soit 83 $kcal.mol^{-1}$).

La valeur obtenue : $k_3 = 6{,}3.10^{-2}$ $L.mol^{-1}.s^{-1}$ est très proche des valeurs de k_3 mesurées dans la littérature pour le toluène ($8{,}0.10^{-2}$ $L.mol^{-1}.s^{-1}$) ou le xylène ($8{,}0.10^{-2}$, $7{,}0.10^{-2}$, et $14{,}0.10^{-2}$ $L.mol^{-1}.s^{-1}$ pour le CH_3 en position ortho, méta et para respectivement) [11].

Par contre, toujours d'après Korcek [3], l'énergie d'activation de k_3 serait indépendante de la structure du radical $PO_2^{\bullet}$:

$$E_3 = 0{,}55 \times (E_D(C-H) - 62{,}5) \times 4{,}18 \qquad \textit{Équation VI-4}$$

En utilisant l'énergie de dissociation de la liaison C-H du toluène (soit 83 kcal.mol^{-1}), on trouve E_3 = 47 kJ.mol^{-1}, ce qui permet de calculer l'ordre de grandeur de k_3 dans le domaine de température étudiées (Tableau VI-2).

T (°C)	k_3 (mol.L^{-1}.s^{-1})
180	$3{,}0.10^{1}$
220	$8{,}3.10^{1}$
250	$1{,}6.10^{2}$

Tableau VI-2 : Valeurs de k_3 entre 180 et 250 °C déterminées par les relations de Korcek.

Ces valeurs seront prises comme point de départ de la modélisation cinétique.

I.1.3 Terminaison

I.1.3.1 Entre deux radicaux alkyle

La terminaison entre deux radicaux alkyle se fait soit exclusivement par couplage (dans le cas de deux radicaux $P_1^{\bullet}$, voir Figure VI-6), soit à la fois par couplage et dismutation (quand les autres types de radicaux sont aussi impliqués, voir Figure VI-7). Seul le couplage conduit à un nœud de réticulation (X). La réaction bilan s'écrit :

(IV) $P^{\bullet} + P^{\bullet} \rightarrow \gamma_{4X}P\text{-}P + \gamma_{4X}X$ (k_4)

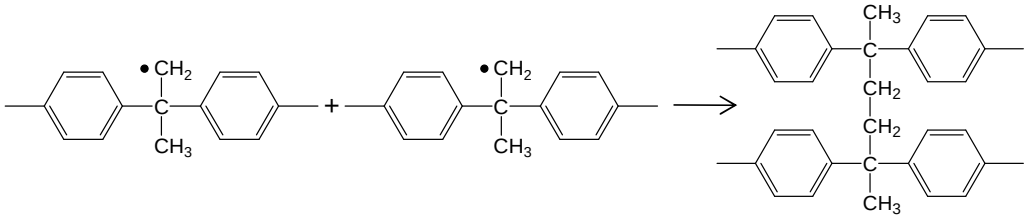


Figure VI-6 : Terminaison exclusivement par couplage entre deux radiaux $P_1^{\bullet}$ entrainant la formation d'un nœud de réticulation.

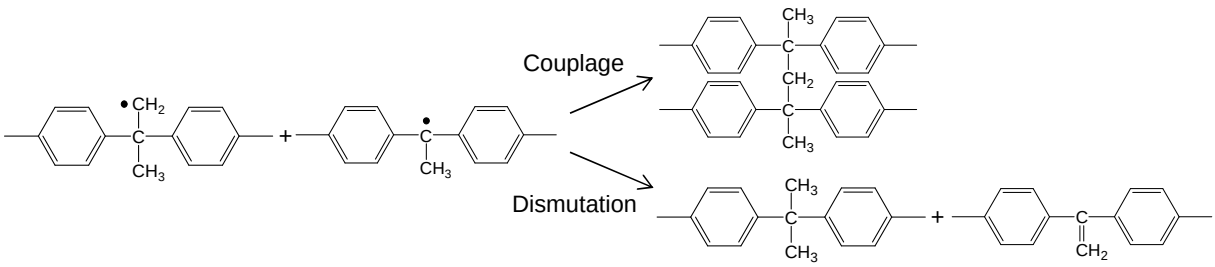


Figure VI-7 : Terminaison à la fois par couplage et dismutation entre un radical $P_1^\bullet$ et un radical $P_3^\bullet$.

I.1.3.2 Entre un radical peroxy et un radical alkyle

La terminaison entre un radical peroxy et un radical alkyle s'effectue selon deux voies distinctes : soit par couplage, ce qui entraine la formation d'un pont peroxyde (noté POOP) donc d'un nœud de réticulation (X), soit par dismutation lorsque cela est possible, conduisant alors à la formation d'un hydroperoxyde (POOH). Ces deux mécanismes sont illustrés sur les Figure VI-8 et Figure VI-9.

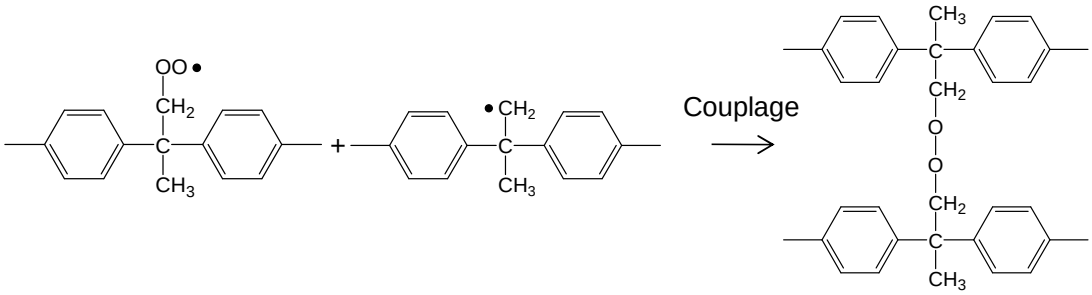


Figure VI-8 : Terminaison exclusivement par couplage entre un radical peroxy issu de $P_1^\bullet$ et un radical $P_1^\bullet$ entrainant la formation d'un nœud de réticulation.

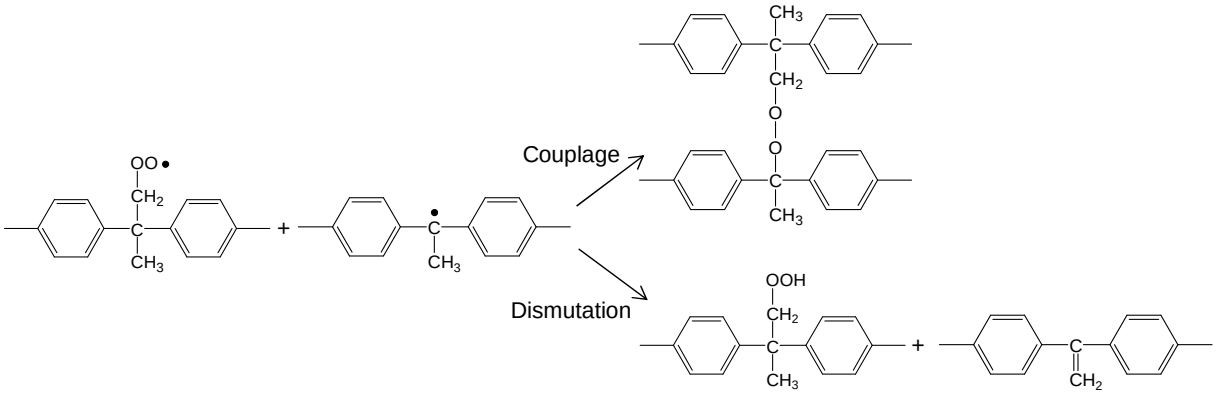


Figure VI-9 : Terminaison à la fois par couplage et par dismutation entre un radical peroxy issu de $P_1^\bullet$ et un radical $P_3^\bullet$.

L'ensemble de ces actes peut être résumé sous la forme d'une réaction bilan :

(V) $PO_2^\bullet + P^\bullet \rightarrow \gamma_{5X}POOP + (1-\gamma_{5X})POOH + \gamma_{5X}X$ (k_5)

Où X désigne un nœud de réticulation.

I.1.3.3 Entre deux radicaux peroxy

Le couplage entre deux radicaux peroxy conduit à un pont tétraoxyde POOOOP très instable qui ne survit pas et se décompose pour donner deux radicaux alkoxyles $PO^\bullet$ ainsi que de l'oxygène. Les radicaux alkoxyles vont donner lieu à plusieurs mécanismes : ils peuvent en effet se coupler pour former un pont peroxyde (POOP), c'est-à-dire un nœud de réticulation (X), se dismuter pour former un alcool et un aldéhyde, ou encore diffuser hors de la cage (Figure VI-10). Cette dernière voie conduit à l'accumulation des mêmes produits de dégradation que ceux détaillés pour la réaction (I_u) : des alcools (POH), des cétones (PO), du méthane (CH_4), du formol (F), ainsi que des coupures de chaines (S).

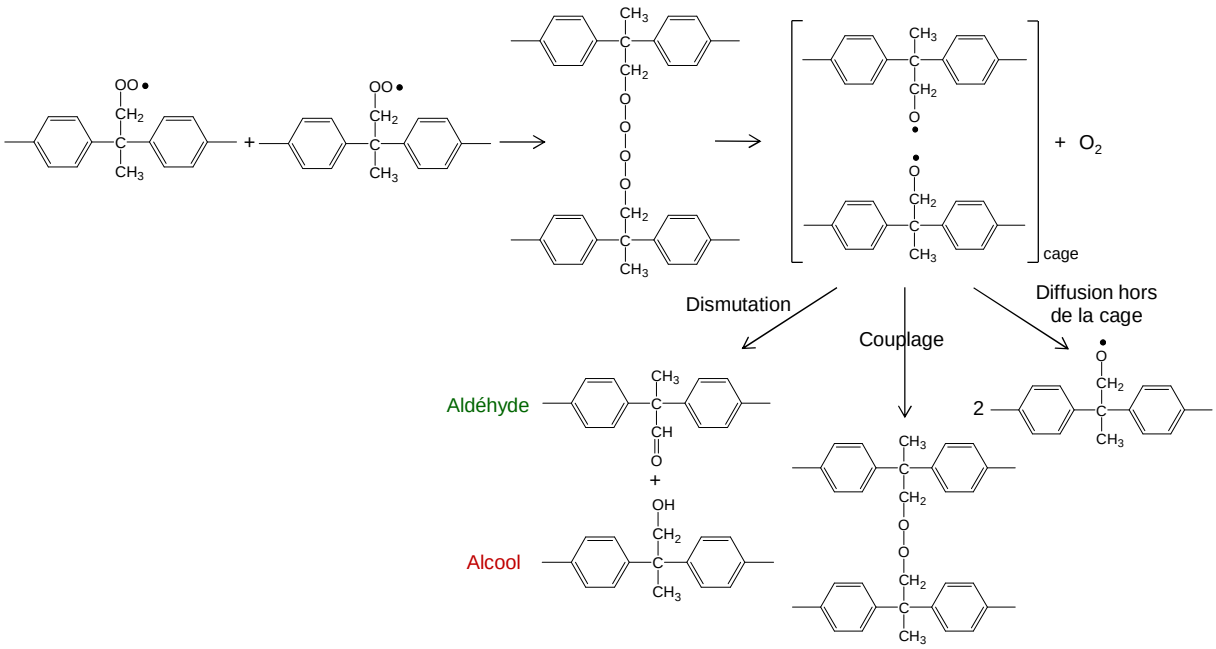


Figure VI-10 : Couplage de deux radicaux $PO_2^\bullet$ issus du radical $P_1^\bullet$.

L'ensemble de ces actes peut être résumé sous la forme d'une réaction bilan :

(VI) $PO_2^\bullet + PO_2^\bullet \rightarrow 2(1-\alpha_6)P^\bullet + \gamma_{6OH}POH + \gamma_{6CO}PO + \gamma_{6m}CH_4 + \gamma_{6F}F + \gamma_{6x}POOP + O_2$ (k_6)

$+ \gamma_{6S}S + \gamma_{6X}X - \gamma_{6CH}PH$

Où γ_{6CH} serait égal à la somme des rendements en alcools (γ_{6OH}), en méthane (γ_{6m}) et en coupures de chaine (γ_{6S}), puisque la formation de ces trois produits de dégradation consomme un à deux groupements CH_3 : $\gamma_{6CH} \approx \gamma_{6OH} + 2\gamma_{6m} + \gamma_{6S}$.

Comme pour la thermolyse (I_0), on supposera que la diffusion des radicaux hors de la cage prédomine largement sur les deux autres mécanismes, c'est-à-dire que le rendement en radicaux $P^\bullet$ $2(1-\alpha_6)$ est proche de 2 (car $\alpha_6 \approx 0$).

I.1.4 Schéma mécanistique final

Le schéma mécanistique final décrivant l'ensemble des actes chimiques élémentaires se produisant lors du vieillissement thermique de la matrice PEI pourrait être le suivant :

(I_0) Polymère $\rightarrow 2P^\bullet + \gamma_{0m}CH_4 + \gamma_{0P}Ph + \gamma_{0Q}Q + \gamma_{0S}S - (1+\gamma_{0CH})PH$ (k_0)

(I_u) $POOH \rightarrow 2P^\bullet + \gamma_{1OH}POH + \gamma_{1CO}PO + \gamma_{1m}CH_4 + \gamma_{1F}F + H_2O + \gamma_{1S}S - (1+\gamma_{1CH})PH$ (k_{1u})

(II) $P^\bullet + O_2 \rightarrow PO_2^\bullet$ (k_2)

(III) $PO_2^\bullet + PH \rightarrow POOH + P^\bullet$ (k_3)

(IV) $P^\bullet + P^\bullet \rightarrow \gamma_{4X}P\text{-}P + \gamma_{4X}X$ (k_4)

(V) $PO_2^\bullet + P^\bullet \rightarrow \gamma_{5X}POOP + (1-\gamma_{5X})POOH + \gamma_{5X}X$ (k_5)

(VI) $PO_2^\bullet + PO_2^\bullet \rightarrow 2P^\bullet + \gamma_{6OH}POH + \gamma_{6CO}PO + \gamma_{6m}CH_4 + \gamma_{6F}F + \gamma_{6X}POOP + O_2 + \gamma_{6S}S + \gamma_{6X}X - \gamma_{6CH}PH$ (k_6)

Où Polymère ; PH ; POOH ; $P^\bullet$ et $POO^\bullet$; CO et CO_2 ; CH_4, Ph, Q, POH, PO, F, POOP ; S et X désignent respectivement l'unité isopropylidène ; une liaison C-H d'un groupe CH_3 ; un hydroperoxyde ; des radicaux alkyle et peroxy ; le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone ; le méthane, un phénol, une quinone, un alcool, une cétone, le formol, un pont peroxyde ; une coupure de chaine et un nœud de réticulation. k_i sont les constantes de vitesse des réactions. γ_i sont les rendements de disparition des différents produits instables ou de formation des différents produits de dégradation dans les réactions bilan.

Nous proposons ici un mécanisme de dégradation du PEI le plus complet possible, basé sur les résultats des études analytiques précédentes de la littérature (principalement sur le motif bisphénol A). Ce mécanisme permettra de décrire nos observations expérimentales, mais aussi de les modéliser. Cette proposition de mécanisme pourra évoluer par la suite grâce à d'autres études analytiques menées sur le vieillissement thermique du PEI.

I.2 Modèle cinétique

I.2.1 Système d'équations différentielles

Un système d'équations différentielles (SED) a été dérivé du schéma mécanistique précédent en utilisant les concepts théoriques classiques de la cinétique chimique. Il donne accès aux variations locales des concentrations de l'ensemble des produits réactifs (i.e. Polymère, PH, POOH, $P^{\bullet}$ et $PO_2^{\bullet}$) dans l'épaisseur des pièces. Il se compose des cinq équations différentielles suivantes :

$$\frac{d[Polymère]}{dt} = -k_0[Polymère] \qquad \textbf{\textit{Équation VI-5}}$$

$$\frac{d[PH]}{dt} = -(1+\gamma_{0CH})k_0[Polymère] - (1+\gamma_{1CH})k_{1u}[POOH] - k_3[PO_2^{\bullet}][PH] + \gamma_{4CH}k_4[P^{\bullet}]^2 + \gamma_{5CH}k_5[PO_2^{\bullet}][P^{\bullet}] - \gamma_{6CH}k_6[PO_2^{\bullet}]^2 \qquad \textbf{\textit{Équation VI-6}}$$

$$\frac{d[POOH]}{dt} = -k_{1u}[POOH] + k_3[PO_2^{\bullet}][PH] + (1-\gamma_{5X})k_5[PO_2^{\bullet}][P^{\bullet}] \qquad \textbf{\textit{Équation VI-7}}$$

$$\frac{d[P^{\bullet}]}{dt} = 2k_0[Polymère] + 2k_{1u}[POOH] - k_2[P^{\bullet}][O_2] + k_3[PO_2^{\bullet}][PH] - 2k_4[P^{\bullet}]^2 - k_5[PO_2^{\bullet}][P^{\bullet}] + 2k_6[PO_2^{\bullet}]^2 \qquad \textbf{\textit{Équation VI-8}}$$

$$\frac{d[PO_2^{\bullet}]}{dt} = k_2[P^{\bullet}][O_2] - k_3[PO_2^{\bullet}][PH] - k_5[PO_2^{\bullet}][P^{\bullet}] - 2k_6[PO_2^{\bullet}]^2 \qquad \textbf{\textit{Équation VI-9}}$$

A l'échelle moléculaire, la spectroscopie infrarouge a permis de mesurer les concentrations des alcools, ainsi que la disparition des liaisons C-H des groupes CH_3, c'est-à-dire la consommation du substrat PH. Les phénols, détectés seulement en faible concentration à la

température de vieillissement la plus élevée (250 °C), ne seront pas modélisés dans cette étude car ils sont issus de réactions secondaires qui n'impactent pas le cours de l'oxydation.

Les concentrations locales de toutes les espèces réactives seront directement obtenues par la résolution numérique du SED. Les concentrations des alcools, des actes de réticulation et des coupures de chaine sont quant à elles calculées à partir des concentrations des espèces réactives dans une seconde étape :

$$\frac{d[POH]}{dt} = \gamma_{1OH} k_{1u} [POOH][P^\bullet] + \gamma_{6OH} k_6 [PO_2]^2 \qquad \textbf{\textit{Équation VI-10}}$$

$$\frac{d[X]}{dt} = \gamma_{4X} k_4 [P^\bullet]^2 + \gamma_{5X} k_5 [PO_2{}^\bullet][P^\bullet] + \gamma_{6X} k_6 [PO_2{}^\bullet]^2 \qquad \textbf{\textit{Équation VI-11}}$$

$$\frac{d[S]}{dt} = \gamma_{0S} k_0 [Polymère] + \gamma_{1S} k_{1u} [POOH] + \gamma_{6S} k_6 [PO_2{}^\bullet]^2 \qquad \textbf{\textit{Équation VI-12}}$$

Enfin, rappelons que l'évolution de la température de transition vitreuse, mesurée expérimentalement en DSC, est calculée par la relation suivante établie au Chapitre III :

$$T_g - T_{g0} = k_{FF}(X - S) \qquad \textbf{\textit{Équation VI-13}}$$

Les Équation VI-5 à Équation VI-10 ont été résolues à l'aide du solveur ODE23s implanté dans le logiciel commercial Matlab® et des conditions initiales (t = 0) et aux limites (à tout instant t) suivantes :

$[Polymère]_0$ = 8,5 mol.L^{-1} ; $[POOH]_0 = 10^{-5}$ mol.L^{-1} ; $[P^\bullet]_0 = [PO_2{}^\bullet]_0 = 0$; $[PH]_0 = [CH]_0$ = 4,3 mol.L^{-1} et $[O_2]_t = [O_2]_0 = S_{O2}.P_{O2}$,

où S_{O2} = 2,5.10^{-7} mol.L^{-1}.Pa^{-1} est le coefficient de solubilité d'oxygène dans la matrice PEI [12] et P_{O2} est la pression partielle d'oxygène dans l'environnement d'exposition.

I.2.2 Simplification du problème

Nous avons proposé un schéma mécanistique de la dégradation thermique du PEI le plus détaillé possible, afin de rendre compte de l'ensemble de nos résultats expérimentaux et des données de la littérature. Un modèle cinétique, devant vérifier l'ensemble des résultats

expérimentaux, a été dérivé de ce schéma. Pour rappel, la résolution du modèle nécessite la détermination des sept constantes de vitesse associées aux réactions, ainsi que des treize rendements soit de disparition des produits instables ou de formation des produits de dégradation, ce qui fait au total vingt paramètres. Pour réduire le nombre de paramètre, des simplifications peuvent être effectuées.

En particulier, il est rapidement apparu que certains rendements n'ont pas d'influence sur ou ne sont pas nécessaires à la simulation des courbes expérimentales, quelles que soient les conditions de vieillissement (en température et en pression) étudiées. Ces rendements ont donc été fixés à 0 : $\gamma_{0CH} = \gamma_{1OH} = \gamma_{1CH} = \gamma_{1S} = \gamma_{4CH} = \gamma_{4X} = \gamma_{6S} = 0$. Les six rendements à déterminer sont donc : γ_{0S}, γ_{5CH}, γ_{5X}, γ_{6OH}, γ_{6CH} et γ_{6X}. Les rendements en coupure de chaines et réticulation que l'on a choisi de fixer (γ_{0s}, γ_{5x} et γ_{6x}) représentent un rendement globalisé permettant de rendre compte de la compétition entre coupure et réticulation.

Concernant les constantes de vitesse, k_2 a été fixée à 10^{-8} $L.mol^{-1}.s^{-1}$ en accord avec la littérature [5]. Les six constantes à déterminer sont donc k_0, k_{1u}, k_3, k_4, k_5 et k_6, tout en sachant que l'ordre de grandeur de k_3 peut être approché par les relations de Korcek [3].

Au final, il nous reste douze paramètres à déterminer en utilisant le modèle en méthode inverse pour simuler trois courbes cinétiques de trois propriétés différentes (concentrations en liaisons C-H et en alcools et T_g) par condition de vieillissement.

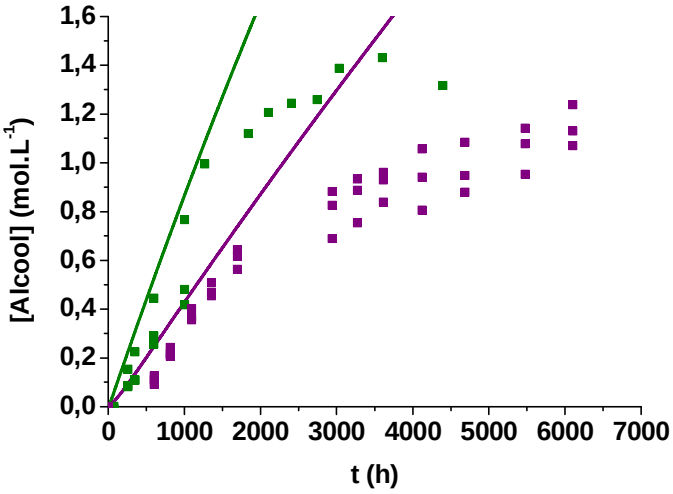
I.2.3 Résultats

I.2.3.1 Simulation des données expérimentales

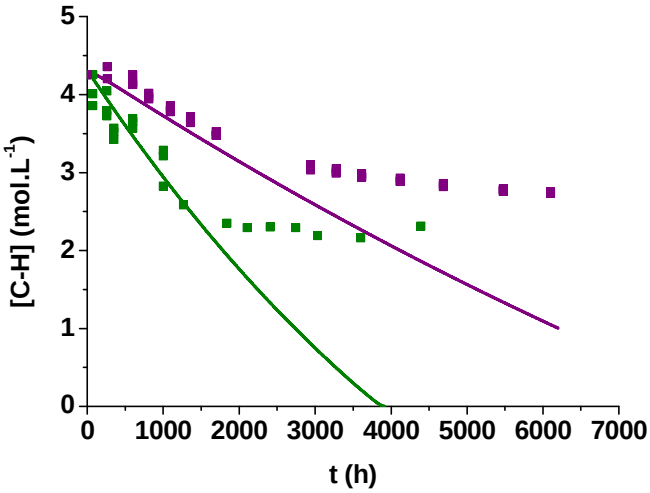
La validation du modèle cinétique proposé a été vérifiée en tentant de simuler au mieux les données expérimentales obtenues entre 180 et 250 °C sous différentes pressions partielles d'oxygène comprises entre 0,21 (correspondant à l'air) et 50 bars, à la fois aux échelles moléculaire et macromoléculaire.

A titre d'exemple, les Figure VI-11 et Figure VI-12 rapportent l'évolution des concentrations en alcools et en liaisons C-H, ainsi que l'évolution de T_g au cours de vieillissements thermiques dans l'air à 220 et 250 °C, et sous plus forte pression partielle d'oxygène (entre 0,4 et 10 bars) à 220 °C. Le temps d'induction et la vitesse maximale d'accumulation des alcools et de disparition des liaisons C-H sont dans l'ensemble assez bien simulés, comme le montre également la Figure VI-13 qui représente la simulation des variations de vitesse maximale d'accumulation des alcools avec la pression partielle d'oxygène à 180 et 220 °C. L'influence de cette dernière sur la cinétique d'oxydation est plutôt bien prise décrite par le modèle cinétique. Cependant, il n'arrive pas à rendre compte du brutal ralentissement de la cinétique d'oxydation observé aux forts taux de conversion.

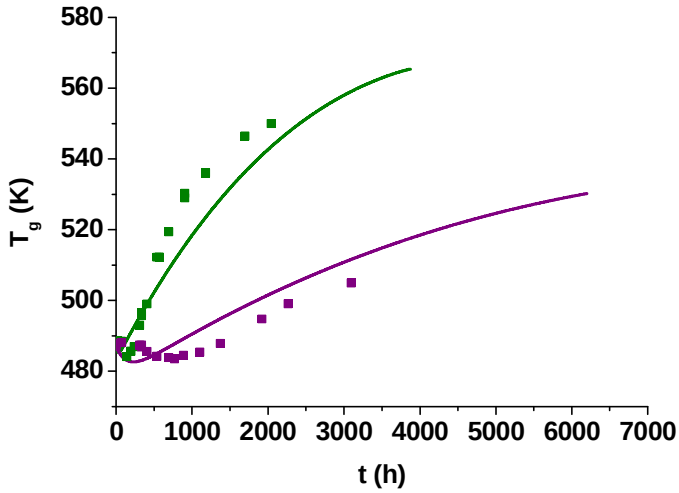
Concernant l'évolution de T_g, le modèle permet une simulation acceptable des valeurs expérimentales obtenues dans l'air, notamment à long terme. En revanche, ce n'est plus le cas sous plus forte pression partielle d'oxygène. Dans ces conditions, les simulations donnent seulement accès à la prédominance relative des coupures de chaine et des actes de réticulation.



(a)

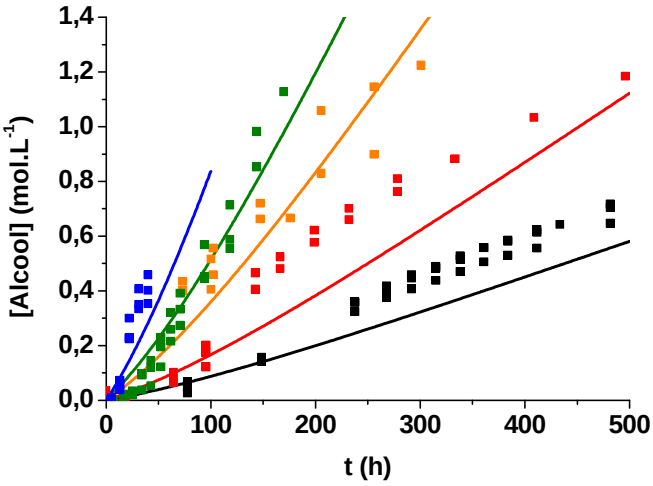


(b)

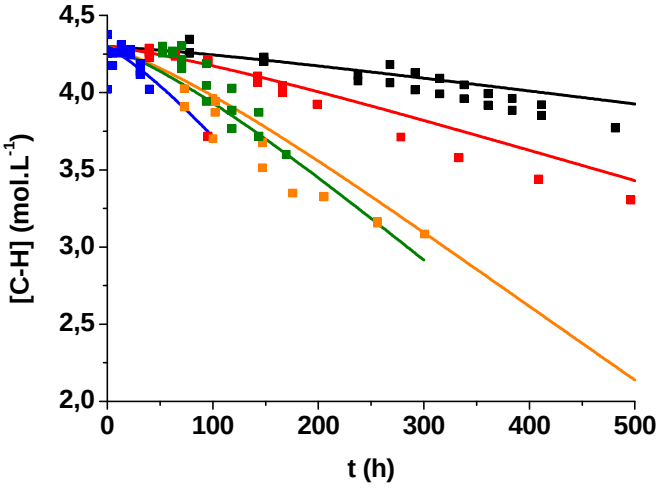


(c)

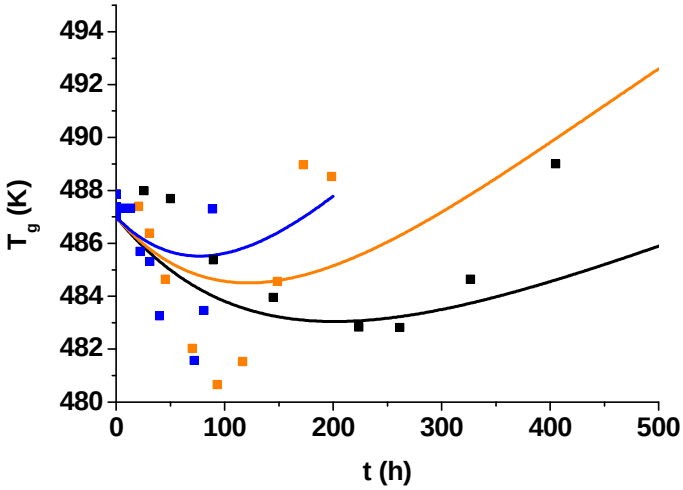
Figure VI-11 : Simulation de l'évolution des concentrations en alcools (a) et en liaisons C-H (b) et de la température de transition vitreuse (c) au cours du vieillissement thermique du PEI dans l'air à 220 °C (en violet) et 250 °C (vert).



(a)

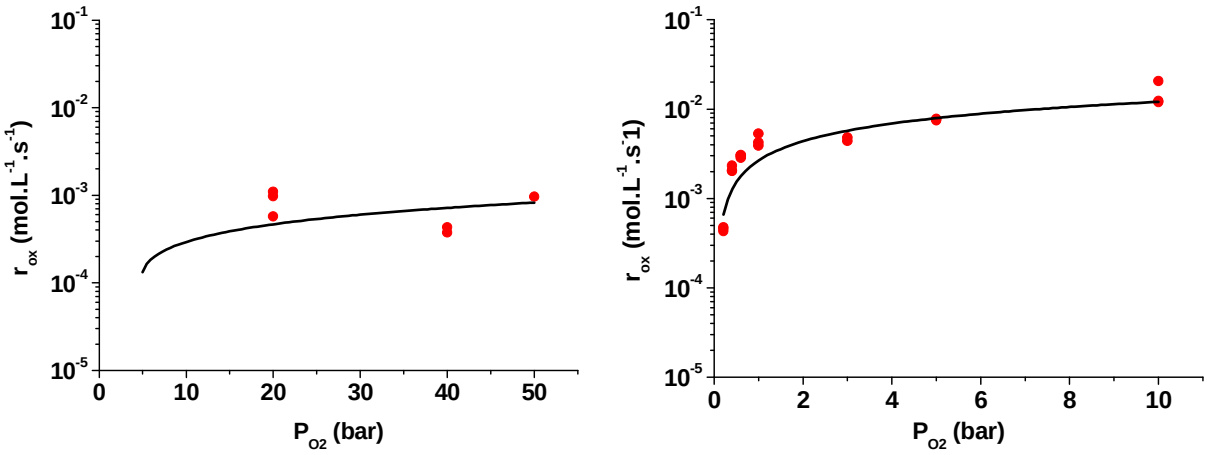


(b)



(c)

Figure VI-12 : Simulation de l'évolution des concentrations en alcool (a), en liaison C-H (b) et de la température de transition vitreuse (c) au cours du vieillissement thermique du PEI sous une pression partielle d'oxygène de 0,4 bar (en noir), 1 bar (rouge), 3 bars (orange), 5 bars (vert) et 10 bars (bleu).



(a) (b)

Figure VI-13 : Simulation de la variation avec la pression partielle d'oxygène de la vitesse maximale d'accumulation des alcools à 180 °C (a) et 220 °C (b).

I.2.3.2 Discussion

Les valeurs des paramètres ayant permis d'obtenir les meilleures simulations des résultats expérimentaux à 180, 220 et 250 °C sont récapitulées dans le Tableau VI-3. Ces valeurs appellent plusieurs commentaires.

Tout d'abord, les constantes de vitesse des étapes d'amorçage k_0 et k_{1u} ainsi que de propagation k_3 sont thermo-activées entre 180 et 250 °C. Elles suivent une loi d'Arrhenius (Figure VI-14).
La constante de vitesse d'amorçage par thermolyse k_0 est très petite devant k_{1u} : à 250 °C, $k_{1u}/k_0 > 1000$. La thermolyse est donc négligeable devant la décomposition des POOH.

Les ordres de grandeur des constantes de vitesse de terminaison vérifient la relation de la littérature [13] : $k_4 \geq k_5 >> k_6$. Les constantes de vitesse k_4 et k_5, qui font intervenir un radical primaire $P^\bullet$ très réactif, sont indépendantes de la température. La constante de vitesse k_6 diminue brutalement en dessous de 220 °C, probablement car on s'approche de la T_g du PEI. Rappelons que la T_g du PEI vierge est de 214 °C. En-dessous de cette température, la diminution de la mobilité moléculaire (passage à l'état vitreux) devrait entrainer un ralentissement de la diffusion de toutes les espèces réactives dans la matrice, ce qui devrait impacter les vitesses de toutes les réactions de terminaison. Cependant, les réactions (IV) et (V) sont largement moins impactées que la réaction (VI) en raison de la grande mobilité des radicaux $P^\bullet$ qui se déplacent par migration de valence dans tout le volume de l'échantillon, même à l'état vitreux :

$P^{\bullet} + PH \rightarrow PH + P^{\bullet}$ Migration de valence

Finalement, ce n'est que la constante de vitesse de terminaison des radicaux $PO_2^{\bullet}$, c'est-à-dire k_6, qui est sensiblement modifiée. L'énergie d'activation obtenue pour k_6 entre 180 et 220 °C est de 61 kJ.mol^{-1}. Cependant, cette valeur n'est qu'indicative, puisqu'elle a été déterminée à partir de seulement deux températures.

L'effet du passage de l'état caoutchoutique à l'état vitreux entre 250 et 180 °C s'observe également sur les valeurs des rendements. En effet, on constate qu'elles sont quasiment constantes à 220 et 250 °C, mais qu'elles diminuent à 180 °C.

T (°C)	250	220	180
k_0 (s^{-1})	$3{,}5.10^{-8}$	$1{,}2.10^{-8}$	8.10^{-11}
k_{1u} (s^{-1})	$3{,}5.10^{-5}$	5.10^{-6}	2.10^{-7}
k_2 ($L.mol^{-1}s^{-1}$)	10^{8}	10^{8}	10^{8}
k_3 ($L.mol^{-1}s^{-1}$)	$9{,}7.10^{-2}$	5.10^{-2}	$1{,}8.10^{-2}$
k_4 ($L.mol^{-1}s^{-1}$)	10^{12}	10^{12}	10^{12}
k_5 ($L.mol^{-1}s^{-1}$)	8.10^{11}	8.10^{11}	8.10^{11}
k_6 ($L.mol^{-1}s^{-1}$)	3.10^{8}	3.10^{8}	8.10^{7}
γ_{0s} (%)	100	100	100
γ_{5x} (%)	40	40	-
γ_{6x} (%)	0,4	0,12	-
γ_{5CH} (%)	80	80	20
γ_{6OH} (%)	10	16	4
γ_{6CH} (%)	8	8	2

Tableau VI-3 : Valeurs des constantes de vitesse et des rendements utilisés pour la modélisation cinétique de la thermo-oxydation du PEI entre 180 et 250 °C.

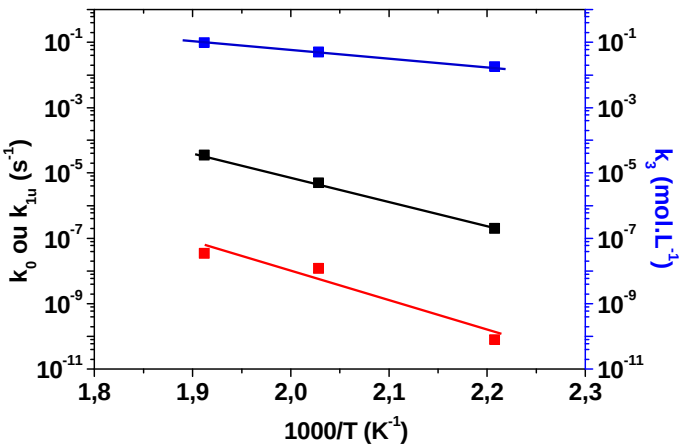


Figure VI-14 : Graphe d'Arrhenius des constantes de vitesse k_0 (en rouge), k_{1u} (noir) et k_3 (bleu) entre 180 et 250 °C.

Les valeurs des paramètres d'Arrhenius des constantes de vitesse k_0, k_{1u} et k_3 sont rapportées dans le Tableau VI-4.

Constante de vitesse	Facteur pré-exponentiel	Energie d'activation ($kJ.mol^{-1}$)
k_0 (s^{-1})	$2{,}4.10^{10}$	176,4
k_{1u} (s^{-1})	$1{,}3.10^{10}$	145,8
k_3 ($L.mol^{-1}s^{-1}$)	$5{,}3.10^{11}$	47,4

Tableau VI-4 : Valeurs des paramètres d'Arrhenius des constantes de vitesse k_0, k_{1u} et k_3 du PEI entre 180 et 250 °C.

Les ordres de grandeur des paramètres d'Arrhenius de k_{1u} semblent tout à fait réalistes. En effet, comme attendu, l'énergie d'activation de l'étape d'amorçage par décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes, indépendante de la nature du polymère, est bien comprise entre 130 et 150 $kJ.mol^{-1}$ [14]–[17].

Les valeurs de la constante k_3 sont très éloignées des valeurs que nous avons déterminées précédemment à l'aide de Korcek, mais ces relations n'étaient valides que pour les radicaux $PO_2^{\bullet}$ secondaires. Des ordres de grandeur (3 à 4 décades inférieurs) de k_3 ont été fixés par simulation des courbes cinétiques de la disparition des liaisons C-H. Il s'agit des premières données cinétiques proposées pour les radicaux primaires et en particulier pour le PEI à ce jour. L'énergie d'activation E_3 correspond exactement à celle déterminée par la relation de Korcek, qui était indépendante de la structure du radical $PO_2^{\bullet}$, ce qui renforce la crédibilité dans les valeurs de k_3.

II Dégradation thermique du PEEK

II.1 Proposition de schéma mécanistique

II.1.1 Amorçage

Dans le domaine de températures étudiées (entre 180 et 320 °C), l'amorçage de la dégradation thermique du PEEK peut se faire comme pour le PEI selon deux voies compétitives : par coupure de liaisons chimiques de la chaine macromoléculaire (I_0) et par décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes (I_u).

II.1.1.1 Thermolyse

La thermolyse se produit au niveau des liaisons cétone et éther du PEEK. Elle conduit à la formation de deux radicaux primaires pouvant soit diffuser hors de la cage soit se recombiner entre eux (Figure VI-15). Cette seconde possibilité n'est pas négligeable. En effet, la simulation des résultats expérimentaux disponibles dans la littérature sur le vieillissement radiochimique (voir Annexe C) nous a amené à la conclusion que le rendement en coupures de chaine est inférieur à l'unité. Des exemples de recombinaison de radicaux primaires, menant à la reformation d'une liaison intramoléculaire, sont proposés sur la Figure VI-16.

La diffusion des radicaux primaires hors de la cage conduit à la formation de radicaux phényle (P•), de monoxyde de carbone (CO), de benzaldéhyde (B), d'espèces quinoniques (Q) et de phénols (Ph), comme illustré sur la Figure VI-17. Ils se recombinent très rapidement par arrachement des seules liaisons C-H disponibles au départ dans l'unité monomère (les liaisons CH aromatiques) ou, quand cela est possible, par coupure β. Notons que les aldéhydes sont des espèces très oxydables puisque l'énergie de dissociation de leur liaison C-H est extrêmement faible (E_d(C-H) = 375 kJ.mol^{-1} [18] contre 378 kJ.mol^{-1} pour les méthynes et 393 kJ.mol^{-1} pour les méthylènes). Ils vont donc rapidement être transformés en acides carboxyliques. Il n'est donc pas étonnant de ne pas les détecter par spectroscopie IRTF.

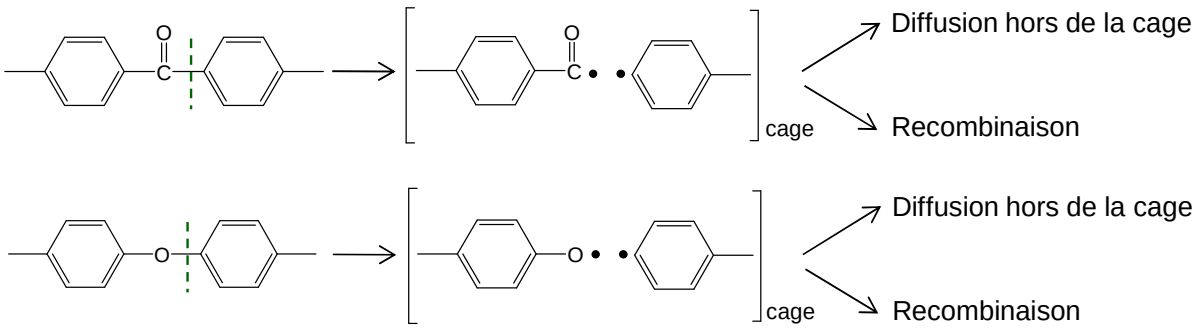


Figure VI-15 : Thermolyse au niveau des liaisons cétone et éther du PEEK entrainant la formation de deux radicaux primaires dans une cage.

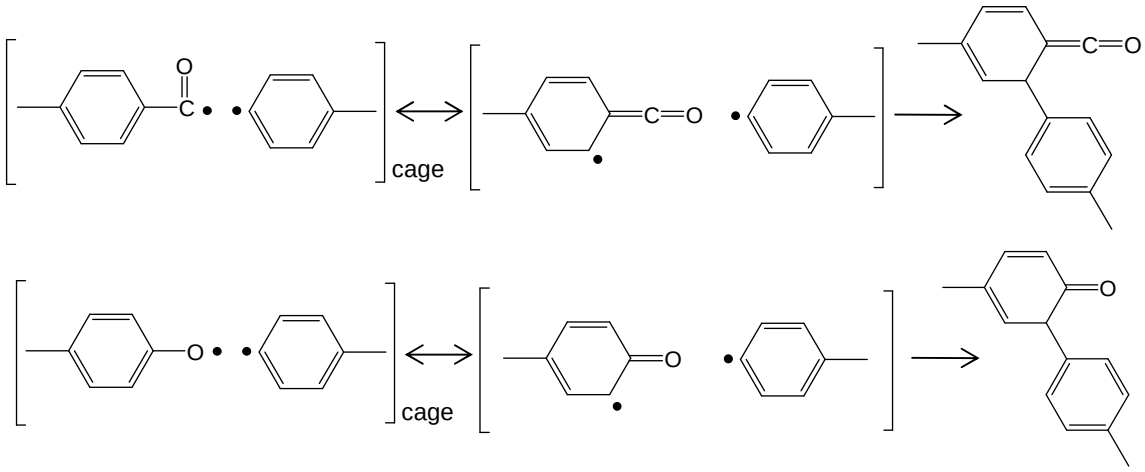


Figure VI-16 : Couplage entre radicaux primaires issus de la thermolyse conduisant à la reformation d'une liaison intramoléculaire.

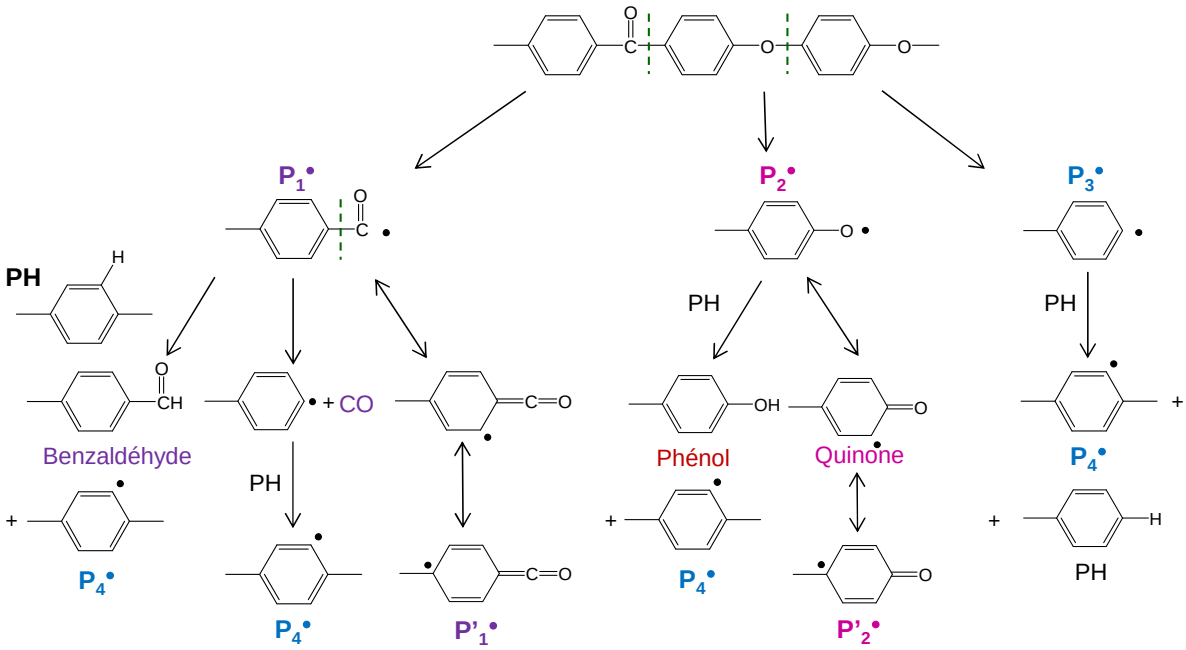


Figure VI-17 : Diffusion hors de la cage des radicaux primaires issus de la thermolyse entrainant la formation de divers produits de dégradation : benzaldéhyde, monoxyde de carbone, phénol et quinone.

L'ensemble de ces actes chimiques peut être résumé sous la forme de la réaction bilan suivante :

(I_0) Polymère $\rightarrow 2(1-\alpha_0)P^\bullet + \gamma_{0C}CO + \gamma_{0B}B + \gamma_{0q}Q + \gamma_{0P}Ph + \gamma_{0S}S$ (k_0)

$\{-(\gamma_{0B} + \gamma_{0P})\ PH\}$

Où : $\gamma_{0s} = 1-\alpha_0$. Les simulations de la radiolyse du PEEK (voir Annexe C) ont permis de fixer au préalable la valeur de γ_{0S} à 0,805. Comme ce rendement est proche de 1, nous avons considéré, en première approche, que le rendement en radicaux $2(1- \alpha_0)$ est proche de 2.

Pour la suite, nous considèrerons que les seuls radicaux alkyle impliqués dans le processus d'oxydation sont les radicaux $P_1^\bullet$ et $P_4^\bullet$ car tous les autres ($P'_1{}^\bullet$ et $P'_2{}^\bullet$) sont stabilisés par résonnance. Cependant, pour l'instant, aucune distinction ne sera faite entre les radicaux $P_1^\bullet$ et $P_4^\bullet$ dans le schéma mécanistique. Ils seront notés $P^\bullet$.

II.1.1.2 Décomposition des hydroperoxydes

L'amorçage de la dégradation thermique du PEEK peut également s'effectuer par la décomposition des hydroperoxydes, qui sont les espèces chimiques formés les plus instables thermiquement.

Dans le domaine de températures étudiées (entre 180 et 320 °C), nous considérerons que cette décomposition est comme pour le PEI exclusivement unimoléculaire. De plus, aucune distinction ne sera faite dans le schéma mécanistique entre les hydroperoxydes provenant des radicaux carbonyle ($P_1^\bullet$) et phényle ($P_4^\bullet$) bien qu'ils soient à l'origine de l'accumulation de différents produits d'oxydation.

En effet, la décomposition de l'hydroperoxyde issu du radical carbonyle conduit à la formation d'acide benzoïque (AB), de dioxyde de carbone (CO_2) et d'eau (H_2O) (Figure VI-18).

En revanche, la décomposition de l'hydroperoxyde issu du radical phényle conduit à la formation phénols (Ph), d'espèces quinoniques (Q) et d'eau (H_2O) Figure VI-19. Notons que les radicaux $PO^\bullet$ et $HO^\bullet$ peuvent également se recombiner entre eux pour se désactiver. Dans ce cas, la décomposition des POOH ne conduit pas à des espèces radicalaires. Elle n'amorce donc pas de nouvelles chaines d'oxydation.

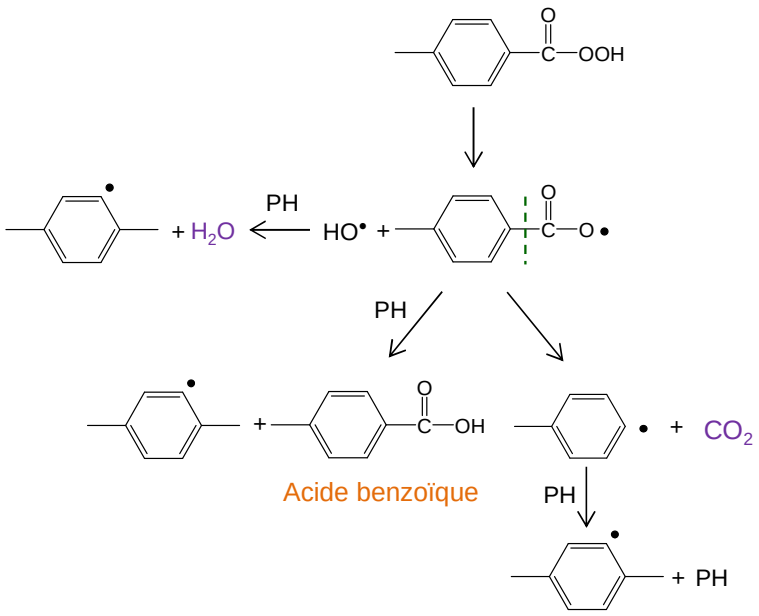


Figure VI-18 : Décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes issus du radical carbonyle, conduisant à l'accumulation d'acide benzoïque, de dioxyde de carbone et d'eau.

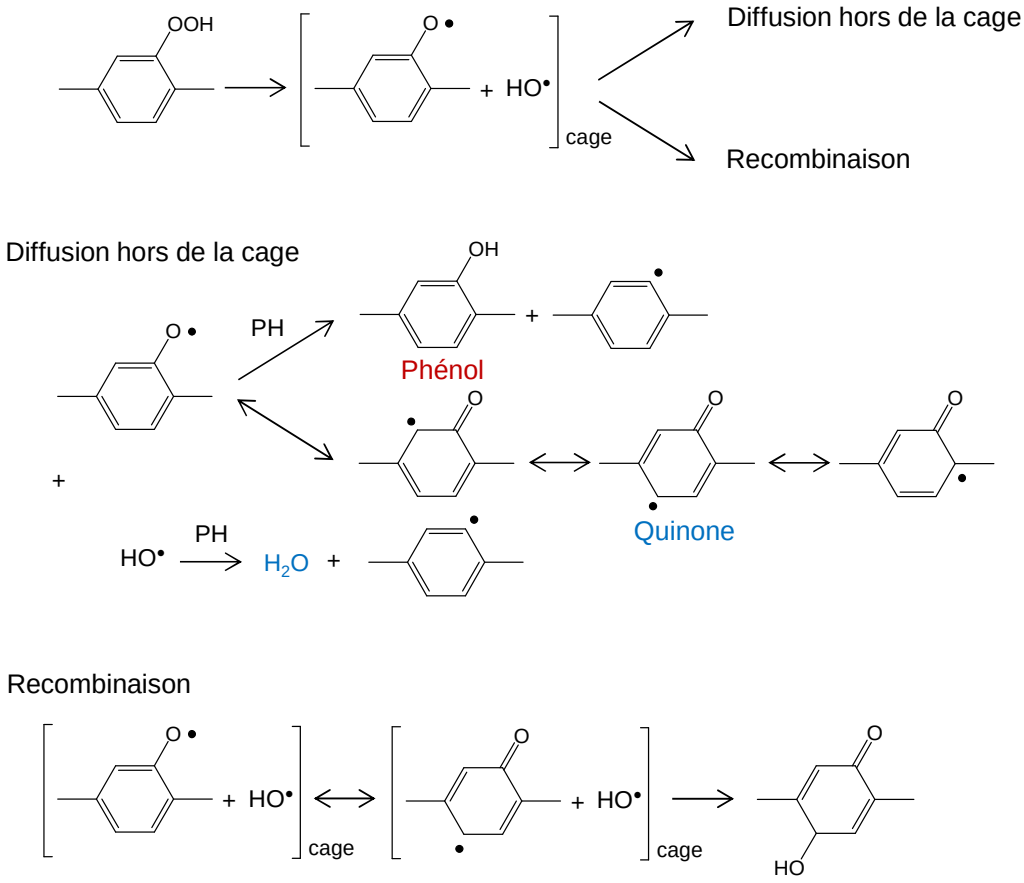


Figure VI-19 : Décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes issus du radical phényle, conduisant à l'accumulation de phénols, d'espèces quinoniques et d'eau.

Des coupures de la chaine macromoléculaire peuvent également être envisagées par recombinaison par coupure β des espèces quinoniques (Figure VI-20). De la même manière, on pourrait proposer des coupures de chaine à partir de la décomposition des POOH issus des radicaux $P'_1^{\bullet}$ et $P'_2^{\bullet}$, comme est illustré sur la Figure VI-21.

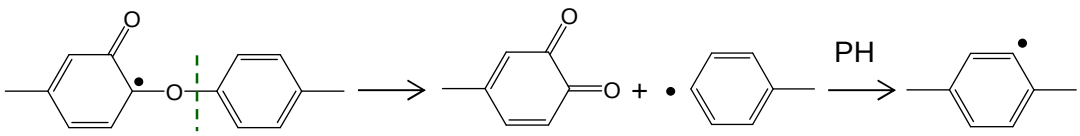


Figure VI-20 : Recombinaison par coupure β des espèces quinoniques issus du radical phénoxyle (Figure VI-19)

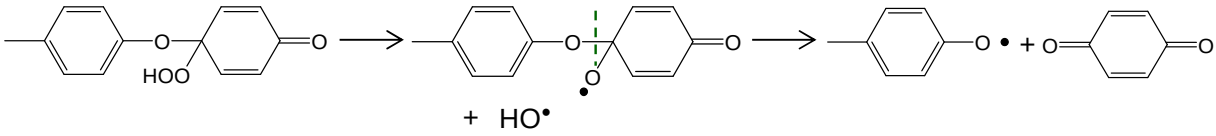


Figure VI-21 : Décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes issus du radical $P'_2^{\bullet}$, entrainant une coupure de la chaine macromoléculaire.

L'ensemble de ces actes chimiques peut être résumé sous la forme de la réaction bilan suivante :

$$(I_u)\quad POOH \rightarrow 2(1-\alpha_1)P^{\bullet} + \gamma_{1C}CO_2 + \gamma_{1AB}AB + \gamma_{1Q}Q + \gamma_{1P}Ph + \gamma_{1H}H_2O + \gamma_{1S}S \qquad (k_{1u})$$

$$\{-(\gamma_{1AB} + \gamma_{1P})\ PH\}$$

Il est à noter que le rendement γ_{1H} est en fait égal à $(1-\alpha_1)$, puisque l'on forme une molécule d'eau pour deux radicaux $P^{\bullet}$. En première approximation, nous avons considéré que la recombinaison des radicaux $PO^{\bullet}$ et $HO^{\bullet}$ est négligeable, c'est-à-dire que le rendement en radicaux $P^{\bullet}$ $2(1-\alpha_1)$ est proche de 2 et que celui en eau γ_{1H} est proche de l'unité.

II.1.2 Propagation

La propagation se fait en deux étapes successives : tout d'abord l'addition d'oxygène sur les radicaux alkyle, exclusivement carbonyles et phényles (II), puis l'arrachement d'hydrogène par les radicaux peroxy (III). Dans le cas du PEEK, cette dernière étape se produit sur les seules liaisons C-H disponible dans l'unité monomère, c'est-à-dire les liaisons CH aromatiques. PH correspond donc à un groupe phényle.

Ces deux réactions sont décrites ci-dessous :

$$(II)\quad P^{\bullet} + O_2 \rightarrow PO_2^{\bullet} \qquad (k_2)$$

$$(III)\quad PO_2^{\bullet} + PH \rightarrow POOH + P^{\bullet} \qquad (k_3)$$

D'après Korcek [3], log(k_3) serait une fonction linéaire de l'énergie de dissociation (E_D) de la liaison C-H. L'énergie de dissociation de la liaison CH aromatique est très élevée : E_D(C-H) = 465 kJ.mol^{-1}, en comparaison avec la liaison CH secondaire : E_D(C-H) = 393 kJ.mol^{-1}, ou tertiaire : E_D(C-H) = 378 kJ.mol^{-1} [10]. On s'attend donc à ce que l'oxydation se propage beaucoup plus lentement dans le PEEK que dans le PE ou le PP.
Malheureusement, Korcek n'a établi des relations que pour les radicaux $PO_2^{\bullet}$ secondaires et tertiaires. En première approximation, nous avons utilisé la relation établie pour les radicaux tertiaires pour estimer l'ordre de grandeur de k_3 à 30 °C pour des radicaux aromatiques :

$$log k_3(30°C) = 16{,}4 - 0{,}2 \times E_D(C-H) \qquad \textit{Équation VI-14}$$

La valeur obtenue : 1,6.10^{-6} L.mol^{-1}.s^{-1} est très proche des valeurs de k_3 mesurées dans la littérature pour le styrène (1,4.10^{-6} L.mol^{-1}.s^{-1}) [11].

Par contre, toujours d'après Korcek [3], l'énergie d'activation de k_3 serait indépendante de la structure du radical $PO_2^{\bullet}$:

$$E_3 = 0{,}55 \times (E_D(C-H) - 62{,}5) \times 4{,}18 \qquad \textit{Équation VI-15}$$

L'application de cette relation aux liaisons C-H aromatiques permet de calculer E_3 = 111,5 kJ.mol^{-1} et de déduire l'ordre de grandeur de k_3 dans le domaine de températures étudiées (Tableau VI-5). Ces valeurs seront prises comme point de départ de la modélisation cinétique.

T (°C)	k_3 (L.mol^{-1}.s^{-1})
180	3,6.10^{-1}
200	1,3
220	4,1
250	1,9.10^{1}
280	7,8.10^{1}
300	1,8.10^{2}
320	4,0.10^{2}

Tableau VI-5 : Valeurs de k_3 entre 180 et 320 °C déterminées par les relations de Korcek pour un radical peroxy aromatique.

II.1.3 Terminaison

II.1.3.1 Entre deux radicaux alkyle

La dismutation étant impossible, la terminaison entre deux radicaux alkyle (carbonyles et/ou phényles) se fait exclusivement par couplage intra ou intermoléculaire. La première donne lieu à la formation de fluorénone (F) (Figure VI-22) et de dibenzofurane (BF) (Figure VI-23). La seconde peut conduire à un nœud de réticulation (X). Elle peut aussi entrainer la reformation d'une chaine macromoléculaire (Figure VI-24). Un rendement de suppression de coupures de chaine (γ_{4S}) doit donc être introduit dans l'étape de terminaison pour tenir compte de cette alternative.

La réaction bilan s'écrit :

(IV) $P^{\bullet} + P^{\bullet} \rightarrow P\text{-}P + \gamma_{4F}F + \gamma_{4BF}BF + \gamma_{4X}X - \gamma_{4S}S$ (k_4)

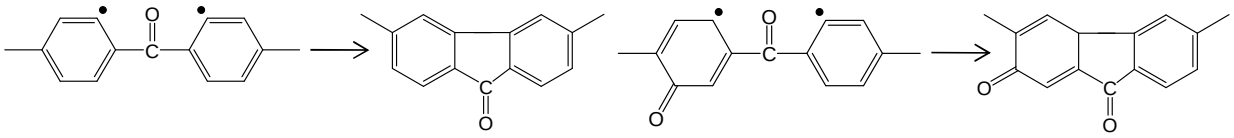


Figure VI-22 : Exemple de couplage intramoléculaire de deux radicaux phényles entrainant la formation de fluorénone.

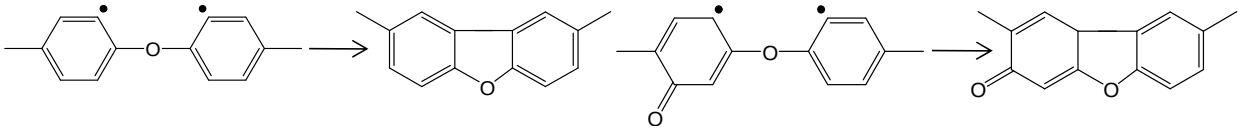
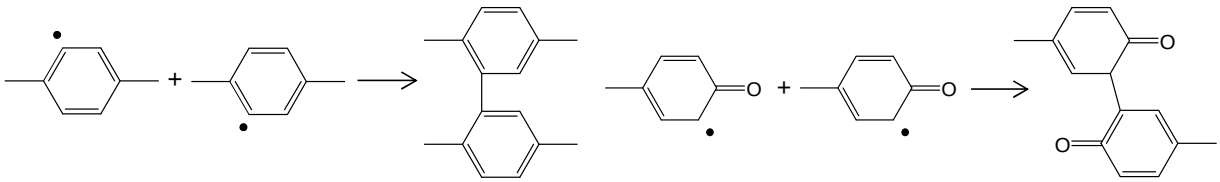


Figure VI-23 : Exemple de couplages intramoléculaire de deux radicaux phényles entrainant la formation de dibenzofurane.



(a) (b)

Figure VI-24 : Exemple de couplage intermoléculaire de deux radicaux phényles entrainant la formation d'un nœud de réticulation (a) ou la reformation d'une chaine macromoléculaire (b).

II.1.3.2 Entre un radical peroxy et un radical alkyle

L'étude de la dégradation thermique du PEEK a été menée à des températures plus élevées que pour le PEI (jusqu'à 320 °C contre seulement 250 °C pour le PEI). C'est pourquoi dans le cas du PEEK, nous considèrerons qu'à ces températures très élevées, les ponts peroxydes formés par coulage d'un radical peroxy avec un radical alkyle ne peuvent pas survivre. De plus, la dismutation est impossible (absence d'H arrachable). Les radicaux alkoxyles PO$^{\bullet}$ (*i.e.* carboxyles et phénoxyles) ainsi formés peuvent soit diffuser hors de la cage soit se coupler après réarrangement par mésomérie (Figure VI-25). La première voie donne les mêmes produits de dégradation que dans l'étape de décomposition des POOH (I_u) excepté l'eau, c'est-à-dire de l'acide benzoïque (AB), du dioxyde de carbone (CO_2), des espèces quinoniques (Q) et des phénols (Ph), ainsi que des coupures de chaine (voir Figure VI-18 à Figure VI-21). La seconde voie est à l'origine de la formation de benzoate de phényle (BP) et des nœuds de réticulation (X) (Figure VI-26).

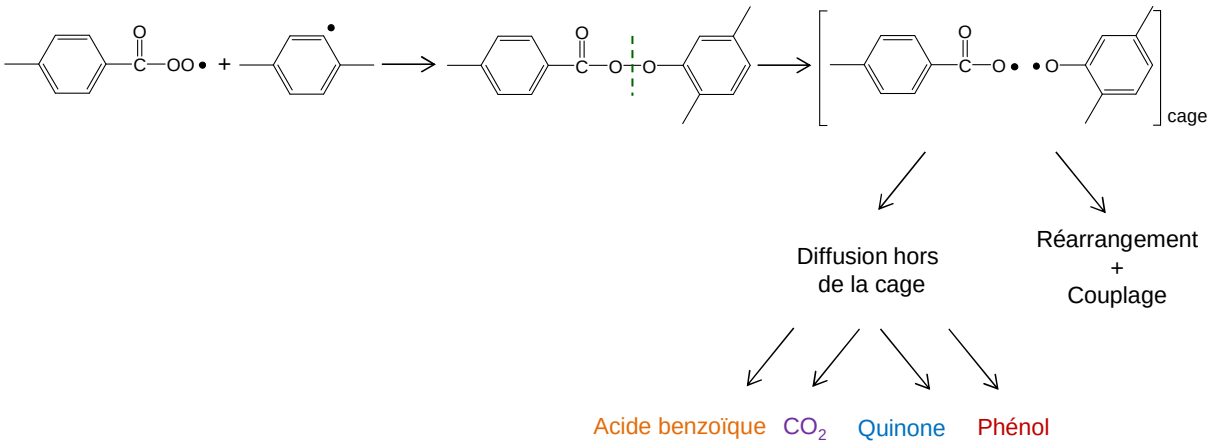


Figure VI-25 : Combinaison d'un radical peroxy avec un radical alkyle entrainant la formation de deux radicaux alkoxyles dans une cage et la formation d'acide benzoïque, de dioxyde de carbone, d'espèces quinoniques et de phénols.

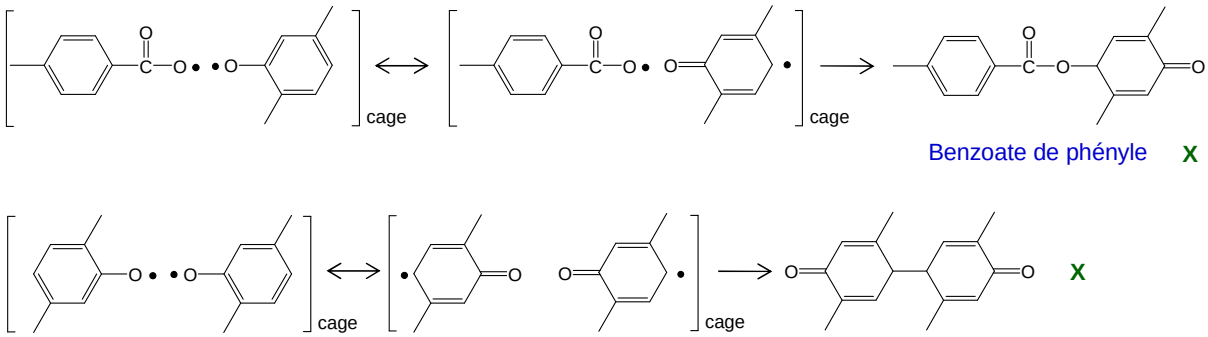


Figure VI-26 : Couplage des radicaux PO• après réarrangement par mésomérie entrainant la formation de benzoate de phényle et de nœuds de réticulation.

La formation d'anhydride benzoïque (An) a également été envisagée après réarrangement des radicaux PO• dans la cage, comme illustré sur la Figure VI-27 et déjà proposé au Chapitre IV. En effet, la formation d'anhydride exclusivement par condensation des acides carboxyliques n'est pas suffisante pour simuler correctement les résultats expérimentaux obtenus sous forte pression partielle d'oxygène. La présence d'anhydride benzoïque dans les réactions (V) et (VI) qui prédominent sous pression d'oxygène (voir Annexe A), est donc nécessaire.

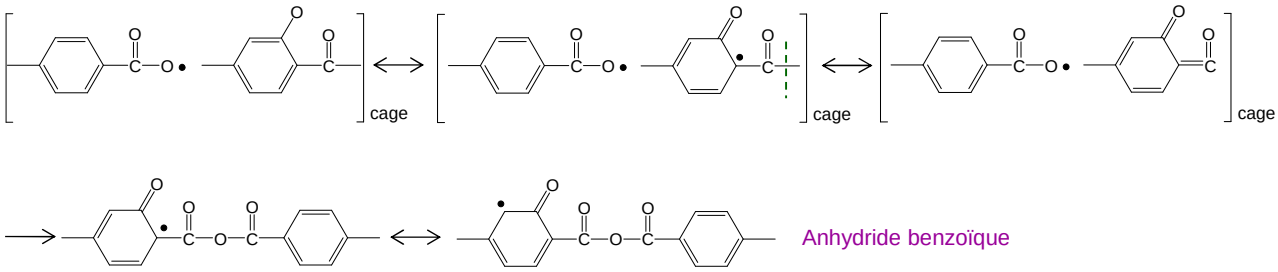


Figure VI-27 : Formation d'anhydride benzoïque par couplage de radicaux PO• après réarrangement par mésomérie et coupure de chaine.

L'ensemble de ces actes chimiques peut être résumé sous la forme de la réaction bilan suivante :

(V) $PO_2^\bullet + P^\bullet \rightarrow 2(1-\alpha_5)P^\bullet + \gamma_{5C}CO_2 + \gamma_{5AB}AB + \gamma_{5Q}Q + \gamma_{5P}Ph + \gamma_{5BP}BP + \gamma_{5AN}An + \gamma_{5S}S + \gamma_{5X}X$ (k_5)

$\{-(\gamma_{5AB} + \gamma_{5P})\ PH\}$

Où $\alpha_5 = 2\gamma_{5X}$ puisque tout acte de couplage supprime deux radicaux. En première approximation, nous avons considéré que les actes de couplage sont rares (γ_{5BP} et $\gamma_{5X} << 1$), c'est-à-dire que le rendement en radicaux $2(1-\alpha_5)$ est proche de 2.

II.1.3.3 Entre deux radicaux peroxy

Par analogie avec la section précédente, la recombinaison de deux radicaux peroxy conduit à la formation d'oxygène et de radicaux alkoxyles PO$^{\bullet}$ dans une cage. Les mécanismes de dégradation détaillés pour la réaction (V) sont donc également valables pour la réaction (VI). Les produits d'oxydation formés sont donc : le dioxyde de carbone (CO_2), l'acide benzoïque (AB), des espèces quinoniques (Q), des phénols (Ph), le benzoate de phényle (BP) et l'anhydride benzoïque (An). Des actes de coupures de chaines (S) et de réticulation (X) peuvent également se produire.

De plus, comme nous l'avons vu au Chapitre IV, la fluorénone n'est pas seulement formée en absence d'oxygène par couplage de radicaux P$^{\bullet}$. Elle est également formée sous forte pression partielle d'oxygène. Un mécanisme de couplage intramoléculaire des radicaux peroxy a donc été proposé pour décrire ce comportement. Celui-ci est rappelé sur la Figure VI-28. Notons que le dibenzofurane peut aussi être formé par le même type de mécanisme, comme représenté sur la Figure VI-29.

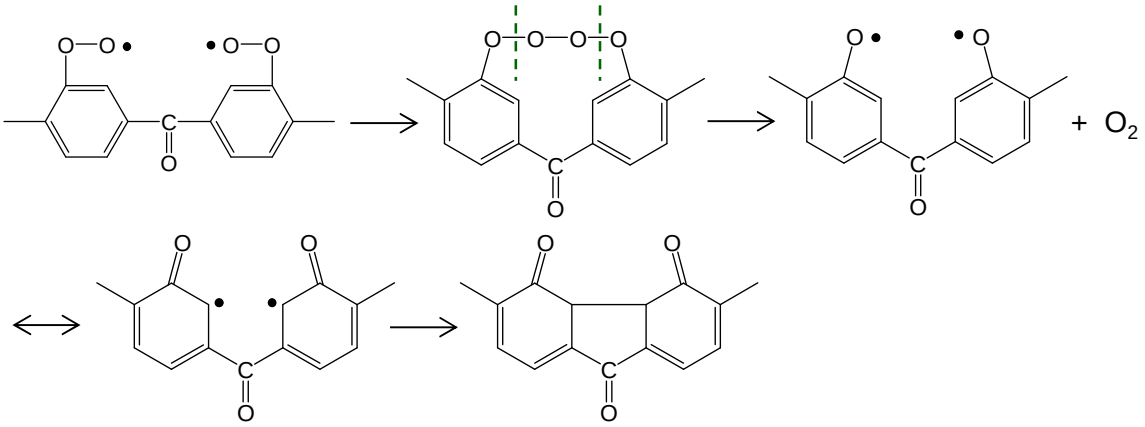


Figure VI-28 : Mécanisme de formation de la fluorénone par terminaison intramoléculaire des radicaux peroxy issus du radical phényle.

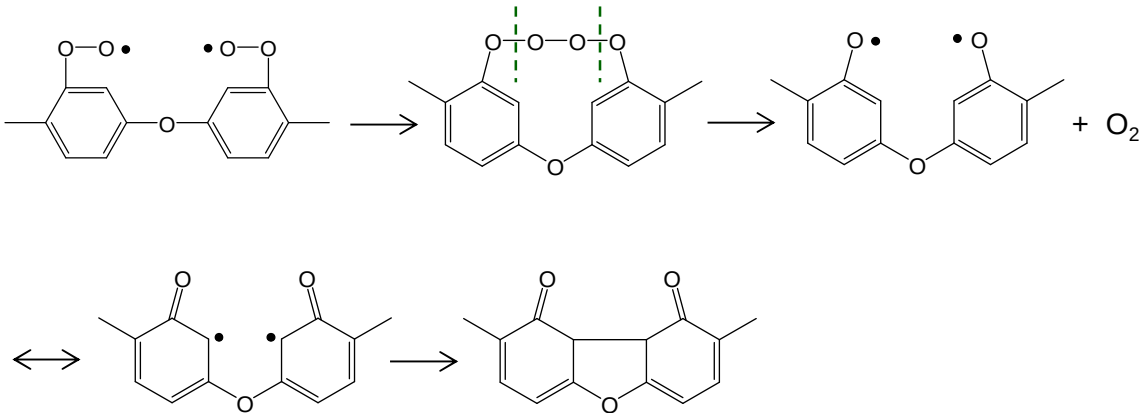


Figure VI-29 : Mécanisme de formation du dibenzofurane par terminaison intramoléculaire des radicaux peroxy issus du radical phényle.

L'ensemble de ces mécanismes peut être résumé sous la forme de la réaction bilan suivante :

(VI) $PO_2^{\bullet} + PO_2^{\bullet} \rightarrow 2(1-\alpha_6)P^{\bullet} + \gamma_{6C}CO_2 + \gamma_{6AB}AB + \gamma_{6Q}Q + \gamma_{6P}Ph + \gamma_{6BP}BP$ (k_6)

$+ \gamma_{6AN}An + \gamma_{6F}F + \gamma_{6BF}BF + \gamma_{6S}S + \gamma_{6X}X + O_2$

$\{-(\gamma_{6AC} + \gamma_{6P})\ PH\}$

Où $\alpha_6 = 2(\gamma_{6X} + \gamma_{6F} + \gamma_{6BF})$ puisque tout acte de couplage supprime deux radicaux. Comme précédemment, nous avons considéré que les actes de couplage sont rares (γ_{6BF}, γ_{6X}, γ_{6F} et $\gamma_{6BF} << 1$) et donc que $2(1-\alpha_6) \approx 2$.

II.1.3.4 Réactions de condensation

En plus des réactions (V) et (VI), comme proposé dans le Chapitre IV, l'accumulation de l'anhydride benzoïque (An) et du benzoate de phényle (BP) peut aussi résulter de la condensation des acides entre eux et des acides avec les phénols respectivement :

(VII) $AB + AB \rightarrow An + H_2O - S$ (k_7)

(VIII) $AB + Ph \rightarrow BP + H_2O - S$ (k_8)

II.1.4 Schéma mécanistique final

Le schéma mécanistique final du vieillissement thermique du PEEK, dans lequel tous les rendements en $P^{\bullet}$ ont été approximés à 2, regroupant l'ensemble des actes chimiques élémentaires possibles vu dans les paragraphes précédents est résumé ci-dessous :

(I_0) Polymère → $2P^\bullet + \gamma_{0C}CO + \gamma_{0B}B + \gamma_{0Q}Q + \gamma_{0P}Ph + \gamma_{0S}S$ (k_0)

(I_u) $POOH \rightarrow 2P^\bullet + \gamma_{1C}CO_2 + \gamma_{1AB}AB + \gamma_{1Q}Q + \gamma_{1P}Ph + \gamma_{1H}H_2O + \gamma_{1S}S$ (k_{1u})

(II) $P^\bullet + O_2 \rightarrow PO_2^\bullet$ (k_2)

(III) $PO_2^\bullet + PH \rightarrow POOH + P^\bullet$ (k_3)

(IV) $P^\bullet + P^\bullet \rightarrow P\text{-}P + \gamma_{4F}F + \gamma_{4BF}BF + \gamma_{4X}X - \gamma_{4S}S$ (k_4)

(V) $PO_2^\bullet + P^\bullet \rightarrow 2P^\bullet + \gamma_{5C}CO_2 + \gamma_{5AB}AB + \gamma_{5Q}Q + \gamma_{5P}Ph + \gamma_{5BP}BP + \gamma_{5AN}An + \gamma_{5S}S + \gamma_{5x}X$ (k_5)

(VI) $PO_2^\bullet + PO_2^\bullet \rightarrow 2P^\bullet + \gamma_{6C}CO_2 + \gamma_{6AB}AB + \gamma_{6Q}Q + \gamma_{6P}Ph + \gamma_{6BP}BP + \gamma_{6AN}An + \gamma_{6F}F + \gamma_{6BF}BF + \gamma_{6S}S + \gamma_{6X}X + O_2$ (k_6)

(VII) $AB + AB \rightarrow An + H_2O - S$ (k_7)

(VIII) $AB + Ph \rightarrow BP + H_2O - S$ (k_8)

où Polymère ; PH ; POOH ; $P^\bullet$ et $POO^\bullet$; CO et CO_2 ; B, Q, Ph, AB, F, BF, BP et An ; S et X désignent respectivement une chaine macromoléculaire ; une liaison C-H aromatique ; un hydroperoxyde ; des radicaux alkyle et peroxy ; le monoxyde et le dioxyde de carbone ; le benzaldéhyde, une quinone, un phénol, l'acide benzoïque, la fluorénone, le dibenzofurane, le benzoate de phényle et l'anhydride benzoïque ; une coupure de chaine et un nœud de réticulation. k_i sont les constantes de vitesse des réactions. γ_i sont les rendements de formation des différents produits de dégradation dans les réactions bilan.

Nous proposons ici un mécanisme de dégradation du PEEK le plus complet possible, permettant de décrire les observations expérimentales et de les modéliser par la suite. Cependant, ce schéma mécanistique reste une proposition, qui pourra ensuite évoluer au cours des autres études analytiques menées sur le vieillissement thermique du PEEK.

II.2 Modèle cinétique

II.2.1 Système d'équations différentielles

Un système de sept équations différentielles (SED) a été dérivé du schéma mécanistique précédant en utilisant les concepts théoriques classiques de la cinétique chimique. Sa résolution numérique donne accès aux variations locales des concentrations de l'ensemble des produits réactifs (i.e. Polymère, PH, POOH, $P^\bullet$ et $PO_2^\bullet$, ainsi que AB et An).

$$\frac{d[Polymère]}{dt} = -k_0[Polymère]$$ ***Équation VI-16***

$$\frac{d[PH]}{dt} = -(\gamma_{0B} + \gamma_{0P})k_0[Polymère] - (\gamma_{1AB} + \gamma_{1P} + \gamma_{1H})k_{1u}[POOH] - k_3[PO_2^\bullet][PH] - (\gamma_{5AB} + \gamma_{5P})k_5[PO_2^\bullet][P^\bullet] - (\gamma_{6AB} + \gamma_{6P})k_6[PO_2^\bullet]^2$$ ***Équation VI-17***

$$\frac{d[POOH]}{dt} = -k_{1u}[POOH] + k_3[PO_2^\bullet][PH]$$ ***Équation VI-18***

$$\frac{d[P^\bullet]}{dt} = 2k_0[Polymère] + 2k_{1u}[POOH] - k_2[P^\bullet][O_2] + k_3[PO_2^\bullet][PH] - 2k_4[P^\bullet]^2 + k_5[PO_2^\bullet][P^\bullet] + 2k_6[PO_2^\bullet]^2$$ ***Équation VI-19***

$$\frac{d[PO_2^\bullet]}{dt} = k_2[P^\bullet][O_2] - k_3[PO_2^\bullet][PH] - k_5[PO_2^\bullet][P^\bullet] - 2k_6[PO_2^\bullet]^2$$ ***Équation VI-20***

$$\frac{d[AB]}{dt} = \gamma_{1AB}k_{1u}[POOH] + \gamma_{5AB}k_5[PO_2^\bullet][P^\bullet] + \gamma_{6AB}k_6[PO_2^\bullet]^2 - 2k_7[AB]^2 - k_8[AB][Ph]$$ ***Équation VI-21***

$$\frac{d[Ph]}{dt} = \gamma_{0P}k_0[Polymère] + \gamma_{1P}k_{1u}[POOH] + \gamma_{5P}k_5[PO_2^\bullet][P^\bullet] + \gamma_{6P}k_6[PO_2]^2 - k_8[AB][Ph]$$ ***Équation VI-22***

A l'échelle moléculaire, la spectroscopie infrarouge a permis de mesurer les concentrations des produits suivants : benzoate de phényle, anhydride benzoïque, fluorénone, acide benzoïque et phénol, qui vont permettre de valider le modèle cinétique.
L'acide benzoïque et les phénols étant des espèces réactives, leur concentration est donc directement obtenue lors de la résolution numérique du SED. En revanche, pour alléger le calcul, les concentrations des produits de dégradation inactifs sont calculées dans une seconde étape.

$$\frac{d[BP]}{dt} = \gamma_{5BP} k_5 [PO_2^\bullet][P^\bullet] + \gamma_{6BP} k_6 [PO_2]^2 + k_8 [AB][Ph] \qquad \textit{Équation VI-23}$$

$$\frac{d[An]}{dt} = \gamma_{5AN} k_5 [PO_2^\bullet][P^\bullet] + \gamma_{6AN} k_6 [PO_2]^2 + k_7 [AB]^2 \qquad \textit{Équation VI-24}$$

$$\frac{d[F]}{dt} = \gamma_{4F} k_4 [P^\bullet]^2 + \gamma_{6F} k_6 [PO_2]^2 \qquad \textit{Équation VI-25}$$

Les concentrations des actes de réticulation et des coupures de chaines s'écrivent :

$$\frac{d[X]}{dt} = \gamma_{4X} k_4 [P^\bullet]^2 + \gamma_{5X} k_5 [PO_2^\bullet][P^\bullet] + \gamma_{6X} k_6 [PO_2^\bullet]^2 \qquad \textit{Équation VI-26}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[S]}{dt} = {} & \gamma_{0S} k_0 [Polymère] + \gamma_{1S} k_{1u} [POOH] - \gamma_{4S} k_4 [P^\bullet]^2 \\ & + \gamma_{5S} k_5 [PO_2^\bullet][P^\bullet] + \gamma_{6S} k_6 [PO_2^\bullet]^2 - k_7 [AB]^2 \\ & - k_8 [AB][Ph] \end{aligned} \qquad \textit{Équation VI-27}$$

Enfin rappelons que l'évolution de la température de transition vitreuse, mesurée expérimentalement en DSC est calculée par la relation suivante, établie au Chapitre IV :

$$T_g - T_{g0} = k_{FF}(X - S) \qquad \textit{Équation VI-28}$$

Les Équation VI-16 à Équation VI-27 ont été résolues à l'aide du solveur ODE23s implanté dans le logiciel commercial Matlab® et des conditions initiales (t = 0) et aux limites (à tout instant t) suivantes :

$[Polymère]_0 = 13$ mol.L^{-1} ; $[POOH]_0 = 10^{-5}$ mol.L^{-1} ; $[P^\bullet]_0 = [PO_2^\bullet]_0 = 0$; $[PH]_0 = 53$ mol.L^{-1} et $[O_2]_t = [O_2]_0 = S_{O2}.P_{O2}$,

où $S_{O2} = 6{,}5.10^{-8}$ mol.L^{-1}.Pa^{-1} est le coefficient de solubilité d'oxygène dans la matrice PEEK [19] et P_{O2} est la pression partielle d'oxygène dans l'environnement d'exposition. A titre d'exemple, dans l'air à pression atmosphérique, on a : $P_{O2} = 2{,}1.10^4$ Pa d'où $[O_2]_0 = 1{,}37.10^{-3}$ mol.L^{-1}.

II.2.2 Simplification du problème

Le schéma mécanistique proposé ci-dessus pour décrire la dégradation thermique du PEEK est assez détaillé et complexe. Le modèle cinétique qui en est dérivé doit reproduire l'ensemble de nos résultats expérimentaux. Pour rappel, la résolution de ce modèle nécessite la détermination des cinq constantes de vitesse associées aux réactions, ainsi que des dix-neuf rendements de formation des produits de dégradation, soit au total vingt-huit paramètres. Pour réduire ce nombre de paramètres, comme pour le PEI, des simplifications ont été faites.

En particulier, il est rapidement apparu que les réactions de condensation (VII et VIII) n'ont aucune influence sur la cinétique d'oxydation quelles que soient les conditions (température, pression partielle d'oxygène) d'exposition. Les constantes de vitesse k_7 et k_8 ont donc été fixées à 0. De plus, rappelons que k_2 a été fixée à 10^{-8} L.mol^{-1}.s^{-1} en accord avec la littérature [5]. Les constantes de vitesse qui restent donc à déterminer sont les suivantes : k_0, k_{1u}, k_3, k_4, k_5 et k_6, tout en sachant que l'ordre de grandeur de k_3 peut être approché par les relations de Korcek [3].

D'autre part, il est aussi rapidement apparu que certains rendements n'ont pas d'influence ou ne sont pas nécessaires à la simulation des courbes expérimentales, quelles que soient les conditions de vieillissement (en température et en pression) étudiées. Ces rendements ont donc été fixés à 0 : $\gamma_{0P} = \gamma_{1AB} = \gamma_{1P} = \gamma_{1S} = \gamma_{4S} = \gamma_{5BP} = \gamma_{5AN} = \gamma_{5X} = \gamma_{6P} = \gamma_{6S} = 0$. De plus, d'autres rendements ont déjà été identifiés à partir des résultats de radiolyse du PEEK disponible dans la littérature (voir Annexe C). Les neufs rendements à déterminer sont donc : γ_{4F}, γ_{5AB}, γ_{5P}, γ_{5S}, γ_{6AB}, γ_{6F}, γ_{6BP}, γ_{6AN} et γ_{6X}.

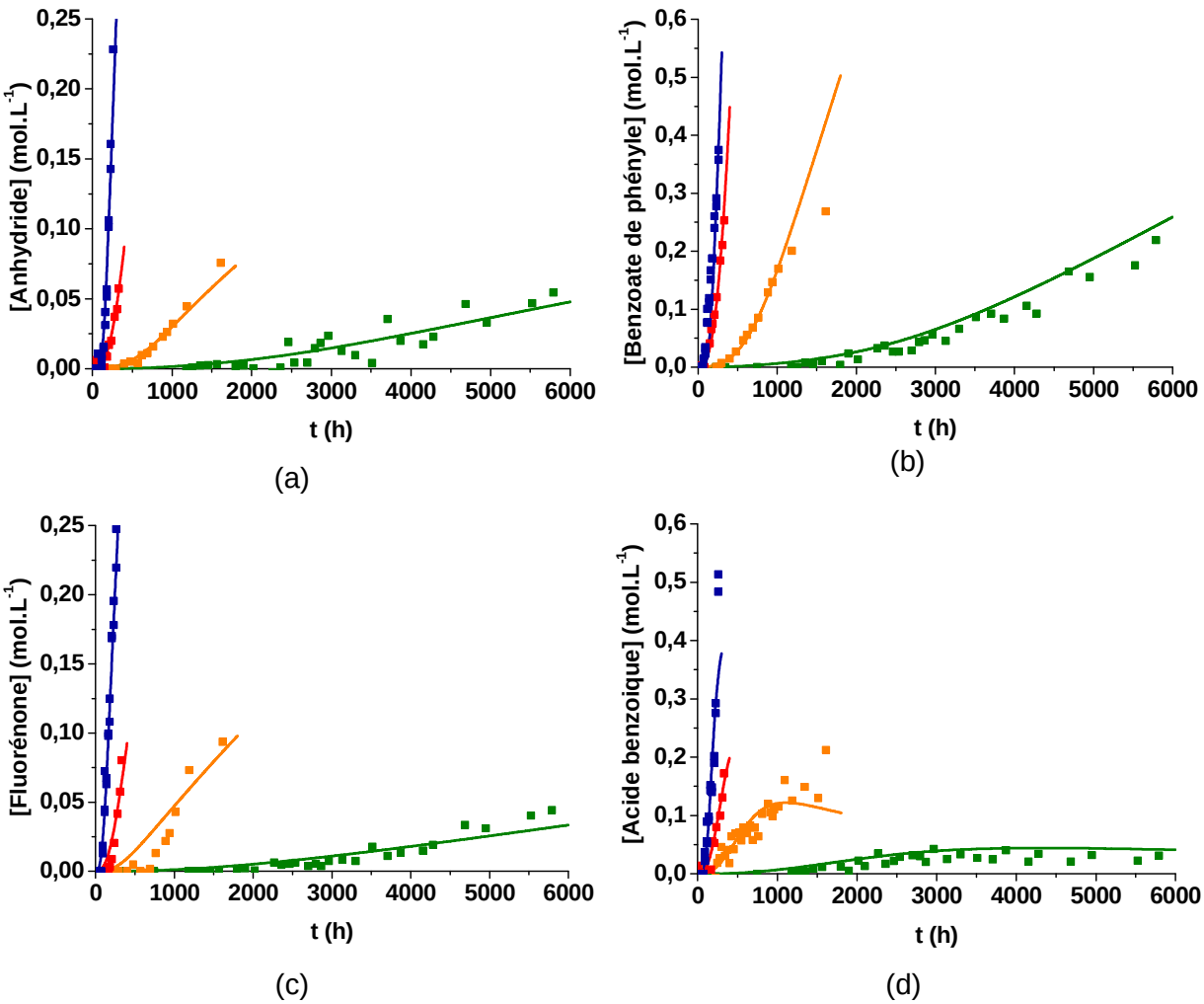
Au final, il nous reste quinze paramètres à déterminer en utilisant le modèle en méthode inverse pour simuler six courbes cinétiques de six propriétés différentes (concentrations en

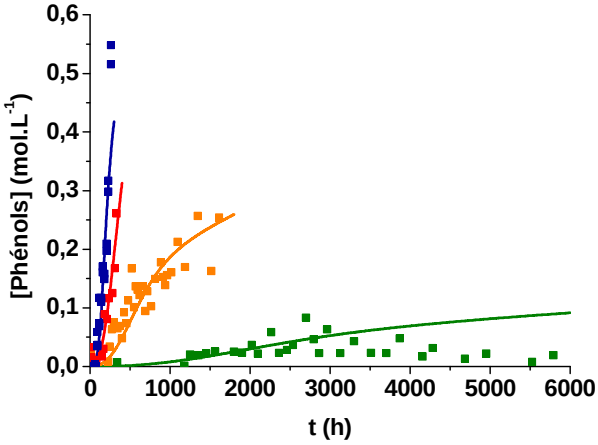
anhydrides benzoïques, en benzoate de phényle, en fluorénone, en acide benzoïque et en phénols, et T_g) par condition de vieillissement.

II.2.3 Résultats

II.2.3.1 Simulation des données expérimentales

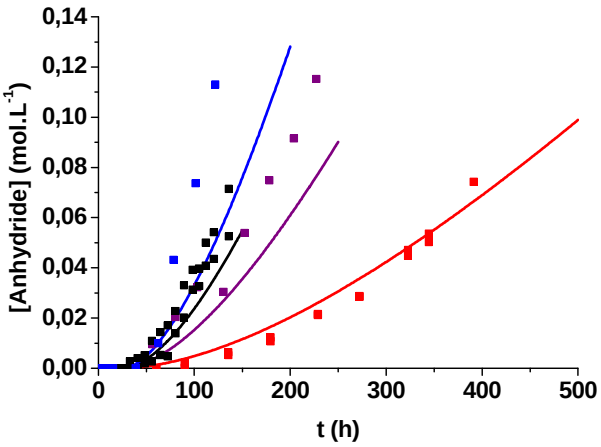
La validation du modèle a été vérifiée en confrontant les simulations aux résultats expérimentaux obtenus entre 180 et 320 °C sous différentes pressions partielles d'oxygène comprises entre 0,21 (air) et 50 bars, à la fois aux échelles moléculaire et macromoléculaire. A titre d'exemple, l'évolution au cours du temps des concentrations des produits d'oxydation dans l'air entre 250 et 320 °C, et entre 3 et 10 bars d'oxygène à 250 °C sont rapportées sur les Figure VI-30 et Figure VI-31 respectivement. La Figure VI-32 présente l'évolution de la T_g dans les mêmes conditions d'exposition.



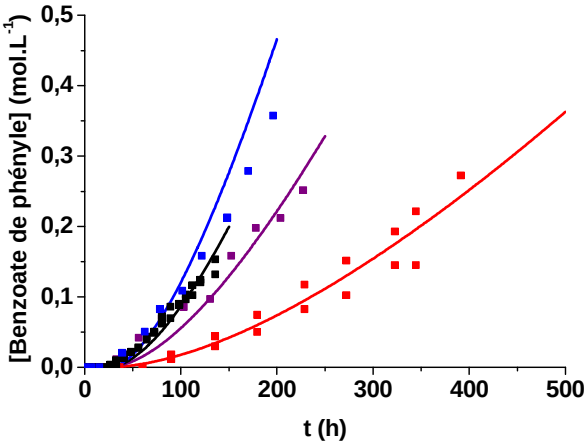


(e)

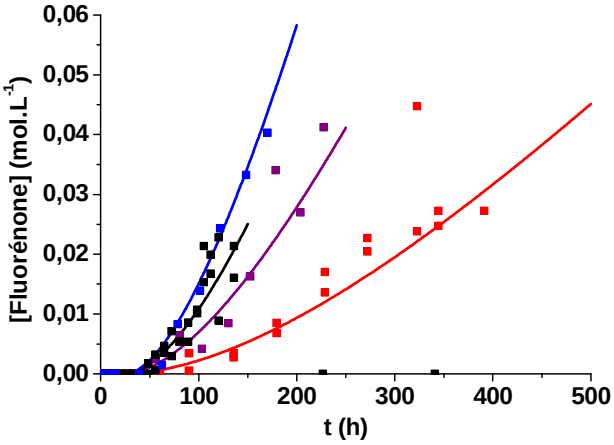
Figure VI-30 : Simulation de l'évolution des concentrations en anhydrides benzoïques (a), benzoates de phényle (b), fluorénones (c), acides benzoïques (d) et phénols (e) au cours du vieillissement thermique du PEEK dans l'air à 250 (en vert), 280 (orange), 300 (rouge) et 320 °C (bleu).



(a)

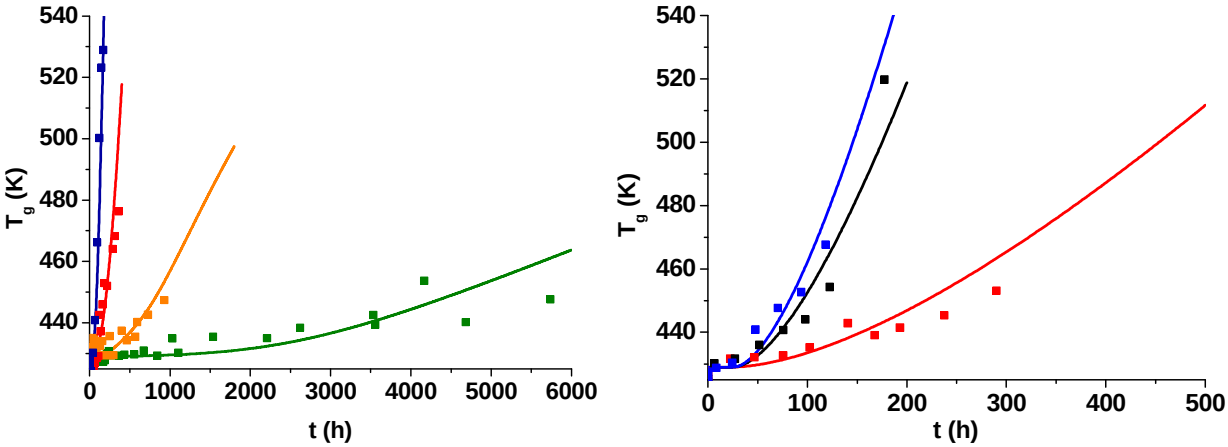


(b)



(c)

Figure VI-31 : Simulation de l'évolution des concentrations en anhydrides benzoïques (a), benzoates de phényle (b) et fluorénones (c) au cours du vieillissement thermique du PEEK à 250 °C sous pression d'oxygène à 3 bars (en rouge), 6 bars (violet), 8 bars (noir) et 10 bars (bleu).



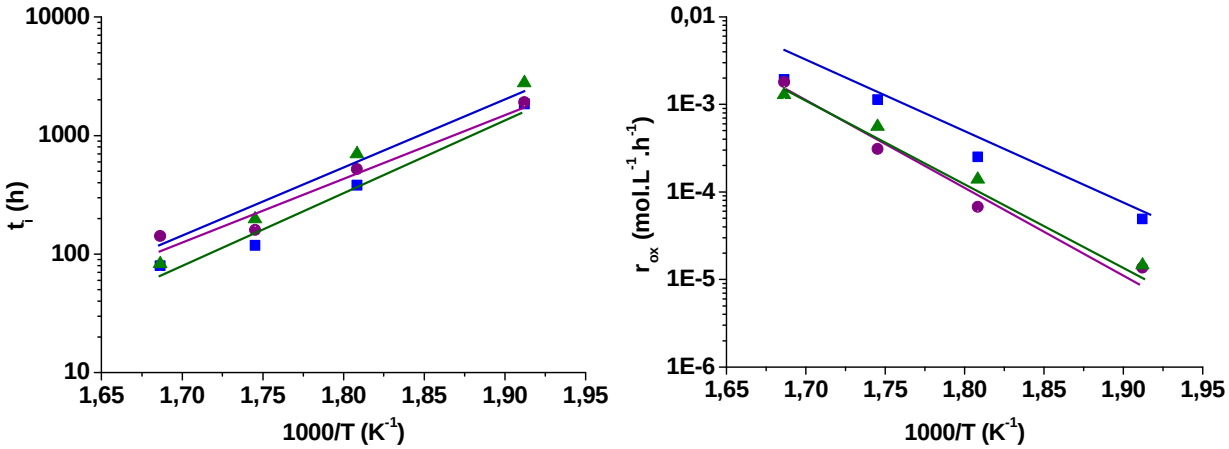
(a) (b)

Figure VI-32 : Simulation de l'évolution de la température de transition vitreuse au cours du vieillissement thermique du PEEK : (a) dans l'air à 250 (en vert), 280 (orange), 300 (rouge) et 320 °C (bleu) ; (b) sous une pression partielle d'oxygène de 3 bars (en rouge), 8 bars (noir) et 10 bars (bleu) à 250 °C.

Les simulations effectuées à partir du modèle cinétique du PEEK proposé sont bien en accord avec les résultats expérimentaux, aussi bien à l'échelle moléculaire qu'à l'échelle macromoléculaire. L'influence de la pression partielle d'oxygène sur les cinétiques de dégradation est bien prise en compte par le modèle. L'ensemble de ces résultats valident le modèle cinétique.

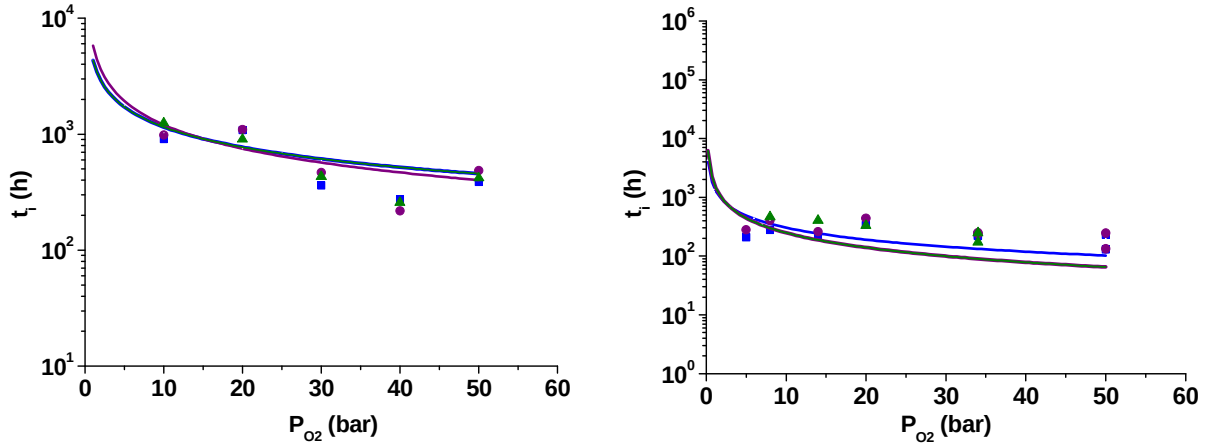
Le modèle simule aussi de manière satisfaisante les variations en température et avec la pression partielle d'oxygène du temps d'induction et de la vitesse maximale d'accumulation des produits carbonyle, représentées respectivement sur les Figure VI-33 Figure VI-34 et Figure VI-35.

Le petit écart observé entre les données théoriques et expérimentales provient de la méthode choisie pour déterminer les valeurs théoriques du temps d'induction et de la vitesse maximale d'oxydation. En effet, ces deux valeurs ont été déterminées à partir de la pente de la courbe en régime stationnaire (c'est-à-dire quand le temps → ∞) alors que ce régime n'est parfois pas encore atteint expérimentalement.

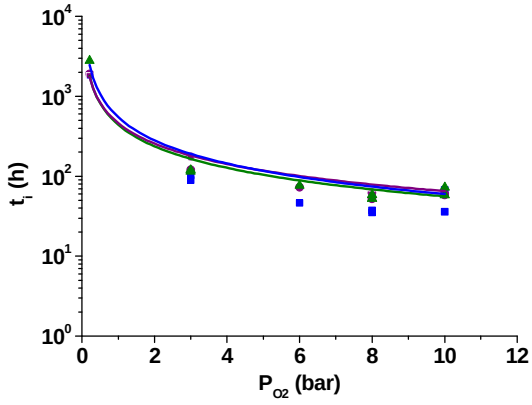


(a) (b)

Figure VI-33 : Simulation de la variation en température du temps d'induction (a) et de la vitesse maximale d'oxydation (b) des anhydrides benzoïques (●), des benzoates de phényle (■) et des fluorénones (▲) dans l'air entre 250 et 320 °C.

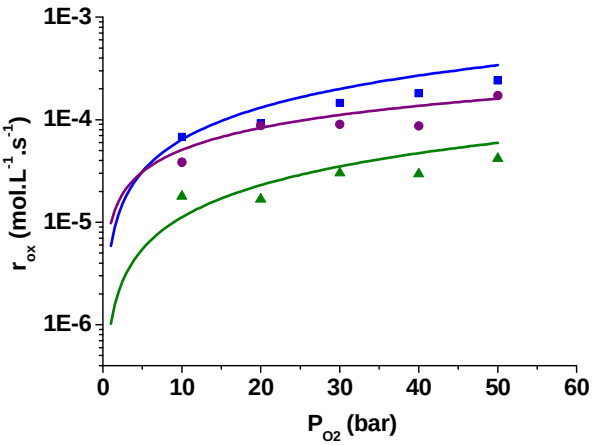


(a) (b)

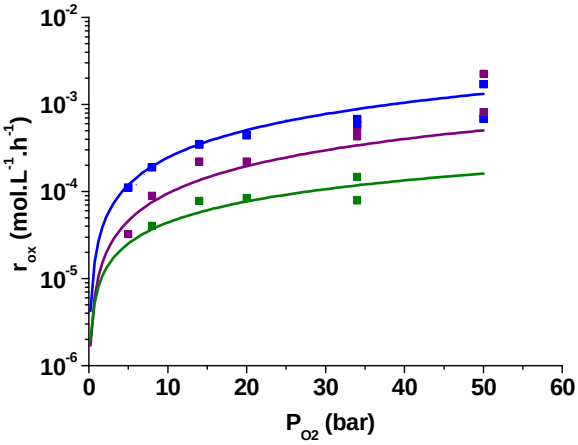


(c)

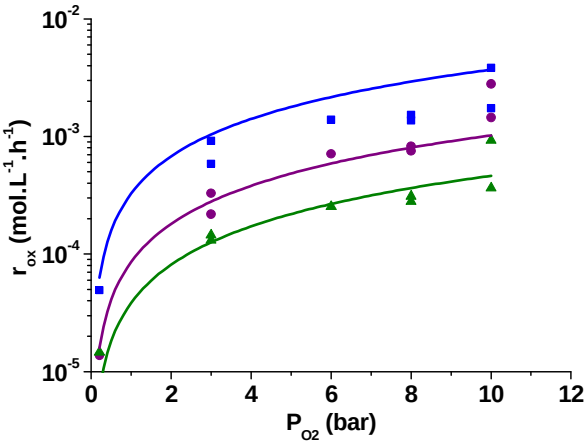
Figure VI-34 : Simulation de la variation du temps d'induction avec la pression partielle d'oxygène de l'accumulation des anhydrides benzoïques (●), des benzoates de phényle (■) et des fluorénones (▲) à 200 °C (a), 220 °C (b) et 250 °C (c).



(a)



(b)



(c)

Figure VI-35 : Simulation de la variation avec la pression partielle d'oxygène de la vitesse maximale d'accumulation des anhydrides benzoïques (●), des benzoates de phényle (■) et des fluorénones (▲)à 200 °C (a), 220 °C (b) et 250 °C (c).

II.2.3.2 Discussion

Les valeurs des paramètres (constantes de vitesse et rendements) ayant permis de modéliser les évolutions structurales du PEEK au cours de son vieillissement thermique sont récapitulées dans le Tableau VI-6.

Ces valeurs appellent plusieurs commentaires. Tout d'abord, la constante de vitesse d'amorçage k_{1u}, associée à la décomposition unimoléculaire des POOH, est faible en comparaison avec d'autres polymères hydrocarbonés, notamment pour la matrice PEI. A titre d'exemple, à 220 °C, la valeur de k_{1u} est de l'ordre de 2.10^{-10} s^{-1} pour le PEEK contre 5.10^{-6} s^{-1} pour le PEI, $1{,}2.10^{-2}$ s^{-1} pour le PE [14], $3{,}6.10^{-2}$ s^{-1} pour le PP [16] et $7{,}8.10^{-2}$ s^{-1} pour le PA6,6 [17]. La faible valeur obtenue pour le PEEK montre une grande stabilité des hydroperoxydes aromatiques, pouvant expliquer la stabilité du PEEK à la thermo-oxydation.

Malgré cela, comme pour le PEI, la décomposition des POOH est le principal amorçage de l'oxydation du PEEK puisque la constante de vitesse d'amorçage par thermolyse k_0 est très petite devant k_{1u} : à 250 °C, $k_{1u}/k_0 > 1000$. La thermolyse est donc négligeable devant la décomposition des POOH.

Concernant les ordres de grandeurs des vitesses de terminaison, ils vérifient la relation attendue : $k_4 \geq k_5 >> k_6$ [13].

Seules les constantes de vitesse k_{1u} et k_3 sont thermo-activées entre 180 et 320 °C. Elles suivent une loi d'Arrhenius (Figure VI-36). Les constantes de vitesse faisant intervenir un radical alkyle $P^{\bullet}$ (k_2, k_4 et k_5) sont indépendantes de la température, ce qui s'explique par la

grande réactivité de ce radical. Il est également constaté que k_0 et k_6 ne varient pas avec la température entre 200 et 320 °C. En revanche, en dessous de 200 °C, elles diminuent avec la température probablement en raison du gel des mouvements moléculaires à l'approche de la zone de transition vitreuse (voir plus loin).

Les rendements de formation des produits de dégradation varient en température en raison de la compétition de plusieurs réactions élémentaires. Cependant une brusque variation est observée aux alentours de 300 °C, c'est-à-dire à l'approche du pied du pic de fusion. En effet, rappelons que le point de fusion du PEEK se situe à 345 °C, mais que les premiers cristaux (les plus petits) fondent dès 290 °C (voir Chapitre IV, Figure IV-37).

T (°C)	**320**	**300**	**280**	**250**	**220**	**200**	**180**
k_0 (s^{-1})	10^{-14}	10^{-14}	10^{-14}	10^{-14}	10^{-14}	10^{-14}	8.10^{-15}
k_{1u} (s^{-1})	8.10^{-8}	3.10^{-8}	$1{,}5.10^{-8}$	8.10^{-10}	2.10^{-10}	7.10^{-11}	$1{,}5.10^{-11}$
k_2 ($L.mol^{-1}s^{-1}$)	10^{8}	10^{8}	10^{8}	10^{8}	10^{8}	10^{8}	10^{8}
k_3 ($L.mol^{-1}s^{-1}$)	5	1	6.10^{-1}	8.10^{-2}	3.10^{-2}	$6{,}5.10^{-3}$	$1{,}9.10^{-3}$
k_4 ($L.mol^{-1}s^{-1}$)	10^{12}	10^{12}	10^{12}	10^{12}	10^{12}	10^{12}	10^{12}
k_5 ($L.mol^{-1}s^{-1}$)	4.10^{10}	4.10^{10}	4.10^{10}	4.10^{10}	4.10^{10}	4.10^{10}	4.10^{10}
k_6 ($L.mol^{-1}s^{-1}$)	5.10^{5}	5.10^{5}	5.10^{5}	5.10^{5}	5.10^{5}	2.10^{5}	8.10^{4}
γ_{0s} (%)	8,05	8,05	8,05	8,05	8,05	8,05	8,05
γ_{4f} (%)	13	11	3,5	4,5	0	0	0
γ_{4x} (%)	90	90	90	90	90	90	90
γ_{5ac} (%)	0,5	0,4	0,13	0,09	0	0	0
γ_{5p} (%)	0,5	0,55	0,16	0,11	0	0	0
γ_{5s} (%)	0,2	0,25	0,63	0,26	0,26	0,26	0,26
γ_{6ac} (%)	0,08	0,09	0,053	0,04	0,008	0,002	0,002
γ_{6f} (%)	0,6	0,6	0,063	0,05	0,006	0,0035	0,0035
γ_{6bp} (%)	18	19	1,1	0,4	0,04	0,02	0,02
γ_{6an} (%)	10,5	4	0,28	0,11	0,015	0,012	0,012
γ_{6x} (%)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8

Tableau VI-6 : Valeurs des constantes de vitesse et des rendements utilisés pour la modélisation cinétique de la thermo-oxydation du PEEK entre 180 et 250 °C.

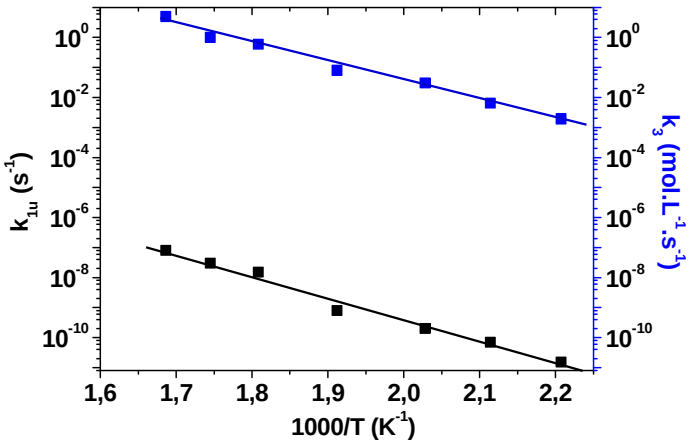


Figure VI-36 : Graphe d'Arrhenius des constantes de vitesses k_{1u} et k_3 entre 180 et 320 °C.

Les valeurs des paramètres d'Arrhenius des constantes de vitesse k_{1u} et k_3 sont résumées dans le Tableau VI-7.

Constante de vitesse	Facteur pré-exponentiel	Energie d'activation ($kJ.mol^{-1}$)
k_{1u} (s^{-1})	$1,3.10^{5}$	139
k_3 ($L.mol^{-1}s^{-1}$)	$1,8.10^{11}$	122

Tableau VI-7 : Valeurs des paramètres d'Arrhenius des constantes de vitesse k_{1u} et k_3 du PEEK entre 180 et 320 °C.

Les ordres de grandeur des paramètres d'Arrhenius de k_{1u} semblent tout à fait réalistes. En effet, comme attendu, l'énergie d'activation de l'étape d'amorçage par décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes, indépendante de la structure du polymère, est bien comprise entre 130 et 150 $kJ.mol^{-1}$ [14]–[17].

Les valeurs de la constante k_3 sont très éloignées des valeurs que nous avons déterminées précédemment à l'aide des relations de Korcek, mais ces relations n'étaient valides que pour les radicaux tertiaires. Des ordres de grandeur (de 2 à 3 décades inférieurs) de k_3 ont été fixés par la simulation des courbes cinétiques expérimentales d'accumulation des différents produits de dégradation, et notamment par simulation de l'auto-ralentissement brutal de certaines courbes (celles des phénols et des acides benzoïques) dû à une forte consommation du substrat PH pendant le vieillissement thermique du PEEK, et ce qui a permis de mieux préciser la valeur de k_3.

L'énergie d'activation E_3 correspond exactement à celle déterminée par la relation de Korcek, qui était indépendante de la nature du radical $PO_2^{\bullet}$, ce qui renforce la crédibilité dans les valeurs de k_3.

La diminution des constantes de vitesse k_0 et k_6 en dessous de 200 °C est principalement dû au contrôle de ces deux réactions par la diffusion des espèces réactives.

Tout d'abord, la valeur de k_0 reste constante jusqu'à 200 °C mais diminue à 180 °C, ce qui implique un abaissement de la concentration en radicaux $P^{\bullet}$ dans la matrice polymère. Pour rappel, le mécanisme de thermolyse peut être schématisé comme ci-dessous :

$Polymère \rightarrow [P^{\bullet} + P^{\bullet}]_{cage}$ Rupture de liaisons de la chaine macromoléculaire

$[P^{\bullet} + P^{\bullet}]_{cage} \rightarrow P\text{-}P$ Recombinaison

$[P^{\bullet} + P^{\bullet}]_{cage} \rightarrow 2P^{\bullet}$ Diffusion des radicaux hors de la cage

La diminution de la mobilité moléculaire, lorsque l'on s'approche de T_g, va favoriser la recombinaison des radicaux dans la cage au détriment de leur diffusion hors de la cage. Ce comportement va être pris en compte dans le modèle cinétique par une diminution de la constante de vitesse globale de thermolyse k_0.

De même, la chute de k_6 traduit un ralentissement de la vitesse de terminaison d'espèces radicalaires $PO_2^{\bullet}$ très rares (c'est-à-dire formées en très faible concentration) dans la matrice PEEK, et donc très sensible à une diminution de la mobilité moléculaire par l'abaissement de la température. Contrairement à l'étape précédente d'amorçage par thermolyse où la mobilité moléculaire défavorise la diffusion hors de la cage, l'abaissement de la température va défavoriser le rapprochement et donc la recombinaison des radicaux $PO_2^{\bullet}$. En d'autres termes, la propagation de l'oxydation (réaction III) va être favorisée par rapport à la terminaison (réaction VI). Ce phénomène est d'autant plus marqué à l'approche de la transition vitreuse en raison du gel des mouvements moléculaires. Hors d'après la Figure VI-37 représentant un thermogramme DMA du PEEK [20], cette transition apparaitrait dès 200 °C.

L'énergie d'activation associée à la diminution de k_6 entre 180 et 220 °C est de 85 $kJ.mol^{-1}$. Cette valeur, très proche de celle déterminée pour le polydicyclopentadiène à l'état vitreux (environ 80 $kJ.mol^{-1}$) [21], est plus forte que celle déterminée pour d'autres polymères hydrocarbonés à l'état caoutchoutique [14], [15], [17], [22], ce qui montre qu'elle se produit difficilement. Des données expérimentales à des températures inférieures seraient nécessaires afin de déterminer précisément l'énergie d'activation de k_6, ainsi que la température à partir de laquelle cette diminution est réellement effective.

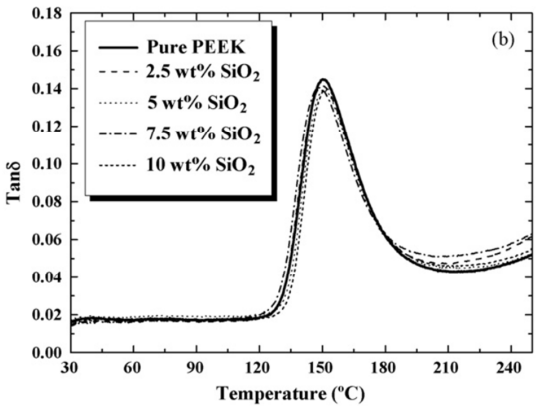


Figure VI-37 : Thermogramme DMA de la matrice PEEK à une fréquence de 1 Hz pour une vitesse de chauffe de 2 °C.min^{-1} [20].

Toutefois, notons que les diminutions des constantes de vitesse k_0 et k_6 ne sont pas suffisantes pour arriver à simuler correctement toutes les données expérimentales à 180 °C (Figure VI-38). Si à 40 bars la simulation est satisfaisante, elle surestime la vitesse maximale d'oxydation et le temps d'induction à 20 bars, et les sous-estime à 50 bars. L'introduction dans le modèle d'un coefficient de diffusion rendant compte de la diffusion des espèces réactives semblerait nécessaire pour modéliser de manière plus satisfaisante l'accumulation des produits de dégradation à 180 °C et aux températures inférieures, voire même à l'état vitreux.

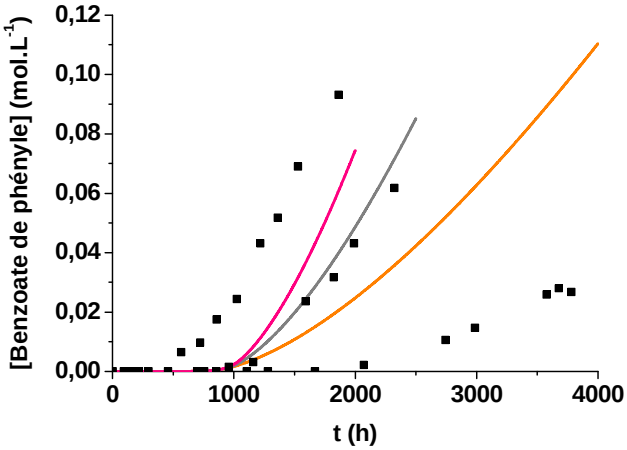


Figure VI-38 : Simulation de l'évolution de la concentration en benzoate de phényle au cours du vieillissement thermique du PEEK sous une pression partielle d'oxygène de 20 bars (en orange), 40 bars (gris) et 50 bars (rose) à 180 °C.

III Conséquences de l'oxydation sur l'absorption d'eau

Après avoir établi le modèle cinétique de dégradation thermique des matrices PEI et PEEK, l'objectif de cette dernière partie est de prédire les conséquences de l'oxydation sur les propriétés de transport d'eau (concentration à l'équilibre et diffusion).
Pour ce faire, les relations structure – propriété de transport de l'eau établies dans le chapitre précédent (voir Chapitre V), ont été interfacées au modèle cinétique.

Tout d'abord, la concentration d'eau à l'équilibre (C_∞) a été déduite de la concentration totale en groupes polaires (voir Équation V-8 et Tableau V-5). Pour rappel, nous avons montré que C_∞ obéit à une loi d'additivité molaire. La concentration totale en groupes polaires est la somme de la concentration des groupes polaires initialement présents dans l'unité monomère du PEI et du PEEK : c'est-à-dire les groupes imide et cétone respectivement, et de la concentration des groupes très polaires hydroxyle formés par oxydation de ces deux matériaux. Il s'agit exclusivement d'alcools pour la matrice PEI, et de phénols et d'acides carboxyliques pour la matrice PEEK. Leur concentration a été déterminée par le modèle cinétique.
Comme les matrices PEI et PEEK obéissent à la loi de Henry, les Équation VI-29 et Équation VI-30 permettent de déterminer la concentration d'eau à l'équilibre dans ces deux matériaux respectivement, quel que soit le taux d'humidité et leur état de dégradation thermique :

$$C_\infty(PEI) = C_{\infty,v} + C_{\infty,o} = \{A_{imide} \times exp(B_{imide} \times [imide]) + A_{OH} \times exp(B_{OH} \times [alcool])\} \times \%HR \quad \textit{Équation VI-29}$$

$$C_\infty(PEEK) = C_{\infty,v} + C_{\infty,o} = \{A_{cétone} \times exp(B_{cétone} \times [cétone]) + A_{OH} \times exp(B_{OH} \times ([phénol] + [acide]))\} \times \%HR \quad \textit{Équation VI-30}$$

Où les indices v et o correspondent respectivement aux états vierge et oxydé de la matrice, A_{imide} = $A_{cétone}$ = 0,144 mol.L^{-1}, A_{OH} = 0,176 mol.L^{-1}, B_{imide} = $B_{cétone}$ = 0,239 L.mol^{-1} et B_{OH} = 0,388 L.mol^{-1}.
Dans un second temps, la seconde loi de Fick (Équation VI-31) a permis de simuler les profils de concentration d'eau au cours du temps et dans l'épaisseur d'un échantillon en prenant comme conditions aux limites les Équation V-8 et Équation VI-30 :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \times \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$ ***Équation VI-31***

Où x est la coordonnée spatiale suivant l'épaisseur de l'échantillon.

Cependant, l'intégration de cette relation nécessite la connaissance du coefficient diffusion d'eau (D). En sachant que la perméabilité à l'eau P = D x C_∞ est une constante indépendante de la structure chimique des polymères, le coefficient de diffusion d'eau dans les matrices PEI et PEEK a été calculé par les Équation VI-32 et Équation VI-33 respectivement, quel que soit le taux d'humidité et l'état de dégradation thermique du matériau :

$$D(PEI) = \frac{P}{C_\infty} = \frac{D_v \times C_{\infty,v}}{C_{\infty,v} + C_{\infty,o}}$$ ***Équation VI-32***

$$D(PEEK) = \frac{P}{C_\infty} = \frac{D_v \times C_{\infty,v}}{C_{\infty,v} + C_{\infty,o}}$$ ***Équation VI-33***

Où les indices v et o correspondent respectivement aux états vierge et oxydé de la matrice. Le coefficient de diffusion d'eau dans la matrice vierge est déterminé à la température par la loi d'Arrhenius établie au chapitre précédent (voir Tableau V-3).

Cette approche de modélisation cinétique a été testée et validée en simulant les données expérimentales obtenues à 70 °C dans différentes humidités relatives. A titre d'exemple, les Figure VI-39 et Figure VI-40 rapportent l'état d'oxydation des matrices PEI et PEEK après 1275 h d'exposition dans l'air à 250 °C et 234 h d'exposition dans l'air à 320 °C respectivement, et les courbes cinétiques d'absorption d'eau correspondantes dans 90 % HR à 70 °C. Les profils de concentrations d'eau dans l'épaisseur déterminés par l'Équation VI-31 y sont également précisés.
On remarque que cette approche prédit de manière satisfaisante l'intégralité (état transitoire et plateau de saturation) de la courbe cinétique d'absorption d'eau de la matrice PEEK oxydée. En revanche, la concentration d'eau à l'équilibre dans la matrice PEI est sous-estimée.

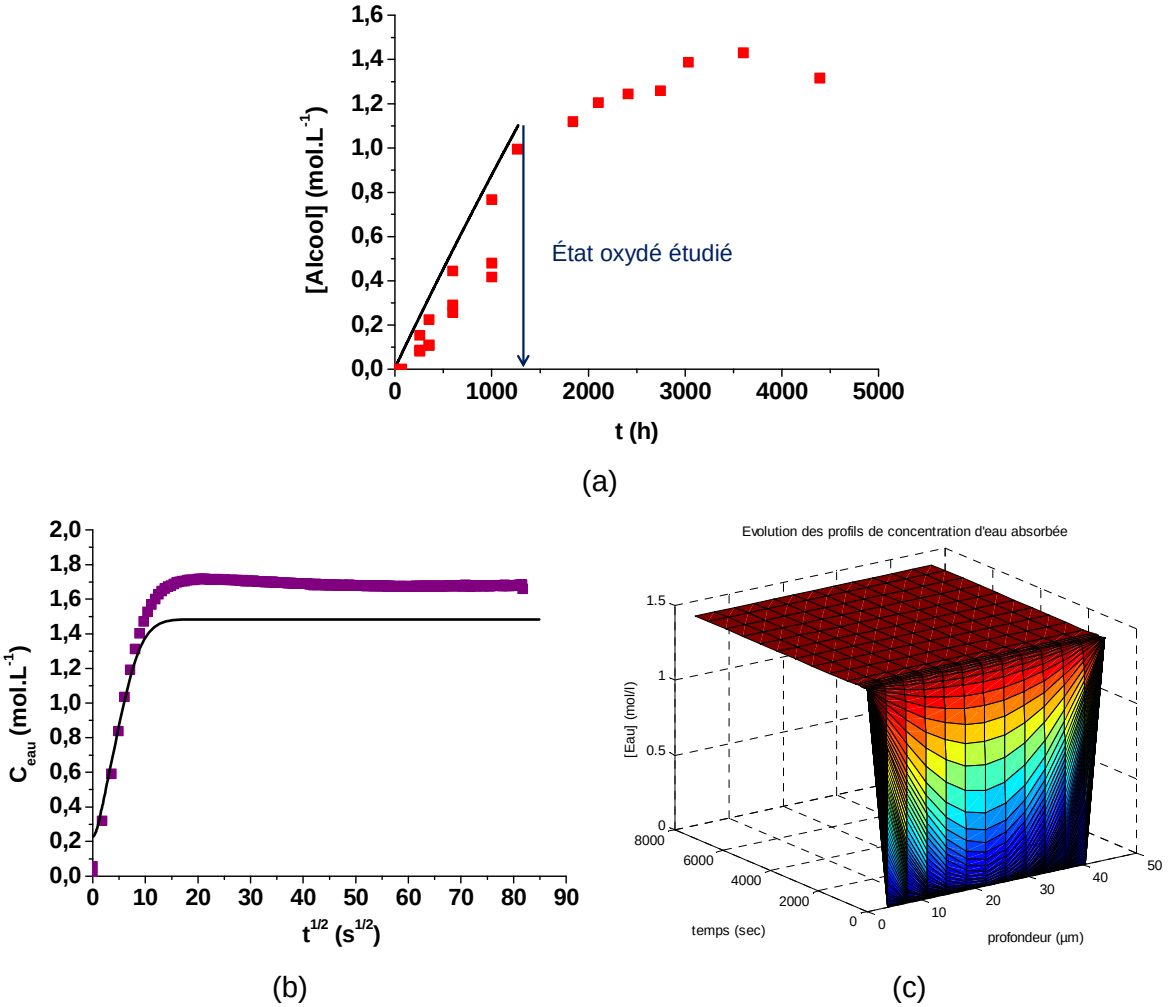
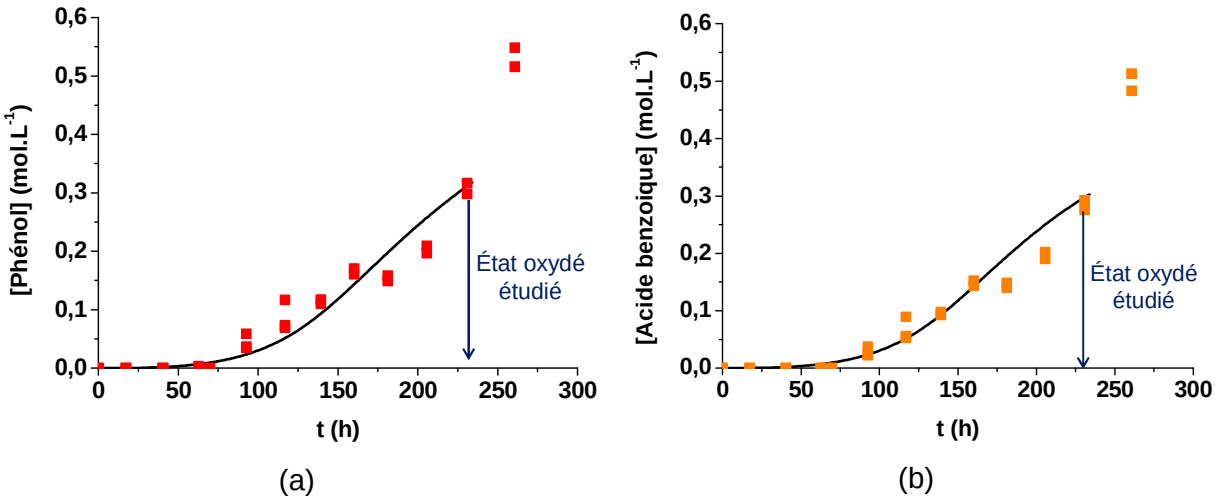
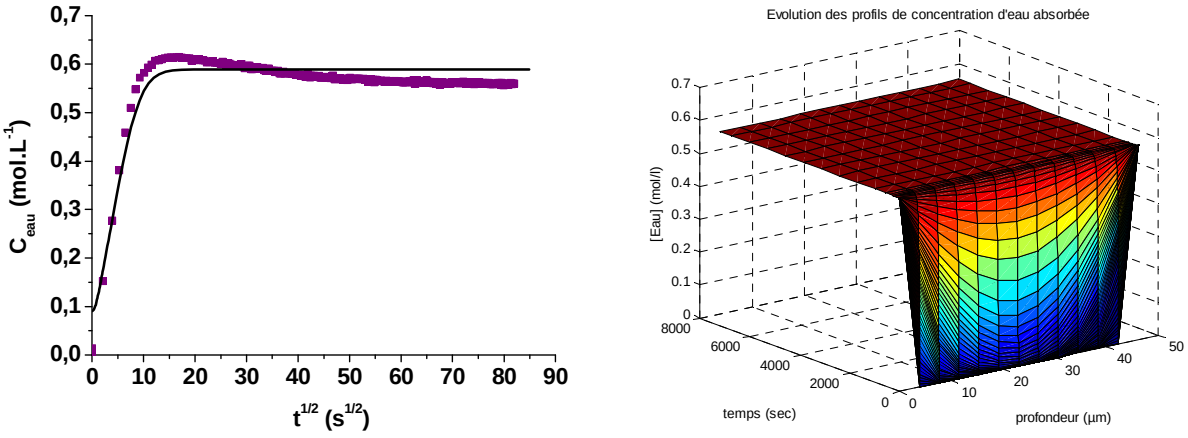


Figure VI-39 : Prédiction de l'état d'oxydation de la matrice PEI après 1275 h d'exposition dans l'air à 250 °C (a). Simulation de la courbe cinétique d'absorption d'eau (b) et des profils de concentration d'eau dans l'épaisseur correspondants (c) à 70 °C dans 90 % HR.





(c) (d)

Figure VI-40 : Prédiction de l'état d'oxydation de la matrice PEEK après 234 h d'exposition dans l'air à 320 °C (a) et (b). Simulation de la courbe cinétique d'absorption d'eau (c) et des profils de concentration d'eau dans l'épaisseur correspondants (d) à 70 °C dans 90 % HR.

Conclusion

Dans un premier temps, un schéma mécanistique le plus complet possible de thermo-oxydation des matrices PEI et PEEK a été proposé, en se basant sur les résultats expérimentaux de cette étude et les mécanismes de la littérature. Un modèle cinétique de thermo-oxydation a été dérivé de ce schéma mécanistique. Sa validité a été vérifiée avec succès dans le cas de la matrice PEEK. Il permet de simuler les évolutions aux échelles moléculaire (concentration des produits instables et des produits de dégradation) et macromoléculaire (T_g) en fonction du temps, de la température et de la pression partielle d'oxygène. Dans le cas du PEI, le modèle cinétique décrit les grandes tendances de la cinétique d'oxydation, mais nécessite d'être amélioré afin de simuler parfaitement les résultats expérimentaux aussi bien à l'échelle moléculaire que macromoléculaire.

Les ordres de grandeur des paramètres cinétiques, déterminés en utilisant le modèle cinétique en méthode inverse, sont cohérents avec les données disponibles dans la littérature sur les polymères hydrocarbonés les plus courants.

Pour les deux matrices, l'abaissement de la température d'exposition au voisinage ou en-dessous de la T_g entraine une diminution de la mobilité moléculaire, ce qui se traduit par une diminution de la constante de vitesse k_6 dans le modèle cinétique. La réaction de terminaison (VI) devient contrôlée par la diffusion des radicaux $PO_2^{\bullet}$. Néanmoins, dans le cas du PEEK, il serait nécessaire d'introduire un coefficient de diffusion des espèces réactives dans le

modèle afin de simuler de manière plus satisfaisante la dégradation thermique à 180 °C et aux températures inférieures, voire même à l'état vitreux.

Dans un second temps, les relations structure – propriétés de transport d'eau établies au chapitre précédent ont été interfacées avec le modèle cinétique de thermo-oxydation pour prédire les courbes de cinétique d'absorption d'eau des matrices PEI et PEEK après vieillissement thermique. Les bons résultats obtenus pour la matrices PEEK montrent la grande qualité prédictive de l'approche mise en œuvre. L'amélioration des prédictions pour la matrice PEI passe avant tout par le perfectionnement du modèle cinétique de thermo-oxydation.

Références bibliographiques

[1] J. L. Bolland and G. Gee, "Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 42, p. 236, 1946.

[2] J. L. Bolland and G. Gee, "Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. III. Thermochemistry and mechanisms of olefin oxidation," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 42, p. 244, 1946.

[3] Korcek, S., Chenier, J.H.B., Howard, J.A., and Ingold, K.U., "Absolute Rate Constants for Hydrocarbon Autoxidation. XXI. Activation Energies for Propagation and the Correlation of Propagation Rate Constants with Carbon-Hydrogen Bond Strengths," *Can. J. Chem.*, vol. 50, pp. 2285–2297, 1972.

[4] A. François-Heude, E. Richaud, A. Guinault, E. Desnoux, and X. Colin, "Impact of oxygen transport properties on polypropylene thermal oxidation, part 1: Effect of oxygen solubility," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 5, p. n/a-n/a, Feb. 2015.

[5] Y. Kamiya and E. Niki, "Oxidation degradation," in *Aspect of degradation and stabilization of polymers*, vol. Chap 3, New-York: Elsevier, 1978, pp. 79–147.

[6] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, and J. L. Gardette, "Comparison of the photochemical and thermal degradation of bisphenol-A polycarbonate and trimethylcyclohexane–polycarbonate," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 75, no. 1, pp. 17–33, Jan. 2002.

[7] S. Carroccio, C. Puglisi, and G. Montaudo, "New Vistas in Polymer Degradation. Thermal Oxidation Processes in Poly(ether imide)," *Macromolecules*, vol. 38, no. 16, pp. 6849–6862, 2005.

[8] Colin, X. and Tcharkhtchi, A., “Thermal degradation of polymers during their mechanical recycling,” in *Recycling: technological systems, management practices and environmental impact*, vol. Chap 2, New York: Nova Publishers, Inc, 2013.

[9] X. Colin, L. Audouin, and J. Verdu, “Determination of thermal oxidation rate constants by an inverse method. Application to polyethylene,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 86, no. 2, pp. 309–321, Nov. 2004.

[10] J. G. Calvert and J. N. Pitts, *Photochemistry*. New York: Wiley, 1966.

[11] J. A. Howard and K. U. Ingold, “Absolute rate constants for hydrocarbon autoxidation. VI. Alkyl aromatic and olefinic hydrocarbons,” *Can. J. Chem.*, vol. 45, no. 8, pp. 793–802, avril 1967.

[12] M. M. López-González, V. Compañ, E. Saiz, E. Riande, and J. Guzmán, “Effect of the upstream pressure on gas transport in poly(ether-imide) films,” *J. Membr. Sci.*, vol. 253, no. 1–2, pp. 175–181, May 2005.

[13] K. T. Gillen, J. Wise, and R. L. Clough, “General solution for the basic autoxidation scheme,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 47, no. 1, pp. 149–161, Jan. 1995.

[14] N. Khelidj, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, C. Monchy-Leroy, and V. Prunier, “Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part II. Low temperature thermal oxidation,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 7, pp. 1598–1605, Jul. 2006.

[15] X. Colin, L. Audouin, and J. Verdu, “Kinetic modelling of the thermal oxidation of polyisoprene elastomers. Part 1: Unvulcanized unstabilized polyisoprene,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, no. 5, pp. 886–897, May 2007.

[16] A. François-Heude, E. Richaud, A. Guinault, E. Desnoux, and X. Colin, “Impact of oxygen transport properties on the kinetic modeling of polypropylene thermal oxidation. II. Effect of oxygen diffusivity,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 6, p. n/a-n/a, Feb. 2015.

[17] C. El-Mazry, M. Ben Hassine, O. Correc, and X. Colin, “Thermal oxidation kinetics of additive free polyamide 6-6,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no. 1, pp. 22–36, Jan. 2013.

[18] S. J. Blanksby and G. B. Ellison, “Bond Dissociation Energies of Organic Molecules,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 36, no. 4, pp. 255–263, Apr. 2003.

[19] L. Monson, S. I. Moon, and C. W. Extrand, “Permeation resistance of poly(ether ether ketone) to hydrogen, nitrogen, and oxygen gases,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 127, no. 3, pp. 1637–1642, Feb. 2013.

[20] Y. H. Lai, M. C. Kuo, J. C. Huang, and M. Chen, “On the PEEK composites reinforced by surface-modified nano-silica,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 458, no. 1–2, pp. 158–169, juin 2007.

[21] E. Richaud, P. Y. Le Gac, and J. Verdu, “Thermooxidative aging of polydicyclopentadiene in glassy state,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 102, pp. 95–104, avril 2014.

[22] B. Fayolle, J. Verdu, M. Bastard, and D. Piccoz, “Thermooxidative ageing of polyoxymethylene, part 1: Chemical aspects,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 107, no. 3, pp. 1783–1792, Feb. 2008.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Notre étude s'est intéressée à deux matrices thermoplastiques aromatiques, le Polyétherimide (PEI) et le Poly (éther éther cétone) (PEEK). Elles sont envisagées pour être utilisées comme matrice de matériaux composites renforcée par des fibres de carbone en environnement de moteur d'avion. En service, ces matériaux seront soumis à des conditions hygrothermiques sévères, ce qui pose le problème de leur durabilité à long terme.
L'objectif de cette thèse a été de caractériser et de modéliser l'évolution de l'état structural de ces deux matrices au cours de leurs vieillissements thermique et humide. Pour ce faire, les impacts des vieillissements thermique et humide ont tout d'abord été étudiés séparément, avant de s'intéresser à l'effet du premier sur le second.

Le vieillissement thermique des matrices PEI et PEEK n'a pratiquement pas été étudié dans la littérature, et principalement dans l'air à des températures très élevées (supérieures à 300 °C), ce qui pour le PEEK correspond à l'état fondu (T_f = 345 °C). Dans cette thèse, nous avons étudié la thermo-oxydation dans l'air et sous plus forte pression partielle d'oxygène (de 0,4 à 50 bars) du PEI entre 180 et 250 °C, c'est-à-dire aux états vitreux et caoutchoutique (T_g = 214 °C), et du PEEK entre 180 et 320 °C, c'est-à-dire à l'état caoutchoutique (T_g = 152 °C). Jusqu'ici, ces domaines de température et de pression n'ont pas encore été explorés. L'analyse de l'évolution de la structure aux échelles moléculaire, macromoléculaire, morphologique et macroscopique par différentes techniques complémentaires a permis d'élucider les mécanismes de dégradation thermo-oxydante de ces deux matrices et d'en dériver un modèle cinétique de prédiction de la durée de vie.
A l'échelle moléculaire, la spectroscopie IRTF a permis de déterminer les produits instables consommés : en l'occurrence les groupes CH_3 de l'unité isopropylidène et les liaisons éther de l'unité monomère du PEI, ainsi que les produits d'oxydation s'accumulant au cours du vieillissement thermique de ces deux matrices. Ces produits d'oxydation sont des hydroxyles : majoritairement des alcools et des phénols pour les deux matrices, et des carbonyles dans le cas du PEEK : anhydride benzoïque, benzoate de phényle et fluorénone. La plupart de ces produits ont déjà été détectés dans la littérature, mais à des températures élevées. De même, dans toutes les conditions d'exposition, aussi bien dans cette étude que dans la littérature (> 300 °C), le phénomène de réticulation est prédominant sur les coupures de chaine à long terme pour les deux matrices. Cependant, le PEI commence d'abord par subir majoritairement des coupures de chaine, avant que la réticulation devienne à son tour prédominante. Les évolutions de la structure morphologique de chacune des deux matrices

ont été mises en évidence par DSC. Le PEI, amorphe, subit du vieillissement physique par relaxation structurale lorsqu'il se trouve à l'état vitreux. Quant au PEEK, semi-cristallin, des phénomènes de recuit / chimicristallisation ont été mis en évidence. Cependant, ils sont difficilement séparables l'un de l'autre. Ils ont pour conséquence l'augmentation du taux de cristallinité. Le vieillissement physique ainsi que le recuit / chimicristallisation impactent directement les propriétés élastiques, puisqu'ils entrainent une augmentation du module élastique, mesuré par micro-indentation.

L'épaisseur de la couche oxydée a été déterminée pour des vieillissements dans l'air à partir de trois techniques d'analyse complémentaires : la microscopie optique, la spectroscopie IRTF en mode ATR et la micro-indentation. Ces trois techniques montrent une bonne corrélation. L'épaisseur de couche oxydée augmente au cours de l'exposition pour atteindre une valeur relativement importante, de l'ordre de 600 à 750 µm dans l'air à 220 et 250 °C pour le PEI et à 280 et 300 °C pour le PEEK.

A partir de l'ensemble de ces résultats, des mécanismes de dégradation thermo-oxydante ont été proposés, afin d'établir un schéma mécanistique de thermo-oxydation le plus complet possible pour les deux matrices PEI et PEEK. Un modèle cinétique a été dérivé de ce dernier. Il a été validé avec succès dans le cas du PEEK entre 200 et 320 °C à partir de l'accumulation des produits de d'oxydation (à l'échelle moléculaire) et de l'évolution de T_g (à l'échelle macromoléculaire). Dans le cas du PEI, le modèle cinétique proposé permet de décrire les grandes tendances de la cinétique d'oxydation entre 220 et 250 °C aussi bien à l'échelle moléculaire qu'à l'échelle macromoléculaire, mais mériterait d'être amélioré.

En parallèle, l'absorption d'eau des matrices PEI et PEEK a été étudiée entre 30 et 70 °C à des taux d'humidité relative compris entre 10 et 90 % HR et en immersion dans l'eau distillée (100 % HR). Dans ces conditions, le processus de sorption d'eau est réversible : les polymères n'ont subi aucun endommagement ni aucune dégradation chimique. Ils obéissent tous les deux aux lois de Fick et de Henry.

Les coefficients de solubilité (S) et de diffusion d'eau (D) dans les matrices PEI et PEEK obéissent à une loi d'Arrhenius, avec des valeurs d'énergie d'activation proches. Ce résultat indique d'une part que les intensités des interactions eau-imide et eau-cétone sont de même intensité et de même nature, et d'autre part que les interactions eau – groupe polaire jouent aussi un rôle important dans les mécanismes de diffusion.

Ces similitudes nous ont amenés à nous intéresser aux relations entre les propriétés de transport de l'eau et la structure chimique d'une large variété de polymères modérément à très polaires ne contenant qu'un seul type de groupe polaire (hydroxyle, sulfone, imide, amide, cétone ou ester). La concentration d'eau à l'équilibre (C_∞) augmente de façon exponentielle avec la concentration en groupes polaires. Ce résultat confirme la théorie

selon laquelle une molécule d'eau serait doublement liée aux sites polaires, ce qui imposerait une distance optimale entre la molécule d'eau et les deux groupes polaires pour permettre la complexation. Trois différents types de groupes polaires ont été distingués : les plus polaires correspondant aux groupes hydroxyles (OH) et sulfones (SO_2) ; les modérément polaires correspondant aux groupes carbonyles C=O des fonctions imide, amide et cétone (le PEI et le PEEK appartiennent donc à cette catégorie) ; et les faiblement polaires correspondant aux groupes carbonyles C=O des fonctions ester. La diffusivité varie quant à elle inversement avec la concentration en groupes polaires. Ce résultat confirme que les interactions eau – groupe polaire jouent un rôle clé dans les mécanismes de diffusion, notamment dans l'étape de dissociation du complexe eau – polymère.

Enfin, dans l'optique d'étudier l'impact du vieillissement thermique sur le vieillissement humide, des essais de sorption d'eau ont été réalisés à 70 °C entre 30 et 100 % HR sur des films minces de PEI et de PEEK thermo-oxydés dans l'air à 250 et 320 °C respectivement. Bien que ces matériaux oxydés obéissent toujours aux lois de Henry et de Fick et que le processus de sorption d'eau reste réversible, des changements d'hydrophilie et de diffusivité d'eau ont été observés. En effet, la présence de nouveaux groupes très polaires (principalement des hydroxyles) dans les matrices oxydées entraine l'augmentation de C_∞ et la diminution du coefficient de diffusion d'eau. Ce dernier résultat s'explique par la formation d'interactions moléculaires plus fortes entre les molécules d'eau et les groupes hydroxyles.
Les relations semi-empiriques entre d'une part la concentration d'eau à l'équilibre et la concentration en groupes polaires, et d'autre part entre la diffusivité et la concentration d'eau, établies pour les matériaux vierges donnent une estimation satisfaisante de C_∞ et D des matrices thermo-oxydées. En interfaçant ces relations structure – propriété de transport d'eau avec le modèle cinétique de thermo-oxydation des deux matrices PEI et PEEK, les courbes cinétiques d'absorption d'eau des matériaux oxydés ont pu être simulés de façon satisfaisante.

Les résultats de ce travail de thèse nous permettent de proposer de nombreuses perspectives de recherche.

Tout d'abord, le modèle cinétique de thermo-oxydation proposé pour les matrices PEI et PEEK et le schéma mécanistique dont il en est dérivé peuvent encore être améliorés. Des études en atmosphère inerte (sous N_2) à des températures élevées permettraient de mettre en évidence les mécanismes de thermolyse et d'identifier précisément la constante de vitesse k_0. D'autres essais complémentaires peuvent également être envisagés, cette fois sous forte pression partielle d'oxygène afin de mesurer l'évolution de la T_g à toutes les

températures d'exposition étudiées. En effet, cette évolution n'a été déterminée qu'à 220 °C pour le PEI et 250 °C pour le PEEK. Ces nouvelles mesures permettraient de fixer plus précisément les rendements en coupures de chaine et en réticulation.

En ce qui concerne le modèle cinétique de thermo-oxydation du PEI, nous avons vu qu'il ne simule pas convenablement toutes les données expérimentales accumulées dans ce travail de thèse.

Les pertes de masse mesurées pour ce matériau sont importantes. Dans un premier temps, celles-ci pourraient être prise en compte dans le modèle cinétique. Dans un second temps, la détermination et la quantification des produits volatils, par exemple par analyse ATG couplée à la spectroscopie IRTF ou de la spectrométrie de masse seraient intéressantes. En effet, cela permettrait d'améliorer potentiellement le schéma mécanistique avec de nouvelles réactions de dégradation. De plus, la simulation des produits volatils, s'ils ne sont pas trop diversifiés et si leur concentration est suffisamment importante (en tout cas, plus élevée que celles des produits macromoléculaires), permettrait de fixer plus précisément certains paramètres du modèle cinétique.

Il serait également intéressant de doser les hydroperoxydes dans la matrice PEI. Différentes techniques peuvent être mises en œuvre : la dérivation chimique au dioxyde de soufre couplée à la spectroscopie IRTF, le dosage par iodométrie ou encore par DSC modulée. On peut d'ailleurs supposer que ceux-ci sont bien présents sur le spectre IRTF, en particulier au niveau de la large bande d'absorption des hydroxyles comprise entre 3000 et 3700 cm^{-1}. La prise en compte des POOH comme produits d'oxydation très polaires permettrait probablement de réduire l'écart entre la concentration d'eau à l'équilibre prédite par l'approche de modélisation cinétique et celle mesurée expérimentalement.

Le modèle d'oxydation du PEEK a été validé avec succès entre 200 et 320 °C. Cependant, il ne simule pas de manière satisfaisante les données expérimentales à 180 °C. A cette température, on peut considérer que le matériau se trouve partiellement à l'état vitreux. Sa mobilité moléculaire diminue alors fortement, ce qui impacte la diffusion des espèces radicalaires. La cinétique n'est donc plus seulement contrôlée par la réactivité des radicaux, mais elle est aussi contrôlée par leur diffusivité. L'introduction d'un paramètre rendant compte de la diffusion des radicaux serait alors nécessaire afin de simuler avec succès la dégradation thermique du PEEK à 180 °C.

Au-delà de cette température critique, le modèle de thermo-oxydation du PEEK étant satisfaisant, des extrapolations pourront être réalisées sur des durées beaucoup plus longues pour prédire les évolutions structurales du PEEK aux échelles moléculaire et macromoléculaire. A titre d'exemple, la Figure 41 représente la prédiction de l'évolution de T_g

dans l'air à 200 °C jusqu'à 50 000 h. Alors qu'entre 250 et 320 °C, le phénomène prédominant était la réticulation, ce n'est plus le cas à 200 °C puisqu'on observe une chute importante de T_g à partir d'environ 25 000 h. Ce résultat va dans le sens d'un contrôle de la cinétique d'oxydation par la diffusion des espèces radicalaires. En effet, une diminution de celle-ci va empêcher le couplage des radicaux (mécanisme principal de réticulation), et donc favoriser les coupures de chaine. Ce résultat est intéressant et montre la grande utilité du modèle cinétique. Il prévoit un changement de régime cinétique dans des conditions environnementales où les données expérimentales sont très difficiles d'accès et permet d'expliquer ces résultats. Il donne ainsi les limites de toute étude purement analytique et de toute prédiction empirique de la durée de vie.

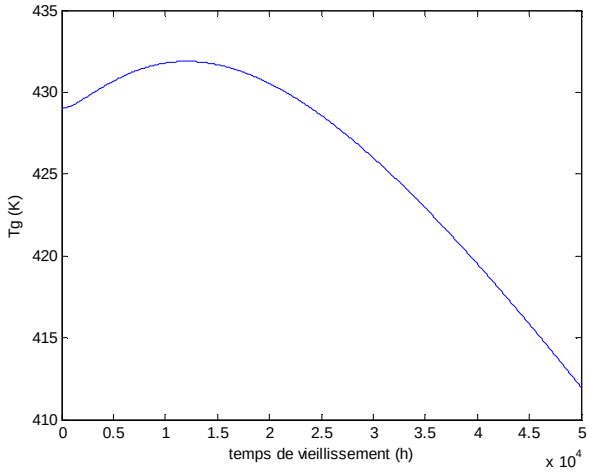


Figure 41 : Prédiction de l'évolution de la T_g du PEEK dans l'air à 200 °C jusqu'à 50 000 h.

Enfin, pour continuer ces travaux de thèse, il serait intéressant de faire le lien entre les évolutions structurales du matériau aux échelles moléculaire et macromoléculaire avec les propriétés mécaniques, en particulier en établissant des relations structure – propriété nécessaires. Cela implique la réalisation d'essais mécaniques sur des échantillons vieillis thermiquement. Il faudrait également définir un critère de fin de vie structural pertinent pour l'application visée, à partir duquel le matériau adopte un comportement fragile, afin de calculer la durée de vie du matériau.

ANNEXES

ANNEXE A PRESSION PARTIELLE D'OXYGENE 294

ANNEXE B PROPRIETES DE TRANSPORT D'EAU DE DIVERSES FAMILLES DE POLYMERES MODEREMENT A TRES POLAIRES 297

ANNEXE C MODELISATION CINETIQUE DE LA RADIOLYSE DU PEEK.....302

ANNEXE A PRESSION PARTIELLE D'OXYGENE

Le schéma standard d'oxydation établi dans les années 40 par Bolland et Gee [1], [2] a été développé et adapté par la suite à l'ensemble des polymères hydrocarbonés non stabilisés. Il s'agit d'une réaction radicalaire en chaine composée de trois étapes principales (amorçage, propagation et terminaison) auxquelles sont associées des constantes de vitesse k qui obéissent à la loi d'Arrhenius :

(I_0)	Polymère → $2P^\bullet$	(k_0)
(I)	$\delta POOH \rightarrow \alpha P^\bullet + \beta PO_2^\bullet$ + produits inactifs	(k_1)
(II)	$P + O_2 \rightarrow PO_2^\bullet$	(k_2)
(III)	$PO_2 + PH \rightarrow POOH + P^\bullet$	(k_3)
(IV)	$P^\bullet + P^\bullet \rightarrow$ produits inactifs	(k_4)
(V)	$P^\bullet + PO_2^\bullet \rightarrow$ produits inactifs	(k_5)
(VI)	$PO_2^\bullet + PO_2^\bullet \rightarrow O_2$ + produits inactifs	(k_6)

Où Polymère ; PH ; POOH ; $P^\bullet$ et $PO_2^\bullet$; S et X désignent respectivement une liaison instable de l'unité monomère ; une liaison C-H labile ; un hydroperoxyde ; des radicaux alkyle et peroxy ; une coupure de chaine et un nœud de réticulation. δ ; α et β sont les rendements de la réaction bilan de décomposition des hydroperoxydes : δ = 1 ; α = 2 et β = 0 pour une décomposition unimoléculaire ; δ = 2 ; α = 1 et β = 1 pour une décomposition bimoléculaire. k_i sont les constantes de vitesse des réactions.

Les expressions analytiques du temps d'induction à l'oxydation (t_i) et de la vitesse maximale d'oxydation (r_{ox}), qui sont dérivées de ce schéma mécanistique, dépendent de la pression partielle d'oxygène. La Figure A-1 montre l'influence de celle-ci sur ces deux indicateurs de veillissement. t_i diminue et r_{ox} augmente avec P_{O2} jusqu'à atteindre une valeur asymptotique, notée respectivement $t_{i,min}$ et $r_{ox,max}$, représentée par un plateau final sur les courbes. Ces valeurs en excès d'oxygène sont définies par les relations suivantes [3] :

$$t_{i,min} = \frac{1+\psi}{k_3[PH]\left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{1/2}} \qquad \textit{Équation A-1}$$

$$r_{ox,max} = 2\frac{k_3^2}{k_6}[PH]^2 \qquad \textit{Équation A-2}$$

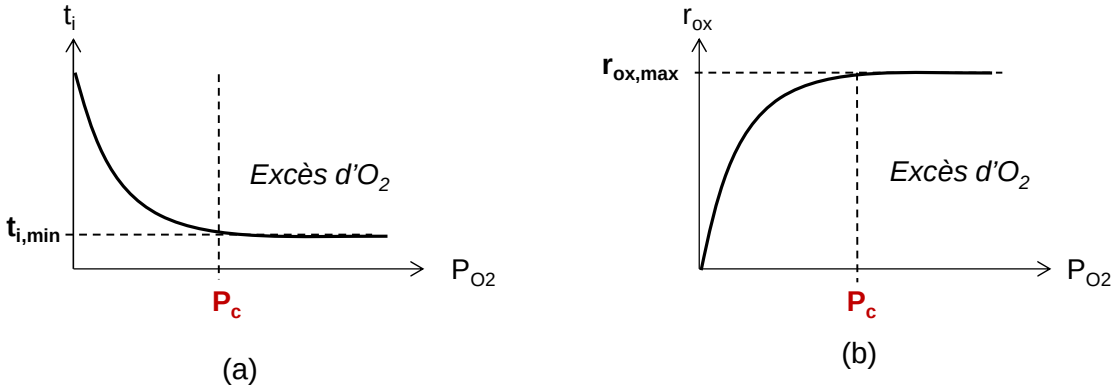


Figure A-1 : Variation avec la pression partielle d'oxygène du temps d'induction (a) et de la vitesse maximale d'oxydation (b).

Il existe une valeur critique de pression partielle, notée P_c, ou une valeur critique de la concentration d'oxygène, notée C_c, qui délimite les régimes en défaut et en excès d'oxygène. Le régime en excès d'oxygène est atteint lorsque $P_{O2} > P_C$. La pression critique d'oxygène est reliée aux constantes de vitesses par la relation suivante [3] :

$$P_C = K \times \frac{k_3 k_5 [PH]}{k_2 k_6 S_{O2}} \qquad \textit{Équation A-3}$$

Où K est une constante de valeur arbitraire, [PH] est la concentration en sites oxydables et S_{O2} est la solubilité de l'oxygène dans le polymère.

La valeur de la pression partielle d'oxygène va avoir une influence sur la prédominance relative des réactions de terminaison (réactions (IV), (V) et (VI)). En excès d'oxygène ($P_{O2} > P_C$), la réaction (II) est très rapide. Tous les radicaux $P^\bullet$ sont quasi instantanément transformés en radicaux $PO_2^\bullet$. Les réactions (IV) et (V), faisant intervenir les radicaux $P^\bullet$, sont donc négligeables. En revanche, lorsque l'on est en défaut d'oxygène ($P_{O2} < P_c$), les réactions impliquant les radiacux $P^\bullet$ ne sont plus négligeables.
La prédominance relative des vitesses des réactions de terminaison en fonction de la concentration d'oxygène (C) est donnée sur la Figure A-2.

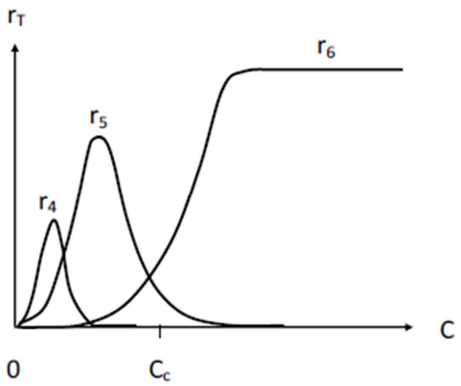


Figure A-2 : Prédominance relative des vitesses de terminaison avec la concentration d'oxygène [4].

Dans un premier temps, le vieillissement thermique est étudié en régime d'excès d'oxygène, afin de pouvoir déterminer le rapport k_3^2/k_6. Il est possible également de déterminer k_1 (vitesse d'amorçage par décomposition des POOH), puisqu'elle est inversement proportionnelle au temps d'induction (t_i est de l'ordre de $3/k_1$ pour la décomposition unimoléculaire des POOH [5]). Dans un second temps, connaissant k_3 et k_6, des études sont réalisées en défaut d'oxygène afin de déterminer k_4 et k_5.

Références bibliographiques

[1] J. L. Bolland and G. Gee, "Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 42, p. 236, 1946.

[2] J. L. Bolland and G. Gee, "Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. III. Thermochemistry and mechanisms of olefin oxidation," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 42, p. 244, 1946.

[3] A. François-Heude, E. Richaud, A. Guinault, E. Desnoux, and X. Colin, "Impact of oxygen transport properties on polypropylene thermal oxidation, part 1: Effect of oxygen solubility," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 5, p. n/a-n/a, Feb. 2015.

[4] Colin, X. and Tcharkhtchi, A., "Thermal degradation of polymers during their mechanical recycling," in *Recycling: technological systems, management practices and environmental impact*, vol. Chap 2, New York: Nova Publishers, Inc, 2013.

[5] Audouin, L., Achimsky, L., and Verdu, J., "Modelling of Hydrocarbon Polymer Oxidation," 2nd edition., vol. Chap 20, New-York: S. Halim Hamid ed, 2000, pp. 727–763.

ANNEXE B PROPRIETES DE TRANSPORT D'EAU DE DIVERSES FAMILLES DE POLYMERES MODEREMENT A TRES POLAIRES

I Groupe hydroxyle

Groupe polaire	Polymère	ρ ($g.cm^{-3}$)	δ (1) ($MPa^{1/2}$)	[Groupe polaire] ($mol.cm^{-3}$)	C_∞ (2) ($mol.cm^{-3}$)	D (2) ($cm^2.s^{-1}$)
Hydroxyle (OH)	DGEBA (0,11) – DDM	1,2 [1]	21,74	$5,41.10^{-3}$ (4)	$1,40.10^{-3}$ [2] $1,53.10^{-3}$ [3]	$0,21.10^{-8}$ [3]
	DGEBA (0,23) – DDM	1,2 [1]	21,74	$4,72.10^{-3}$ (4)	$1,06.10^{-3}$ [2]	-
	DGEBA (6,0) – DDM	1,2 [1]	21,74	$4,48.10^{-3}$ (4)	$0,89.10^{-3}$ [2]	-
	DGEBA - DDMm	1,2 [1]	20,82	$5,10.10^{-3}$ (4)	$1,27.10^{-3}$ [2]	-
	DGEBA - DDMe	1,2 [1]	20,67	$4,83.10^{-3}$ (4)	$8,33.10^{-3}$ [2]	-
	DGEBA – DDS	1,235 (3)	22,10	$6,53.10^{-3}$ (4)	$1,78.10^{-3}$ [2] $2,46.10^{-3}$ [3]	$0,23.10^{-8}$ [3]
	DGEBA – DDE	1,166 [4]	21,89	$5,24.10^{-3}$ (4)	$1,23.10^{-3}$ [2]	-
	DGEBA - IPD	1,111 [5]	22,29	$5,16.10^{-3}$ (4)	$0,93.10^{-3}$ [2]	-
	DGEBA – PDA	1,184 [6]	22,01	$5,99.10^{-3}$ (4)	$2,04.10^{-3}$ [2]	-
	DGEBA – DAMP	1,2 [7]	24,75	$6,02.10^{-3}$ [7]	$1,87.10^{-3}$ [7]	$0,05.10^{-8}$ [7]
	DGEBA – TETA	1,137 [7]	22,97	$5,84.10^{-3}$ [7]	$3,16.10^{-3}$ [7]	$0,03.10^{-8}$ [7]
	DGEBA – ETHA	1,16 (2)	14,43	$5,17.10^{-3}$ [8]	$1,09.10^{-3}$ [8]	$0,03.10^{-8}$ [9]
	DGEBD – ETHA	1,162 [8]	16,18	$7,98.10^{-3}$ [8]	$4,19.10^{-3}$ [8]	$0,25.10^{-8}$ [8] $0,18.10^{-8}$ [7]
	DGEBF – DDM	1,209 [10]	24,50	$5,89.10^{-3}$ [8]	$1,77.10^{-3}$ [8]	-
	TGMDA – DDM	1,2 [1]	24,07	$6,90.10^{-3}$ (4)	$2,79.10^{-3}$ [2]	$0,07.10^{-8}$ [3]
	TGMDA - DDE	1,166 [4]	24,77	$6,68.10^{-3}$ (4)	$2,47.10^{-3}$ [2]	-
	TGMDA - DDS	1,235 (3)	25,46	$7,32.10^{-3}$ (4)	$4,62.10^{-3}$ [3]	$0,08.10^{-8}$ [7]

(1) : Calculé avec la méthode de Small

(2) : A 25 °C et 100 % HR

(3) : Essai réalisé au laboratoire

(4) : Calculé avec la structure chimique

II Groupe sulfone

Groupe polaire	Polymère	ρ ($g.cm^{-3}$)	δ (1) ($MPa^{1/2}$)	[Groupe polaire] ($mol.cm^{-3}$)	C_∞ (2) ($mol.cm^{-3}$)	D (2) ($cm^2.s^{-1}$)
Sulfone (SO_2)	PSU	1,24 [11]	20,16	$2,81.10^{-3}$ [11]	$0,45.10^{-3}$ [11] $0,55.10^{-3}$ [12] $0,48.10^{-3}$ [13] $0,41.10^{-3}$ [14]	$24,39.10^{-8}$ [11] $4,50.10^{-8}$ [12] $2,20.10^{-8}$ [13]
	PPSU	1,29 [11]	20,76	$3,23.10^{-3}$ [11]	$0,84.10^{-3}$ [11] $0,65.10^{-3}$ [14]	$11,14.10^{-8}$ [11]
	PES	1,37 [11]	21,84	$6,34.10^{-3}$ (3)	$1,86.10^{-3}$ [11] $1,37.10^{-3}$ [14] $1,88.10^{-3}$ [15] $1,90.10^{-3}$ [16]	$4,18.10^{-8}$ [11]
	TMPSF	1,21 [17]	18,12	$2,44.10^{-3}$ (3)	$0,75.10^{-3}$ [15]	-

(1) : Calculé avec la méthode de Small

(2) : A 25 °C et 100 % HR

(3) : Calculé avec la structure chimique

III Groupe imide

Groupe polaire	Polymère	ρ ($g.cm^{-3}$)	δ (1) ($MPa^{1/2}$)	[Groupe polaire] ($mol.cm^{-3}$)	C_∞ (2) ($mol.cm^{-3}$)	D (2) ($cm^2.s^{-1}$)
Imide (C=O)	PEI	1,29 (3)	24,68	$8,51.10^{-3}$ (4)	$1,23.10^{-3}$ (3) $0,98.10^{-3}$ [9]	$1,13.10^{-8}$ (3) $0,44.10^{-8}$ [9]
	Kapton	1,42	23,48	$14,87.10^{-3}$ (4)	$3,94.10^{-3}$ [9]	$0,20.10^{-8}$ [9] $0.27.10^{-8}$ [14]

(1) : Calculé avec la méthode de Small

(2) : A 25 °C et 100 % HR

(3) : Résultats expérimentaux

(4) : Calculé avec la structure chimique

IV Groupe amide

Groupe polaire	Polymère	ρ ($g.cm^{-3}$)	δ (1) ($MPa^{1/2}$)	[Groupe polaire] ($mol.cm^{-3}$)	C_∞ (2) ($mol.cm^{-3}$)	D (2) ($cm^2.s^{-1}$)
Amide (C=O)	PA 6	1,14	22,39	$10,09.10^{-3}$ (3)	$2,05.10^{-3}$ [11]	$0,41.10^{-8}$ [11]
	PA 6,6	1,14	22,39	$10,09.10^{-3}$ (3)	$2,22.10^{-3}$ [18]	$0,27.10^{-8}$ [18]
	PA 6,10	1,15	21,16	$8,15.10^{-3}$ (3)	$1,09.10^{-3}$ [18]	-
	PA 11	1,04	20,09	$5,68.10^{-3}$ (3)	$0,48.10^{-3}$ [19]	$0,48.10^{-8}$ [19] $0,18.10^{-8}$ [9]

(1) : Calculé avec la méthode de Small

(2) : A 25 °C et 100 % HR

(3) : Calculé avec la structure chimique

V Groupe cétone

Groupe polaire	Polymère	ρ ($g.cm^{-3}$)	δ (1) ($MPa^{1/2}$)	[Groupe polaire] ($mol.cm^{-3}$)	C_∞ (2) ($mol.cm^{-3}$)	D (2) ($cm^2.s^{-1}$)
Cétone (C=O)	PEEK	1,31 (3)	21,14	$4,58.10^{-3}$ (5)	$0,53.10^{-3}$ (3)	$1,21.10^{-8}$ (3)
	PEK	1,3 (4)	21,54	$6,63.10^{-3}$ (5)	$0,56.10^{-3}$ (4)	-
	PEKEKK	1,3 (4)	21,78	$7,86.10^{-3}$ (5)	$0,89.10^{-3}$ (4)	-

(1) : Calculé avec la méthode de Small

(2) : A 25 °C et 100 % HR

(3) : Résultats expérimentaux

(4) : Donnée fournisseur

(5) : Calculé avec la structure chimique

VI Groupe ester

Groupe polaire	Polymère	ρ ($g.cm^{-3}$)	δ (1) ($MPa^{1/2}$)	[Groupe polaire] ($mol.cm^{-3}$)	C_∞ (2) ($mol.cm^{-3}$)	D (2) ($cm^2.s^{-1}$)
Ester (C=O)	PMMA	1,18	19,67	$11,80.10^{-3}$ (3)	$0,84.10^{-3}$ [9]	$0,96.10^{-8}$ [9]
	PET	1,34	21,81	$13,96.10^{-3}$ (3)	$0,41.10^{-3}$ [9] $0,50.10^{-3}$ [20]	$0,69.10^{-8}$ [9] $0,37.10^{-8}$ [20] $0,13.10^{-8}$ [19]
	PC	1,2	19,76	$4,72.10^{-3}$ (3)	$0,17.10^{-3}$ [9]	$0,69.10^{-8}$ [9] $2,15.10^{-8}$ [19]
	PBT	1,31	20,99	$11,91.10^{-3}$ (3)	$0,34.10^{-3}$ [20]	$0,22.10^{-8}$ [20]
	Réseau A	1,2	21,01	$14,37.10^{-3}$ (3)	$0,54.10^{-3}$ [21]	$0,75.10^{-8}$ [21]
	Réseau B	1,186 [21]	20,89	$15,12.10^{-3}$ (3)	$0,62.10^{-3}$ [21]	$0,59.10^{-8}$ [21]
	Réseau E	1,2 [21]	20,61	$13,04.10^{-3}$ (3)	$1,16.10^{-3}$ [21]	$0,38.10^{-8}$ [21]
	Réseau F	1,2 [21]	24,47	$15,38.10^{-3}$ (3)	$1,98.10^{-3}$ [21]	$0,22.10^{-8}$ [21]
	PLA	1,29 [19]	22,70	$17,92.10^{-3}$ (3)	$0,31.10^{-3}$ [19]	-

(1) : Calculé avec la méthode de Small

(2) : A 25 °C et 100 % HR

(3) : Calculé avec la structure chimique

Références

[1] J.-P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, and R. J. J. Williams, *Thermosetting Polymers*. Marcel Dekker, 2002.

[2] E. Morel, V. Bellenger, and J. Verdu, “Structure-water absorption relationships for amine-cured epoxy resins,” *Polymer*, vol. 26, no. 11, pp. 1719–1724, Oct. 1985.

[3] L. Li, Y. Yu, Q. Wu, G. Zhan, and S. Li, “Effect of chemical structure on the water sorption of amine-cured epoxy resins,” *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 12, pp. 3000–3006, Dec. 2009.

[4] J. S. Nakka, K. M. B. Jansen, and L. J. Ernst, “Effect of chain flexibility in the network structure on the viscoelasticity of epoxy thermosets,” *J. Polym. Res.*, vol. 18, no. 6, pp. 1879–1888, Nov. 2011.

[5] F. G. Garcia, B. G. Soares, V. J. R. R. Pita, R. Sánchez, and J. Rieumont, “Mechanical properties of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 106, no. 3, pp. 2047–2055, Nov. 2007.

[6] J. E. Mark, Ed., *Physical properties of polymers handbook*, 2. ed. New York, NY: Springer, 2007.

[7] G. Bouvet, N. Dang, S. Cohendoz, X. Feaugas, S. Mallarino, and S. Touzain, “Impact of polar groups concentration and free volume on water sorption in model epoxy free films and coatings,” *Prog. Org. Coat.*, Jan. 2016.

[8] A. Tcharkhtchi, P. Y. Bronnec, and J. Verdu, “Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol–3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks,” *Polymer*, vol. 41, no. 15, pp. 5777–5785, Jul. 2000.

[9] Ilhame Merdas, “Vieillissement humide du polyétherimide,” Ecole Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, Centre de Paris, 2000.

[10] T. Sasuga and M. Hagiwara, “Radiation deterioration of several aromatic polymers under oxidative conditions,” *Polymer*, vol. 28, no. 11, pp. 1915–1921, Oct. 1987.

[11] E. Gaudichet-Maurin, F. Thominette, and J. Verdu, “Water sorption characteristics in moderately hydrophilic polymers, Part 1: Effect of polar groups concentration and temperature in water sorption in aromatic polysulfones,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 109, no. 5, pp. 3279–3285, Sep. 2008.

[12] L. M. Robeson, “The effect of antiplasticization on secondary loss transitions and permeability of polymers,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 9, no. 4, pp. 277–281, juillet 1969.

[13] J. E. Robertson, T. C. Ward, and A. J. Hill, “Thermal, mechanical, physical, and transport properties of blends of novel oligomer and thermoplastic polysulfone,” *Polymer*, vol. 16, no. 41, pp. 6251–6262, 2000.

[14] G. Marque, “Absorption de l’eau par les polymères,” Université de Savoie, 2009.

[15] K. A. Schult and D. R. Paul, “Water sorption and transport in a series of polysulfones,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 34, no. 16, pp. 2805–2817, Nov. 1996.

[16] B. T. Swinyard, P. S. Sagoo, J. A. Barrie, and R. Ash, “The transport and sorption of water in polyethersulphone, polysulphone, and polyethersulphone/phenoxy blends,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 41, no. 910, pp. 2479–2485, 1990.

[17] H.-J. Kim and S.-I. Hong, “The transport properties of CO2 and CH4 for brominated polysulfone membrane,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 16, no. 3, pp. 343–350, May 1999.

[18] Chaker El Mazry, “Durabilité de produits innovants de robinetterie en polyamide 6,6,” Ecole Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, Centre de Paris, 2013.

[19] Emmanuellle Gaudichet-Maurin, “Caractérisation et vieillissement d’une membrane d’ultrafiltration d’eau,” Ecole Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, Centre de Paris, 2005.

[20] C. Bastioli, I. Guanella, and G. Romano, “Effects of water sorption on the physical properties of PET, PBT, and their long fibers composites,” *Polym. Compos.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–9, Feb. 1990.

[21] F. Bélan, “Amélioration de la résistance à l’hydrolyse de résines polyester,” Ecole Nationele Supérieure d’Arts et Métiers, Centre de Paris.

ANNEXE C MODELISATION CINETIQUE DE LA RADIOLYSE DU PEEK

La radiolyse du PEEK a été étudiée dans la littérature [1]–[6]. Les principales conséquences du vieillissement radiochimique à l'échelle moléculaire sont la formation de plusieurs produits volatils, majoritairement le dihydrogène (H_2) et le monoxyde de carbone (CO), et une augmentation de T_g à l'échelle macromoléculaire.

Les données de la littérature [2], [3] à température ambiante à 10 kGy.h^{-1} peuvent être simulées par un modèle cinétique établi à partir du schéma mécanistique suivant :

(I_0)	Polymère $\rightarrow 2(1-\alpha_0)P^{\bullet} + \gamma_{0C}CO + \gamma_{0S}S$	(r_0)
(I_i)	$PH \rightarrow 2P^{\bullet} + 1/2H_2$	(r_i)
(IV)	$P^{\bullet} + P^{\bullet} \rightarrow P\text{-}P + \gamma_{4X}X$	(k_4)

Où Polymère ; PH ; $P^{\bullet}$; H_2 ; CO ; S et X désignent respectivement une liaison instable de l'unité monomère ; une liaison C-H labile ; un radical alkyle ; le dihydrogène ; le monoxyde de carbone ; une coupure de chaine et un nœud de réticulation.

r_0 et r_i sont les vitesses des réactions (I_0) et (I_i) vérifiant :

$r_0 = G_0 \times I$ et $r_i = G_i \times I$

où I est le débit de dose (en Gy.h^{-1}) et G_0 et G_i sont les rendements radiochimiques. Les valeurs de ces derniers ont été déduites des données de la littérature comme suit :

$G_0 = \frac{(G(P^{\bullet}) - G_i)}{2}$ et $G_i = 2 \times G(H_2)$.

Sachant que $G(P^{\bullet}) = 5{,}24.10^{-1}$ [4] et $G(H_2) = 1{,}40.10^{-3}$ [2] pour la phase amorphe du PEEK, on en a déduit que $G_0 = 2{,}61.10^{-1}$ et $G_i = 2{,}80.10^{-3}$.

k_4 est la constante de vitesse de la réaction de terminaison (IV). γ_0 sont les rendements de formation des produits dans les réactions bilan.

Ce modèle s'écrit :

$$\frac{d[Polymère]}{dt} = -\frac{[Polymère]}{[Polymère]_0} r_0 \qquad \textit{Équation C-1}$$

$$\frac{d[PH]}{dt} = -\frac{[PH]}{[PH]_0} r_i \qquad \textit{Équation C-2}$$

$$\frac{d[P^\bullet]}{dt} = -2(1-\alpha_0)\frac{[P^\bullet]}{[P^\bullet]_0}r_0 + 2\frac{[P^\bullet]}{[P^\bullet]_0}r_i - 2k_4[P^\bullet]^2$$ ***Équation C-3***

$$\frac{d[CO]}{dt} = \gamma_{0C}\frac{[Polymère]}{[Polymère]_0}r_0$$ ***Équation C-4***

$$\frac{d[PH]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{[PH]}{[PH]_0}r_i$$ ***Équation C-5***

$$\frac{d[X]}{dt} = \gamma_{4X}k_4[P^\bullet]^2$$ ***Équation C-6***

$$\frac{d[S]}{dt} = \gamma_{0S}\frac{[Polymère]}{[Polymère]_0}r_0$$ ***Équation C-7***

L'évolution de la température de transition vitreuse est calculée par la relation suivante :

$$T_g - T_{g0} = k_{FF}(X - S)$$ ***Équation C-8***

Afin de rendre compte de l'augmentation de T_g au cours du vieillissement radiochimique, un rendement en coupure de chaine (γ_{0s}), inférieur à 1, a été introduit dans la réaction (I_0). En effet, la simulation des résultats expérimentaux nous a amené à la conclusion que le rendement en coupures de chaine est inférieur à l'unité dans la réaction d'amorçage (I_0). Chaque acte de décomposition de chaine n'entraine pas systématiquement la formation de deux radicaux. D'autres réactions ont lieu. Par exemple, une partie des radicaux primaires se couplerait pour redonner des liaisons intramoléculaires (Figure C-1).

Pour rendre compte de la compétition entre les phénomènes de réticulation et coupures de chaine, la différence entre les rendements en acte de réticulation γ_{4X} et coupure de chaine γ_{0S} a été fixée à 0,095. Le Tableau C-1 résume les différentes valeurs possibles de γ_{4X} et γ_{0S}. En considérant que toutes les coupures ne conduisent pas à la formation de deux radicaux, le rendement théorique en $P^\bullet$ devrait être $2(1-\alpha_0)$, où $1-\alpha_0 = \gamma_{0s}$. Or, compte tenu des valeurs possibles de γ_{0s} proche de 1 (Tableau C-1), le rendement en radicaux $P^\bullet$ a été approximé à 2.

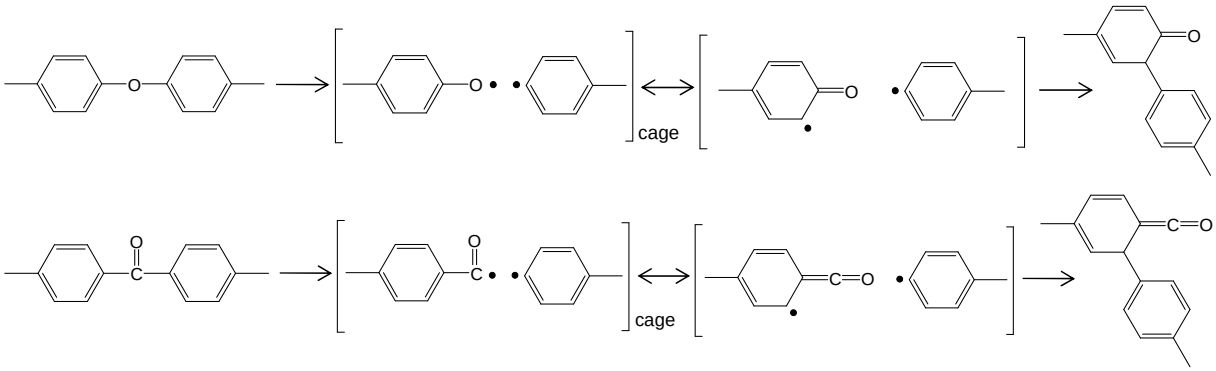
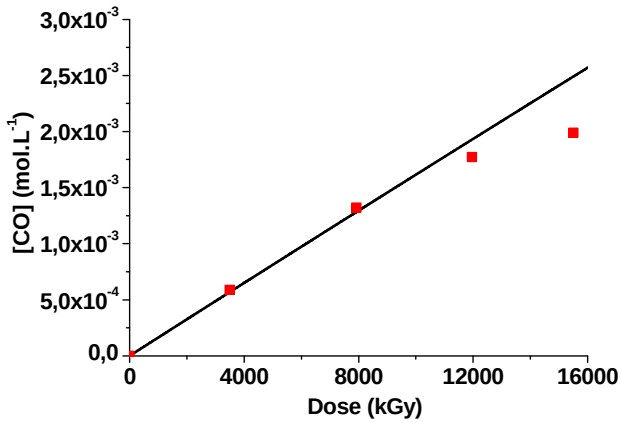


Figure C-1 : Exemple de couplage entre radicaux primaires conduisant à la reformation d'une liaison intramoléculaire dans l'étape d'amorçage (I_0).

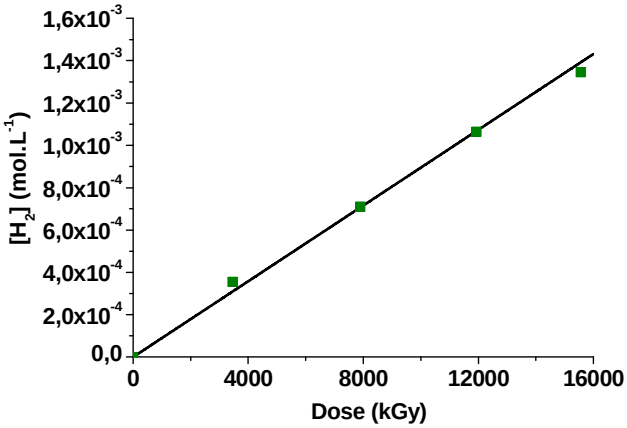
γ_{4x}	γ_{0s}	$2\ \gamma_{0s}$
1	0,905	1,81
0,95	0,855	1,71
0,9	0,805	1,61

Tableau C-1 : Valeurs possibles des rendements γ_{4x} et γ_{0s} permettant de rendre compte de la compétition entre réticulation et coupures de chaine.

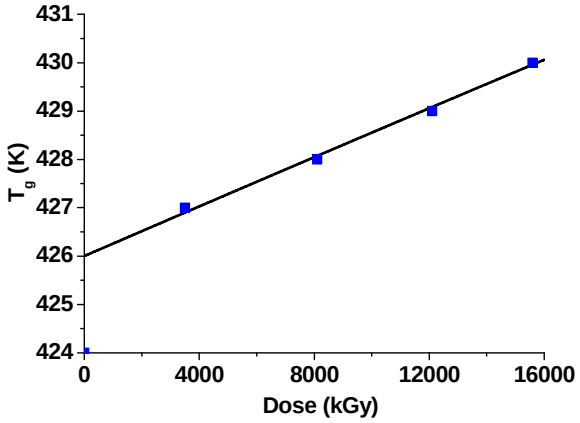
A titre d'exemple, la Figure C-2 montre les simulations obtenues sur les produits volatils (H_2 et CO) et les variations de T_g. Un accord satisfaisant est obtenu entre le modèle et les données expérimentales. Les valeurs des rendements et de la constante de vitesse utilisées pour simuler la dégradation radiochimique du PEEK sont résumées dans le Tableau C-2.



(a)



(b)



(c)

Figure C-2 : Simulation de l'évolution des concentrations en monoxyde de carbone (a) et en dihydrogène (b), et de la température de transition vitreuse (c) au cours du vieillissement radiochimique du PEEK sous atmosphère inerte à 10 kGy.h^{-1} [2], [3].

$\gamma_{4X} - \gamma_{0S}$	γ_{0C}	k_4 (L.mol^{-1}.s^{-1})
0,095	0,0098	10^{11}

Tableau C-2 : Valeurs des paramètres du modèle cinétique utilisées pour simuler la radiolyse du PEEK.

Références

[1] T. Sasuga and M. Hagiwara, "Radiation deterioration of several aromatic polymers under oxidative conditions," *Polymer*, vol. 28, no. 11, pp. 1915–1921, Oct. 1987.

[2] E.-S. A. Hegazy, T. Sasuga, M. Nishii, and T. Seguchi, "Irradiation effects on aromatic polymers: 1. Gas evolution by gamma irradiation," *Polymer*, vol. 33, no. 14, pp. 2897–2903, Jan. 1992.

[3] E.-S. A. Hegazy, T. Sasuga, and T. Seguchi, "Irradiation effects on aromatic polymers: 3. Changes in thermal properties by gamma irradiation," *Polymer*, vol. 33, no. 14, pp. 2911–2914, Jan. 1992.

[4] K. Heiland *et al.*, "Measurement of Radical Yields To Assess Radiation Resistance in Engineering Thermoplastics," in *Polymer Durability*, vol. 249, R. L. Clough, N. C. Billingham, and K. T. Gillen, Eds. Washington, DC: American Chemical Society, 1996, pp. 637–649.

[5] A. S. Vaughan and G. C. Stevens, "On crystallization, morphology and radiation effects in poly(ether ether ketone)," *Polymer*, vol. 36, no. 8, pp. 1531–1540, Jan. 1995.

[6] A. S. Vaughan and G. C. Stevens, "Irradiation and the glass transition in PEEK," *Polymer*, vol. 42, no. 21, pp. 8891–8895, 2001.

ANALYSE ET MODELISATION CINETIQUE DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE DES MATRICES PEI ET PEEK ET SES CONSEQUENCES SUR L'ABSORPTION D'EAU

RESUME : Le PEI et le PEEK sont des thermoplastiques aromatiques haute performance. Il est envisagé de les utiliser comme matrice de structures composites en environnement de moteur d'avion. En conditions de service, ils seront soumis à des cycles hygrothermiques complexes consistant à des vieillissements thermo-oxydant jusqu'à 180 °C en continu et des vieillissements humide à 70 °C dans 85 % HR. Leur durabilité ayant fait l'objet de peu de travaux de recherche, l'objectif de cette thèse était d'étudier les effets isolés et combinés des vieillissements thermique et humide de ces deux matrices. Tout d'abord, des films minces de PEI et de PEEK ont été oxydés à différentes températures (entre 180 et 320 °C) et pressions partielles d'oxygène (entre 0,21 et 50 bars). Ils ont ensuite été caractérisés aux différentes échelles structurales pertinentes : moléculaire, macromoléculaire, morphologique et macroscopique. Cette approche multi-technique et multi-échelle a permis de déterminer leurs principaux mécanismes de dégradation thermique. Ensuite, le vieillissement humide du PEI et du PEEK a été étudié entre 30 et 70 °C, entre 10 et 100 % HR, avant et après vieillissement thermique. A partir d'une compilation des données de la littérature pour une large variété de polymères contenant un seul type de groupe polaire dans l'unité monomère, des relations structure - propriété de transport de l'eau ont été établies. Elles confirment que l'hydrophilie et la diffusion d'eau résultent essentiellement d'interactions moléculaires entre les molécules d'eau et les groupes polaires de la matrice polymère. Enfin, un modèle cinétique de thermo-oxydation a été établi pour les matrices PEI et PEEK et a été interfacé avec les relations structure – propriété de transport d'eau. Il permet de simuler l'ensemble des données expérimentales accumulées dans ce travail de thèse.

Mots clés : PEI, PEEK, thermo-oxydation, sorption et diffusion d'eau, relations structure-propriété, modèle cinétique

KINETIC ANALYSIS AND MODELLING OF THERMAL AGING OF PEI AND PEEK MATRICES AND ITS CONSEQUENCES ON WATER ABSORPTION

ABSTRACT : PEI and PEEK are high performance aromatic thermoplastics. They are planned to be used as matrices of composite materials in aircraft engine environment. In service conditions, they will be subjected to complex hygrothermal cycles consisting in a series of thermo-oxidative aging up to 180 °C and humid aging at 70 °C in 85 % RH. As their durability has been little studied in the literature, the aim of this PhD thesis is to study the separated and combined effects of thermal and humid aging of these two matrices. At first, thin PEI and PEEK films have been oxidised at different temperatures (between 180 and 320 °C) and oxygen partial pressures (between 0.21 and 50 bars). They have been then characterized at different structural scales: molecular, macromolecular, morphological and macroscopic. This multi-technique and multi-scale approach has enabled the determination of their thermal main aging mechanisms. Then, the humid aging of PEI and PEEK has been studied between 30 and 70 °C and between 10 and 100 % RH, before and after thermal aging. From a literature compilation of data for a large variety of polymers containing a single type of polar group in their monomer unit, structure – water transport property relationships have been established. They confirm that hydrophilicity and water diffusion result essentially from the molecular interactions between water molecules and polar groups in polymer matrices. Finally, a thermo-oxidation kinetic model has been established for PEI and PEEK matrices and has been juxtaposed with the structure – water transport property relationships. It enables to simulate all the experimental data obtained in this PhD work.

Keywords : PEI, PEEK, thermal oxidation, water sorption and diffusion, structure-property relationships, kinetic model

ARTS ET MÉTIERS ParisTech

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY