



Durabilité de produits innovants de robinetterie en polyamide 6,6

Chaker El Mazry

► To cite this version:

Chaker El Mazry. Durabilité de produits innovants de robinetterie en polyamide 6,6. Autre. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2013. Français. NNT : 2013ENAM0003 . pastel-00871827

HAL Id: pastel-00871827

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00871827>

Submitted on 10 Oct 2013

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

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

École doctorale n° 432 : 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

Chaker EL MAZRY

31 Janvier 2013

**DURABILITE DE PRODUITS INNOVANTS DE ROBINETTERIE
EN POLYAMIDE 6,6**

Directeur de thèse : **Xavier COLIN**

Jury

M. Pierre-Olivier BUSSIERE, MCF, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Université Blaise Pascal
M. Laurent FERRY, Maître Assistant, HDR, CMGD, Ecole des Mines d'Alès
M. Jean-François CHAILAN, Professeur, MAPIEM, Université du Sud Toulon-Var
Mme Valérie LANGLOIS, Professeur, ICMPE, Université Paris Est
Mme Laetitia VAN SCHOORS, Chargée de Recherche, IFSTTAR, Université Paris Est
M. Olivier CORREC, Docteur, CSTB Nantes
M. Xavier COLIN, Professeur, PIMM, ENSAM Paris

Examineur
Rapporteur
Rapporteur
Présidente
Examineur
Examineur
Examineur

**T
H
È
S
E**

A mon fils,

A ma femme.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier CSTB qui m'a fait confiance pour la réalisation de cette étude et qui m'a permis d'acquérir la double expérience du monde de la recherche universitaire et du monde de l'industrie. Cette expérience fut réellement riche.

Je remercie Olivier CORREC de m'avoir successivement accueilli au sein du CSTB de Nantes.

Merci à Xavier COLIN pour son suivi et son accompagnement tout au long de cette thèse. Merci pour son soutien dans les moments difficiles et pour ses conseils avisés tout au long de la phase d'expérimentation mais surtout lors de la rédaction de ce mémoire.

Un merci particulier à l'ensemble de mon jury de thèse qui s'est intéressé à ces travaux et a accepté d'en juger la qualité.

Mes remerciements vont à l'ensemble du laboratoire PIMM pour la bonne ambiance qui y règne, tant dans le travail que dans la détente. J'y ai trouvé des collègues et finalement des amis.

Un merci tout particulier à Paulo FERREIRA et Alain GAUDY qui m'ont appris énormément dans le domaine de l'injection et en caractérisation mécanique.

Toute mon amitié à mes co-bureaux, les chameaux (Inès, Fidèle et Jonathan) avec qui j'ai pu travailler dans la joie, la bonne humeur et eu tant de discussions fructueuses. Je remercie aussi mon ami Emmanuel RICHARD pour ses conseils et sa disponibilité. Je lui souhaite bonne continuation.

J'aimerais également joindre une partie de mes remerciements à ma chérie qui a su me soutenir et me rassurer dans les moments les plus stressants.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui m'ont soutenus spécialement mes parents, mes frères et sœurs, et tous mes amis. Quelles soient remerciée de tout mon coeur.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE..... 1

CHAPITRE 1 : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE..... 7

INTRODUCTION	9
I. POLYAMIDES	9
I.1. Synthèse des polyamides	11
I.2. Structure et propriétés du polyamide 6,6.....	13
II. PROPRIETES DE TRANSPORT DES REACTIFS MOLECULAIRES	21
II.1. Sorption d'eau	21
II.2. Perméation d'oxygène.....	28
III. DEGRADATION	29
III.1. Hydrolyse.....	30
III.2. Oxydation.....	39
III.3. Stabilisation des polymères.....	46
III.4. Attaque chimique par le dioxyde de chlore (DOC)	49
IV. METHODES DE PREDICTION DE LA DUREE DE VIE D'UN POLYMER.....	54
IV.1. Approche empirique arréhnienne	55
IV.2. Approche mécanistique	57
V. CONCLUSION.....	58
VI. LISTE DES FIGURES	60
VII. LISTE DES TABLEAUX.....	62
VIII. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	62

CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET METHODES 71

INTRODUCTION	73
I. MATERIAU PA 6,6	73
II. PROCEDE DE MISE EN FORME	73
II.1. Détermination des conditions de séchage.....	73
II.2. Élaboration des films minces.....	75
II.3. Élaboration des plaques épaisses.....	76
III. CONDITIONS DE VIEILLISSEMENT	76
III.1. Vieillissement au dioxyde de chlore	76
III.2. Vieillissement thermique.....	78
III.3. Vieillissement hydrolytique	79
IV. TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....	80
IV.1. Échelle moléculaire : spectrophotométrie infrarouge	80
IV.2. Échelle macromoléculaire : rhéométrie à l'état fondu	83
IV.3. Échelle microscopique	84
IV.4. Échelle macroscopique	91

V. CONCLUSION.....	95
VI. LISTE DES FIGURES	97
VII. LISTE DES TABLEAUX	97
VIII. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	98

CHAPITRE 3 : PROPRIETES DE TRANSPORT 101

INTRODUCTION	103
I. DETERMINATION DES PROPRIETES DE TRANSPORT D'EAU	103
I.1. Forme des isothermes de sorption.....	103
I.2. Modélisation des isothermes de sorption	104
I.3. Coefficient de solubilité à faible activité	106
I.4. Coefficient de diffusion	108
II. PLASTIFICATION PAR L'EAU	113
III. DETERMINATION DES PROPRIETES DE TRANSPORT D'OXYGENE.....	114
III.1. Coefficient de solubilité	115
III.2. Coefficient de diffusion.....	116
IV. DETERMINATION DES PROPRIETES DE TRANSPORT DU DOC.....	118
IV.1. Coefficient de solubilité	118
IV.2. Coefficient de diffusion	122
V. CONCLUSION	124
VI. LISTE DES FIGURES.....	126
VII. LISTE DES TABLEAUX	126
VIII. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	127

CHAPITRE 4 : VIEILLISSEMENT HYDROLYTIQUE DU PA 6,6 129

INTRODUCTION.....	131
I. RESULTATS EXPERIMENTAUX	131
I.1. Évolution à l'échelle macromoléculaire	131
I.2. Évolution à l'échelle morphologique.....	133
I.3. Conséquences de l'hydrolyse à l'échelle macroscopique	137
II. MODELISATION CINETIQUE.....	137
II.1. Concentration des produits d'hydrolyse	138
II.2. Masse molaire.....	141
II.3. Masse molaire à l'équilibre	142
II.4. Taux de cristallinité	144
II.5. Fragilisation	144
II.6. Problème d'unicité des constantes de vitesse	145
II.7. Résultats et discussion	147
III. CONCLUSION	151
IV. LISTE DES FIGURES.....	153
V. LISTE DES TABLEAUX	153
VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	154

CHAPITRE 5 : VIEILLISSEMENT THERMO-OXYDATIF DU PA 6,6... 159

INTRODUCTION	161
I. ANALYSE DES RESULTATS DE LA LITERATURE.....	161
II. ETUDE ANALYTIQUE.....	165
II.1. Modifications à l'échelle moléculaire	166
II.2. Conséquences à l'échelle macromoléculaire.....	170
II.3. Conséquences à l'échelle microscopique	172
II.4. Conséquences à l'échelle macroscopique	174
III. MODELISATION CINETIQUE.....	175
III.1. Mécanisme réactionnel	175
III.2. Modèle cinétique.....	182
III.3. Confrontation du modèle cinétique aux résultats expérimentaux.....	185
IV. CONCLUSION	197
V. LISTE DES FIGURES	199
VI. LISTE DES TABLEAUX	200
VII. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	200

CHAPITRE 6 : DISCUSSION 205

INTRODUCTION	207
I. HYDROLYSE	207
II. THERMO-OXYDATION	208
III. COMPETITION ENTRE HYDROLYSE ET THERMO-OXYDATION.....	209
IV. VIEILLISSEMENT SUR LE RESEAU INTERIEUR D'EAU POTABLE.....	211
V. LISTE DES FIGURES	215
VI. LISTE DES TABLEAUX.....	215
VII. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	215

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 217

INTRODUCTION GENERALE

Les polymères prennent une place de plus en plus importante dans notre quotidien. Leur facilité de mise en œuvre, la hausse du prix des métaux et la synthèse de polymères de plus en plus performants sont les principales raisons évoquées pour élargir leur champ d'utilisation. En outre, ces matériaux sont devenus plus compétitifs face aux métaux, même dans des conditions d'utilisation très agressives, que ce soit sous chargement mécanique, ou en environnement réactif. Ainsi, l'utilisation croissante des polymères dans l'industrie a donné lieu à un important volume d'études scientifiques sur la durabilité de ces matériaux.

Le domaine de la robinetterie est un secteur à la fois en forte évolution technologique et très exigeant sur le plan de la durabilité. Il emploie de nombreux produits en polymère. Les canalisations et les dispositifs de protection contre la pollution de l'eau sont respectivement des éléments de transport et de sécurité sur le réseau intérieur de distribution d'eau potable. Ces éléments sont fabriqués entièrement ou partiellement en PVC, PE, PER, PERT PB, PP, PVCC pour les canalisations et POM, PA, PPA, PPO, ABS pour les accessoires. Dans cette étude, nous allons nous focaliser sur des éléments de sécurité (clapets et disconnecteurs) en polyamide 6,6 (PA 6,6).



Figure 0-1 : Photo d'un clapet EA (à gauche) et d'un disconnecteur BA (à droite) [1].

L'eau potable est soumise à des variations de débit et de pression au cours de son transport dans un réseau de distribution. Ces phénomènes peuvent engendrer des inversions du sens normal de circulation d'eau, sous l'effet de chutes de pression en amont (dépressions) ou de refoulements en aval (contrepressions). Ce mouvement de fluide de l'aval vers l'amont dans une installation est appelé « retour d'eau ». Il y a alors un risque d'introduction, dans le réseau d'eau, de substances ou de fluides indésirables, voire toxiques ou contaminés par des germes microbiens. La norme NF EN 1717 traite des moyens à mettre en œuvre pour prévenir la pollution de l'eau potable, et des exigences générales des dispositifs de protection pour

empêcher la pollution par «retour d'eau». Elle détermine, par ailleurs, cinq catégories de fluides qui sont (ou pourraient être) en contact avec l'eau potable.

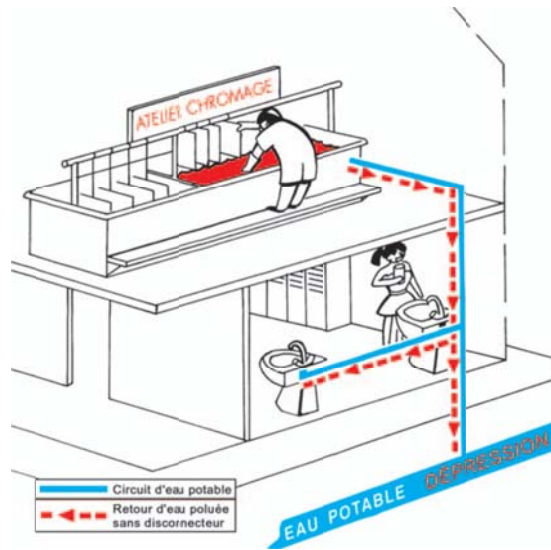


Figure 0-2 : Schématisation du «retour d'eau» vers le réseau public de distribution d'eau potable [1].

La protection contre ces risques est assurée par l'installation de dispositifs de sécurité. Il en existe un certain nombre qui sont notés : A, B, C, D, E, G, H et L. Leurs caractéristiques sont définies dans les normes des produits de protection. Ces dispositifs subissent, pendant leur fonctionnement, des contraintes mécaniques permanentes qui proviennent de la pression exercée par l'eau. De plus, leur contact permanent avec l'eau peut activer des réactions d'hydrolyse des polyamides. Enfin, certains désinfectants chlorés, comme le dioxyde du chlore, peuvent attaquer chimiquement les polymères hydrocarbonés et ainsi, amorcer une réaction d'oxydation en chaîne. Ces réactions d'hydrolyse et d'oxydation entraînent des coupures de chaînes d'où, à terme, une fragilisation de la pièce, en particulier dès que la masse molaire devient inférieure à une valeur critique caractéristique du polymère considéré.



Figure 0-3 : Disconnecteur de type BA installé sur le réseau intérieur d'eau potable.

L'objectif de cette thèse est d'élucider et de modéliser les effets des facteurs environnementaux susceptibles de réduire la durée de vie des dispositifs de sécurité du réseau intérieur d'eau potable. Ces facteurs sont : la pression et la température de l'eau, le degré d'oxygénation de l'eau et la concentration des agents désinfectants tels que le dioxyde de chlore (DOC). A plus long terme, il s'agit de proposer une méthodologie générale d'étude de la durabilité de ces dispositifs.

Ce manuscrit débutera par un chapitre bibliographique. Dans ce chapitre, seront tour à tour introduits des généralités sur les polyamides, les propriétés de transport des réactifs moléculaires (en particulier, de l'eau et l'oxygène) et les différents mécanismes de vieillissement chimique (thermo-oxydatif, hydrolytique, attaque chimique par le DOC) des polymères, ainsi que leurs conséquences aux échelles moléculaire, macromoléculaire, morphologique et macroscopique. Les mécanismes de stabilisation et les principales méthodes de prédiction de durée de vie des polymères seront aussi présentés.

Le second chapitre sera consacré à la présentation du matériau de l'étude (le PA 6,6), des conditions de vieillissement et des différentes techniques d'analyse.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude des propriétés de transport des réactifs moléculaires (eau, oxygène, DOC) dans le PA 6,6. Ce chapitre débutera par l'analyse et la modélisation cinétique des résultats de sorption d'eau, et la présentation des conséquences de l'absorption d'eau sur les propriétés physiques du PA 6,6 (plastification par l'eau). Ensuite, les résultats de perméabilité d'oxygène seront présentés. Enfin, les propriétés de transport du

DOC dans le PA 6,6 seront déterminées à l'aide de relations structure/propriétés disponibles dans la littérature.

Le quatrième chapitre sera consacré à l'analyse et la modélisation cinétique du vieillissement humide du PA 6,6. Ce chapitre sera divisé en deux grandes parties. La première partie présentera les modifications structurales aux échelles moléculaire, macromoléculaire, morphologique et macroscopique dans l'eau distillée entre 60 et 90°C. Enfin, dans la deuxième partie, nous élaborerons un modèle cinétique d'hydrolyse et nous vérifierons sa validité en comparant les simulations avec les résultats expérimentaux.

Le cinquième chapitre sera consacré à l'analyse et la modélisation cinétique du vieillissement thermique du PA 6,6. Ce chapitre sera divisé en deux grandes parties. La première partie présentera les modifications structurales aux échelles moléculaire, macromoléculaire, morphologique et macroscopique dans l'air entre 90 et 160°C. Enfin, dans la deuxième partie, nous élaborerons un modèle cinétique de thermo-oxydation et nous vérifierons sa validité en comparant les simulations avec les résultats expérimentaux.

Le dernier chapitre discutera le couplage des deux modèles précédents, d'hydrolyse et de thermo-oxydation, et l'extension de ce modèle couplé pour prédire le vieillissement du PA 6,6 en présence de DOC sur le réseau intérieur d'eau potable. Ce chapitre présentera les modifications structurales à l'échelle macromoléculaire dans des solutions de 2, 5 et 10 ppm de DOC à 17°C. Ces résultats seront comparés aux simulations des vieillissements humide et thermique à 17°C, pour mettre en évidence l'attaque supplémentaire du PA 6,6 par le DOC. Nous pourrions alors détailler les améliorations qu'il aurait fallu apporter au modèle cinétique couplé pour prendre en compte cette attaque chimique par le DOC.

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

CHAPITRE 1 : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION	9
I. POLYAMIDES	9
I.1. Synthèse des polyamides	11
I.2. Structure et propriétés du PA 6,6.....	13
II. PROPRIETES DE TRANSPORT DES REACTIFS MOLECULAIRES	21
II.1. Sorption d'eau	21
II.2. Perméation d'oxygène.....	28
III. DEGRADATION	29
III.1. Hydrolyse	30
III.2. Oxydation.....	39
III.3. Stabilisation des polymères.....	46
III.4. Attaque chimique par le dioxyde de chlore (DOC)	49
IV. METHODES DE PREDICTION DE LA DUREE DE VIE D'UN POLYMERE.....	54
IV.1. Approche empirique arréhnienne	55
IV.2. Approche mécanistique	57
V. CONCLUSION.....	58
VI. LISTE DES FIGURES	60
VII. LISTE DES TABLEAUX.....	62
VIII. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	62

INTRODUCTION

L'étude de la durée de vie des polymères reste un sujet pertinent pour améliorer les performances des polymères. La compréhension du comportement des polymères en présence des différents facteurs environnementaux pendant leur utilisation est une étape cruciale de la démarche de prédiction de durée de vie des dispositifs de sécurité du réseau intérieur d'eau potable. Les principaux facteurs environnementaux sont : la pression et la température de l'eau, le degré d'oxygénation de l'eau et la concentration en DOC. Après une rapide présentation de généralités sur les polyamides, ce chapitre sera consacré aux mécanismes de vieillissement humide et thermique en absence et en présence de DOC des polyamides. Nous présenterons les conséquences de ces trois types de vieillissement aux échelles moléculaire, macromoléculaire, morphologique et macroscopique. Ensuite, nous présenterons les différents stabilisants des polyamides et leur mode d'action. Enfin, nous présenterons les propriétés de transport des réactifs moléculaires (en particulier, de l'eau et l'oxygène), notamment au travers de la sorption d'eau et de la perméation d'oxygène, pour mieux comprendre les couplages diffusion-réaction chimique.

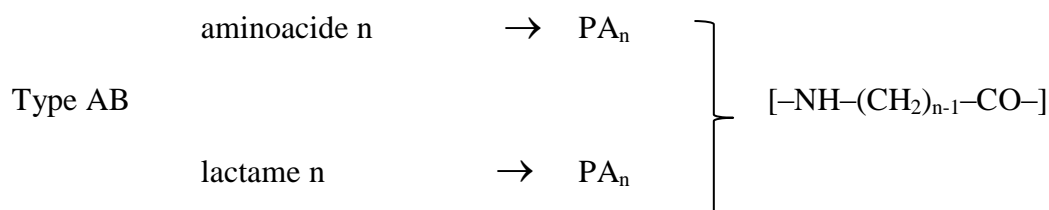
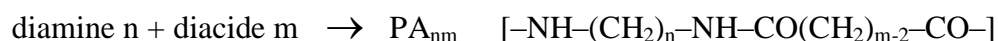
I. POLYAMIDES

Les polyamides sont des polymères de formule chimique générale $\text{NH}-(\text{X})_i-\text{NH}-\text{CO}-(\text{X})_j-\text{CO}$ où $\text{X} = \text{CH}_2$ si le polyamide est aliphatique, et $\text{X} = \text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—}$ si le polyamide est aromatique. Ils contiennent des groupes amides ($-\text{NH}-\text{CO}-$) qui assurent la liaison entre les unités de répétition [2]. Depuis leur découverte par Carothers *et al.* au début des années 30, les polyamides sont l'une des familles de polymères les plus utilisées dans l'industrie. Brevetés et commercialisés par DuPont sous le nom de « nylon », les polyamides aliphatiques ont été les premiers polymères synthétiques.

Les polyamides représentent approximativement 4% de la consommation totale des polymères. Le PA 6 et le PA 6,6 représentent environ 54% et 36% respectivement de la consommation totale des polyamides [3].

La nomenclature des polyamides aliphatiques linéaires dépend de leur mode de synthèse. Ils sont obtenus soit par polycondensation d'un diacide carboxylique (noté A) avec une diamine (B) (enchainement de type AABB), soit par polyaddition, après ouverture du cycle, du lactame (type AB).

Type AABB



Les polyamides sont identifiés au moyen de deux indices n et m . Le premier indice correspond au nombre de carbones dans la diamine, alors que le deuxième au nombre de carbones dans le diacide. Lorsqu'il s'agit de polyamides aromatiques dérivés des acides isophthaliques et téréphtaliques, un I ou un T est rajouté au niveau du deuxième indice.

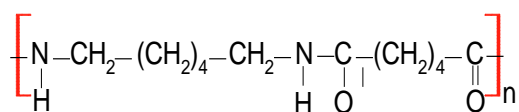


Figure I-1 : Structure chimique du PA 6,6.

Presque 75% des polyamides sont utilisés comme fibres et environ 15% sont utilisés comme thermoplastiques techniques dans les différents secteurs industriels [4].

- Automobile : raccords et canalisations d'essence, conduites de freinage pneumatique, circuits hydrauliques et pneumatiques, pièces de transmission, recouvrement de pièces mécaniques.
- Electricité et électronique : connecteurs, prises, câbles de couvertures chauffantes, gainage de fibres optiques.
- Médical : cathéters, seringues.
- Industries pétrolières et gazières : flexibles de collecte off-shore, canalisations et raccords pour distributions de gaz.
- Agro-alimentaire : films alimentaires, mousses, canalisations pour fluides alimentaires, raccords et pièces de sécurité dans la robinetterie.
- Sports et loisirs : semelles de chaussures, éléments de raquette de tennis, têtes de marteaux.

I.1. Synthèse des polyamides

Les polyamides sont produits par formation des liaisons amides. Les monomères les plus couramment utilisés pour former la liaison amide sont les diacides carboxyliques et les diamines [5]. La réaction de condensation conduit à l'élimination de molécules d'eau [5]:

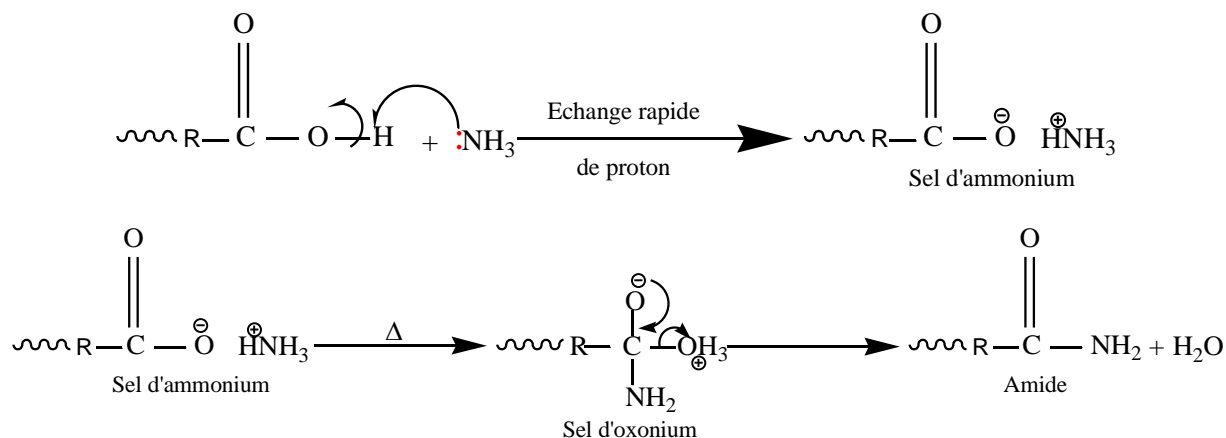


Figure 1-2 : Formation de la liaison amide [5].

En présence d'acide carboxylique, l'amine subit un échange rapide de proton pour former un sel d'ammonium. Par chauffage, le sel d'ammonium est transformé en sel d'oxonium, qui se recombine en un groupe amide plus stable [6].

Les polyamides sont produits par diverses méthodes. Les procédés les plus courants sont des méthodes hydrolytiques à haute pression [7]. Ces procédés ont été affinés pour la plupart des polyamides à usage industriel, y compris ceux issus de lactames cycliques et d'acides aminés [8, 9].

Industriellement, le PA 6,6 est polymérisé à partir d'une solution aqueuse concentrée de sel de nylon (~ 50-80% de matières solides) [2, 7]. Les cristaux de sel de nylon sont préparés par dissolution séparée de l'acide adipique et l'hexaméthylène diamine dans le méthanol, suivie du mélange des deux solutions à ~ 50 °C [10]. Ce mélange conduit à la formation d'un cristal insoluble. Une stœchiométrie 1:1 est assurée par l'ajustement du pH de la solution de sel (la stœchiométrie 1:1 est corrélée avec un pH de 7,6) [11, 12]. Toute erreur de stœchiométrie est automatiquement corrigée par le fait que l'excès d'un des deux réactifs de départ reste en solution dans le méthanol [2]. Si une purification supplémentaire est jugée nécessaire, le sel peut être recristallisé dans une solution eau-alcool. Le point de fusion du sel de nylon 6,6 pur est de 195 °C [2].

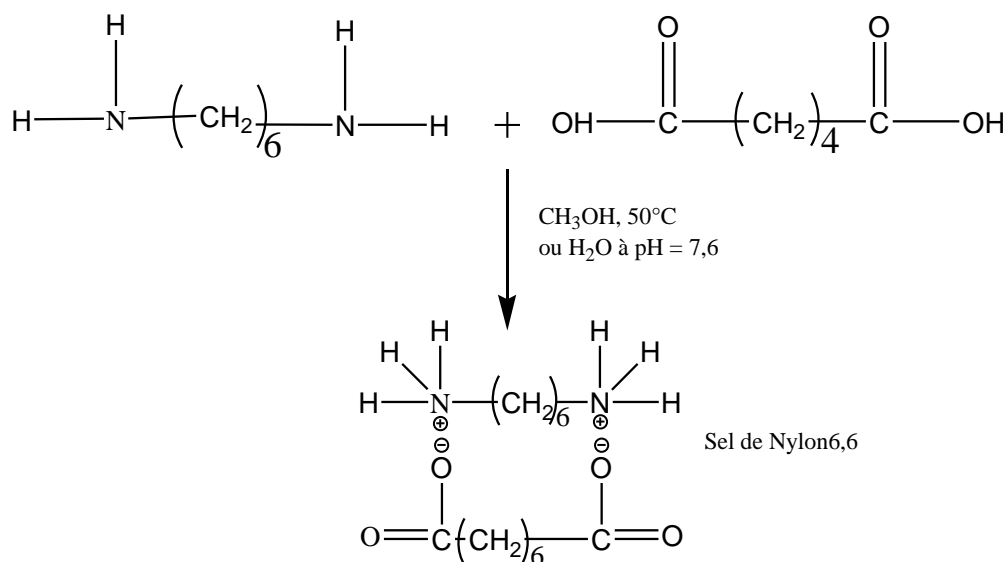


Figure 1-3 : Synthèse du sel de nylon 6,6 [2].

Le nylon 6,6 est ensuite polymérisé par un procédé discontinu ou continu. Le procédé discontinu (Figure 1-4) est préféré car il est plus facile à mettre à œuvre dans un laboratoire [7]. Il est réalisé en purgeant la cuve avec un gaz inerte, puis en chauffant lentement la solution aqueuse de sel jusqu'à environ 250°C.

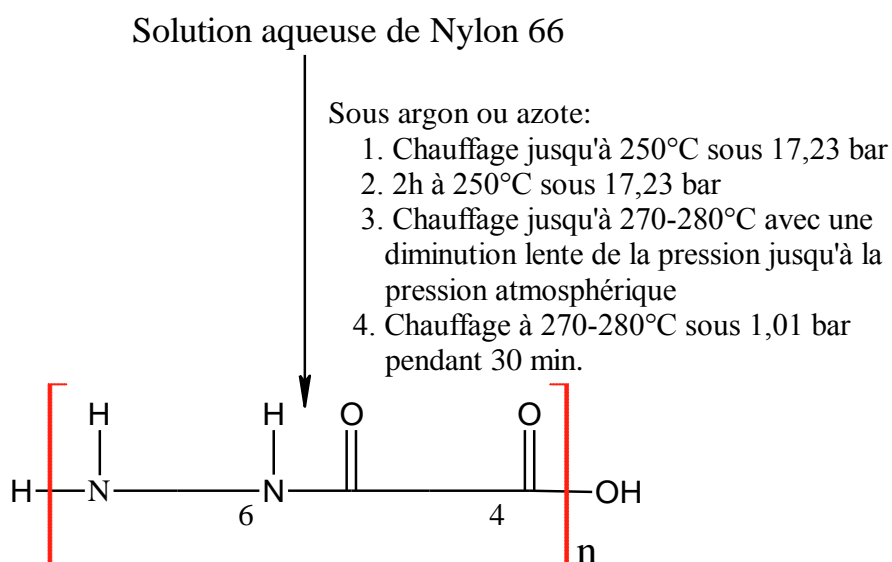


Figure 1-4: Processus industriel de polymérisation du PA 6,6 [10].

La purge à l'azote ou l'argon assure l'exclusion de l'oxygène et ainsi, minimise les risques d'oxydation, tandis que la température élevée convertit l'eau en vapeur d'eau et ainsi, empêche la recristallisation du sel de nylon [8]. La pression dans le réacteur peut être maintenue à environ 17,23 bar par évacuation de la vapeur d'eau en excès. La haute pression est nécessaire

pour éviter l'évaporation de la diamine et maintenir l'eau dans le milieu réactionnel [10, 11]. Cependant, l'excès d'eau limite la masse moléculaire par hydrolyse. On obtient de plus hautes masses moléculaires en augmentant lentement la température jusqu'à 270-280 °C, et en réduisant la pression jusqu'à la pression atmosphérique. Cela réduit la teneur en eau et permet la formation de polyamide de haute masse molaire [13].

Les différents polyamides aliphatiques usuels sont présentés en fonction de leur mode de synthèse au Tableau 1-1.

Tableau 1-1 : Polyamides aliphatiques usuels.

Préparation	Nom	Symbole	Formule
Polymérisation d'un lactame	Poly (caprolactame)	PA 6	-NH-(CH ₂) ₅ -CO-
Polycondensation d'un diacide aminé	Poly(undécanamide)	PA 11	-NH-(CH ₂) ₁₀ -CO-
	Poly(lauroamide)	PA 12	-NH-(CH ₂) ₁₁ -CO-
Polycondensation d'un diacide avec une diamine	Poly(hexaméthylène adipamide)	PA 6,6	-NH-(CH ₂) ₆ -NH-CO-(CH ₂) ₄ -CO-
	Poly(hexaméthylène sébaçamide)	PA 6,10	-NH-(CH ₂) ₆ -NH-CO-(CH ₂) ₈ -CO-
	Poly(dodécanedioate hexaméthylène diamine)	PA 6,12	-NH-(CH ₂) ₆ -NH-CO-(CH ₂) ₁₀ -CO-

I.2. Structure et propriétés du PA 6,6

I.2.1. Phase cristalline

La structure cristalline du PA 6,6 a fait l'objet de nombreuses études. Initialement mise en évidence par Bunn et Garner [14], elle consiste en une conformation en zigzag planaire des macromolécules. Les chaînes macromoléculaires forment des feuillets planaires, reliés les uns aux autres par des forces électrostatiques. Ces forces sont des liaisons hydrogène inter-chaînes entre groupes chargés positivement $\text{N}-\text{H}^{\delta+}$ et négativement $\text{C}=\text{O}^{\delta-}$ de deux chaînes voisines différentes. La régularité spatiale des fonctions amides réparties sur la chaîne macromoléculaire et leur nombre important permettent la création de nombreuses liaisons hydrogène entre les chaînes.

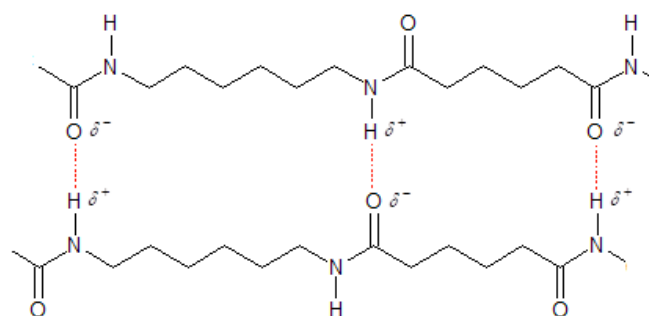


Figure 1-5 : Formation de liaisons hydrogène dans le PA 6,6 responsables d'un alignement des chaînes et d'un fort taux de cristallinité.

La microstructure des régions cristallines du PA 6,6 est caractérisée par l'existence de deux principaux polymorphismes. Tout d'abord, la tendance naturelle d'une structure est de rechercher la conformation la plus stable énergétiquement, c'est-à-dire une configuration dans laquelle les macromolécules s'arrangent pour atteindre un niveau d'énergie minimal. Dans le PA 6,6, c'est la phase α qui est la plus stable, et qui représente la phase majoritaire, aussi appelée conformation parallèle. Les plans formés par les chaînes vont être capables de se placer dans une même direction et être espacés d'une distance fixe. Bunn et Garner [14] proposent une structure triclinique qui contient une chaîne par maille. Korshak et Frunze [15] ont mis en avant l'existence d'une maille monoclinique pour cette même phase, avec 9 chaînes présentes par maille. Par ailleurs, Bunn *et al.* [15] établissent l'existence d'une autre phase stable, la phase β de « conformation antiparallèle », de maille cristalline monoclinique contenant 2 chaînes par maille. Cependant, cette dernière se différencie peu de la maille α monoclinique. En effet, le déplacement et l'alternance des plans se fait selon un sens opposé d'un plan à l'autre, avec toujours la même distance (Figure 1-6).

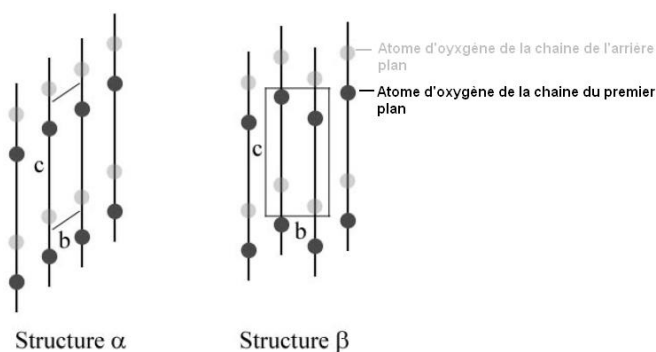


Figure 1-6 : Arrangement des plans moléculaires pour les phases α et β du PA 6,6.

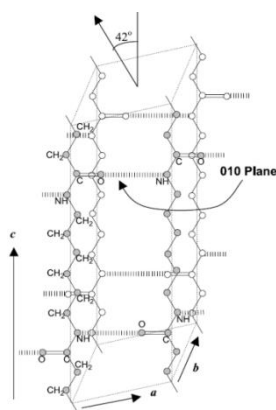


Figure 1-7 : Représentation 3D de la maille unitaire du PA 6,6 selon Bunn et Garner [14].

De plus, il est possible de trouver d'autres formes de structures cristallines coexistantes avec la phase α . Pour ne citer que cette référence, Starkweather *et al.* [16] ont mis en évidence l'existence d'une maille γ pseudo hexagonale qui apparaît à haute température, après un recuit à 175°C. La technique de diffraction des rayons X (DRX) est très bien adaptée pour ce type d'étude morphologique. Par ailleurs, dans une étude plus fine sur la phase α du PA 6,6 et ses propriétés morphologiques (taux de cristallinité, enthalpie de fusion), Haberkorn *et al.* [17] ont distingué deux types de phases α , qui se forment suite à des traitements thermiques différents. Ces deux phases qui présentent une organisation différente sont notées α_I et α_{II} [17]. Un récapitulatif des différents paramètres cristallins issus de la littérature est présenté au Tableau 1-2 :

Tableau 1-2 : Description des paramètres de maille du PA 6,6.

Phase cristalline	Paramètres de maille						Références
	a (Å°)	b (Å°)	c (Å°)	α (°)	β (°)	γ (°)	
α_I monoclinique	15,7	10,5	17,3	-	73	-	[15]
α_I triclinique	4,97	5,47	17,29	48	77	62	[16]
α_{II} triclinique	4,95	5,45	17,12	52	80	63	
β triclinique	4,9	8,0	17,2	90	77	67	[14]
γ pseudo-hexagonale	5	5,9	16,23	57	80	60	[18]

Le réseau cristallin est formé par la répétition d'une unité appelée maille élémentaire caractérisée par un ensemble de paramètres appelés paramètres de maille, définis par les dimensions a , b , c et par les angles α , β , γ (Tableau 1-2)

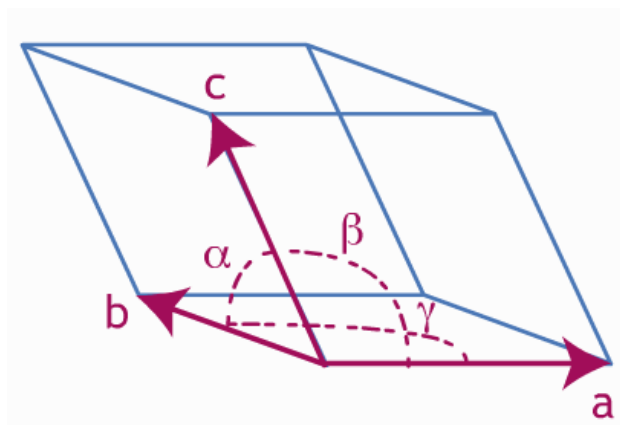


Figure 1-8 : Maille élémentaire et paramètres de maille.

Du fait de cet arrangement plus ou moins compact et régulier, la partie cristalline contribue à la dureté, la résistance en traction et au fluage, la résistance chimique et la résistance thermique du matériau. Le taux de cristallinité dans les polyamides peut varier de 40 à 60% [19]. La haute température de fusion du PA 6,6 ($T_f = 265^\circ\text{C}$) est fonction du nombre et de l'intensité des liaisons hydrogène établies entre les groupements C=O et N-H de deux chaînes voisines différentes.

1.2.2. Phase amorphe

La phase amorphe est caractérisée par un ensemble de macromolécules enchevêtrées, sous forme de pelote statistique, sans ordre caractéristique contrairement à la phase cristalline. La chaîne macromoléculaire des polyamides présente une bonne flexibilité car il n'y a pas d'encombrement stérique particulier. De plus, comme on l'a mentionné plus haut, les polyamides créent un sous-réseau inter-chaîne par l'instauration de liaisons hydrogène entre groupes électro-négatifs C=O et groupes électro-positifs N-H de chaînes voisines différentes. Cependant, cette forte polarité implique une certaine sensibilité à l'humidité, induisant une possible évolution des liaisons hydrogène formées lors de la création du réseau, fonction de la quantité d'eau présente dans la phase amorphe.

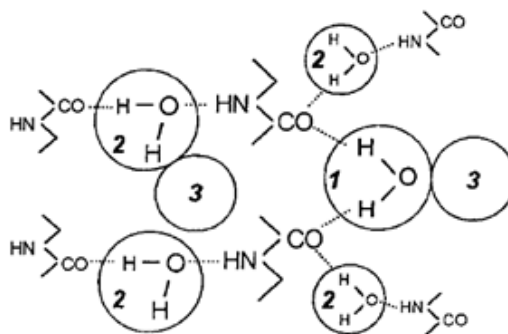


Figure 1-9 : PA 6,6 exposé à l'eau. 1) Molécules d'eau fortement liées ; 2) Molécules d'eau faiblement liées ; 3) Agrégats d'eau [20].

D'un point de vue morphologique, Puffr et Sebenda [20] expliquent que la nature de la liaison établie au niveau des groupes amide disponibles et accessibles va dépendre de la quantité d'eau absorbée. Tout d'abord, la molécule d'eau peut générer deux liaisons hydrogène supplémentaires avec deux groupes C=O adjacents sans modifier ou rompre la liaison hydrogène établie au préalable entre deux groupes CO—NH. Lorsque ces sites ne sont plus accessibles, la molécule d'eau continue à pénétrer dans le polymère et provoque un gonflement du matériau, entraînant l'étirement des liaisons hydrogène entre groupes CO—NH jusqu'à rupture de ces liaisons. La molécule d'eau s'intercale alors entre deux groupes C=O et N-H appartenant à des chaînes voisines différentes (*Figure 1-9*). Lorsque tous les groupes C=O et N-H sont saturés, la molécule d'eau se regroupe sous forme d'agrégats [20]. Cette absorption d'eau se produit dans la phase amorphe car la phase cristalline est imperméable à l'eau. L'eau peut agir comme un plastifiant, c'est-à-dire diminuer la T_g et ainsi, augmenter la ductilité et la ténacité du matériau.

La température de transition vitreuse (T_g) est une caractéristique importante du polymère. Elle représente un événement cinétique comme le démontre Kovacs dans ses études [21], en s'appuyant sur la théorie du volume libre. La T_g d'un polymère dépend de sa vitesse de refroidissement. Elle marque le passage entre l'état vitreux et l'état caoutchoutique. L'humidité affecte de manière importante les propriétés des polyamides et notamment la température de transition vitreuse. Certains travaux menés sur un PA 6,6 exposé dans différents taux d'humidité relative (%HR) montrent que T_g est une fonction décroissante du %HR [22]:

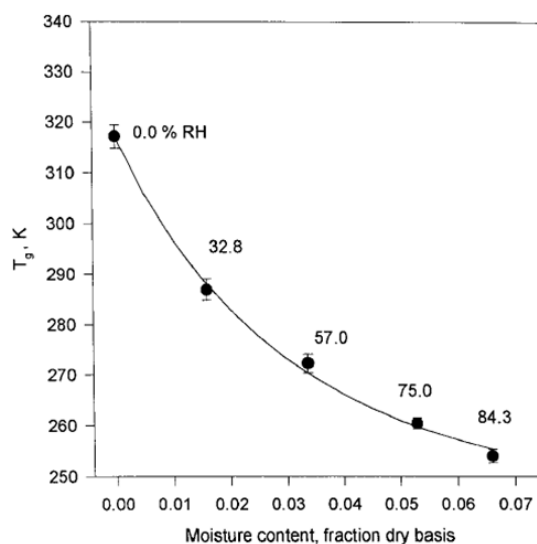


Figure 1-10: Evolution de la T_g du PA 6,6 en fonction du pourcentage d'humidité relative à 25°C [22].

On s'aperçoit que le domaine de T_g des polyamides est très étendu et dépend de plusieurs paramètres structuraux, comme la flexibilité des chaînes et la polarisabilité des groupements latéraux. Mais, l'humidité relative est de loin le paramètre le plus important.

Il est possible que lors d'une élévation de température (par exemple, un traitement thermique ou un recuit), les chaînes se regroupent localement et se lient entre elles par des interactions de Van der Waals, ou bien forment des liaisons hydrogène comme indiqué précédemment. Elles s'arrangent de manière régulière, parallèle et alternée, formant ainsi des domaines plus organisés, voire cristallins. On parle alors de phénomène de postcristallisation.

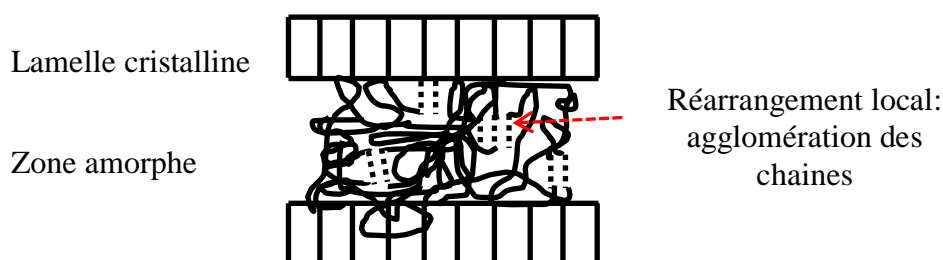


Figure 1-11 : Réarrangement local des chaînes dans la phase amorphe.

I.2.3. Structures lamellaires et sphérolitiques

La cristallisation des polymères est conditionnée par la régularité de la structure chimique et la conformation des chaînes macromoléculaires, mais aussi par les conditions de mise en

forme. Cependant, à cause de l'enchevêtrement des chaînes, de quelques défauts présents le long de la chaîne et de la lenteur du processus de cristallisation, il n'existe pas de polymère 100% cristallin. La cristallisation des polymères se produit en dessous du point de fusion et s'accompagne d'une réduction de l'énergie libre. Les arrangements cristallins les plus favorables sont ceux pour lesquels les chaînes adoptent une conformation d'énergie interne minimale. Ils correspondent à un tassement maximal des chaînes. Ainsi, le point de fusion à l'équilibre s'écrit :

$$T_f^0 = \frac{\Delta H_f^0}{\Delta S_f^0} \quad \text{Équation 1-1}$$

où ΔH_f^0 et ΔS_f^0 sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de fusion à l'équilibre.

La cristallisation est la succession de 2 phénomènes : La germination correspond à l'apparition de germes cristallins dans le fondu, appelée aussi nucléation. Elle est suivie par la croissance de ces germes ou le développement de cristaux qui forment des sphérolites. Quelque fois, il existe une germination secondaire tendant à parfaire les cristaux précédemment formés. Elle peut correspondre à un épaississement des lamelles, ou bien à une agglomération des chaînes.

Cependant, la cristallisation dépend de l'échelle à laquelle l'on se place. Les lamelles s'organisent en une structure appelée sphérolite dont la taille varie de $1\mu\text{m}$ à 1mm (Figure 1-12). Il s'agit de lamelles radiales séparées par de la phase amorphe, qui grandissent à partir d'un centre de nucléation pour occuper tout l'espace.

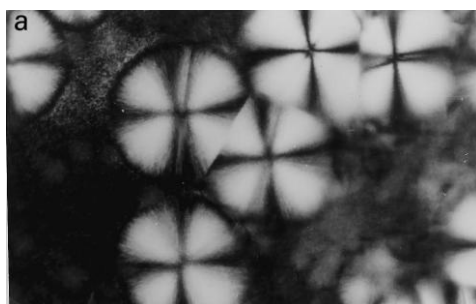


Figure 1-12 : Observation micrographique d'un film de PA 6,6. Mise en évidence de sphérolites [23].

De plus, dans un polymère chargé, comme un PA 6,6 comportant 30% de fibre, les charges peuvent jouer un rôle d'agent nucléant et faciliter ainsi la germination dans le polymère fondu. Il apparaît alors un grand nombre de germes à l'interphase polymère/fibre. Ces germes sont

très proches et ne peuvent pas croître latéralement. On assiste donc à une croissance quasi-unidirectionnelle perpendiculaire à la surface de la fibre. On parle de trans-cristallinité.

1.2.4. Propriétés

Le poly (hexamethylene-adipamide) ou PA 6,6 est le polyamide le plus produit en volume [2]. Il s'agit d'un matériau fortement cristallin qui présente une excellente résistance chimique, à la fatigue mécanique et au frottement. Sa forte cristallinité est principalement due à l'espacement optimum des liaisons amides le long du squelette macromoléculaire. Cet espacement permet aux atomes d'oxygène des groupes C=O et aux atomes d'hydrogène des groupes N-H des chaînes de s'aligner presque parfaitement en établissant des liaisons hydrogène [8]. La cristallinité du PA 6,6 varie entre 40 et 50% [7, 22]. Elle est considérée comme responsable de la faible solubilité du PA 6,6 dans la plupart des solvants usuels [8]. Seuls les acides forts tels que les phénols, l'acide formique, les alcools fluorés, et les acides minéraux sont en mesure de solubiliser le PA 6,6 à température ambiante [24]. On suppose que le caractère très acide est nécessaire pour perturber les liaisons hydrogène entre les chaînes et ainsi, permettre de dissoudre l'échantillon dans ces solvants [2]. Les propriétés physiques, mécaniques et thermiques des polyamides les plus utilisés sont récapitulées dans le Tableau 1-3.

Tableau 1-3 : Propriétés physiques, mécaniques et thermiques de polyamides usuels [25].

Propriétés	Physiques (NF T51-063)			Mécaniques (AMSTM D 638-76)		Thermiques
	Densité à 23°C	Absorption d'eau à 100 % HR		Résistance à la traction (à la rupture)		Température de fusion (°C)
		20°C	100°C	Allongement (%)	Contrainte (MPa)	
PA 6	1,12-1,14	3,5-4,5	9-10	300	70	218
PA 6,6	1,13-1,15	3,5	8-9	300	76	255
PA 6,10	1,09	1,7	4	300	61	215
PA 6,12	1,06	1,5	4	350	64	214
PA 11	1,04	1,5	4	330	58	186
PA12	1,02	1,5	2,4	330	58	180

Malheureusement, le PA 6,6 a aussi ses inconvénients. Par exemple, il brûle plutôt facilement et s'écoule lorsqu'il brûle [26]. Par ailleurs, la pyrolyse du nylon 6,6 conduit à la formation de

cyanure d'hydrogène (HCN) [27]. Ce produit de combustion est très toxique. L'humidité a aussi une grande incidence sur les propriétés mécaniques du PA 6,6 [28]. L'eau peut former une liaison hydrogène avec le groupe amide et agir comme un plastifiant, ce qui réduit la T_g . Le PA 6,6 absorbe environ $\sim 8-9\%$ en masse d'eau à une humidité relative de 100% à 100°C [25].

II. PROPRIETES DE TRANSPORT DES REACTIFS MOLECULAIRES

II.1. Sorption d'eau

L'étude de la sorption d'eau par un polymère permet d'identifier les mécanismes d'interaction eau-polymère, mais aussi de prédire les relations structure / hydrophilie. Plusieurs études ont été menées en ce sens, sur différents polymères, et ont débouché sur la proposition de plusieurs théories.

Tableau 1 4 : Concentrations d'eau à l'équilibre du PA6,6 immergés dans l'eau à 135°C, et du PET et PBT à 120°C [32].

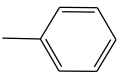
Polymère	Formule chimique	Concentration massique d'eau à l'équilibre
PA 6,6	$\left(\text{H} \begin{array}{c} \\ \text{N} \end{array} - (\text{CH}_2)_6 - \text{N} \begin{array}{c} \\ \text{H} \end{array} - \text{C}(=\text{O}) - (\text{CH}_2)_4 - \text{C}(=\text{O}) \right)_n$	8,8%
PBT	$\left[\text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} - (\text{CH}_2)_4 - \text{O} \right]_n$	1%
PET	$\left[\text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$	3%

Adamson [29] a considéré que l'eau n'occupe que le volume libre du polymère. Cependant, cette théorie ne peut pas expliquer le comportement hydrophobe de certains matériaux possédant un volume libre important, comme les hydrocarbures et les élastomères siliconés et fluorés. Autre inconvénient de cette théorie, elle ne permet pas d'expliquer l'importante plastification par l'eau des polyamides due à la présence de fonctions polaires.

Des travaux de recherche ont montré l'influence des fonctions chimiques présentes dans le polymère sur la concentration d'eau à l'équilibre (Tableau 1-3), en comparant différents polymères tels que les polyesters et les polyamides [30]. L'hydrophilie d'un polymère

pourrait être calculée, en première approximation, en additionnant les contributions de chaque fonction chimique de l'unité monomère (Tableau 1-4) [31].

Tableau 1-4: Contribution à la concentration d'eau à l'équilibre de chaque fonction chimique (en mole d'eau par fonction chimique) dans différentes HR à 25°C.

Fonction chimique	Humidité relative				
	0,3	0,5	0,7	0,9	1
$-\text{CH}_2-$	$1,5 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-5}$	$3,3 \times 10^{-5}$	$4,5 \times 10^{-5}$	5×10^{-5}
	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005
>C=O	0,025	0,055	0,11	0,2	0,3
$\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{--O--}$	0,025	0,05	0,075	0,14	0,2
--O--	0,006	0,01	0,02	0,06	1
--OH	0,035	0,5	0,75	1,5	2
--NH_2	0,035	0,5	0,75	1,5	2
--COOH	0,2	0,3	0,6	1	1,3
$\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{--NH--}$	0,035	0,5	0,75	1,5	2
--Cl	0,003	0,006	0,015	0,06	0,1
--CN	0,015	0,02	0,065	0,22	0,3

II.1.1. Diffusion

La diffusion des gaz simples (par exemple, N_2 , O_2 et H_2O) dans les solides homogènes et non plastifiés par le pénétrant est Fickienne [31]. La courbe de sorption dans un polymère est en général bien décrite par la seconde loi de Fick. Lorsque $\frac{M_t}{M_\infty} \leq 0,5$, cette loi s'écrit [32] :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{l} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad \text{Équation 1-2}$$

avec M_t et M_∞ les masses respectives d'eau absorbées par le polymère au temps t et à saturation, D le coefficient de diffusion de l'eau et l l'épaisseur de l'échantillon.

Le coefficient de diffusion est calculé à partir de la tangente initiale de la courbe de cinétique de sorption. Il s'écrit :

$$D = \frac{l^2 \pi p^2}{16} \quad \text{Équation 1-3}$$

où p est la pente à l'origine de la courbe.

II.1.2. Forme et modèle des isothermes de sorption

Il existe trois principaux types d'isothermes de sorption d'eau, qui sont schématisés sur la Figure 1-13.

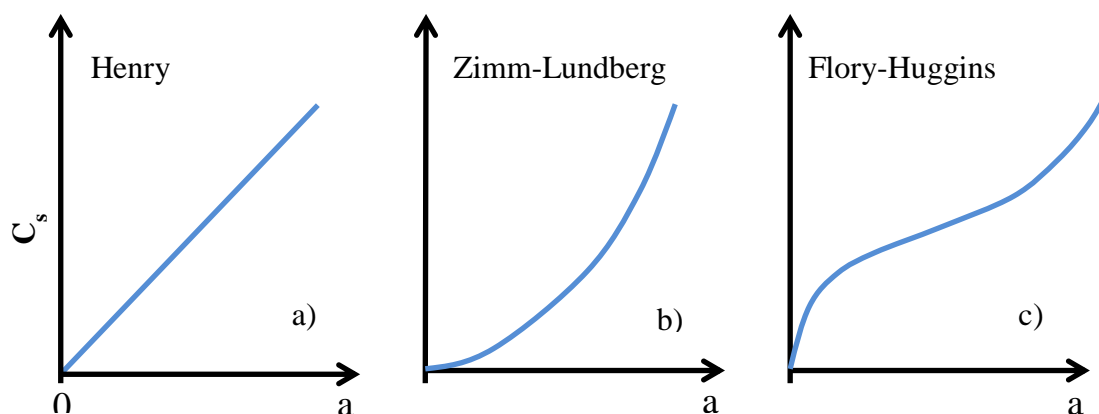


Figure 1-13 : Principaux types d'isothermes de sorption d'eau des polymères. a) Henry ; b) Zimm-Lundberg; c) Flory-Huggins [31].

Courbe a) : La concentration d'eau à l'équilibre varie linéairement avec l'activité de l'eau :

$$a = \frac{HR}{100} \quad \text{Équation 1-4}$$

Dans ce cas, la sorption obéit à la loi de d'Henry :

$$C = Ha \quad \text{Équation 1-5}$$

où H est une constante dépend seulement de la température.

Courbe b) : L'isotherme est linéaire aux basses activités, mais montre une concavité positive aux activités élevées. Ce type d'isotherme peut être généralement représenté par la somme de deux termes :

$$C = Ha + ba^m \quad \text{Équation 1-6}$$

La présence de cette concavité positive peut être attribuée à la formation d'agrégats d'eau dans la matrice polymère. L'équation ci-dessus peut être dérivée mathématiquement de la théorie de Zimm-Lundberg [33] pour déterminer les caractéristiques des agrégats d'eau.

Courbe c) : Elle correspond à la courbe b) à laquelle on a ajouté une concavité négative aux faibles activités. Elle peut être représentée par l'équation suivante :

$$C = \frac{\alpha C_H a}{1 + \beta a} + H a + b a^m \quad \text{Équation 1-7}$$

où le premier terme est généralement attribué au mécanisme de sorption de Langmuir.

Malgré la quantité impressionnante des travaux de recherche menés depuis les années 50 sur ce sujet, il n'existe pas, à notre connaissance, de théorie permettant de prédire le type d'isotherme de sorption à partir de la structure du polymère. La dynamique moléculaire est de plus en plus utilisée pour étudier les interactions eau-polymère. Marque *et al.* [34] ont récemment cité plus de 40 articles sur ce sujet. On peut espérer que ces méthodes donneront une nouvelle impulsion dans ce domaine de recherche, mais nous sommes encore, apparemment, loin de ce type de prédiction.

Lim *et al.* [22] ont étudié la sorption d'eau dans le PA 6,6 entre 20 et 90% HR et entre 25 et 45°C. Les isothermes de sorption d'eau sont de type Flory-Huggins. Ces résultats sont en contradiction avec ceux de Valentin *et al.* [35]. D'après ce dernier auteur, les isothermes seraient plutôt de type Henry. Cependant, Valentin *et al.* n'ont réalisé leur étude qu'à trois activités différentes, ce qui n'est manifestement pas assez.

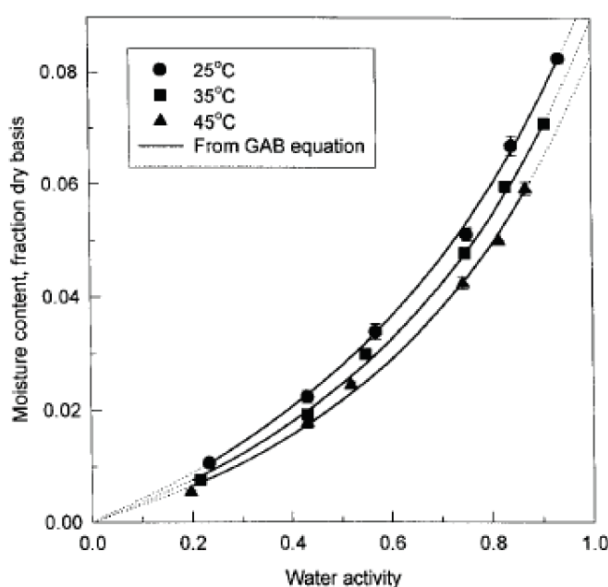


Figure 1-14 : Isothermes de sorption du PA 6,6 à 25, 35 et 45°C [22].

Par la suite , Hernandez et Gavara [36] ont proposé un modèle de double mode de sorption pour les polyamides. Dans ce modèle, une fraction de l'eau absorbée est liée au polymère et est décrite par l'équation de Langmuir. L'autre fraction est libre et est décrite par l'équation de Flory-Huggins. L'utilisation d'une fonction décrivant la formation d'agrégats permet de relier la fraction massique d'eau absorbée à l'activité de l'eau.

L'utilisation de la loi de Zimm-Lundberg permet de déterminer que le nombre de molécules d'eau par agrégat est proche de 2.

L'ensemble de ces études montre l'importance des isothermes de sorption d'eau. Ils peuvent nous renseigner non seulement sur la concentration d'eau à l'équilibre aux différentes activités, mais aussi sur les mécanismes de sorption d'eau dans les polymères.

II.1.3. Effet de la température

Dans les polymères modérément polaires (par exemple, les polyépoxy et les polyamides), la concentration d'eau à l'équilibre dans 100% HR (c'est-à-dire quand $C_s = C_\infty$ à $a = 1$) dépend peu de la température. Une explication, valable pour la loi d'Henry, mais qui peut être étendue aux autres modes de sorption, au moins dans une première approximation, a été proposée par Merdas et *al.* [37]. Conformément à la loi d'Henry :

$$C_s = Sp_s \quad \text{Équation 1-8}$$

où S est le coefficient de solubilité et p_s est la pression de vapeur saturante.

La variation en température de S et p_s peut être représentée, au moins dans une première approche, par la loi d'Arrhenius :

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{H_s}{RT}\right) \quad \text{Équation 1-9}$$

où H_s est l'enthalpie de dissolution (elle représente les interactions eau-polymère).

et

$$p_s = p_{s_0} \exp\left(-\frac{H_v}{RT}\right) \quad \text{Équation 1-10}$$

où H_v est la chaleur de vaporisation de l'eau ($H_v \approx 43 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

Il vient donc :

$$C_s = C_{s_0} \exp\left(-\frac{H_c}{RT}\right) \quad \text{Équation 1-11}$$

avec $C_{s_0} = Sp_{s_0}$ et $H_c = H_s + H_v$

Dans les polymères modérément polaires, les interactions eau-polymère (par liaisons hydrogène) sont fortement exothermiques, de sorte que H_s est négative et sa valeur absolue est proche de H_v . Par contre, dans les polymères faiblement polaires : $H_s < H_v$ et $H_c > 0$, c'est pourquoi C_s est une fonction croissante de la température. Enfin, dans les polymères fortement polaires : $H_s > H_v$ et $H_c < 0$, alors C_s est une fonction décroissante de la température.

II.1.4. Conséquences de l'absorption d'eau

L'absorption de l'eau par un polymère peut avoir des conséquences sur ses propriétés physiques, par exemple entraîner sa plastification et son gonflement.

II.1.4.a. Plastification

La plastification des polymères est un phénomène physique qui apparaît quand les molécules d'un solvant (par exemple, l'eau) s'intercalent entre les chaînes macromoléculaires, et détruit ou fragilise les liaisons secondaires (Van der Waals) responsables de la cohésion du polymère (Figure 1-15).

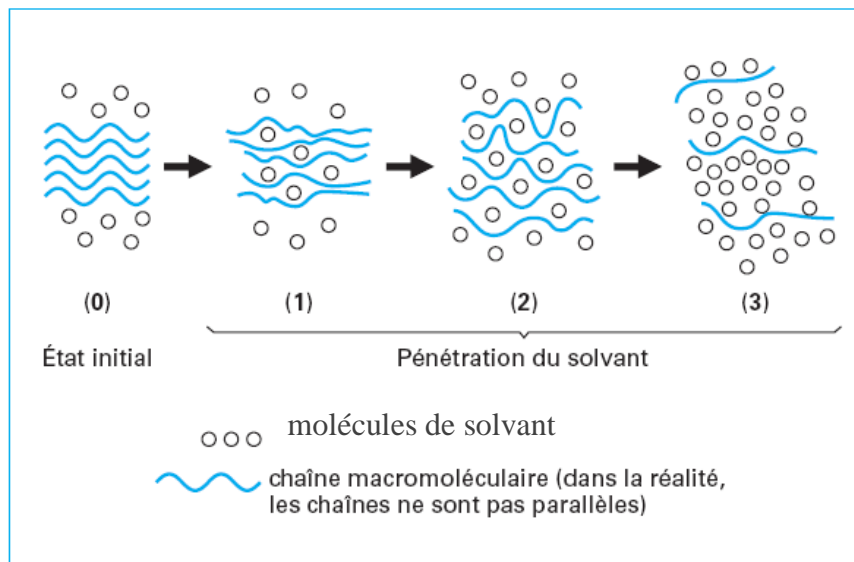


Figure 1-15 : Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère [38].

Théoriquement, le phénomène de plastification est réversible, mais en réalité il augmente la mobilité des chaînes, ce qui entraîne un réarrangement morphologique ou une relaxation des contraintes internes.

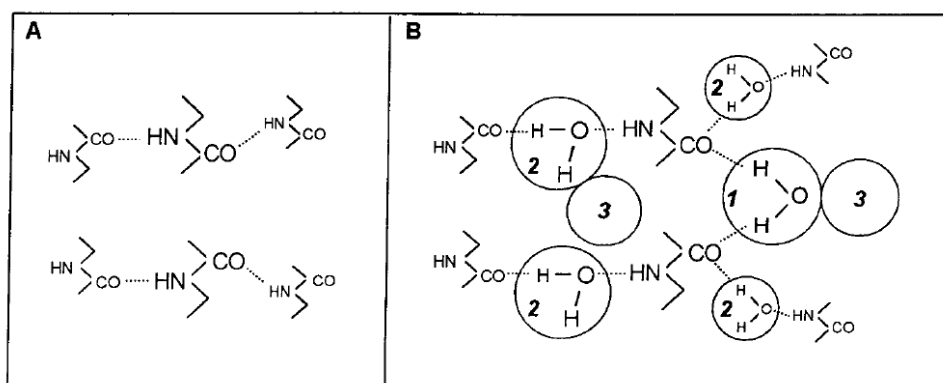


Figure 1-16 : Mécanisme de sorption d'eau proposé par Puffr et Sebenda. A) PA 6,6 sec ; B) PA 6,6 exposé dans l'eau. 1) Molécules d'eau fortement liées; 2) Molécules d'eau faiblement liées; 3) Agrégats d'eau [20].

Le paramètre caractéristique le plus accessible de la mobilité moléculaire pour suivre la plastification induit par l'absorption d'eau est la température de transition vitreuse (T_g) [22]. Lim *et al.* [22] ont étudié les propriétés de transport de l'eau dans des films de PA 6,6 en fonction du pourcentage d'humidité relative et la température. Lim et al. [22] ont suivi l'évolution de T_g en fonction du %HR par DSC. Les résultats de DSC ont montré que la T_g est une fonction décroissante du %HR (Figure 1-17).

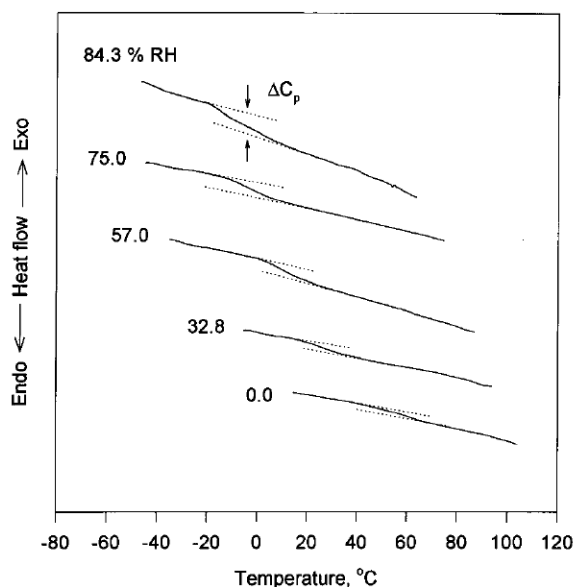


Figure 1-17: Effet de l'absorption d'eau sur la T_g . Mise en évidence du phénomène de plastification [22].

Bueche [39] a proposé une expression pour calculer la température de transition vitreuse en présence d'un plastifiant.

$$T_g = \frac{T_{gs} + (K.T_{gs} - T_{gp})\phi_s}{1 + (K - 1)\phi_s} \quad \text{Équation 1-12}$$

avec $K \approx \alpha_s / \alpha_p$

où ϕ_s est la fraction volumique de solvant et α_i est défini par $\alpha_i = \alpha_{li} - \alpha_{gi}$ avec α_{li} et α_{gi} les coefficients de dilatation thermique respectivement au-dessus et en dessous de T_g pour le solvant ($i \equiv S$) et le polymère ($i \equiv P$).

D'autres expressions ont été déterminées de manière empirique. Citons, par exemple, la loi de Fox [31] :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_s}{T_{gs}} + \frac{W_p}{T_{gp}} \quad \text{Équation 1-13}$$

où W_s et W_p sont les fractions massiques de polymère et de solvant respectivement.

II.1.4.b. Gonflement

Le gonflement accompagne toute pénétration de solvant dans un polymère. Il peut entraîner des modifications irréversibles dans la structure du matériau lorsqu'il existe en son sein des hétérogénéités qui induisent des contraintes résiduelles entre zones plus ou moins gonflées. Ce phénomène, appelé gonflement différentiel, peut intervenir par exemple :

- Entre les zones amorphes où le solvant pénètre plus facilement, et les zones cristallines qui sont imperméables.
- Lorsque la cinétique de diffusion du solvant crée des gradients de concentration (en particulier en régime transitoire).
- Si le matériau est soumis à des cycles successifs de sorption/désorption.

II.2. Perméation d'oxygène

Tous les polymères sont perméables aux gaz et aux vapeurs (qui sont considérées comme un gaz en-dessous de leur température critique). La perméabilité des polymères est une propriété physique de grande importance dans certaines applications industrielles et biomédicales.

Le gaz perméant traverse le film (membrane) de polymère quand une différence de pression est établie entre ses surfaces opposées. La perméation des gaz par les membranes de polymère non poreuses est généralement décrite en termes de mécanisme de dissolution-diffusion.

II.2.1. Mécanisme

La perméation de gaz est un processus complexe qui se compose de trois grandes étapes :

1. Adsorption du gaz à la surface exposée à la pression la plus élevée.
2. Diffusion moléculaire aléatoire à travers l'épaisseur de la membrane.
3. Dégagement du gaz (désorption) de la surface opposée, exposée à la plus basse pression.

Le terme perméation est utilisé ici pour décrire le transport du gaz pénétrant à travers la membrane, tandis que la diffusion est utilisée seulement pour décrire le mouvement des molécules pénétrantes dans la membrane de polymère.

II.2.2. Diffusion

Dans les trois étapes de perméation, la diffusion moléculaire est l'étape la plus lente. Par conséquent, la vitesse globale du processus est contrôlée par la diffusion. La diffusion des molécules de gaz dans les membranes de polymère peut être décrite par la seconde loi de Fick. Ainsi, pour la diffusion unidirectionnelle d'un gaz à travers une membrane, cette loi est donnée par l'équation suivante [31]:

$$J = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \quad \text{Équation 1-14}$$

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

Dans le cas de matériaux isotropes, la diffusivité est indépendante de la direction de diffusion.

III. DEGRADATION

Les polymères ont une durée de vie limitée par leur dégradation, qui peut être provoquée par de nombreux facteurs environnementaux, par exemple : l'humidité, l'oxygène, la température, les désinfectants chlorés de l'eau potable, les chargements mécaniques, l'irradiation. La dégradation est un processus indésirable dans la majorité des applications, car elle conduit généralement à des changements de la structure chimique et physique des polymères ayant pour résultat la perte de leurs propriétés d'usage, telles que la masse molaire [40], la tenue mécanique [41], la résistance à la fatigue [42] et la couleur [43]. La dégradation est précédée par une période d'induction pendant laquelle les antioxydants sont perdus physiquement par

diffusion et évaporation (ou extraction par l'eau), et consommés chimiquement par les réactions d'oxydation. La durée de cette période d'induction est une fonction croissante de la concentration initiale en antioxydants.

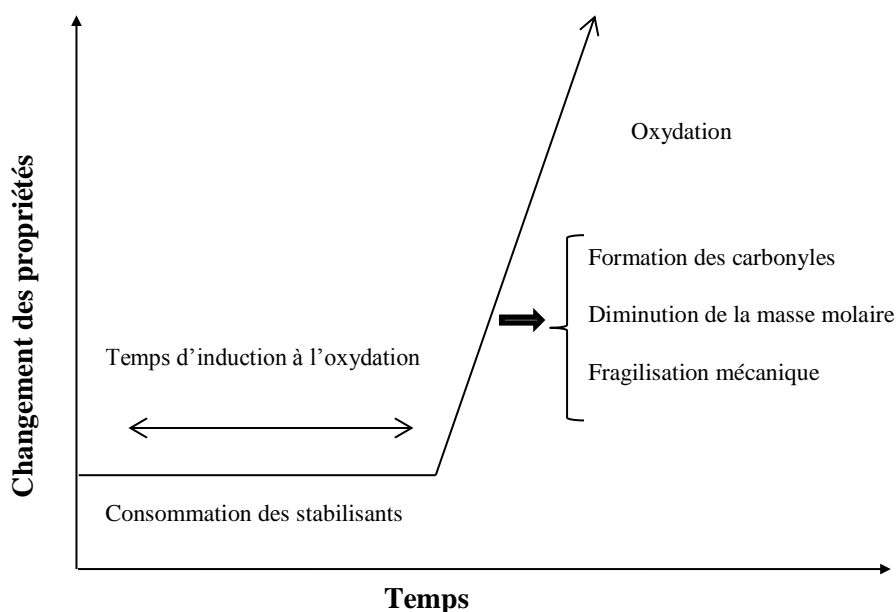


Figure 1-18 : Schéma d'évolution des propriétés physico-chimiques ou mécaniques au cours du vieillissement thermique d'un polymère.

III.1. Hydrolyse

Les polymères comportant des groupements ester ou amide sont susceptibles de subir une hydrolyse. La réaction d'hydrolyse est équilibrée par la réaction inverse de condensation. Cependant, hydrolyse et condensation peuvent prédominer l'une sur l'autre en fonction de la concentration des espèces chimiques en présence. L'hydrolyse prédomine généralement à faible conversion. Elle conduit à une chute catastrophique de la masse molaire. Elle est équilibrée à long terme par la condensation, ce qui traduit par l'apparition d'une masse molaire à l'équilibre.

Dans le cas des polyamides, le groupement réactif est l'amide. La réaction de ce groupement réactif avec l'eau conduit à la formation d'extrémités de chaînes amine et acide carboxylique (Figure 1-19).

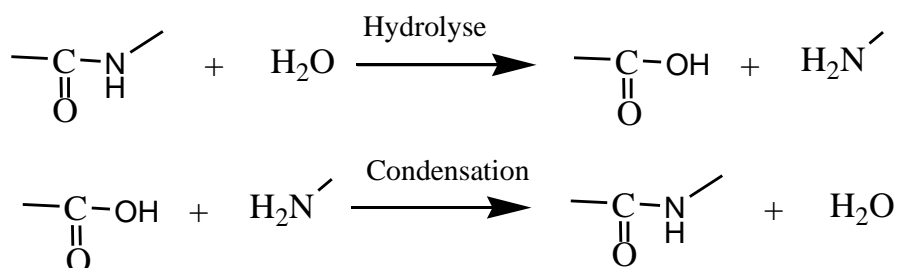


Figure 1-19 : Hydrolyse et condensation des polyamides.

III.1.1. Échelle moléculaire

Alam [44] a utilisé la spectroscopie RMN du ^{17}O pour étudier l'hydrolyse du PA 6,6 entre 65 et 125°C dans une eau enrichie par ^{17}O . Il a montré que, dans ces conditions, le mécanisme de dégradation prédominant du PA 6,6 est l'hydrolyse de la liaison amide. Il n'a pas observé de formation de produits d'oxydation provenant d'une éventuelle oxydation du polymère. Il a calculé l'énergie d'activation de l'hydrolyse à partir de l'évolution de la concentration des acides carboxyliques à différentes températures.

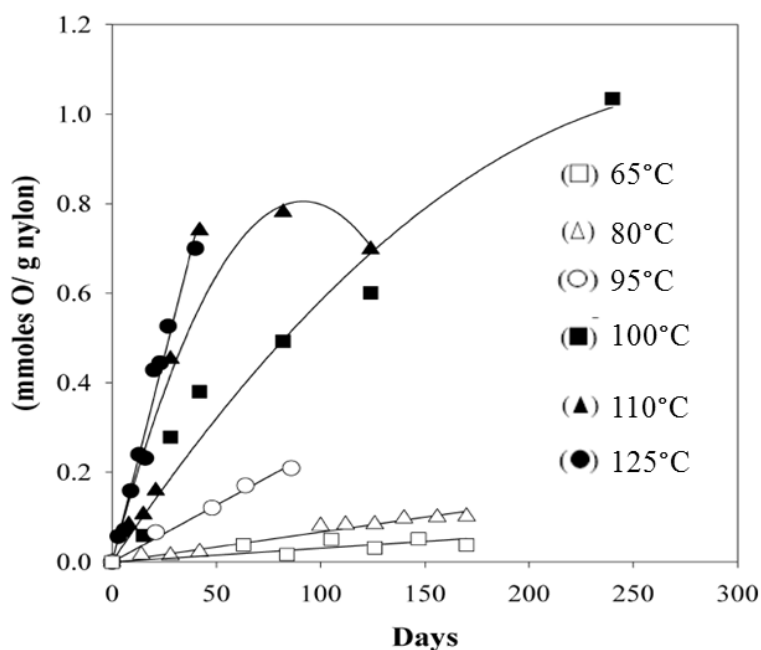


Figure 1-20 : Evolution de la concentration des acides carboxyliques dans l'eau entre 65 et 125°C [44].

La vitesse de formation des acides carboxyliques est thermiquement activée. L'énergie d'activation de l'hydrolyse calculée à l'aide de la loi d'Arrhenius est de 87 ± 1 kJ/mol pour le PA 6,6.

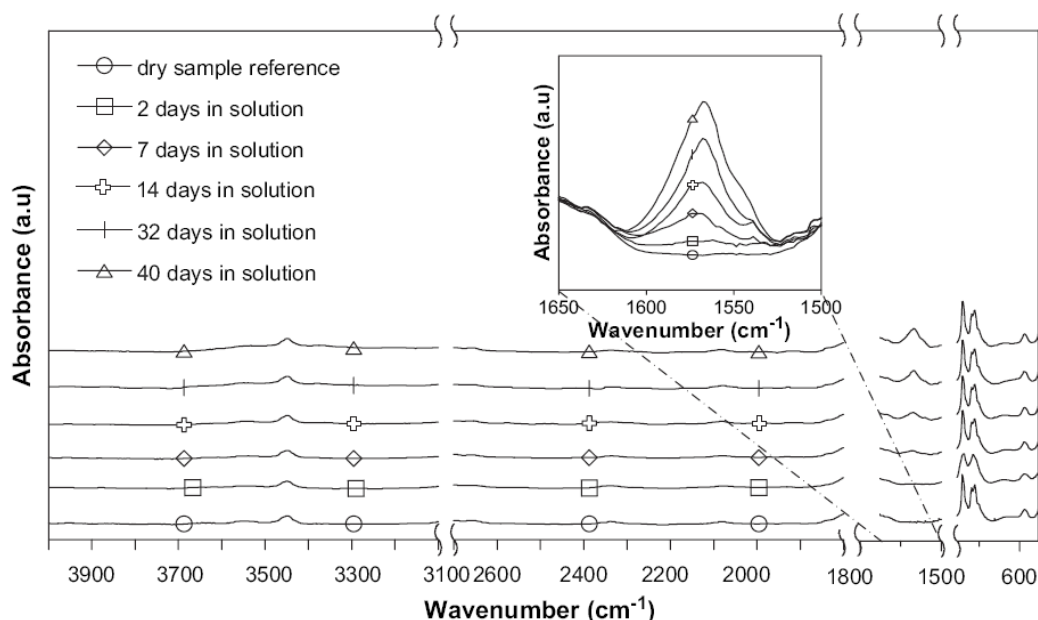


Figure 1-21 : Evolution du spectre IR 4000 et 400 cm^{-1} du polyester L immergé dans une solution alcaline à 50°C à pH = 12,7. Un zoom de la zone IR entre 1650 et 1500 cm^{-1} est présenté dans le médaillon.

Partini et Pantani [45] ont étudié l'hydrolyse de trois films de polyesters aliphatiques de masses molaires moyennes différentes (L, H et M) et d'épaisseurs variant entre 50 et 90 μm à 50°C et un pH = 12,7. Ils ont suivi les évolutions structurales par spectrophotométrie IR et viscosimétrie en solution.

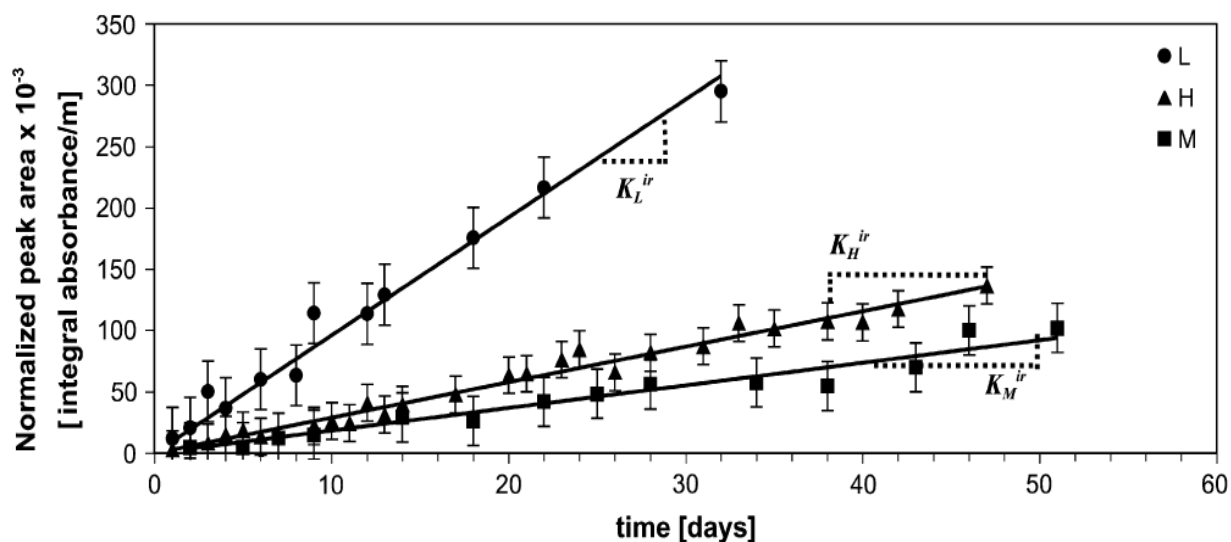


Figure 1-22 : Absorbance du pic IR des acides carboxyliques en fonction du temps d'immersion des polyesters L, H et M à 50°C à pH = 12,7. L'absorbance a été normalisée par rapport à l'épaisseur des échantillons.

Ils ont observé, sur les spectres IR, l'apparition d'un nouveau pic de dégradation vers 1570 cm^{-1} (Figure 1-21). L'absorbance de ce pic est une fonction croissante du temps d'immersion dans les trois polyesters. Ce pic a été attribué aux acides carboxyliques qui seraient formés lors de la réaction d'hydrolyse du groupement ester. Ils ont montré que la concentration de ces produits de dégradation est un bon indicateur pour suivre la réaction d'hydrolyse (Figure 1-22). Ils ont trouvé une bonne concordance entre les résultats obtenus par spectrophotométrie IR avec ceux obtenus par viscosimétrie en solution.

Ils ont constaté que la concentration des groupements ester est une fonction linéaire du temps. Ce résultat suggère que la cinétique d'hydrolyse n'est pas contrôlée par la diffusion d'eau.

Alam [44] et Partini *et al.* [45], ont démontré que l'hydrolyse du PA 6,6 et des polyesters est le processus de dégradation principal pour ces deux matériaux. D'autres auteurs pensent plutôt que l'oxydation serait le mécanisme de dégradation prédominant du polymère lors d'un vieillissement en immersion dans l'eau.

A titre d'exemple, Gonçalves *et al.* [46] ont étudié le vieillissement hydrolytique de films minces de PA 6,6 dans l'eau distillée entre 25 et 90°C . Les évolutions à l'échelle moléculaire ont été suivies par spectrophotométrie IR et spectroscopie RMN. Ils ont considéré que l'oxygène moléculaire et les radicaux intermédiaires jouent un rôle important dans la dégradation du PA 6,6, et conduisent à la formation d'un imide. Ils prétendent que l'hydrolyse de l'amide est négligeable. Ils ont considéré que le mécanisme de dégradation du PA 6,6 est essentiellement thermo-oxydatif en présence d'eau. Ils ont avancé que la sorption d'eau facilite le processus d'oxydation en augmentant la mobilité moléculaire dans la matrice polymère.

Gonçalves *et al.* ont présenté l'évolution de l'absorbance du pic situés à 3080 cm^{-1} du spectre IR (Figure 1-23), cette absorbance décroît exponentiellement avec le temps d'exposition dans l'eau. Cependant, l'amplitude des changements est proportionnelle à la température. L'absorbance du pic 3080 cm^{-1} varie légèrement avec le temps d'exposition à des températures inférieures ou égales à 40°C . À 50°C , les changements deviennent plus prononcés, et au-dessus de 60°C , les changements sont très importants. Ils ont observé des tendances similaires pour les pics à 1370 , 1180 et 1140 cm^{-1} . Les réactions d'oxydation sont thermiquement activées.

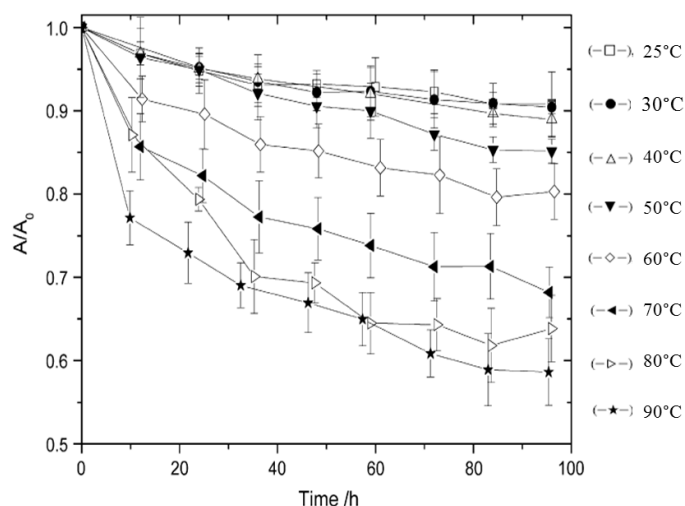


Figure 1-23 : Evolution de l'absorbance du pic à 3080 cm^{-1} en fonction du temps d'immersion dans l'eau distillée entre 25 et 90°C [46]. L'absorbance de ce pic a été normalisée par sa valeur initiale.

Pour démontrer le rôle de l'oxygène moléculaire dans la dégradation du PA 6,6, Gonçalves et *al.* ont réalisé des expositions dans une eau désoxygénée à 70°C . Ils ont confirmé que la présence d'oxygène dans le bain d'immersion joue un rôle important dans le processus de dégradation. En l'absence d'oxygène, la vitesse de dégradation du PA 6,6 est beaucoup plus lente (Figure 1-24). Ils en ont déduit que l'hydrolyse de l'amide n'est pas le processus principal de la dégradation du PA 6,6 dans l'eau entre 25 et 90°C à $\text{pH} = 7$.

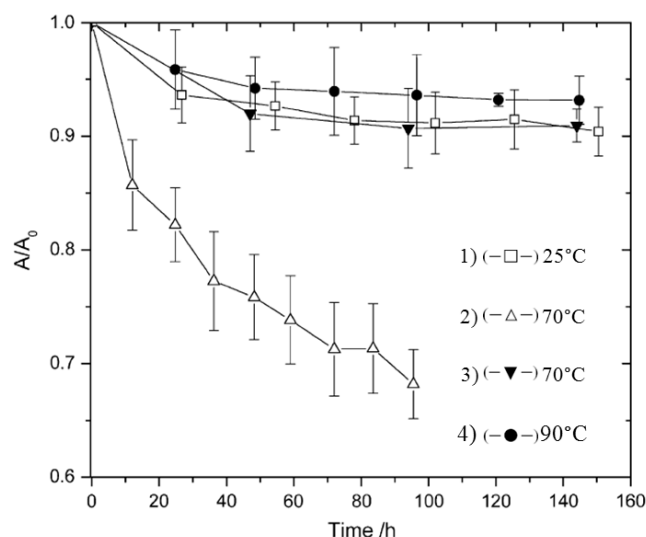


Figure 1-24 : Evolution de l'absorbance du pic à 3080 cm^{-1} en fonction du temps d'exposition. L'absorbance de ce pic a été normalisée par sa valeur initiale. 1) et 2) : film du PA 6,6 exposé dans une eau distillée à 25 et 70°C respectivement, 3) film du PA 6,6 exposé dans une eau désoxygénée à 70°C , 4) film du PA 6,6 exposé dans une eau saturée en 8-hydroxyquinoline [46].

Pour clarifier le rôle des intermédiaires radicalaires, Gonçalves *et al.* ont aussi réalisé des expositions dans une eau contenant des antioxydants capteurs de radicaux à 90°C (Figure 1-24). Les résultats démontrent que les intermédiaires radicalaires jouent un rôle important dans les réactions de dégradation. En effet, la vitesse de dégradation du PA 6,6 est identique à celle observée lors d'une exposition dans l'eau distillée à 25°C.

III.1.2. Échelle macromoléculaire

Chaupt et al. [47] ont étudié le vieillissement hydrolytique de différents polyamides : PA 6, PA 11 et PA 12. Ces vieillissements ont été réalisés sur des plaques de 1mm d'épaisseur dans l'eau, à différents pH compris entre 0 et 4. Les évolutions au cours du temps ont été suivies par trois techniques de caractérisation : la chromatographie d'exclusion stérique (CES), la viscosimétrie en solution et la gravimétrie. L'analyse de l'indice de polydispersité a mis en évidence deux étapes de dégradation (Figure 1-25). Chaupt *et al.* ont montré, à l'aide des essais de CES, l'homogénéité du processus d'hydrolyse à faible taux de conversion, car l'indice de polydispersité est resté constant au cours vieillissement. Pour les taux de conversion élevé, une distribution d'espèces monodisperse apparait. Elles correspondent à des segments de chaînes provenant de repliements des lamelles cristallines, passés en solution après destruction complète de la phase amorphe.

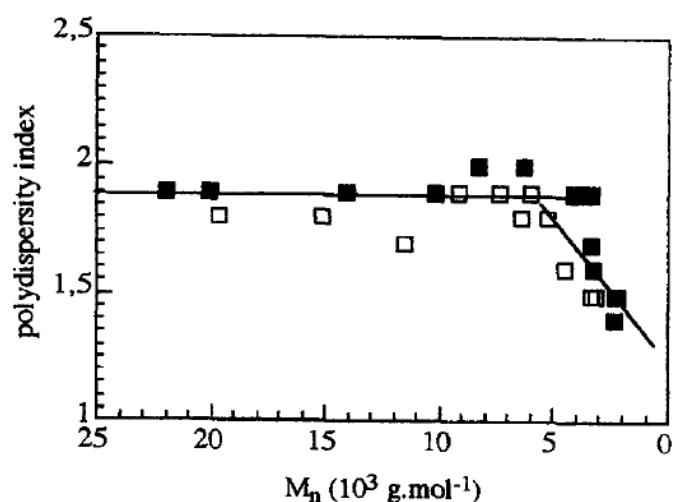


Figure 1-25 : Indice de polydispersité en fonction de la masse molaire pendant le vieillissement hydrolytique du PA 11 à 120°C à un pH compris entre 2 et 4 [47].

Chaupt *et al.* [47] ont comparé les vitesses d'hydrolyse obtenues par les différentes techniques (gravimétrie, CES et viscosimétrie en solution). La vitesse d'hydrolyse obtenue par

gravimétrie est considérablement plus élevée que celle déterminée par CES et viscosimétrie. Ce résultat prouve l'existence d'un processus de dépolymérisation du PA 11.

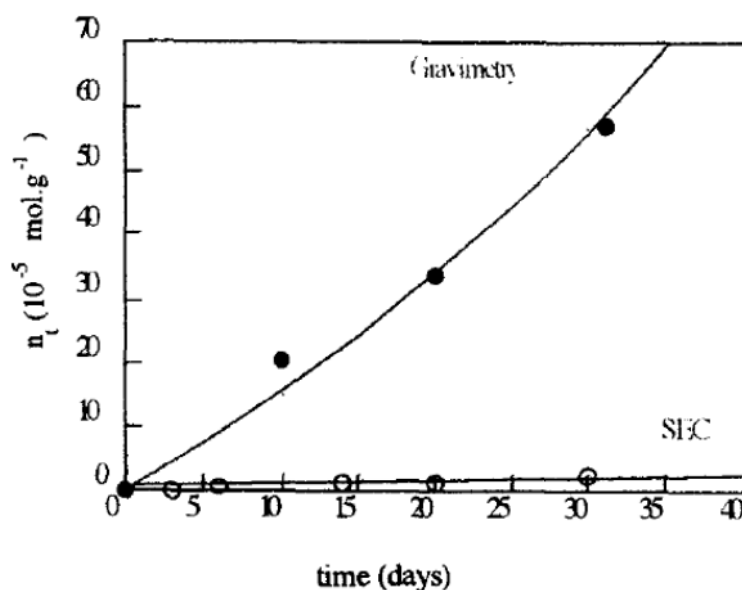


Figure 1-26 : Evolution du nombre de coupures de chaînes pendant l'hydrolyse du PA 11 à 90°C à pH = 2 [47].

Jacques *et al.* [48] ont étudié en détail l'hydrolyse d'un PA 11 destiné à des applications marines. Ils ont considéré que les coupures de chaînes sont le mécanisme principal de dégradation pendant l'hydrolyse du PA 11. Jacques *et al.* [48] ont réalisé des vieillissements de plaques de PA 11 de 3 mm d'épaisseur dans une eau désoxygénée entre 90 et 140°C. Les évolutions du PA 11 à l'échelle macromoléculaire ont été suivies par viscosimétrie en solution et par CES. Jacques *et al.* [48] ont écrit un modèle cinétique d'hydrolyse réversible contrôlée par la diffusion de l'eau. Ce modèle simule l'évolution de la masse molaire pendant l'hydrolyse du PA 11 jusqu'à l'obtention d'un équilibre entre hydrolyse et condensation.

Il apparaît clairement que la vitesse d'hydrolyse est thermiquement activée. Toutes les valeurs de viscosité intrinsèque tendent vers une valeur asymptotique, ce qui confirme l'existence d'un éventuel équilibre entre hydrolyse et condensation à long terme. La valeur asymptotique du « plateau » dépend faiblement de la température, elle est inversement proportionnelle à la température. La condensation est donc favorisée à haute température. Son énergie d'activation est plus forte que celle de l'hydrolyse.

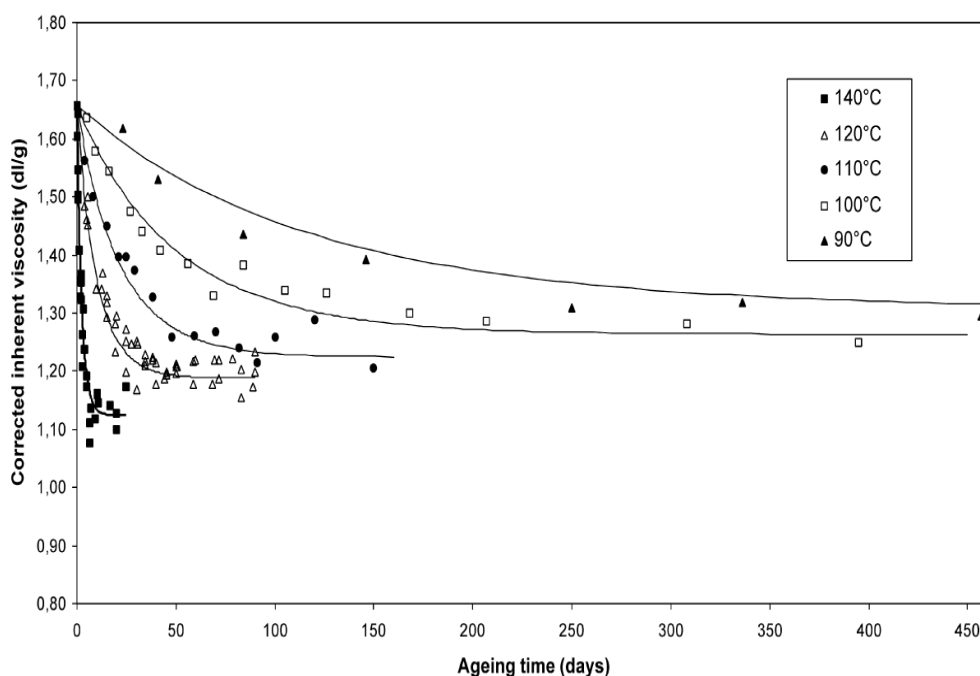


Figure 1-27 : Evolution de la viscosité intrinsèque du PA 11 en immersion dans l'eau pure entre 90 et 140°C [48].

Launay *et al.* [49] ont étudié l'hydrolyse des films de poly(éthylènetéréphthalate) (PET) d'une épaisseur de 250 μm dans l'eau distillée à 100°C. Ils ont déterminé la masse molaire du PET à différentes durées de vieillissement par CES. Il a été montré que l'indice de polydispersité diminue hyperboliquement avec le temps d'exposition (Figure 1-28) et que la masse molaire moyenne en nombre tend vers une valeur asymptotique indépendante de la température d'environ 2 kg.mol^{-1} (Figure 1-29).

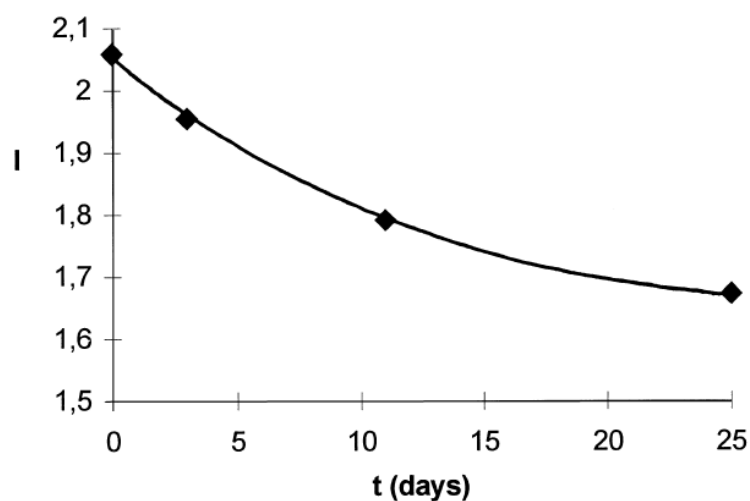


Figure 1-28 : Evolution de l'indice de polydispersité du PET dans l'eau pure à 100°C [49].

Après dégradation complète de la phase amorphe, on s'attend à ce que le polymère résiduel soit composé de chaînes dont la longueur est égale à un nombre entier de fois l'épaisseur des lamelles cristallines L_c . Le fait que la polydispersité diminue dès les premiers instants d'hydrolyse indique que le processus est d'abord homogène et se produit dans la phase amorphe. La longueur de chaîne initiale L_0 est telle que $L_0 \gg L_c$. La fragilisation se produit pour une longueur de chaîne critique L_e telle que $L_0 > L_e > L_c$.

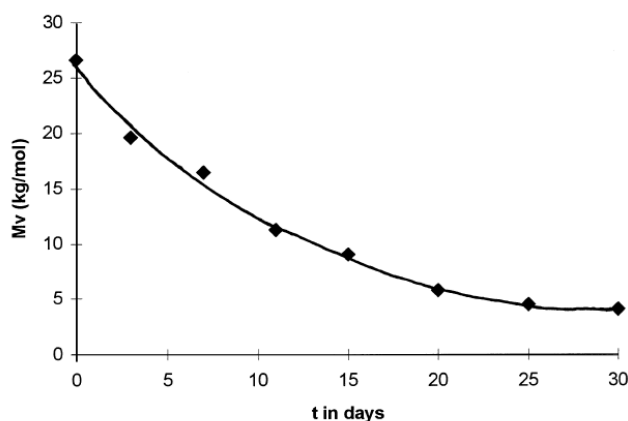


Figure 1-29 : Evolution de la masse molaire viscosimétrique du PET dans l'eau pure à 100°C [49].

III.1.3. Échelle macroscopique

Bellenger *et al.* [50] ont étudié le vieillissement hydrolytique de polyesters linéaires et tridimensionnels. Ils ont suivi l'évolution des propriétés mécaniques par traction uniaxiale.

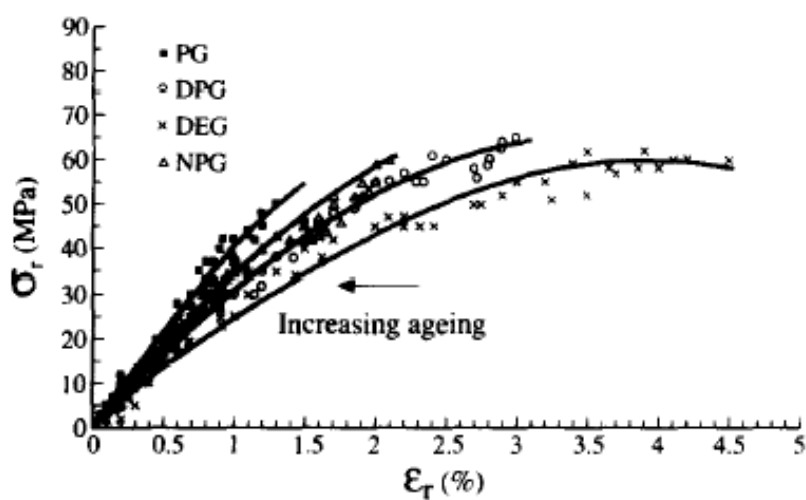


Figure 1-30 : Evolution des propriétés mécaniques de polyesters linéaires et tridimensionnels après différentes durées d'exposition dans l'eau distillée à 100°C [50].

Les courbes de traction montrent une diminution de l'allongement à la rupture. Pour le polycarbonate une transition ductile-fragile a été observée pour une valeur masse molaire critique (M_{nc}) de l'ordre de 14 kg/mol, indépendante des conditions d'exposition.

III.2. Oxydation

L'oxydation est le processus de dégradation le plus important pour les polymères hydrocarbonés. Hoffman a rédigé le premier rapport sur la dégradation oxydante du caoutchouc naturel en 1861 [51]. Il a constaté que la détérioration du caoutchouc naturel implique une absorption d'oxygène. Depuis l'oxydation des polymères hydrocarbonés est devenue un sujet de recherches important et a fait l'objet de nombreuses publications [52-56].

L'oxydation peut se produire dans chaque étape du cycle de vie d'un polymère : pendant la fabrication et le stockage de la matière première, pendant le traitement et l'utilisation du produit final, mais aussi pendant son recyclage. De nombreux produits d'oxydation de type hydroxyles et carbonyles sont formés comme des peroxydes, des alcools, des cétones, des aldéhydes, des acides, des peracides, des peresters et des lactones. La température, l'irradiation (par exemple, UV) et les catalyseurs tels que des ions métalliques augmentent la vitesse d'oxydation. En outre, la plupart des polymères possèdent des groupes chimiques qui sont particulièrement sensibles et vulnérables à l'oxydation [57].

III.2.1. Schéma standard d'oxydation

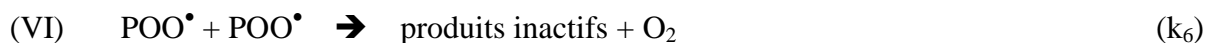
Le premier schéma mécanistique d'oxydation a été développé par Bolland, Gee et Bateman dans les années 40 suite à des études faites sur les hydrocarbures liquides (en particulier l'éthyllinoléate) [58-60]. Il s'agit d'une réaction radicalaire en chaîne. Ce schéma a ensuite été modifié pour décrire l'oxydation des polymères hydrocarbonés [56]. Il se décompose en trois étapes principales :

Amorçage



Propagation



Terminaison

Il s'agit de l'amorçage (I_u et I_b), la propagation (II et III) et la terminaison (IV, V et VI). Mais, pour des taux d'oxydation importants, d'autres réactions (secondaires) non considérées dans ce schéma, peuvent devenir importantes. Puisque ce modèle a été établi pour des hydrocarbures liquides dans le cadre d'une cinétique homogène, il convient de noter que l'application de ce modèle à l'oxydation des polymères à l'état solide suppose que l'oxydation se déroule uniformément dans le polymère et que les constantes de vitesse des différentes réactions restent constantes, indépendamment du lieu de réaction dans le polymère.

III.2.2. Propagation

Des études précédentes [61, 62] ont montré que les radicaux alkyle produits pendant l'amorçage (I_u et I_b) réagissent presque instantanément avec l'oxygène moléculaire pour former des radicaux peroxy (II). Cette réaction a peu ou pas d'énergie d'activation. Elle est donc presque indépendante de la température. Cependant, elle dépend de la pression d'oxygène et de la structure des radicaux alkyle [63, 64]. La constante de vitesse de l'addition de la plupart des radicaux alkyle avec l'oxygène est de l'ordre de 10^7 à $10^9 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Le radical peroxy peut arracher un atome d'hydrogène du polymère formant ainsi un hydroperoxyde et un nouveau radical alkyle (III), qui va à son tour déclencher un autre cycle de propagation. L'arrachement peut être intramoléculaire (arrachement d'un atome d'hydrogène sur la même chaîne) ou intermoléculaire (arrachement sur une autre chaîne voisine) [65-67].

L'arrachement d'un atome d'hydrogène par un radical peroxy exige la rupture d'une liaison C-H. Cette réaction a une énergie d'activation significative et constitue l'étape déterminante de la vitesse d'oxydation [53]. L'arrachement d'hydrogène se produit préférentiellement sur les liaisons C-H dont l'énergie de liaison est la plus faible. La vitesse d'arrachement de l'atome d'hydrogène par les radicaux peroxy diminue dans l'ordre suivant : hydrogène tertiaire > hydrogène secondaire > hydrogène primaire > hydrogène aromatique [68, 69].

III.2.3. Terminaison

La terminaison se produit quand deux radicaux se recombinent pour donner des produits stables (IV, V et VI). Quand la pression d'oxygène est élevée, les réactions de terminaison se produisent presque exclusivement par recombinaison des radicaux peroxyde (VI). Ceci conduit habituellement à un intermédiaire tétr oxyde très instable, qui se décompose pour donner des produits inactifs :



Dans le cas de deux radicaux peroxyde tertiaires, la réaction aboutirait à deux radicaux alkoxyde pouvant se combiner en peroxyde et une molécule d'oxygène [70-73]. La liaison peroxyde étant thermolabile, elle se décomposera par la suite pour former deux radicaux alkoxyde qui poursuivront le cycle de propagation.

Si l'un des radicaux peroxyde est primaire ou secondaire, le tétr oxyde intermédiaire se décomposera en carbonyle, alcool et en une molécule d'oxygène [74, 75]. Cette réaction est désignée généralement sous le nom du mécanisme de Russel.

Si la pression d'oxygène est basse ou la concentration en oxygène est limitée, par exemple par diffusion, alors les radicaux peroxyde pourront aussi se recombinaison avec les radicaux alkyle pour former des ponts peroxyde (V) [74, 76]. Dans ce cas, l'oxydation devient fonction de la concentration en oxygène. Si l'oxygène est absent, alors la réaction prédominante de terminaison est la recombinaison de deux radicaux alkyle (VI)).

III.2.4. Amorçage

L'amorçage de la thermo-oxydation (création des premiers radicaux) dans les polyamides n'est pas bien connu [77-80] et fait encore, aujourd'hui, l'objet de vives discussions entre chercheurs. Dans l'une de ses études, Tang *et al.* [81] suggère que l'amorçage de l'oxydation dans les polyamides serait l'attaque radicalaire du polymère par des impuretés ou la décomposition des irrégularités structurales créées pendant la synthèse ou la mise en œuvre du polymère.

Enfin, Sebenda et Lanska ont attribué l'amorçage à la décomposition thermique (homolytique) des hydroperoxydes catalysée par les acides [82].

Dans notre application, les dispositifs de protection contre la pollution de l'eau sont utilisés dans le réseau de distribution d'eau potable. Les pièces sont donc en contact permanent avec

l'eau, qui peut être désinfectée par le dioxyde de chlore (DOC). Nous considérerons que le DOC est le principal amorceur de l'oxydation.

III.2.5. Conséquences de l'oxydation

III.2.5.a. Échelle moléculaire

Dong et Gijsman [83] ont étudié l'influence de la température sur la dégradation thermo-oxydative du PA 6 non stabilisé entre 120 et 170 °C dans l'air. Les énergies d'activation déterminées dépendent de l'outil d'analyse utilisé. Une énergie d'activation d'environ 120 kJ / mole a été déterminée pour la consommation d'oxygène, des modifications du spectre UV à 280 nm et la viscosité en solution.

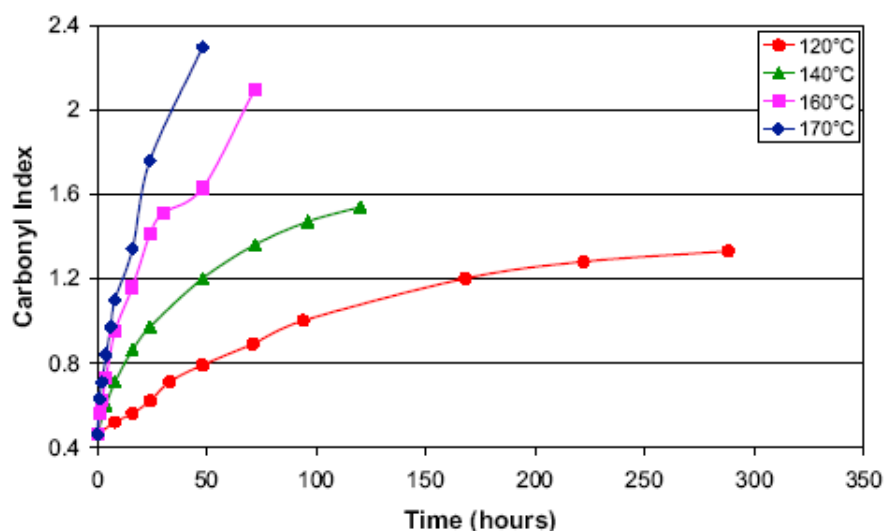


Figure 1-31 : Evolution de l'absorbance normalisée du pic carbonyle du PA 6 situé entre 1710-1760 cm^{-1} dans l'air entre 120 et 170°C [83].

Le suivi des modifications du spectre IR du PA 6 a montré la formation de plusieurs espèces carbonyles. L'ensemble des bandes d'absorption se situent entre 1710 et 1760 cm^{-1} : les cétones à 1715 cm^{-1} , les aldéhydes à 1725 cm^{-1} , les acides carboxyliques à 1750 cm^{-1} et les esters à 1735 cm^{-1} . La bande à 1463 cm^{-1} n'est pas sensible à l'oxydation. Elle ne bouge pas pendant l'oxydation. Elle a donc été utilisée comme bande de référence pour déterminer l'indice des carbonyles. La vitesse de formation des carbonyles est thermiquement activée. Ahlblad *et al.* [84] ont exposé des échantillons du PA 6,6 moulés par injection entre 100 et 130°C dans l'air. Ils ont suivi et observé l'oxydation des couches superficielles des échantillons par spectrophotométrie infrarouge. Ils ont déterminé le profil de l'indice des carbonyles dans l'épaisseur des échantillons, ce qui indique que l'oxydation est contrôlée par

la diffusion. Ils ont observé que l'épaisseur de la couche oxydée est une fonction décroissante de la température.

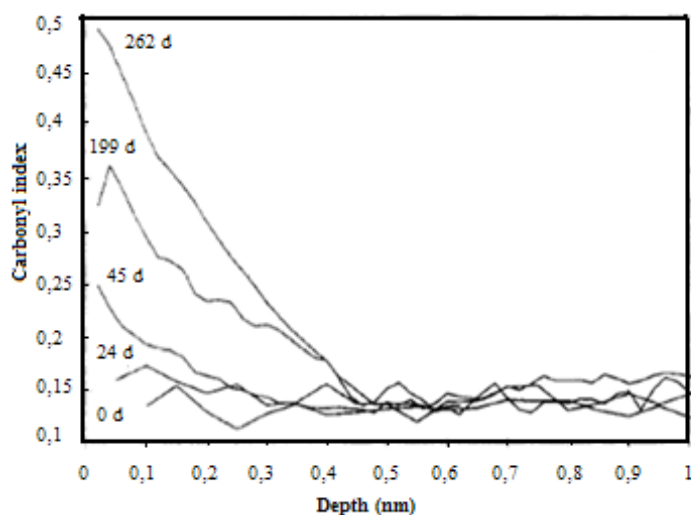


Figure 1-32 : Profils de l'indice des carbonyles du PA 6,6 à 110°C dans l'air [84].

L'épaisseur de la couche oxydée est d'environ 400 et 500 μm à 110°C dans l'air pour le PA 6,6.

III.2.5.b. Échelle macromoléculaire

Dong et Gijsman [83] ont suivi les changements de la masse molaire du PA 6 par viscosimétrie en solution. Les résultats montrent une diminution rapide de la masse molaire au début de l'oxydation, qui est suivie d'un auto-ralentissement. La vitesse maximale de diminution de la masse molaire est thermiquement activée.

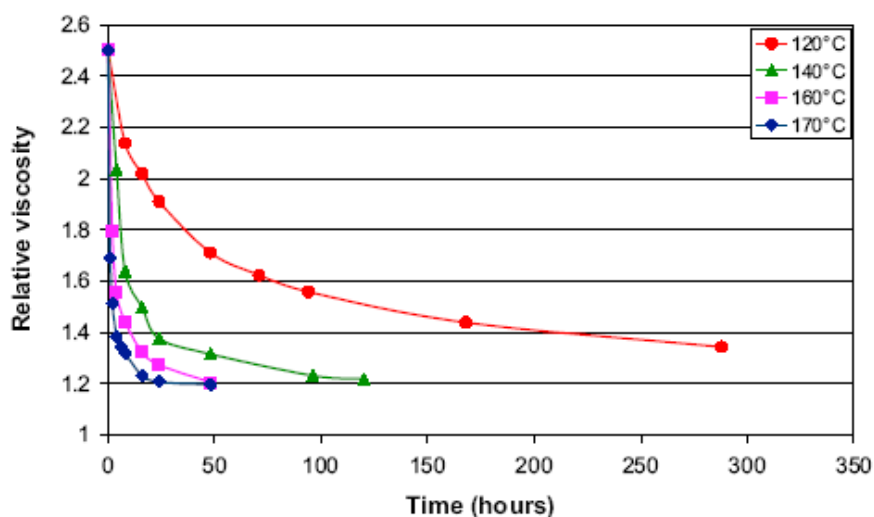


Figure 1-33 : Evolution de la viscosité intrinsèque du PA6,6 entre 120-170°C dans l'air [83].

III.2.5.c. Échelle morphologique

Forsström et Terselius [85] ont suivi les changements de la cristallinité par DSC de films de PA 6 non stabilisé et stabilisé par 200 ppm d'Irganox 1098 entre 100 et 120°C dans l'air. Les deux films montrent une augmentation rapide de la cristallinité au cours des cinq premiers jours de vieillissement, suivie par une augmentation plus lente et linéaire. Ils ont expliqué ce comportement par l'existence de deux processus : d'abord un recuit du polymère, ensuite une chimicristallisation induite par l'oxydation. En effet, les coupures de chaînes générées par l'oxydation libèrent de courts segments de chaînes initialement enchevêtrés et les rendent disponible pour une cristallisation. Après recuit, la chimicristallisation du PA 6 stabilisé est plus lente. Pour chercher l'origine de la cristallisation, Forsström et Terselius [85] ont analysé le thermogramme obtenu par calorimétrie différentielle (DSC) entre 40 et 250°C. Ils ont observé que l'augmentation réelle de la cristallinité au cours du vieillissement à 110°C est inférieure à 2%, et que la principale augmentation de la cristallinité survient pendant l'essai de DSC par recuit.

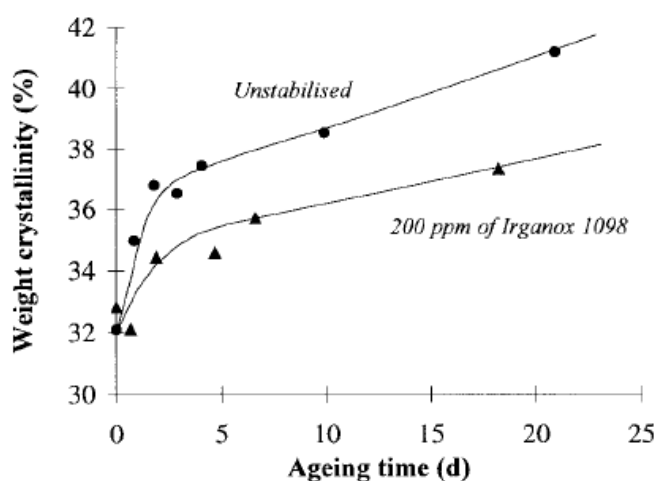


Figure 1-34 : Evolution du taux de cristallinité du PA 6 à 100°C dans l'air [85].

Ils ont aussi observé une diminution de la température de fusion et un élargissement marqué du pic de fusion. Une diminution de 2°C a été observée pour le PA 6 non stabilisé à 110°C dans l'air après 21 jours. L'élargissement du pic de fusion serait dû à la formation de cristaux moins parfaits suite aux coupures de chaînes.

III.2.5.d. Échelle macroscopique

Dong et Gijsman [83] ont suivi aussi l'effet de vieillissement thermique dans l'air sur les propriétés mécaniques du PA 6. L'allongement à la rupture diminue rapidement avec le temps

de vieillissement et la température. Dong et Gijsman [83] ont attribué cette diminution aux coupures de chaînes.

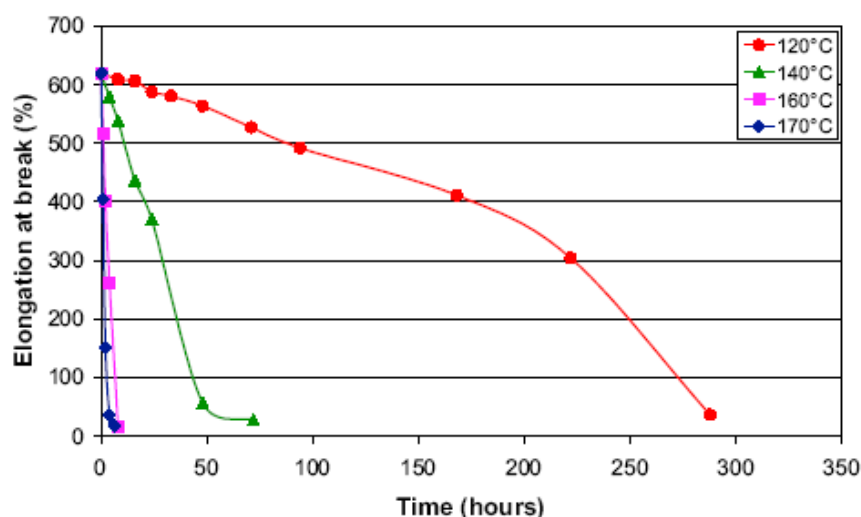


Figure 1-35 : Evolution de l'allongement à la rupture du PA 6 entre 120 et 170°C dans l'air [83].

Forsstrom et Terselius [85] ont étudié aussi l'évolution des propriétés mécaniques du PA 6 non stabilisé et stabilisé par 200 ppm du Irganox 1098 entre 100 et 120°C dans l'air. Ils ont suivi l'effet du vieillissement sur l'allongement à la rupture.

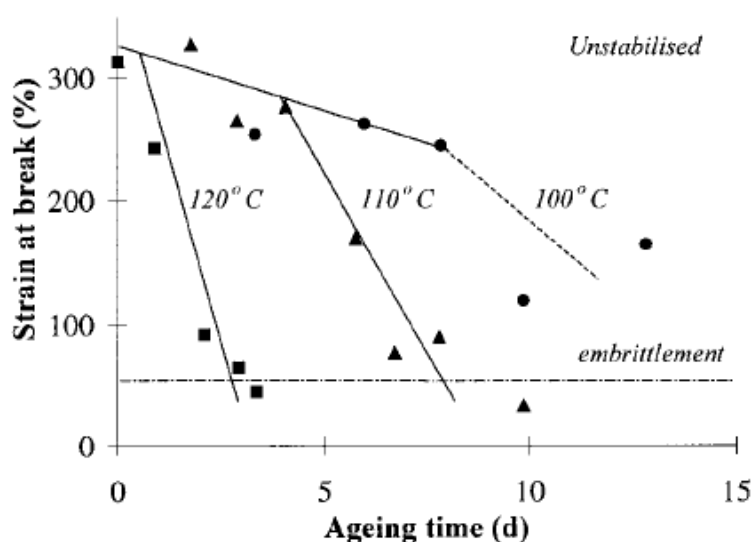


Figure 1-36 : Evolution de l'allongement à la rupture du PA 6 non stabilisé entre 100 et 120°C dans l'air [85].

Ils ont observé une diminution de l'allongement à la rupture jusqu'à des valeurs inférieures à 50% pour le PA 6 pur (Figure 1-36). La vitesse de chute de l'allongement à la rupture est

thermiquement activée. Le même comportement a été observé pour le PA 6 stabilisé par 200 ppm d'Irganox 1098 et 400 ppm d'Irganox B1171.

III.3. Stabilisation des polymères

Les stabilisants sont ajoutés en faible quantité (moins de 2% en masse) dans les polymères industriels pour éviter leur dégradation pendant la mise en forme et leur utilisation en service. Il existe trois types de stabilisation thermique : les désactivateurs de catalyseurs, les piègeurs de radicaux libres et les décomposeurs d'hydroperoxydes. Pour une meilleure protection contre l'oxydation, les industriels utilisent des combinaisons de ces stabilisants créant ainsi un effet synergique.

Les piègeurs de radicaux libres permettent de bloquer la propagation de l'oxydation. On en distingue deux types. Les capteurs de radicaux réagissent avec les radicaux pour former avec eux une liaison covalente [57]. Les amines encombrées (Hindered Amine Light Stabilizers appelés HALS ou HAS) sont souvent utilisées pour les polymères hydrocarbonés mais ne sont efficaces qu'en défaut d'oxygène. Elles sont donc utilisées pour la stabilisation du cœur de des échantillons de polymère, où sont présents les radicaux alkyle en raison de la basse concentration d'oxygène [42]. En excès d'oxygène, on utilise plutôt des donneurs d'hydrogène tel que les phénols encombrés et les amines aromatiques secondaires, qui réagissent avec les radicaux peroxy pour former des hydroperoxydes [86].

Les décomposeurs d'hydroperoxydes (D-H) sont un autre type d'antioxydants efficaces. Il s'agit, par exemple, des composés organiques phosphorés et soufrés. Ils transforment les hydroperoxydes en produits non-radicalaires thermiquement stables. Ils permettent donc de bloquer l'amorçage de l'oxydation [57]. Ces stabilisants sont habituellement utilisés en combinaison avec les piègeurs de radicaux.

III.3.1. Stabilisation des polyamides

Les trois principaux types de stabilisants utilisés dans les polyamides sont : les sels de cuivre/iode, les amines aromatiques secondaires et les phénols encombrés. En effet, les sels de cuivre/iode sont les plus efficaces, mais ils sont à l'origine de problèmes de décoloration, ce qui limite leur utilisation [87].

Peu de publications traitent de la stabilisation des polyamides [88, 89]. Les polyamides aliphatiques sont habituellement stabilisés avec une faible concentration de sels de cuivre (>

50 ppm) en combinaison avec des halogènes ioniques tels que l'iodure et le bromure [79, 90]. L'efficacité de ce système de stabilisants est remarquable. La recherche sur le mécanisme de stabilisation avec des composés cuivre/halogène se poursuit.

Les amines aromatiques sont un autre stabilisant classique des polyamides, cependant elles mènent à une décoloration du polymère. Elles ne sont donc pas utilisées dans le cadre d'applications alimentaires. Par contre, des antioxydants phénoliques sont couramment ajoutés pour stabiliser les polyamides tout en conservant leur coloration initiale [57].

III.3.2. Phénols encombrés

Les phénols encombrés (*Figure 1-38*) sont des donneurs d'hydrogène. Ils réagissent suivant le mécanisme suivant (*Figure 1-37*) [91] :

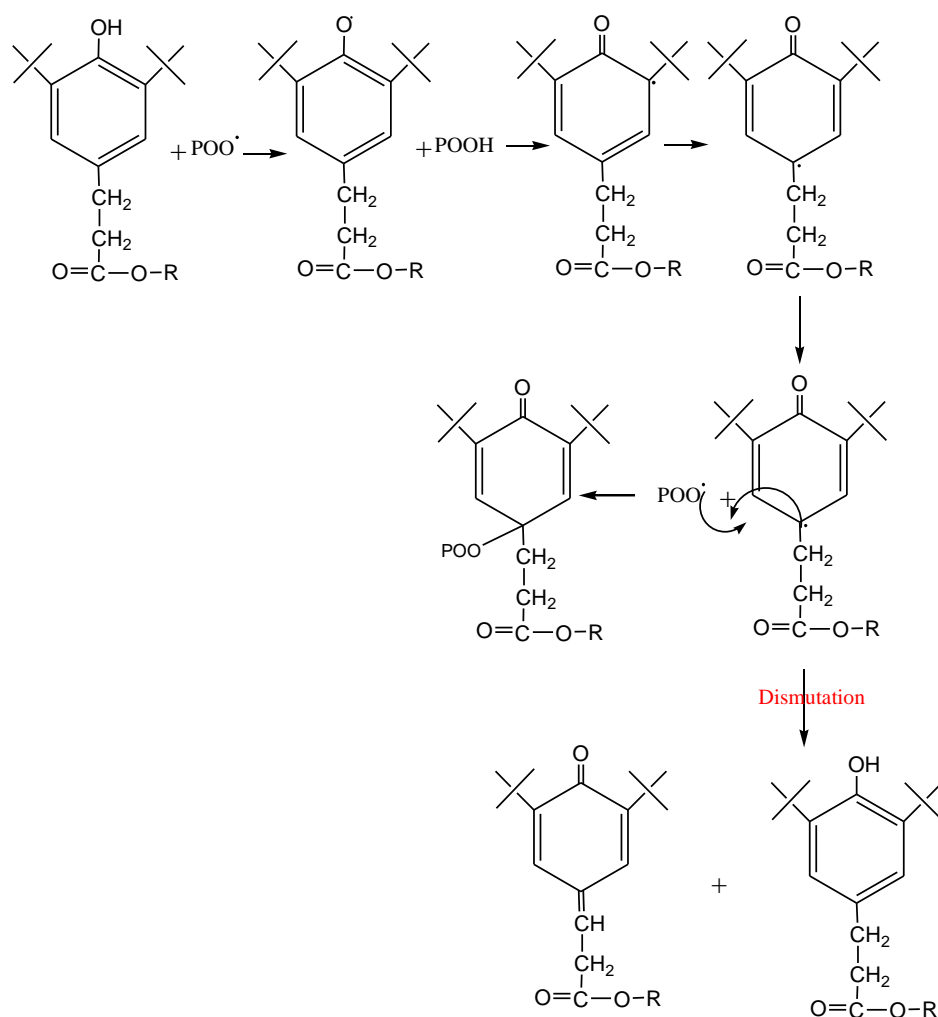


Figure 1-37 : Mécanisme réactionnel des phénols.

D'après ce schéma, l'attaque radicalaire est la première étape réactionnelle. L'atome d'hydrogène le plus labile du phénol est donné à un radical, ce qui conduit à la formation d'un radical phenoxy relativement stable, qui se transforme ensuite en produit coloré (quinone methide), voire se régénère en phénol (*Figure 1-37*).

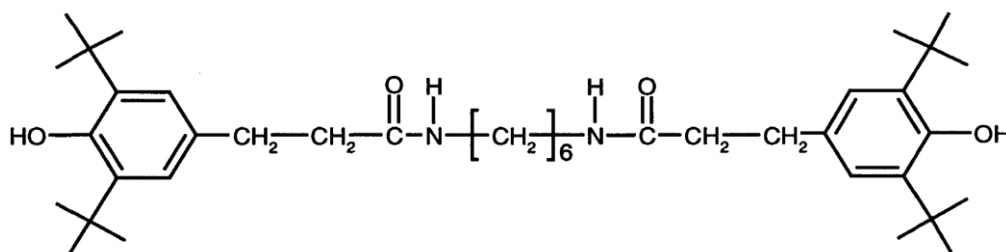


Figure 1-38 : Structure chimique de l'Irganox 1098.

Toutefois, les phénols sont plus efficaces dans les polyoléfines que dans les polyamides. Cela serait le résultat de l'établissement de liaisons hydrogène entre le phénol et les groupes amide [90]. On s'attend à ce que ce type de stabilisants soit plus efficace lorsqu'il possède une longue chaîne carbonée contenant des groupements amide. En effet, dans ce cas, le phénol est plus soluble dans les polyamides, ce qui permet d'en incorporer de plus grandes concentrations.

III.3.3. Phosphites organiques

Les phosphites organiques, comme l'Irgafos 168 (*Figure 1-39*), sont des décomposeurs d'hydroperoxydes. Les phosphites empêchent le démarrage de l'oxydation en décomposant les hydroperoxydes par voie non radicalaire (*Figure 1-40*). Ces stabilisants sont plutôt efficaces à haute température et sont donc ajoutés pour empêcher l'oxydation du polymère pendant sa mise en œuvre. Les phosphites ne sont jamais utilisés seuls, mais mélangés avec des piègeurs de radicaux (phénols encombrés), avec lesquels ils développent des effets de synergie.

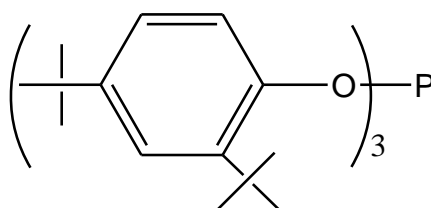


Figure 1-39 : Structure chimique de l'Irgafos 168.

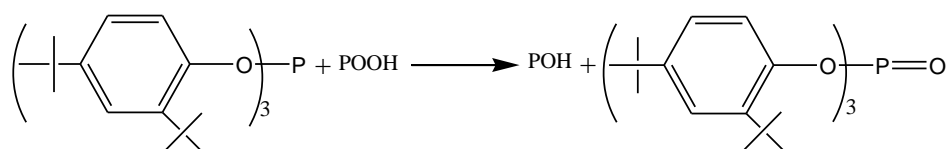


Figure 1-40 : Décomposition non radicalaire d'un hydroperoxyde par un phosphite organique.

III.3.4. Cuivre/ sel de iode

Le sel de cuivre/iode contient un mélange de l'acétate de cuivre et l'iodure de potassium. Il fait partie des stabilisants les plus efficaces des polyamides aliphatiques [87]. Cependant, la décoloration limite ses applications. Son mécanisme d'action se décomposerait en deux étapes, comme le montre la Figure 1-41. La première étape est la décomposition des groupes hydroperoxyde par l'iode (I) en présence d'un acide pour donner un alcool, semblable à la réaction impliquée dans la méthode, bien connue, de titration par les ions iodures [92]. L'alcool formé est susceptible de se recombiner par coupure de chaîne (étape 2) et ainsi, de conduire à deux extrémités de chaîne : l'une amine et l'autre aldéhyde.

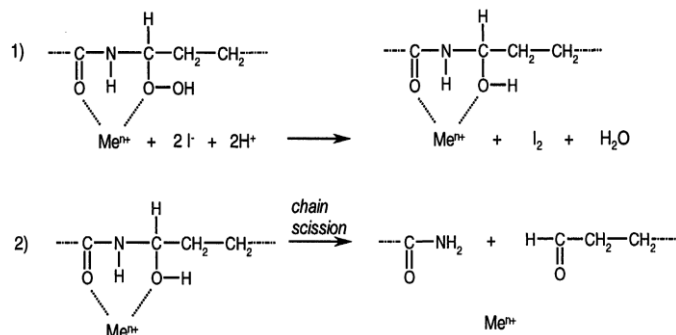


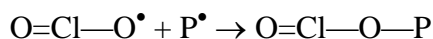
Figure 1-41 : Mécanisme de stabilisation par un sel de Cu/I, 1) Décomposition catalysée des hydroperoxydes, 2) Coupure de chaîne.

III.4. Attaque chimique par le dioxyde de chlore (DOC)

Le DOC est un puissant désinfectant connu pour détruire les composés organiques par attaque radicalaire [93]. Le vieillissement chimique du PA 6,6 au contact du DOC est la partie originale de cette thèse. En effet, il y a très peu d'études réalisées sur le vieillissement des polymères en présence de dioxyde de chlore en raison de l'instabilité de ce gaz à température ambiante (produit explosif et toxique), ce qui pose des problèmes de sécurité évidents dans un laboratoire.

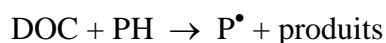
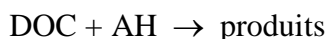
Colin *et al.* [94, 95] ont réalisé des vieillissements de films de polyéthylène (PE) non stabilisé et non chargé dans des solutions de 80-100 ppm de DOC entre 20 et 40°C. Différentes méthodes de caractérisation (IR, rhéométrie à l'état fondu et traction uniaxiale) ont permis de mettre en évidence que l'attaque du PE par le DOC conduit à sa fragilisation. Ces vieillissements ont été réalisés en statique dans une solution de DOC dont la concentration a été périodiquement réajustée à sa valeur initiale.

Il s'est avéré que le DOC amorce l'oxydation du PE. Il est responsable de l'accumulation d'hydroperoxydes (POOH) dont la décomposition engendre des coupures de chaînes. À $T < 40^\circ\text{C}$, la décomposition homolytique des hydroperoxydes est très lente. La vitesse d'oxydation s'accélère de manière importante lorsque [POOH] atteint une valeur critique, induisant une décomposition bimoléculaire des hydroperoxydes. La masse molaire moyenne en poids (M_w) diminue, et la fragilisation du matériau apparaît lorsque M_w atteint la valeur critique de 70 kg/mole. Le titrage de chlore a permis de quantifier le nombre de chlores (Cl) greffés aux chaînes macromoléculaires. Cette présence de chlore peut être attribuée à l'addition de DOC aux radicaux alkyle, pour donner des chlorites organiques :



Il s'avère que le DOC est beaucoup plus réactif que des radicaux peroxyde PO_2^\bullet , aussi bien dans l'arrachement d'hydrogène que dans la terminaison. Cela a été montré en déterminant les constantes de vitesse k_x des réactions élémentaires du mécanisme de dégradation.

Le DOC est soluble dans le PE car il s'agit d'une espèce non-ionique (peu polaire). En tant que radical, le DOC peut arracher les hydrogènes des antioxydants phénoliques (AH) et du PE (PH). Il rend donc inactif les antioxydants, puis amorce l'oxydation du PE par voie radicalaire, l'oxygène pouvant provenir de l'eau, mais aussi de l'air environnant par diffusion à travers les canalisations. Ainsi, le DOC serait directement impliqué dans les trois réactions suivantes :



Chaque coupure de chaîne conduit à la formation d'espèces carbonyle. Cependant, il s'avère que le nombre de coupures de chaînes par coupure β des radicaux alkoxyde PO^\bullet est beaucoup plus faible que la concentration en espèces carbonyle. Ce résultat suggère qu'il existe un autre mécanisme de recombinaison des paires de radicaux peroxyde menant à la formation

d'espèces carbonyle indépendamment des coupures de chaînes. Il pourrait s'agir de la terminaison de Russel.

Cette étude permet de mettre en évidence l'attaque radicalaire des antioxydants et du polymère par le DOC grâce à des essais de vieillissement accéléré. L'antioxydant n'est attaqué que dans une couche superficielle, ce qui signifie que l'attaque radicalaire du PE est contrôlée par la diffusion du DOC. Des études de profils de concentration d'antioxydants dans la paroi des tuyaux montrent qu'à long terme, la diffusion des stabilisants joue un rôle dans la dégradation. La seconde étape de ce travail était d'étudier les mécanismes de fragilisation du PE et de mettre en évidence l'importance de l'oxydation dans le mécanisme de dégradation qui conduit à des coupures de chaînes statistiques. Ainsi un modèle permettant de prédire la défaillance des tuyaux en fonction de la pression et la température de l'eau, mais aussi de la concentration en désinfectant dans l'eau.

Zebger *et al.* [96] ont étudié le vieillissement de poly(sulfure 1,4-phenylene) (PPS) dans une eau chlorée, pour identifier les espèces réactives impliquées dans les réactions de dégradation. Ces espèces sont : Cl_2 , HOCl , et l'oxygène moléculaire O_2 , qui existent dans l'eau chlorée et dont leurs concentrations sont dépendantes du pH. La dégradation de polymère a été suivie en fonction du pH par spectrophotométrie IR. Zebger *et al.* ont montré que le Cl_2 et le HOCl représentent les principaux amorceurs de la dégradation dans ces conditions, et que les réactions pertinentes se produisent à des pH compris entre 2 et 8. Les produits réactionnels n'incluent pas seulement le sulfoxyde et le sulfone, mais aussi des espèces dérivées de la chloration du cycle aromatique et son oxydation. Ils ont étudié le couplage diffusion-réaction par cartographie IR.

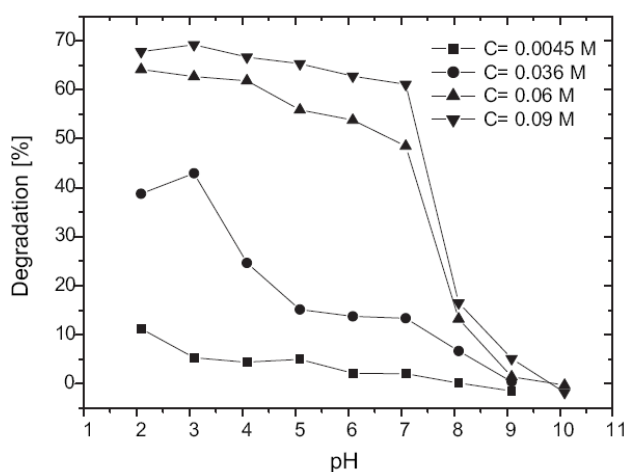


Figure 1-42 : Taux de dégradation du PPS en fonction du pH après 3h d'exposition dans différentes concentrations d'eau chlorée à température ambiante [96].

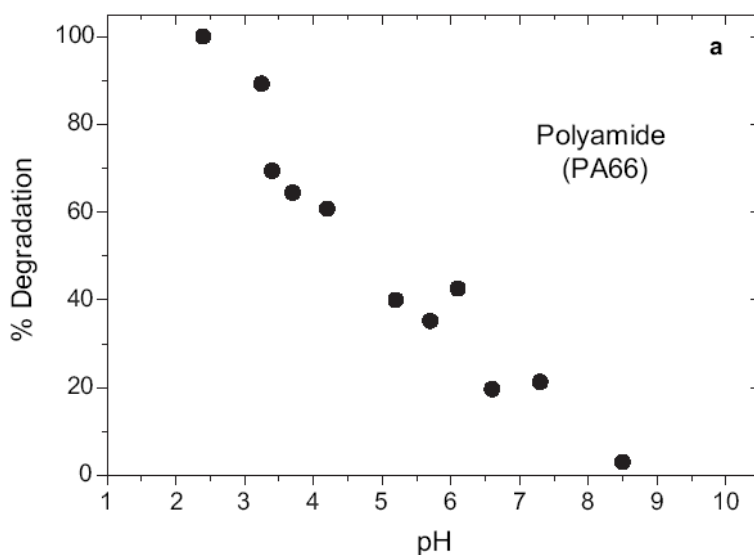


Figure 1-43 : Taux de dégradation du PA 6,6 en fonction du pH après 1h d'exposition dans différentes concentrations d'eau chlorée à température ambiante [96].

Zebger *et al.* [96] ont étudié l'effet du pH, par immersion du PPS dans des solutions alcalines avec des concentrations initiales différentes de NaOCl. Le suivi du pic situé à 1470 cm^{-1} , attribué à la liaison C=C du cycle phényle du PPS, permet de montrer que la dégradation est plus prononcée dans les pH acides.

Ils ont montré que la dégradation du PPS est plus prononcée sur la gamme de pH entre 6 et 8. Par contre, le PA 6,6, le polystyrène et le poly(styrène-co-butadiène) sont moins réactifs dans la même gamme de pH.

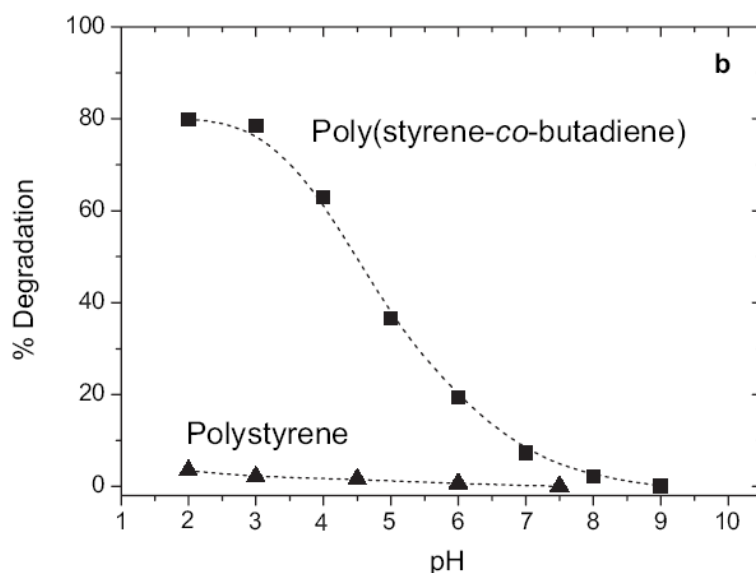


Figure 1-44 : Taux de dégradation en fonction du pH après 3h d'exposition dans différentes concentrations d'eau chlorée à température ambiante [96].

Zebger *et al.* [96] ont aussi déterminé les profils de consommation des liaisons C=C et de formation des produits d'oxydation dans l'épaisseur des échantillons par cartographie IR.

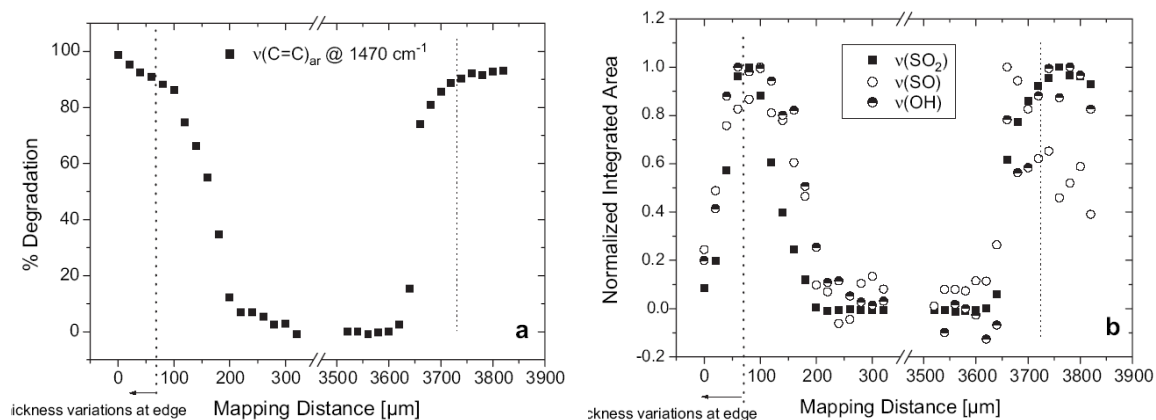


Figure 1-45 : Profils de dégradation dans un échantillon épais de PPS après 1 semaine passée dans une eau chlorée de concentration 0,2 M et un pH = 3 à température ambiante.
a) Doubles liaisons C=C, b) Sulfoxides, sulfones et hydroxyles.

Ils ont remarqué que les produits d'oxydation (sulfoxydes, sulfones, et hydroxyles) ne sont pas stables sur la surface de l'échantillon. Cette instabilité a été attribuée à une perte physique des produits d'oxydation. Ce comportement n'a pas été observé dans le cas des doubles liaisons C=C, car il s'agit d'un suivi de la disparition d'une bande IR et non d'une apparition.

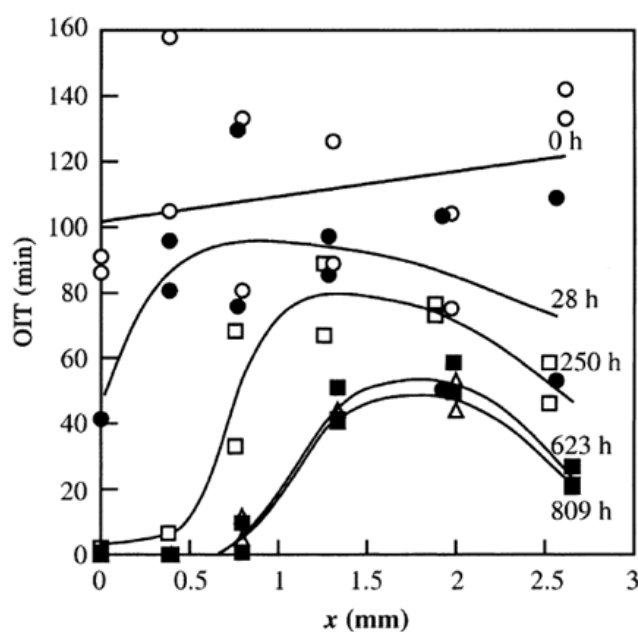


Figure 1-46 : Profils de temps d'induction d'oxydation dans l'épaisseur de tuyaux en PEhd après différentes durées d'exposition au contact d'une eau chlorée (3 ppm) à 105°C [97].

Hassinen *et al.* [97] ont étudié la dégradation de tuyaux en polyéthylène haute densité (PEhd) en présence d'eau chlorée à des températures élevées, comprises entre 95 et 105°C. Le PEhd a

été stabilisé par un mélange synergique de phénols encombrés et de phosphites. Des mesures du temps d'induction à l'oxydation (OIT) par DSC ont montré que le système de stabilisation est rapidement consommé par l'attaque des désinfectants chlorés dans une couche superficielle de 0,4 mm d'épaisseur. Ils ont remarqué que la croissance de la couche oxydée du polymère est constante au cours du temps.

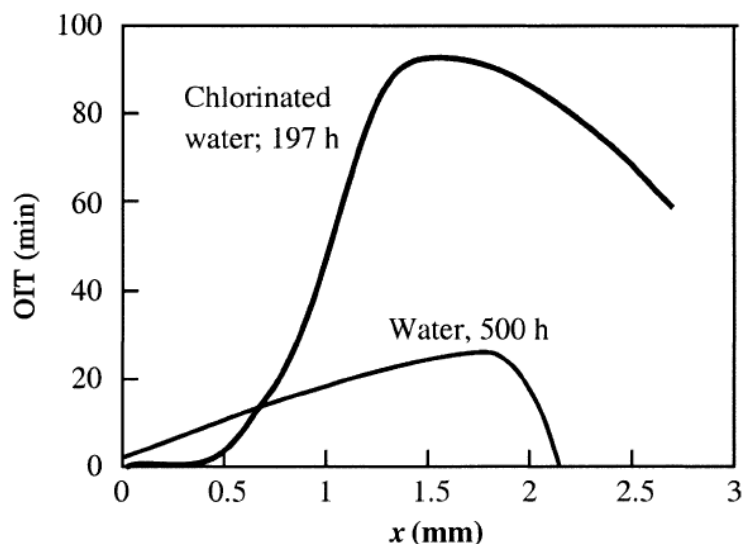


Figure 1-47 : Profils de temps d'induction d'oxydation dans l'épaisseur d'un tuyaux en PEhd après respectivement 500 et 197h d'exposition au contact d'une eau pure et d'une eau chlorée (3ppm) à 105°C [98].

Les OIT réalisés par Karlson *et al.* [98] montrent une asymétrie plus importante dans le cas des tuyaux exposés à l'eau chlorée que dans le cas des tuyaux exposés à l'eau distillée (Figure 1-47). La forme des profils OIT suggère que la perte importante d'efficacité du stabilisant dans la paroi intérieure du tuyau est principalement due à la consommation chimique de l'antioxydant.

IV. METHODES DE PREDICTION DE LA DUREE DE VIE D'UN POLYMERRE

En présence d'eau et/ou d'oxygène, les changements de structure moléculaire conduisent à une altération du comportement mécanique du polymère à long terme. La durée de vie t_F du polymère est définie comme le moment à partir duquel le matériau ne peut plus être utilisé. Verdu [99] a défini la durée de vie d'un polymère comme la durée entre la date de fabrication de la pièce et la date où les propriétés d'usage sont en dessous d'une valeur critique, souvent choisie d'une manière plus ou moins arbitraire.

Colin *et al.* [100] précisent qu'il existe de nombreuses causes de dégradation des polymères. La température mérite une attention particulière, car c'est un facteur d'accélération du vieillissement chimique. En outre, des phénomènes de vieillissement physique et chimique souvent coexistent et interagissent entre eux.

Il existe plusieurs méthodes pour prédire la durée de vie des polymères. Nous allons nous intéresser à l'approche empirique arrhénnienne encore largement employée dans l'industrie, avant de nous focaliser sur l'approche mécanistique qui a été développée au sein du laboratoire PIMM.

IV.1. Approche empirique arrhénnienne

Les études de prévision de durée de vie sur les matériaux polymères ont recours au vieillissement accéléré. Les durées de fragilisation sont déterminées à des températures élevées et ces données sont ensuite extrapolées à température ambiante pour prédire le comportement du matériau dans les conditions d'utilisation. Le modèle empirique le plus utilisé dans le domaine du vieillissement des polymères est la loi d'Arrhenius. L'utilisation de cette loi suppose que le vieillissement est contrôlé par une réaction chimique élémentaire ayant une constante de vitesse k . La variation de k avec la température suit l'équation générale suivante :

$$k = A \times \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{Équation 1-15}$$

où

E_a est l'énergie d'activation,

R la constante des gaz parfait ($R=8,314 \text{ J/mole/K}$),

T la température absolue et A est le facteur pré-exponentiel.

Autrement dit, en échelle logarithmique, $\ln(k)$ est proportionnel à l'inverse de la température ($1/T$) (Équation 1-16) :

$$\ln k = \ln A + \frac{-E_a}{RT} \quad \text{Équation 1-16}$$

Tamblyn *et al.* [101] sont l'une des premières équipes à avoir montré les limites de l'approche de prédiction de la durée de vie basée sur des vieillissements accélérés. Ils ont mis en

évidence une rupture de pente vers 80°C dans le graphe d'Arrhenius du temps d'induction à l'oxydation du PP dans l'air. Aux températures supérieures à 80°C, l'énergie d'activation serait de 156 kJ/mole. Aux températures inférieures à 80°C, elle ne serait que de 36 kJ/mole [101]. Ils montrent ainsi les dangers d'une extrapolation à basse température à partir des résultats obtenus à haute température, typiquement au-dessus de 80°C pour le PP.

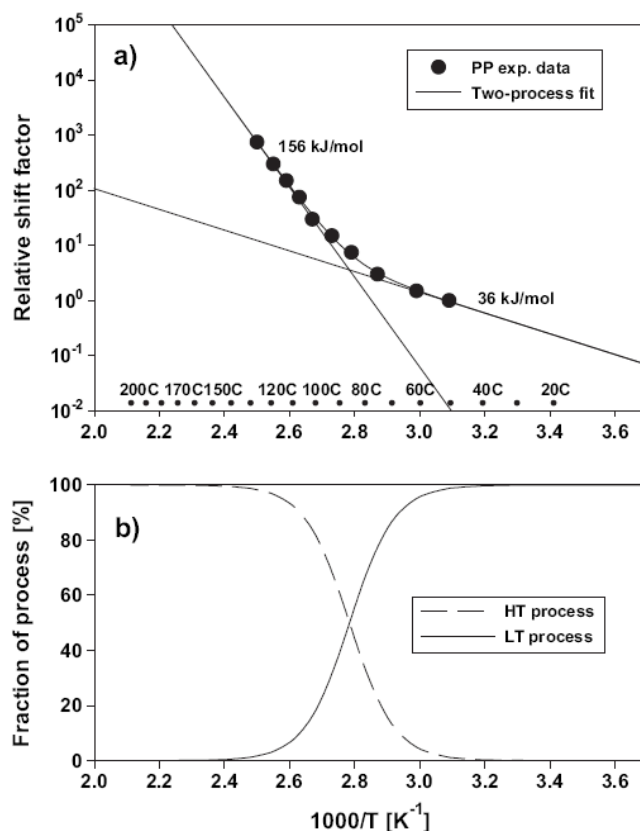


Figure 1-48 : a) Discontinuité du graphe d'Arrhenius du temps d'induction à l'oxydation du PP entre 50 et 130 °C dans l'air. b) Contribution relative de chaque processus de dégradation [102].

Oswald et al. [103] ont montré que la durée de vie du PP, calculée à partir des courbes de consommation d'oxygène entre 75 et 140°C dans l'air, peut être largement surestimée. Ils ont exprimé une certaine prudence pour les extrapolations à basse température. En 1970, Richter [104] a présenté des données plus détaillées du temps d'induction à l'oxydation du PP pur obtenues sur une plus large plage de température (50-150°C). Ils confirment ainsi la rupture de pente vers 80°C du graphe d'Arrhenius.

Howard et Gilroy [105] ont étudié le vieillissement thermique de PEs stabilisés entre 120 et 180°C dans l'air. Ils mettent en garde contre les extrapolations des résultats à basse

température en raison de la présence de plusieurs phénomènes physiques dans l'intervalle de température étudié pouvant conduire à des discontinuités dans les graphes d'Arrhenius :

- le point de fusion du polymère
- le changement de solubilité des antioxydants, etc....

IV.2. Approche mécanistique

L'approche mécanistique est basée sur le schéma standard d'oxydation des polymères hydrocarbonés développé par Bolland et Gee [60, 68]. Cette approche consiste à résoudre un système d'équations différentielles pour suivre l'évolution du matériau à l'échelle moléculaire. Les différentes constantes de vitesse sont déterminées expérimentalement à partir d'essais de vieillissement accéléré. Cette approche donne accès au nombre de coupures de chaînes n et permet donc de suivre l'évolution du matériau à l'échelle macromoléculaire. En utilisant la loi de Saïto (Équation 1-17) [106, 107], on peut calculer l'évolution de la masse molaire M_n du polymère pendant le vieillissement. A partir d'un critère de fin de vie structural (par exemple une masse molaire critique), on peut alors déterminer la durée de vie du matériau.

$$n(t) = \frac{1}{M_n(t)} - \frac{1}{M_{n_0}} \quad \text{Équation 1-17}$$

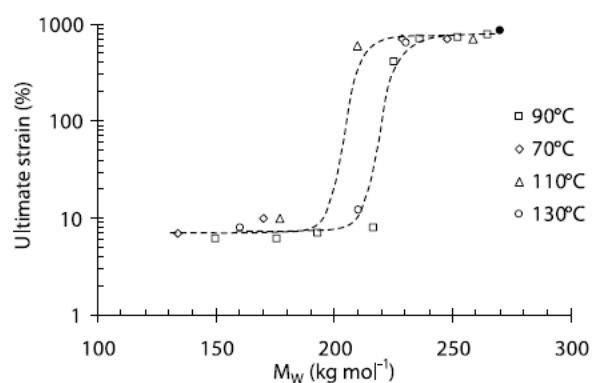


Figure 1-49 : Variation de la masse molaire en fonction de l'allongement à la rupture d'un PP après exposition entre 70 et 130°C dans l'air [108].

Fayolle *et al.* [108] ont montré que, dans le cas du PP, la coupure de chaîne est la principale cause de la chute de masse molaire. Chaque acte de coupure de chaîne libère un court segment de chaîne du réseau d'enchevêtrements de la phase amorphe qui migre et s'intègre à la phase

cristalline. Il s'agit du processus de chimicristallisation [109]. L'épaississement des lamelles cristallines conduit à une réduction de la distance interlamellaire. Le matériau initialement ductile devient fragile quand la distance interlamellaire atteint une valeur critique (transition ductile/fragile). La physico-chimie fournit une description détaillée des changements macromoléculaires qui se produisent au cours de ce processus, mais ne prend pas en compte pour l'instant les aspects cinétiques de défaillance.

V. CONCLUSION

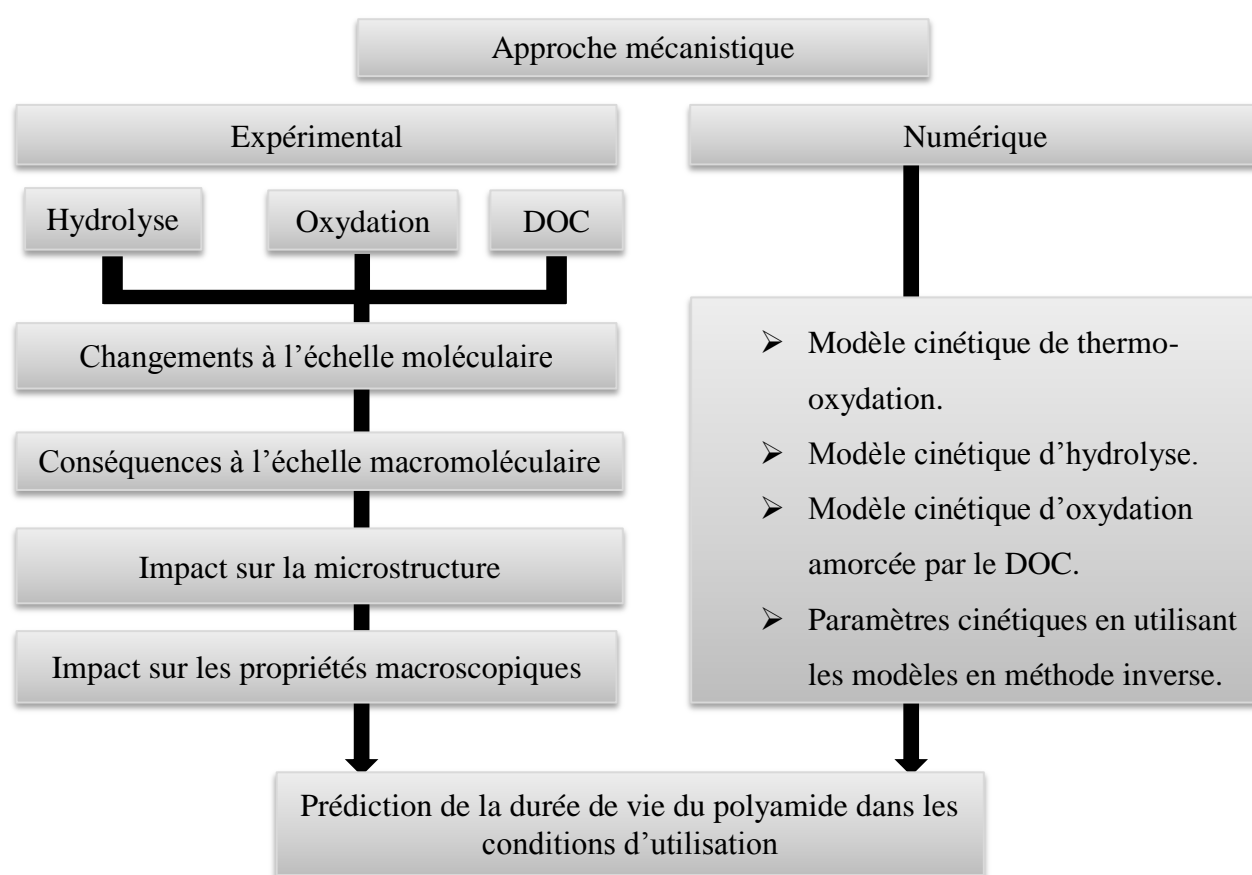
Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes familles de polyamides qui existent ainsi que leur mode de synthèse. Ensuite nous avons montré les propriétés physico-chimiques et la structure du PA 6,6. Nous avons aussi exposé les modèles les plus simples de sorption d'eau. Les conséquences de la sorption sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques ont aussi été évoquées. Ensuite, nous avons expliqué la perméation d'oxygène ainsi que son mécanisme.

La partie dégradation a été consacrée aux trois processus de dégradation susceptibles de se produire dans les disconnecteurs en PA 6,6. Gonçalves et *al.* [46] a considéré que le processus de dégradation du PA 6,6 dans l'eau distillée entre 25 et 90°C est l'oxydation. Par contre, Alam a montré, par l'utilisation de la spectroscopie RMN de l'O¹⁷, que le mécanisme prédominant entre 65 et 125°C est l'hydrolyse du PA 6,6.

Nous avons montré les évolutions structurales des polymères au cours du vieillissement hydrolytique. L'oxydation des polymères hydrocarbonés a aussi été évoquée, nous avons montré le schéma standard d'oxydation. Ensuite, nous avons montré les conséquences de l'oxydation aux échelles supérieures pour certains polyamides (PA 6 et PA 6,6). Ahlblad et *al.* [84] ont montré que la couche superficielle oxydée du PA 6,6 est d'environ 400 et 500 µm à 110°C dans l'air. Dans la partie attaque chimique par le DOC, nous avons rappelé les études précédentes réalisées sur d'autres polymères (PE, PPS et PA 6,6). Zebger et *al.* ont montré que le taux de dégradation du PPS est plus important dans une solution d'eau chlorée à faible pH.

Nous avons aussi détaillé la stabilisation des polymères et notamment des polyamides, par trois types de stabilisants : les phénols encombrés, les phosphites organiques et le mélange cuivre/sel d'iodure. Nous avons aussi expliqué les modes d'action de ces trois types de stabilisants.

Enfin, nous avons montré les différentes méthodes de prédiction de la durée de vie d'un polymère. Nous avons d'abord expliqué l'approche empirique Arrhénienne. Tamblyn *et al.* [101] ont montré la limitation de cette approche par la mise en évidence d'une rupture de pente dans le graphe d'Arrhenius du temps d'induction à l'oxydation du PP à 80°C dans l'air. Nous avons aussi expliqué l'approche mécanistique qui repose sur le schéma standard d'oxydation mis au point par Bolland et Gee [60]. Cette approche a donnée d'excellents résultats dans le cas de la thermo-oxydation du PE. Nous allons maintenant tenter de l'adapter pour modéliser le comportement du PA 6,6 sur le réseau intérieur de distribution d'eau potable. Cette démarche est résumée dans le schéma suivant :



VI. LISTE DES FIGURES

<i>Figure 0-1 : Photo d'un clapet EA (à gauche) et d'un disconnecteur BA (à droite) [1].</i>	3
<i>Figure 0-2 : Schématisation du «retour d'eau» vers le réseau de distribution d'eau potable public [1].</i>	4
<i>Figure 0-3 : Disconnecteur de type BA installé sur le réseau d'eau potable.</i>	5
<i>Figure 1-1 : Structure chimique du PA 6,6.</i>	10
<i>Figure 1-2 : Formation de la liaison amide [5].</i>	11
<i>Figure 1-3 : Synthèse du sel de nylon 6,6 [2].</i>	12
<i>Figure 1-4: Processus industriel de polymérisation du PA 6,6 [10].</i>	12
<i>Figure 1-5 : Formation de liaisons hydrogène dans le PA 6,6 responsables d'un alignement des chaines et d'un fort taux de cristallinité.</i>	14
<i>Figure 1-6 : Arrangement des plans moléculaires pour les phases α et β du PA 6,6.</i>	14
<i>Figure 1-7 : Représentation 3D de la maille unitaire du PA 6,6 selon Bunn et Garner [14].</i>	15
<i>Figure 1-8 : Maille élémentaire et paramètres de maille.</i>	16
<i>Figure 1-9 : PA 6,6 exposé à l'eau. 1) Molécules d'eau fortement liées ; 2) Molécules d'eau faiblement liées ; 3) Agrégats d'eau [20].</i>	17
<i>Figure 1-10: Evolution de la Tg du PA 6,6 en fonction du pourcentage d'humidité relative à 25°C [22].</i>	18
<i>Figure 1-11 : Réarrangement local des chaines dans la phase amorphe.</i>	18
<i>Figure 1-12 : Observation micrographique d'un film de PA 6,6. Mise en évidence de sphérolites [23].</i>	19
<i>Figure 1-13 : Principaux types d'isothermes de sorption d'eau des polymères. a) Henry ; b) Zimm-Lundberg; c) Flory-Huggins [31].</i>	23
<i>Figure 1-14 : Isothermes de sorption du PA 6,6 à 25, 35 et 45°C [22].</i>	24
<i>Figure 1-15 : Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère [38].</i>	26
<i>Figure 1-16 : Mécanisme de sorption d'eau proposé par Puffr et Sebenda. A) PA 6,6 sec ; B) PA 6,6 exposé dans l'eau. 1) Molécules d'eau fortement liées; 2) Molécules d'eau faiblement liées; 3) Agrégats d'eau [20].</i>	27
<i>Figure 1-17: Effet de l'absorption d'eau sur la Tg. Mise en évidence du phénomène de plastification [22].</i>	27
<i>Figure 1-18 : Schéma d'évolution des propriétés physico-chimiques ou mécaniques au cours du vieillissement thermique d'un polymère.</i>	30
<i>Figure 1-19 : Hydrolyse et condensation des polyamides.</i>	31
<i>Figure 1-20 : Evolution de la concentration des acides carboxyliques dans l'eau entre 65 et 125°C [44].</i>	31

<i>Figure 1-21 : Evolution du spectre IR 4000 et 400 cm⁻¹ du polyester L immergé dans une solution alcaline à 50°C à pH = 12,7. Un zoom de la zone IR entre 1650 et 1500 cm⁻¹ est présenté dans le médaillon.</i>	32
<i>Figure 1-22 : Absorbance du pic IR des acides carboxyliques en fonction du temps d'immersion des polyesters L, H et M à 50°C à pH = 12,7. L'absorbance a été normalisée par rapport à l'épaisseur des échantillons.</i>	32
<i>Figure 1-23 : Evolution de l'absorbance du pic à 3080 cm⁻¹ en fonction du temps d'immersion dans l'eau distillée entre 25 et 90°C[46]. L'absorbance de ce pic a été normalisée par sa valeur initiale.</i>	34
<i>Figure 1-24 : Evolution de l'absorbance du pic à 3080 cm⁻¹ en fonction du temps d'exposition. L'absorbance de ce pic a été normalisée par sa valeur initiale. 1) et 2) : film du PA 6,6 exposé dans une eau distillée à 25 et 70°C respectivement, 3) film du PA 6,6 exposé dans une eau désoxygénée à 70°C, 4) film du PA 6,6 exposé dans une eau saturée en 8-hydroxyquinoline [46].</i>	34
<i>Figure 1-25 : Indice de polydispersité en fonction de la masse molaire pendant le vieillissement hydrolytique du PA 11 à 120°C à un pH compris entre 2 et 4 [47].</i>	35
<i>Figure 1-26 : Evolution du nombre de coupures de chaînes pendant l'hydrolyse du PA 11 à 90°C à pH = 2 [47].</i>	36
<i>Figure 1-27 : Evolution de la viscosité intrinsèque du PA 11 en immersion dans l'eau pure entre 90 et 140°C [48].</i>	37
<i>Figure 1-28 : Evolution de l'indice de polydispersité du PET dans l'eau pure à 100°C [49].</i>	37
<i>Figure 1-29 : Evolution de la masse molaire viscosimétrique du PET dans l'eau pure à 100°C [49].</i>	38
<i>Figure 1-30 : Evolution des propriétés mécaniques de polyesters linéaires et tridimensionnels après différentes durées d'exposition dans l'eau distillée à 100°C [50].</i>	38
<i>Figure 1-31 : Evolution de l'absorbance normalisée du pic carbonyle du PA 6 situé entre 1710-1760 cm⁻¹ dans l'air entre 120 et 170°C [83].</i>	42
<i>Figure 1-32 : Profils de l'indice des carbonyles du PA 6,6 à 110°C dans l'air [84].</i>	43
<i>Figure 1-33 : Evolution de la viscosité intrinsèque du PA6,6 entre 120-170°C dans l'air [83].</i>	43
<i>Figure 1-34 : Evolution du taux de cristallinité du PA 6 à 100°C dans l'air [85].</i>	44
<i>Figure 1-35 : Evolution de l'allongement à la rupture du PA 6 entre 120 et 170°C dans l'air [83].</i>	45
<i>Figure 1-36 : Evolution de l'allongement à la rupture du PA 6 non stabilisé entre 100 et 120°C dans l'air [85].</i>	45
<i>Figure 1-37 : Mécanisme réactionnel des phénols.</i>	47
<i>Figure 1-38 : Structure chimique de l'Irganox 1098.</i>	48
<i>Figure 1-39 : Structure chimique de l'Irgafos 168.</i>	48

<i>Figure 1-40 : Décomposition non radicalaire d'un hydroperoxyde par un phosphite organique.....</i>	<i>49</i>
<i>Figure 1-41 : Mécanisme de stabilisation par un sel de Cu/I, 1) Décomposition catalysée des hydroperoxydes, 2) Coupure de chaîne.....</i>	<i>49</i>
<i>Figure 1-42 : Taux de dégradation du PPS en fonction du pH après 3h d'exposition dans différentes concentrations d'eau chlorée à température ambiante [96].....</i>	<i>51</i>
<i>Figure 1-43 : Taux de dégradation du PA 6,6 en fonction du pH après 1h d'exposition dans différentes concentrations d'eau chlorée à température ambiante [96].....</i>	<i>52</i>
<i>Figure 1-44 : Taux de dégradation en fonction du pH après 3h d'exposition dans différentes concentrations d'eau chlorée à température ambiante [96].....</i>	<i>52</i>
<i>Figure 1-45 : Profils de dégradation dans un échantillon épais de PPS après 1 semaine passée dans une eau chlorée de concentration 0,2 M et un pH = 3 à température ambiante. a) Doubles liaisons C=C, b) Sulfoxides, sulfones et hydroxyles.</i>	<i>53</i>
<i>Figure 1-46 : Profils de temps d'induction d'oxydation dans l'épaisseur de tuyaux en PEhd après différentes durées d'exposition au contact d'une eau chlorée (3 ppm) à 105°C [97].....</i>	<i>53</i>
<i>Figure 1-47 : Profils de temps d'induction d'oxydation dans l'épaisseur d'un tuyaux en PEhd après respectivement 500 et 197h d'exposition au contact d'une eau pure et d'une eau chlorée (3ppm) à 105°C [98].</i>	<i>54</i>
<i>Figure 1-48 : a) Discontinuité du graphe d'Arrhenius du temps d'induction à l'oxydation du PP entre 50 et 130 °C dans l'air. b) Contribution relative de chaque processus de dégradation [102].</i>	<i>56</i>
<i>Figure 1-49 : Variation de la masse molaire en fonction de l'allongement à la rupture d'un PP après exposition entre 70 et 130°C dans l'air [108].....</i>	<i>57</i>

VII. LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 1-1 : Polyamides aliphatiques usuels.....</i>	<i>13</i>
<i>Tableau 1-2 : Description des paramètres de maille du PA 6,6.</i>	<i>15</i>
<i>Tableau 1-3 : Propriétés physiques, mécaniques et thermiques de polyamides usuels [25]... </i>	<i>20</i>
<i>Tableau 1-4: Contribution à la concentration d'eau à l'équilibre de chaque fonction chimique (en mole d'eau par fonction chimique) dans différentes HR à 25°C.</i>	<i>22</i>

VIII. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Watts Industries, La protection des réseaux d'eau potable. 2002.
2. Zimmerman J.; Mark H. F.; Bikales N. M.; Overberger C. G.; Menges G.; Kroschwitz J. I. 2nd ed. In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Vol. Vol. 11. 1987: Wiley-Interscience: New York. 315-353.

3. Kroschwitz J. I. and Howe-Grant M., Encyclopedia of Chemical Technology. 4th ed, ed. Kirk-Othmer. 1996, Brisbane: John Wiley & Sons.
4. Grigg M. N., Thermo-oxydative degradation of polyamide 6. 2006, The School of Physical and Chemical Sciences Queensland University of Technology: Queensland.
5. Vollhardt K. P. C., Organic Chemistry. 1987, Freeman W.H. and Company: New York.
6. Carey F. A. and Sundburg R. J., In Advanced Organic Chemistry: Part A: Structure and Mechanisms. 3rd ed. 1993, New York: Plenum Press.
7. Odian G., Principles of Polymerization. 3rd ed. 1991: Wiley Interscience: New York.
8. Kohan M. I., Nylon Plastics. 1973, Wiley-Interscience: New York.
9. McGrath J. E., Ring Opening Polymerization. Vol. 286. 1985, Washington: ACS Symposium Series.
10. Jacobs D. B.; Zimmerman J.; Schildknecht C. E.; Skeist I., In Polymerization Processes. 1977, New York: Wiley & Sons
11. Gaymans R. J. and Sikkema D. J., Comprehensive Polymer Science, ed. Allen G. and Berington L. C. Vol. 5. 1989, Pergamon: Oxford. 357.
12. Peebles L. H. and Huffman M. W., Thermal degradation of nylon 66. Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry, 1971. **9**(7): p. 1807-1822.
13. Polk W. D., Polydimethylsiloxane containing block copolymers. 2001, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute Blacksburg, Virginia.
14. Bunn C. and Garner E., The crystal structures of two polyamides (nylons). Proceedings of the royal society of London A 1947. **189**: p. 39-70.
15. Korshak V. and Frunze T., Synthetic Hetero-Chain Polyamides. 1960, New York: D. Davey.
16. Starkweather H. W.; Zoller P. J.; Glover A., The heat of fusion of 66 nylon. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1984. **22**(9): p. 1615-1621.
17. Haberkorn H.; Illers K.; Simak P., Calorimetric, X-ray and infra-red investigations on poly(hexamethylene adipamide). Polymer bulletin 1979. **1**(7): p. 495 - 490.
18. Colclough M. L. and Baker R., Polymorphism in nylon 66. Journal of Materials Science, 1978. **13**(12): p. 2531.
19. Mark J. E., Polymer Handbook Data. 1998: Oxford University Press.
20. Puffr R. and Šebenda J., On the Structure and Properties of Polyamides. XXVII. The Mechanism of Water Sorption in Polyamides. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia, 1967. **16**(1): p. 79-93.
21. Kovacs A. J., La contraction isotherme du volume des polymères amorphes. Journal of Polymer Science, 1958. **30**(121): p. 131-147.

22. Lim L.T.; Britt I. J.; Tung M. A., Sorption and transport of water vapor in nylon 6,6 film. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999. **71**(2): p. 197-206.
23. Thanki P. N.; Ramesh C.; Singh R. P., Photo-irradiation induced morphological changes in nylon 66. *Polymer*, 2001. **42**(2): p. 535-538.
24. Putscher R. E., in *In Kirk-Encyclopedia of Chemical Technology*. 1978, Wiley: New York. p. 328.
25. Guérin B., *Polyamides. Technique de l'ingénieur* 1994: p. A 3 360.
26. Subbulakshmi M. S.; Kasturiya N.; Hansraj; Bajaj P.; Agarwal A. K., Production of Flame-Retardant Nylon 6 and 6.6. *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 2000. **40**(1): p. 85-104.
27. Jellinek H. H. G. and Das A., HCN evolution during thermal-oxidative degradation of nylon 66 and polyacrylonitrile *Journal Polymer Science Polymer Chemistry*, 1978. **16**(10).
28. Ellis T. S., Moisture-induced plasticization of amorphous polyamides and their blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 1988. **36**(3): p. 451-466.
29. Adamson M. J., Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials. *Journal of Materials Science*, 1980. **15**(7): p. 1736-1745.
30. Merdas I., Vieillissement humide du polyétherimide. 2000, Thèse de l'école Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Paris.
31. Van Krevelen D. W., *Properties of Polymers: Their correlation with chemical structure: Their numerical estimation and prediction from additive group contribution*. 4th ed, ed. Te Nijenhuis K. 2009, Amsterdam: Elsevier.
32. Crank J., *The mathematics of diffusion*. 2nd ed. 1983: Oxford University Press.
33. Zimm B. H. and Lundberg J. L., Sorption of Vapors by High Polymers. *The Journal of Physical Chemistry*, 1956. **60**(4): p. 425-428.
34. Marque G.; Neyertz S.; Verdu J.; Prunier V.; Brown D., Molecular Dynamics Simulation Study of Water in Amorphous Kapton. *Macromolecules*, 2008. **41**(9): p. 3349-3362.
35. Valentin D.; Paray F.; Guetta B., The hygrothermal behaviour of glass fibre reinforced PA66 composites: A study of the effect of water absorption on their mechanical properties. *Journal of Materials Science*, 1987. **22**(1): p. 46-56.
36. Hernandez R. J. and Gavara R., Sorption and transport of water in nylon-6 films. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1994. **32**(14): p. 2367-2374.
37. Merdas I.; Thominet F.; Tcharkhtchi A.; Verdu J., Factors governing water absorption by composite matrices. *Composites Science and Technology*, 2002. **62**(4): p. 487-492.
38. Fayolle B. and Verdu J., Vieillissement physique des matériaux polymères. *Techniques de l'ingénieur*, 2005(Cor 108).

39. Bueche F., Physical Properties of Polymers. 1962, New York: Wiley.
40. Schuster G. B. and Schmidt S. P., Advanced in Organic Chemistry, ed. Gold V. and Bethell D. 1982, London: Academic Press.
41. Lissi E., Entropic control of chemiluminescent reactions. Journal of The American Chemical society, 1976. **98**(11): p. 3386-3387.
42. Grassie N. and Scott G., Polymer Degradation and stabilization. 1985, Cambridge: Cambridge University Press.
43. Grassie N. and Weir N. A., The photooxidation of polymers. I-Experimental methods. Journal of Applied Polymer Science, 1965. **9**(3): p. 963-974.
44. Alam T. M., Solution ¹⁷O NMR study of thermal hydrolysis in nylon 6,6. Polymer, 2003. **44**(21): p. 6531-6536.
45. Partini M. and Pantani R., FTIR analysis of hydrolysis in aliphatic polyesters. Polymer Degradation and Stability, 2007. **92**(8): p. 1491-1497.
46. Gonçalves E. S.; Poulsen L.; Ogilby P., Mechanism of the temperature-dependent degradation of polyamide 66 films exposed to water. Polymer Degradation and Stability, 2007. **92**(11): p. 1977-1985.
47. Chaupart N.; Serpe G.; Verdu J., Molecular weight distribution and mass changes during polyamide hydrolysis. Polymer, 1998. **39**(6-7): p. 1375-1380.
48. Jacques B.; Werth M.; Merdas I.; ThomINETTE F.; Verdu J., Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water. Polymer, 2002. **43**(24): p. 6439-6447.
49. Launay A.; ThomINETTE F.; Verdu J., Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate): a kinetic study. Polymer Degradation and Stability, 1994. **46**(3): p. 319-324.
50. Bellenger V.; Ganem M.; Mortaigne B.; Verdu J., Lifetime prediction in the hydrolytic ageing of polyesters. Polymer Degradation and Stability, 1995. **49**(1): p. 91-97.
51. Hofmann, A.W., VIII.-Miscellaneous observations. Quarterly Journal of the Chemical Society of London, 1861. **13**(1): p. 51-90.
52. Allen N. S., Degradation and Stabilisation of poliolefins. 1983, London: Applied Science Publishers Ltd.
53. Jellinek H. H. G., Aspects of Degradation and Stabilisation of Polymers. 1978, Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company.
54. Ranby B. and Rabek J. F., ESR Spectroscopy in Polymer Research. 1977, Berlin: Springer.
55. Reich L. and Stivala S. S., Autooxidation of hydrocarbons and polyolefins: kinetics and mechanisms. 1969, New York: Dekker.
56. Scott G., Atmospheric Oxidation and antioxidants. 1965, Amsterdam: Elsevier Publishing Company.
57. Zweifel H., Plastics Additives Handbook. 2001, Munich: Hanser.

58. Bateman L., Olefin oxidation. Quarterly Reviews, Chemical Society, 1954. **8**(2): p. 147-167.
59. Bolland J. L., Kinetics of olefin oxidation. Quarterly Reviews, Chemical Society, 1949. **3**(1): p. 1-21.
60. Bolland J. L. and Gee G., Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins. Transactions of the Farraday Society, 1946. **42**: p. 236.
61. Chien J. C. W. and Boss C. R., Polymer reactions. V. Kinetics of autoxidation of polypropylene. Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry, 1967. **5**(12): p. 3091-3101.
62. Ingold K. U., Peroxy radicals. Accounts of Chemical Research, 1969. **2**(1): p. 1-9.
63. Hendry D. G. and Russell G. A., Retarding Effects of Polyarylmethanes in Autoxidation Reactions. Journal of the American Chemical Society, 1964. **86**(12): p. 2371-2374.
64. Miller A. A. and Mayo F. R., Oxidation of Unsaturated Compounds. I. The Oxidation of Styrene. Journal of the American Chemical Society, 1956. **78**(5): p. 1017-1023.
65. Rust F. F., Intramolecular Oxidation. The Autoxidation of Some Dimethylalkanes. Journal of the American Chemical Society, 1957. **79**(15): p. 4000-4003.
66. Van Sickle D. E., Oxidation of 2,4,6-trimethylheptane. The Journal of Organic Chemistry, 1972. **37**(5): p. 755-760.
67. Van Sickle D. E.; Mill T.; Mayo F. R.; Richardson H.; Gould C., Intramolecular propagation in the oxidation of n-alkanes. Autoxidation of n-pentane and n-octane. The Journal of Organic Chemistry, 1973. **38**(26): p. 4435-4440.
68. Bolland J. L., Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. VII.-influence of chemical structure on the α -methylenic reactivity of olefins. Transactions of the Faraday Society, 1950. **46**: p. 358-368.
69. Leroy G.; Sana M.; Wilante C.; Nemba R. M., Bond-dissociation energies of organic compounds. A tentative rationalization based on the concept of stabilization energy. Journal of Molecular Structure, 1989. **198**: p. 159-173.
70. Bartlett P. D. and Guaraldi G., Di-tert-butyl trioxide and di-tert-butyl tertoxide. Journal of the American Chemical Society, 1967. **89**(18): p. 4799-4801.
71. Benson S. W. and Nangia P. S., Electron affinity of HO₂ and HO_x radicals. Journal of the American Chemical Society, 1980. **102**(8): p. 2843-2844.
72. Factor A.; Russell C. A.; Traylor T. G., Bimolecular Combination Reactions of Oxy Radicals. Journal of the American Chemical Society, 1965. **87**(16): p. 3692-3698.
73. Traylor T. G. and Russell C. A., Mechanisms of Autoxidation. Terminating Radicals in Cumene Autoxidation. Journal of the American Chemical Society, 1965. **87**(16): p. 3698-3706.

74. Mantell G. J.; Rankin D.; Galiano F. R., Synthesis and crosslinking of a new series of acrylate polymers containing a m-dioxane ring. *Journal of Applied Polymer Science*, 1965. **9**(11): p. 3625-3633.
75. Russell G. A., Deuterium-isotope Effects in the Autoxidation of Alkyl Hydrocarbons. Mechanism of the Interaction of Peroxy Radicals¹. *Journal of the American Chemical Society*, 1957. **79**(14): p. 3871-3877.
76. Rabek J. F., Photostabilization of Polymers. 1990, London: Elsevier Applied Sciences.
77. Allen N. S.; Harrison M. J.; Follows G. W.; Matthews V., Thermal and photo-chemical degradation of nylon 6,6 polymer: Part 1-Influence of amine-carboxyl end group balance on luminescent species. *Polymer Degradation and Stability*, 1987. **19**(1): p. 77-95.
78. Fromageot D.; Roger A.; Lemaire J., Thermooxidation yellowing of aliphatic polyamides. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1989. **170**(1): p. 71-85.
79. Gijssman P.; Tummers D.; Janssen K., Differences and similarities in the thermooxidative degradation of polyamide 46 and 66. *Polymer Degradation and Stability*, 1995. **49**(1): p. 121-125.
80. Karstens T. and Rossbach V., Thermo-oxidative degradation of polyamide 6 and 6,6. Kinetics of the formation and inhibition of UV/VIS-active chromophores. *Die Makromolekulare Chemie*, 1989. **190**(12): p. 3033-3053.
81. Tang L.; Sallet D.; Lemaire J., Photochemistry of polyundecanamides. 1. Mechanisms of photooxidation at short and long wavelengths. *Macromolecules*, 1982. **15**(5): p. 1432-1437.
82. Šebenda J. and Lánská B., Effect of Polymerization Conditions on the Thermooxidation of Nylon 6. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 1993. **30**(9-10): p. 669-678.
83. Dong W. and Gijssman P., Influence of temperature on the thermo-oxidative degradation of polyamide 6 films. *Polymer Degradation and Stability*, 2010. **95**(6): p. 1054-1062.
84. Ahlblad G.; Förström D.; Stenberg B.; Terselius B.; Reitberger T.; Svensson L., Oxidation profiles of polyamide 6,6 studied by imaging chemiluminescence and FTIR. *Polymer Degradation and Stability*, 1997. **55**(3): p. 287-293.
85. Forsström D. and Terselius B., Thermo oxidative stability of polyamide 6 films I. Mechanical and chemical characterisation. *Polymer Degradation and Stability*, 2000. **67**(1): p. 69-78.
86. Allen N. S. and Edge M., *Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilization*. 1st ed. 1992, London: Elsevier Applied Science.
87. Gugumus F., *Plastic Additives*. 3rd ed, ed. Gächter R. and Müller H. 1990, Munich: Hanser publishers.
88. Berger W.; Otto C.; Ahlers K. d.; Kuprat D., Testing the Thermostabilization of Polyamide 6. *Faserforschung und Textiltechnik*, 1972. **23**(12): p. 512.

89. Matusevich Y. I. and Krul L. P., Thermal analysis of stabilized polymers. *Thermochimica Acta*, 1986. **97**: p. 351-355.
90. Janssen K.; Gijsman P.; Tummers D., Mechanistic aspects of the stabilization of polyamides by combinations of metal and halogen salts. *Polymer Degradation and Stability*, 1995. **49**(1): p. 127-133.
91. Pospíšil J., The key role of antioxidant transformation products in the stabilization mechanisms-A critical analysis. *Polymer Degradation and Stability*, 1991. **34**(1-3): p. 85-109.
92. Carlsson D. J. and Lacoste J., A critical comparison of methods for hydroperoxide measurement in oxidized polyolefins. *Polymer Degradation and Stability*, 1991. **32**(3): p. 377-386.
93. White G. C., *Handbook of chlorination and alternative disinfectants*. 1999, New York: John Wiley and Sons.
94. Colin X.; Audouin L.; Verdu J.; Rozental-Evesque M.; Rabaud B.; Martin F.; Bourguine F., Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. I. Chemical aspects. *Polymer Engineering & Science*, 2009. **49**(7): p. 1429-1437.
95. Colin X.; Audouin L.; Verdu J.; Rozental-Evesque M.; Rabaud B.; Martin F.; Bourguine F., Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. Part II-Lifetime prediction. *Polymer Engineering & Science*, 2009. **49**(8): p. 1642-1652.
96. Zebger I.; Elorza A.; Salado J.; Alcalá A.; Gonçalves E. S.; Ogilby P. R., Degradation of poly(1,4-phenylene sulfide) on exposure to chlorinated water. *Polymer Degradation and Stability*, 2005. **90**(1): p. 67-77.
97. Hassinen J.; Lundbäck M.; Ifwarson M.; Gedde U. W., Deterioration of polyethylene pipes exposed to chlorinated water. *Polymer Degradation and Stability*, 2004. **84**(2): p. 261-267.
98. Karlsson K.; Smith G. D.; Gedde U. W., Molecular structure, morphology, and antioxidant consumption in medium density polyethylene pipes in hot-water applications. *Polymer Engineering & Science*, 1992. **32**(10): p. 649-657.
99. Verdu J., *Vieillissement des plastiques*. 1984, Paris: Association Française de Normalisation AFNOR.
100. Colin X.; Fayolle B.; Audoin L.; Verdu J., Vieillissement thermo-oxydant des polymères. Un pas vers la modélisation cinétique, in *Vieillissement et durabilité des matériaux*. 2003, Lavoisier Tec&Doc.
101. Tamblyn J. W. and Newland G. C., Induction period in the aging of polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 1965. **9**(6): p. 2251-2260.

102. Gijsman P.; Hennekens J.; Vincent J., The influence of temperature and catalyst residues on the degradation of unstabilized polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 1993. **39**(3): p. 271-277.
103. Oswald H. J. and Turi E., The deterioration of polypropylene by oxidative degradation. *Polymer Engineering & Science*, 1965. **5**(3): p. 152-158.
104. Richter P., Initiation Process in the Oxidation of Polypropylene. *Macromolecules*, 1970. **3**(2): p. 262-264.
105. Howard J. B. and Gilroy H. M., Long-term behaviour of stabilized polyethylene. *Polymer Engineering & Science*, 1975. **15**(4): p. 268-271.
106. Saito O., On the effects of high energy radiation to polymers I. Crosslinking and degradation. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1958. **13**(2): p. 198-206
107. Saito O., On the effects of high energy radiation to polymers II. End-linking and gel fraction. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1958. **13**(12): p. 1451-1464
108. Fayolle B.; Richaud E.; Verdu J.; Farcas F., Embrittlement of polypropylene fibre during thermal oxidation. *Journal of Materials Science*, 2008. **43**(3): p. 1026-1032.
109. Fayolle B.; Colin X.; Audouin L.; Verdu J., Relating Kinetic Models to Embrittlement in Polymer Oxidative Aging, in *Polymer Degradation and Performance*. 2009, American Chemical Society. p. 135-146.

CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET METHODES

INTRODUCTION	73
I. MATERIAU PA 6,6	73
II. PROCEDE DE MISE EN FORME	73
II.1. Détermination des conditions de séchage.....	73
II.2. Elaboration des films minces.....	75
II.3. Elaboration des plaques épaisses	76
III. CONDITIONS DE VIEILLISSEMENT	76
III.1. Vieillissement au dioxyde de chlore	76
III.2. Vieillissement thermique.....	78
III.3. Vieillissement hydrolytique	79
IV. TECHNIQUES DE CARACTERISATION	80
IV.1. Échelle moléculaire : spectrophotométrie infrarouge	80
IV.2. Échelle macromoléculaire : rhéométrie à l'état fondu	83
IV.3. Échelle microscopique	84
IV.4. Échelle Macroscopique	91
V. CONCLUSION.....	95
VI. LISTE DES FIGURES	97
VII. LISTE DES TABLEAUX	97
VIII. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	98

INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la présentation du matériau de l'étude (le PA 6,6), ses conditions de mise en forme et de vieillissement, ainsi que les différentes techniques de caractérisation pour suivre ses évolutions structurales aux échelles pertinentes (moléculaire, macromoléculaire, morphologique et macroscopique) au cours du temps.

I. MATERIAU PA 6,6

L'étude a été réalisée sur un PA 6,6 pur, c'est-à-dire sans charge ni stabilisant, fourni par la société Rhodia sous forme de granulés. Les principales caractéristiques de ce matériau sont rapportées au Tableau 2-1. Elles ont été déterminées par diverses techniques d'analyse : la calorimétrie différentielle (DSC), la rhéométrie à l'état fondu et la densimétrie.

Tableau 2-1 : Principales caractéristiques des granulés de PA 6,6.

Température de fusion (T_f)	265°C
Taux de cristallinité (X_C)	40%
Masse molaire moyenne en poids (M_w)	37,3 kg.mol ⁻¹
Masse molaire moyenne en nombre (M_n)	18,65 kg.mol ⁻¹
Masse volumique (ρ)	1,14 kg.m ⁻³

II. PROCEDE DE MISE EN FORME

En raison de présence de la fonction amide dans les polyamides, ces matériaux sont très sensibles à l'humidité. Non seulement ces matériaux absorbent de grandes quantités d'eau, mais aussi s'hydrolysent facilement : l'hydrolyse des groupes amide conduit à la formation d'extrémités de chaînes amine et acide, ce qui se traduit par une chute catastrophique de la masse molaire et des propriétés à la rupture. Pour éviter que cette réaction ne se produise pendant la mise en forme du matériau à haute température à l'état fondu, il est nécessaire de sécher rigoureusement au préalable les granulés. Les conditions optimales de séchage ont été déterminées par ATG.

II.1. Détermination des conditions de séchage

Les granulés de PA 6,6 ont été séchés sous azote (pour éviter l'oxydation du matériau) à différentes températures directement dans la cavité de la machine d'analyse

thermogravimétrie (ATG). L'ATG consiste à mesurer les pertes de masse en conditions dynamiques (rampe de température) ou en conditions isothermes (température maintenue constante) sous atmosphère inerte ou d'oxygène. Cette technique est couramment utilisée pour étudier la cinétique de dégradation thermique des polymères [1]. Son principe de fonctionnement est basé sur une microbalance qui permet de mesurer la masse de l'échantillon en fonction de la température et/ou du temps. Un exemple de thermogramme obtenu en conditions dynamiques est présenté sur la Figure 2-1.

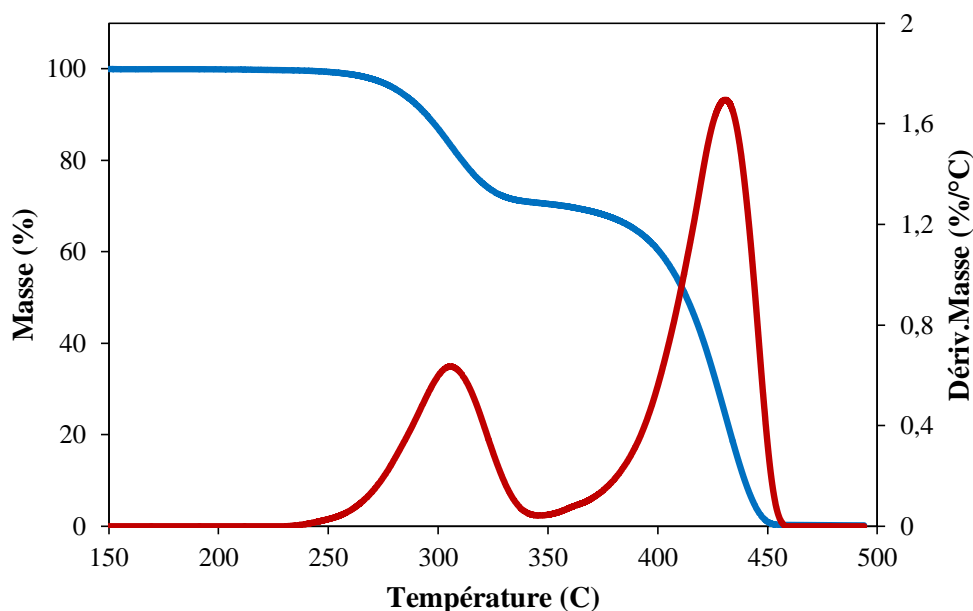


Figure 2-1 : Exemple de thermogramme du PET en conditions dynamiques à une vitesse de chauffe $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous azote.

Une telle analyse suppose une bonne précision pour trois mesures : la masse, la température et le temps d'exposition. Comme les courbes de variations de masse sont souvent de forme similaire, il faut souvent les traiter mathématiquement pour pouvoir les interpréter. Ainsi, le calcul de la dérivée de la masse par rapport à la température permet de déterminer le nombre de processus élémentaires de perte de masse et de définir précisément les domaines de température dans lesquels ils se produisent (Figure 2-1).

Les meilleures conditions de séchage des granulés avant moulage ont été déterminées sur une machine ATG Q500 de marque TA Instruments. Les températures d'essais ont été choisies proches de celles habituellement utilisées dans la littérature et l'industrie pour sécher les polyamides [2-5]. Ces températures sont : 80, 100 et 120°C .

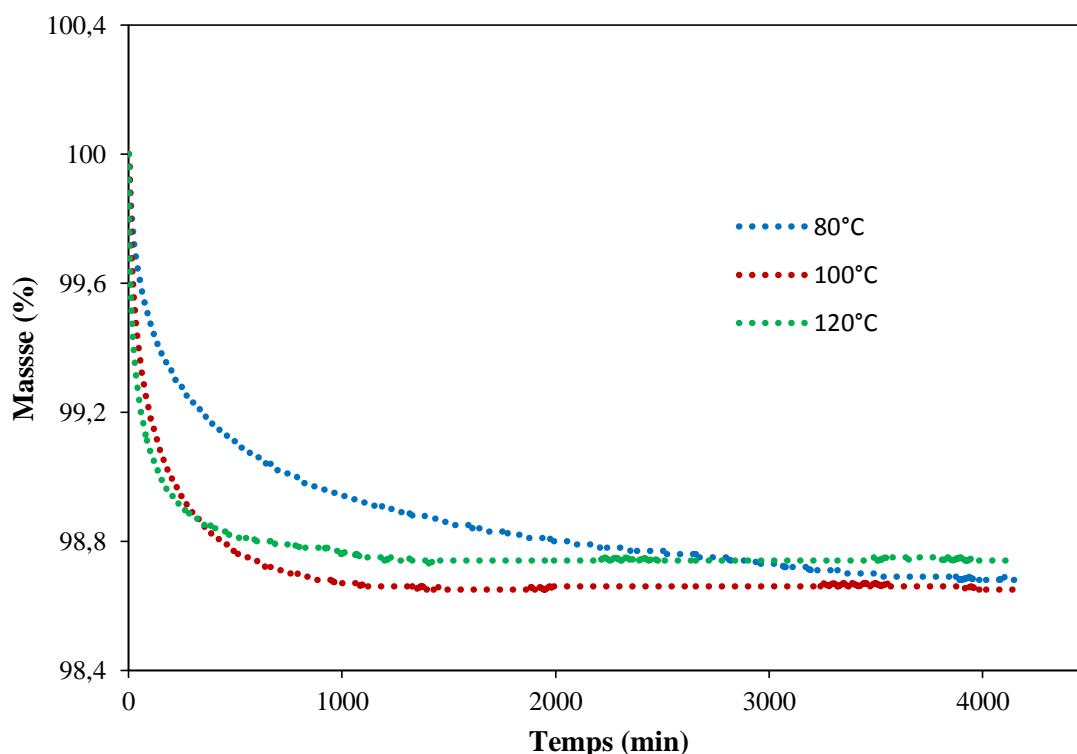


Figure 2-2 : Thermogramme ATG de granulés de PA 6,6 à 80, 100 et 120°C sous azote.

La Figure 2-2 montre l'évolution de la masse des granulés (en %) en fonction du temps d'exposition sous azote. La masse tend vers une même valeur asymptotique, quelle que soit la température, correspondant à la masse des granulés secs. À 100°C et 120°C, l'asymptote est atteinte au bout d'environ 21 heures, par contre à 80°C l'asymptote n'est atteinte qu'au bout de 72 heures. Le temps de séchage est donc une fonction décroissante de la température.

Nous avons choisi les conditions de séchage les moins sévères, qui sont aussi les plus proches de celles habituellement utilisées dans l'industrie. Les industriels sèchent les polyamides avant mise en œuvre à 80°C pendant 6 heures, ce qui d'après nos résultats est loin d'être suffisant. Nous avons donc choisi de prolonger le séchage à 80°C jusqu'à 72 heures.

II.2. *Élaboration des films minces*

Le procédé de mise en forme par compression à chaud a été utilisé afin de réaliser des films de PA 6,6 d'épaisseur comprise entre 30 et 100 μm . Les films ont été pressés à 270°C sous une pression de 17 MPa pendant 110 secondes entre deux feuilles d'aluminium, puis refroidis par trempe à l'air. Ces films ont été découpés sous la forme d'éprouvettes H4 de type haltère normalisée (Norme NFT 51034) pour les essais de traction, et sous forme de disques de 25

mm de diamètre pour les essais de rhéologie, de spectrophotométrie infrarouge (IR) et de calorimétrie différentielle (DSC) (Figure 2-3). Le problème majeur lors de la mise en forme des granulés est la présence de bulles d'air. Les échantillons ont donc été découpés dans les parties les plus saines des films.

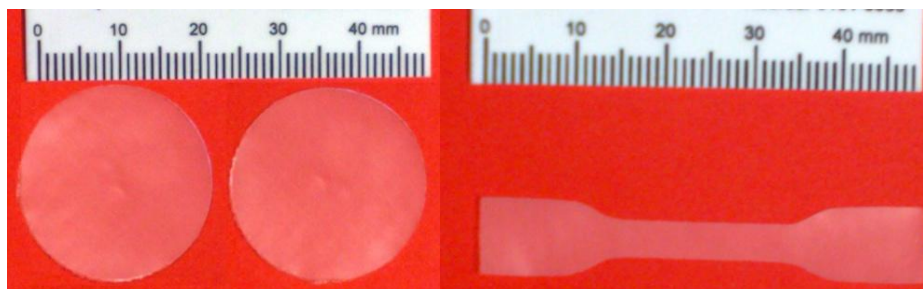


Figure 2-3 : Echantillons de PA 6,6 a) destinés à la rhéologie, l'IR et la DSC ($d=25\text{mm}$), b) destinés aux essais de traction uniaxiale.

II.3. Élaboration des plaques épaisses

Le procédé de mise en œuvre par injection haute pression à chaud a été utilisé pour réaliser des plaques de 4 mm d'épaisseur. Les plaques ont été injectées avec une presse DK CODIM 175-400 munie d'une vis de 36 mm de diamètre. Les conditions d'injection sont récapitulées dans le Tableau 2-2 :

Tableau 2-2 : Paramètres d'injection du PA 6,6.

Température de la matière	275°C
Pression de maintien	100 bars
Temps de maintien	8 s
Temps total de refroidissement	30 s

III. CONDITIONS DE VIEILLISSEMENT

III.1. Vieillissement au dioxyde de chlore

Afin d'étudier le comportement du PA 6,6 au contact des désinfectants chlorés, un banc d'essai a été conçu au CSTB de Nantes. Ce banc recrée les conditions environnementales en service d'un déconnecteur sur le réseau intérieur de distribution d'eau potable. L'eau traitée par une concentration fixe de dioxyde de chlore (DOC) circule dans une boucle de canalisation en poly(chlorure de vinyle surchloré) (PVC-C) de diamètre extérieur 32 mm (Figure 2-5). Un système de dosage ProMinent Bello Zon® CDVc 20g/h est monté en série

avec la boucle. Il permet à la fois de produire et d'injecter le DOC, mais aussi de réguler sa concentration dans la boucle (Figure 2-4).

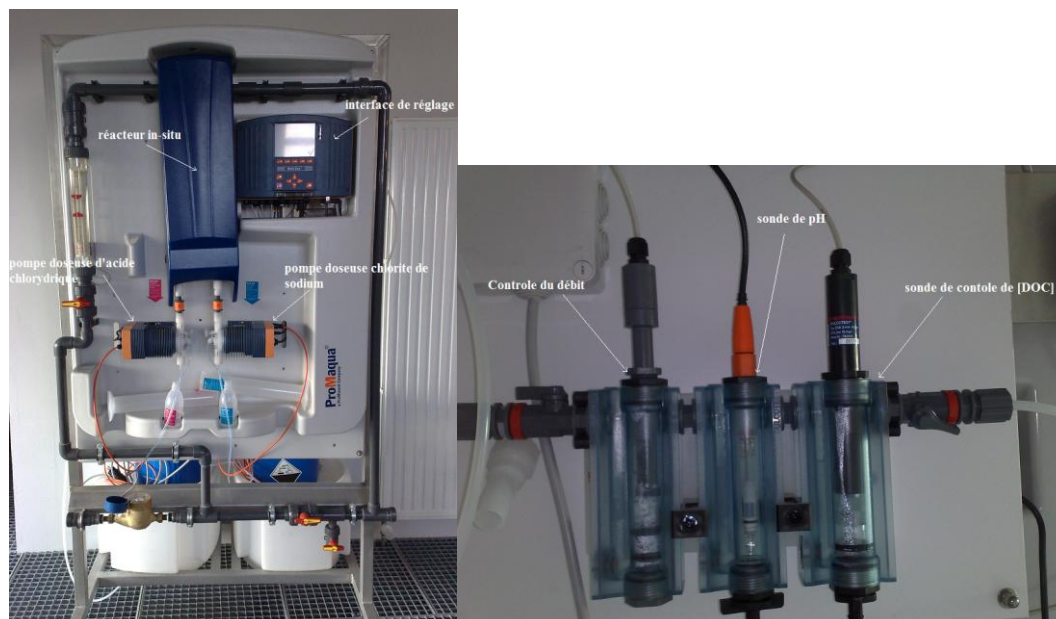


Figure 2-4 : Système de régulation de la concentration de DOC.

La concentration en DOC est régulièrement réajustée à sa valeur nominale grâce à un système de mesure par prélèvement dans la boucle. Le prélèvement est analysé par une sonde de concentration calibrée. Le système d'injection dans lequel le DOC est fabriqué est réglé pour délivrer 10 ppm de DOC au maximum. Il permet ainsi la production, le dosage et le contrôle de la concentration de DOC (Figure 2-4).

Un ballon tampon de 200 L est utilisé de manière à faciliter l'ajustement de la concentration de l'eau traitée en augmentant le volume total de la boucle, et diminuer la sensibilité des fluctuations de concentration de DOC. Les échantillons sont placés dans une cuve en polypropylène (PP) fermée à l'aide d'un couvercle étanche. Munie de 2 vannes de barrages en amont et en aval, la cuve est raccordée à la boucle de manière à établir un écoulement sans zone de stagnation. A l'intérieur de la cuve, un plateau en céramique est placé afin de fixer les échantillons. Une simple ouverture du couvercle après fermeture des vannes permet le prélèvement des films. On dispose de 2 boîtes de mise en contact : la première contient les échantillons en contact avec l'eau du réseau d'eau potable non traitée (référence à 0 ppm), et la seconde contient des échantillons vieillis dans une concentration de DOC fixe.

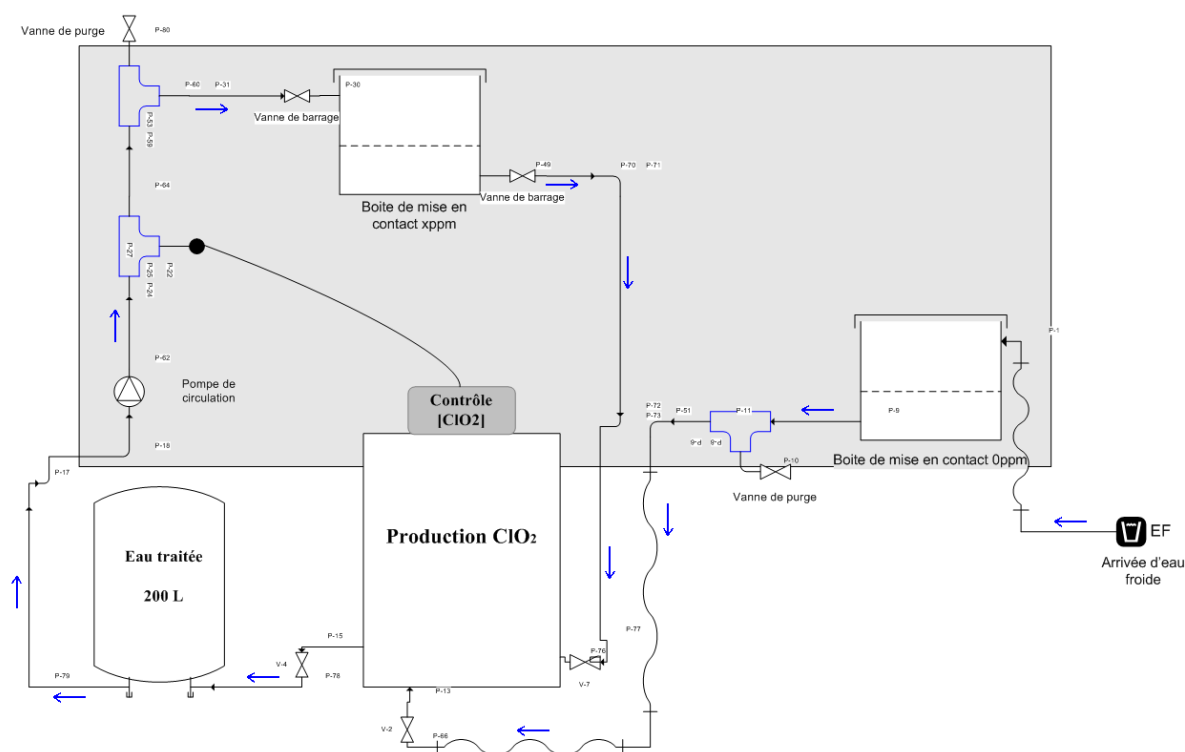


Figure 2-5 : Banc du vieillissement au DOC.

Quatre concentrations de DOC ont été choisies : 0 ppm, 2 ppm, 5 ppm et 10 ppm. Sachant que la concentration réglementaire en DOC dans les eaux destinées à la consommation est comprise entre 0.1 ppm et 0.3 ppm, ces différentes concentrations nous permettent d'accéder au vieillissement naturel du matériau et de recréer un environnement plus ou moins agressif afin de déterminer le comportement du polyamide en présence de DOC à une température donnée en fonction du temps d'exposition. La température d'étude est celle du réseau de distribution d'eau potable soit 17°C. La pression maximale atteinte en sortie de réseau (2,3 bars) est maintenue constante dans la boucle. Un débit de 6 m³/h est assuré par une pompe de circulation.

III.2. Vieillessement thermique

Afin d'étudier la thermo-oxydation du PA 6,6, des échantillons ont été exposés pendant plusieurs centaines d'heures dans des étuves ventilées XUO 27 réglées à $\pm 1^\circ\text{C}$, à 6 températures différentes : 90°C, 100°C, 120°C, 140°C, 150°C et 160°C (Figure 2-6).



Figure 2-6 : Etuve ventilée XUO 27.

III.3. Vieillissement hydrolytique

Afin d'étudier l'hydrolyse du PA 6,6, des échantillons ont été immergés pendant plusieurs centaines d'heures dans l'eau distillée dans des fioles en verre étanche à quatre températures différentes : 60, 70, 80 et 90°C (Figure 2-7). Les échantillons ont été régulièrement prélevés de la fiole et séchés à température ambiante dans un dessiccateur contenant du silica-gel avant caractérisation.



Figure 2-7 : Fiole de vieillissement hydrolytique.

Afin d'éviter toute réaction indésirable pendant la durée de vieillissement, nous avons choisi des matériaux inertes pour la fixation des échantillons. Ainsi, durant son vieillissement hydrolytique, le seul réactif en contact avec le polyamide est la molécule d'eau.

IV. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Chacun de ces modes de vieillissement conduit à une modification de la structure du PA 6,6 à plusieurs échelles structurales :

- une modification de la structure chimique du motif monomère à l'échelle moléculaire,
- une modification de la masse molaire des chaînes à l'échelle macromoléculaire,
- une modification de l'épaisseur des lamelles cristallines et du taux de cristallinité à l'échelle morphologique,
- et enfin, une modification des propriétés mécaniques (élastiques et à la rupture) à l'échelle macroscopique.

Nous avons donc tenté d'élucider le vieillissement du PA 6,6 en mettant en œuvre une approche multi-échelle. Nous avons tenté d'identifier les différents processus de vieillissement qui se produisent à chacune de ces échelles à l'aide de plusieurs techniques d'analyse complémentaires.

IV.1. Échelle moléculaire : spectrophotométrie infrarouge

Les changements de structure moléculaire ont été suivis par la spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

La spectrophotométrie infrarouge repose sur les propriétés vibrationnelles des molécules et, en particulier, les liaisons chimiques. Elle apporte des informations qualitatives et quantitatives en termes de composition et de la concentration des liaisons interatomiques dans une molécule organique en fonction de la méthode utilisée et de l'échantillonnage. Elle peut donc être utilisée pour caractériser la cinétique de dégradation chimique par suivi des bandes d'absorption associées aux groupements fonctionnels impliqués dans la dégradation.

Le principe de la spectroscopie infrarouge est le suivant : un échantillon irradié par un faisceau infrarouge polychromatique subit des vibrations moléculaires et absorbe une partie de l'énergie incidente. Son spectre infrarouge présente donc des bandes d'absorption dont les fréquences sont caractéristiques de la nature chimique du composé. L'identification de ces bandes permet alors de reconstituer la structure entière du produit.

Deux modes d'obtention des spectres sont possibles selon l'épaisseur des échantillons. On distingue les spectres en transmission pour des films de quelques dizaines à quelques

centaines de micromètres d'épaisseur, et les spectres réflexion totale atténuée (ATR) pour des échantillons épais ou trop absorbants. Un spectre infrarouge représente généralement la transmittance, c'est-à-dire la proportion de lumière transmise à travers l'échantillon, en fonction du nombre d'onde. La mesure d'absorption de la lumière s'effectue par l'application de la loi de Beer-Lambert :

$$A = -\text{Log} \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad \text{Équation 2-1}$$

avec A l'absorbance, I_0 et I les intensités du rayonnement incident et transmis, ε le coefficient d'extinction molaire, l l'épaisseur du film et C la concentration du groupe chimique considéré.

L'application de cette loi nécessite la connaissance de la valeur du coefficient d'extinction molaire. Les valeurs des coefficients des différentes bandes suivies au cours du temps ont été soit compilées de la littérature (quand cela était possible) soit déterminées à partir de molécules modèles.

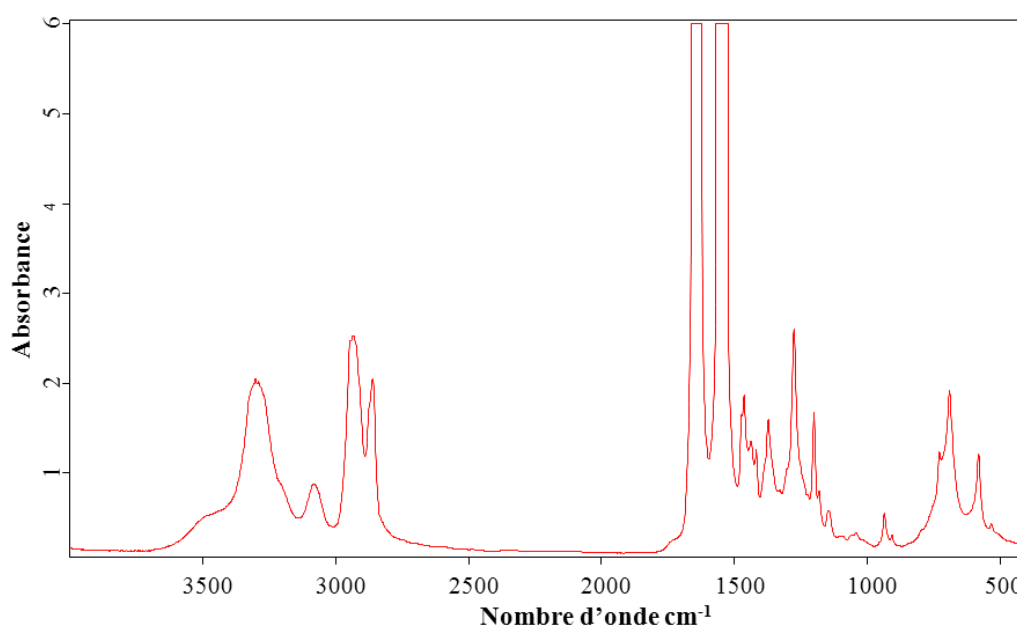


Figure 2-8 : Spectre IR en mode transmission d'un film de PA 6,6 vierge de 30 μm d'épaisseur.

Dans notre étude, un spectromètre IRTF Bruker piloté par le logiciel d'acquisition OPUS a été utilisé en mode transmission pour caractériser les films minces. Le domaine spectral balayé s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . D'après Nishikida [6], les pics situés à 936 cm^{-1} (élongation des groupements C-C=O), et à 1470 cm^{-1} (vibration des groupements méthylène) sont parmi les bandes caractéristiques du PA 6,6.

Les principaux pics IR du PA 6,6 ont été attribués à partir d'une synthèse bibliographique. La saturation des pics ne permet pas la détermination des concentrations de tous les groupes fonctionnels (Figure 2-8). Le Tableau 2-3 montre les attributions des pics du PA 6,6 vierge d'après la littérature. Le pic centré à 1735 cm^{-1} , caractéristique de l'ensemble des fonctions carbonyles C=O, regroupe plusieurs groupements fonctionnels possibles : cétones, aldéhydes, acides carboxyliques, et esters.

Tableau 2-3 : Attribution des bandes IR du PA 6,6.

Bande IR (cm^{-1})	Attribution	Réf
3330	Déformation N—H	[7]
3300	Elongation N—H	[8]
3080	Déformation N—H et élongation C—N (amorphe et cristallin)	[9]
2950	Elongation CH_2 en α de NH	[7]
2858	Elongation CH_2 en β de NH et en γ de NH	[7]
1740	Elongation liaison C=O de l'imide	[8]
1640 ± 10	Elongation C=O de l'amide I	[10]
1555 ± 10	Déformation N—H dans le plan de l'amide II	[7]
1535 ± 5	Elongation C—N de l'amide II	[6]
1470	Déformation symétrique de CH_2	[9]
1440	Déformation de scission symétrique CH_2 à coté de C=O (présence de la phase γ) (phase cristalline)	[7]
1420	Déformation symétrique de CH_2 à coté de N	[9]
1370	Déformation C—N—H et déformation dans le plan de N—H Amide III.	[7]
1224	Torsion de CH_2 couplé avec l'élongation de HN-C=O (phase cristalline)	[10]
1200	Amide III et squelette hydrocarboné (phase cristalline)	[10]
1180	CH_2 —NH (phase amorphe)	[10]
1140	Déformation de C—O (phase amorphe)	[10]
936	Elongation de C—C=O amide (phase cristalline)	[11, 12]
922	Elongation de C-C=O amide (phase amorphe)	[10, 13]
906	Elongation de CH_2 (phase cristalline)	[8]
700	Torsion CH_2 —NH de l'amide V	[6]

IV.2. Échelle macromoléculaire : rhéométrie à l'état fondu

Les changements de structure macromoléculaire ont été suivis par la rhéométrie à l'état fondu. Les mouvements moléculaires des polymères sont généralement de faible amplitude et les temps de relaxation associés sont courts. Pour les détecter, les mesures doivent être effectuées à faible déformation, ce qui permet de rester dans le domaine des déformations réversibles (domaine dit de viscoélasticité linéaire).

L'analyse a été réalisée sous sollicitations dynamiques en utilisant un rhéomètre ARES à déformation imposée de marque TA Instruments. La viscosité des films de PA 6,6 a été déterminée avant et après vieillissement thermique. Les détails des conditions d'essais sont les suivantes :

- Gaz : sous azote afin d'éviter toute oxydation pendant le temps de mesure,
- Température : $265 \pm 1^\circ\text{C}$.
- Géométrie de plateaux parallèles
- Diamètre des plateaux : 25 mm.
- Gap : 1 mm.
- Fréquence de sollicitation comprise entre 0,01 et 100 rad.s^{-1} .
- Amplitude maximale des déformations : 5%.
- Traitement des données à l'aide du logiciel TA Orchestrator.

Un exemple de courbe de variations de la viscosité réelle en fonction de la fréquence est présenté sur la Figure 2-9. On observe que le comportement rhéologique du PA 6,6 est newtonien aux faibles fréquences, en particulier dès que $\omega \leq 50 \text{ rad/s}$.

La masse molaire moyenne en poids M_w a été déterminée à partir de la viscosité au plateau newtonien en utilisant la loi de Bueche [14]:

$$\eta = KM_w^{3,4} \quad \text{Équation 2-2}$$

La constante K a été déterminée à partir la valeur de viscosité newtonienne du PA 6,6 vierge, connaissant sa masse molaire initiale M_{w0} .

$$K = \frac{\eta_0}{M_{w0}^{3,4}} \quad \text{Équation 2-3}$$

avec $M_{w0} = 37,3 \text{ kg/mole}$

Dans cette étude, nous avons utilisé une valeur de $1,6 \times 10^{-3} \text{ Pa.s.}(\text{kg.mol})^{-3.4}$ pour K à 265°C.

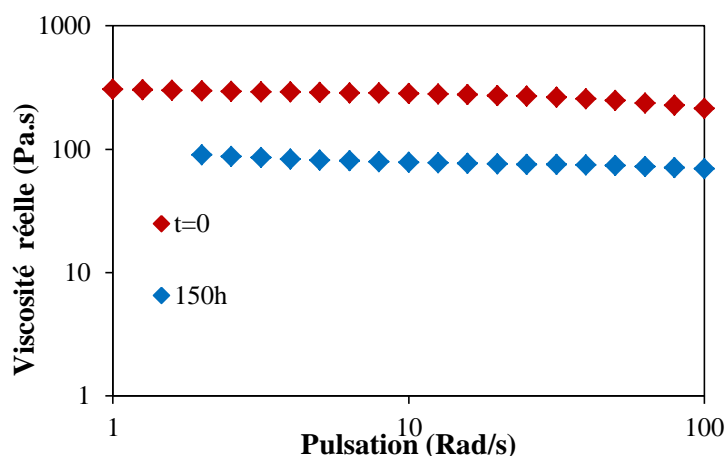


Figure 2-9 : Viscosité réelle du PA 6,6 en fonction de la fréquence à 265°C sous azote.

IV.3. Échelle microscopique

Les changements de structure morphologique ont été déterminés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), spectrophotométrie IRTF et diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS).

IV.3.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC est une technique de caractérisation thermique des matériaux dont le principe de fonctionnement est basé sur la mesure des échanges de chaleur entre l'échantillon et une référence (Figure 2-10). Cette technique nous permet de différencier les phénomènes thermiques réversibles (transition vitreuse, fusion, cristallisation, etc...) des phénomènes physico-chimiques irréversibles (décomposition, dégradation thermique, évaporation, réticulation, etc...) qui peuvent se superposer [15-17].

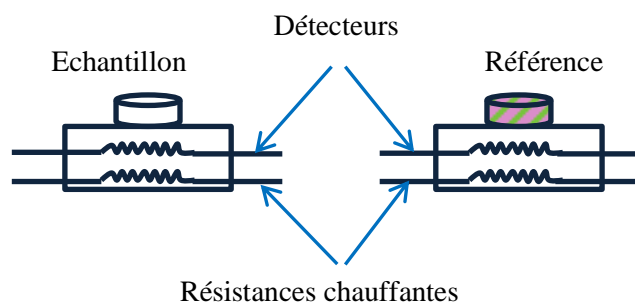


Figure 2-10 : Schéma d'un four DSC.

En effet, l'enthalpie peut se définir :

$$\Delta H = \int_{T1}^{T2} C_p dT \quad \text{Équation 2-4}$$

où C_p est la capacité calorifique massique de l'échantillon à pression constante.

Cette technique permet de détecter les variations de flux de chaleur du 1^{er} ordre d'un processus exothermique tel que la cristallisation, la décomposition thermique et l'oxydation, et d'un processus endothermique tel que la fusion et l'évaporation. Elle permet aussi de détecter les variations de flux de chaleur du 2^{ème} ordre dus à une variation de capacité calorifique tel que la transition vitreuse (Figure 2-11).

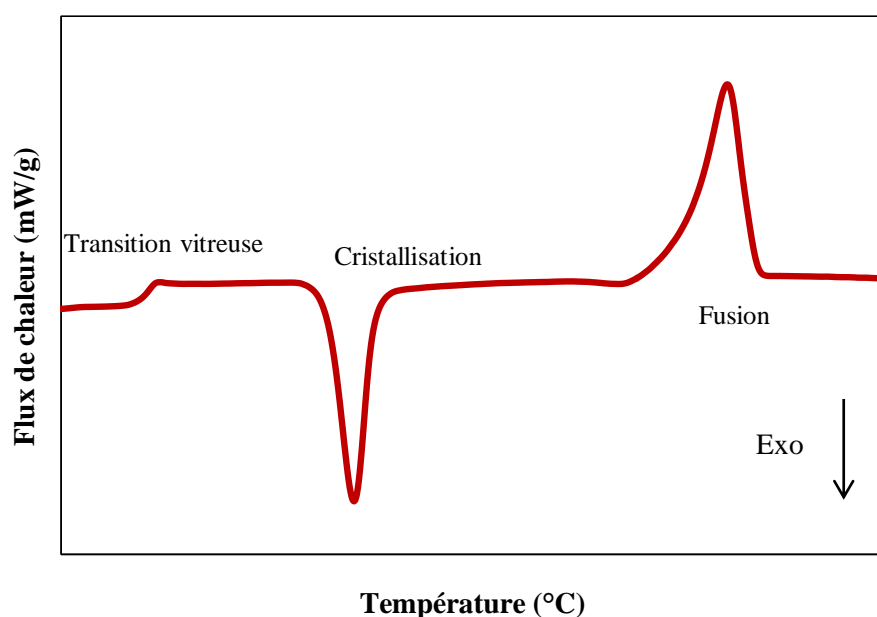


Figure 2-11 : Thermogramme DSC général d'un polymère semi-cristallin.

Nous avons réalisé des expériences à l'aide de la DSC Q1000 de marque TA Instruments sur des échantillons de PA 66 pur. On a réalisé une rampe de température de 0 à 300°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min sous azote pour déterminer les températures de transition vitreuse et de fusion. Chaque échantillon de masse comprise entre 3 et 10 mg a été placé dans une coupelle en aluminium sertie non hermétique. Le taux de cristallinité a été déterminé à partir de l'aire du pic de fusion (ΔH) :

$$\% X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_0} \quad \text{Équation 2-5}$$

où ΔH est l'enthalpie de fusion de l'échantillon étudié, et ΔH_0 l'enthalpie de fusion de la phase cristalline du PA 6,6 ($\Delta H_0=188,4$ J/g) [5].

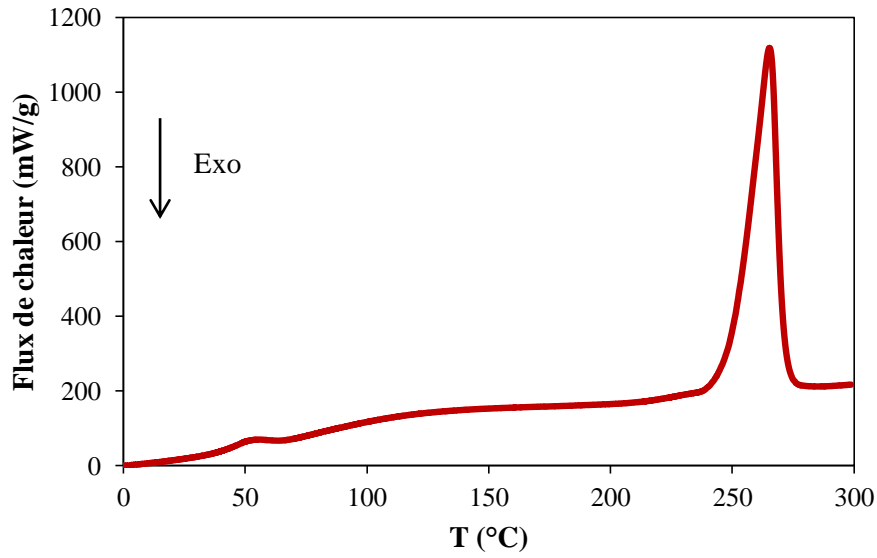


Figure 2-12 : Thermogramme DSC du PA 6,6 avant vieillissement.

L'épaisseur des lamelles cristallines L_c a été calculée à l'aide de la température de fusion (T_f) et de la relation de Gibbs-Thomson [18] :

$$T_f = T_f^0 \times \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f^0 \cdot \rho_c \cdot L_c}\right) \quad \text{Équation 2-6}$$

D'où

$$L_c = \frac{2\sigma_e \times T_f^0}{\Delta H_f^0 \times \rho_c \times (T_f^0 - T_f)} \quad \text{Équation 2-7}$$

où T_f^0 est la température de fusion à l'équilibre : $T_f^0 = 553$ K [19].

ΔH_f^0 est l'enthalpie de fusion de la phase cristalline du PA 6,6 : $\Delta H_f^0 = 188,4$ J/g [5].

ρ_c est la masse volumique de la phase cristalline : $\rho_c = 1240$ kg/m³ [20].

σ_e est l'énergie de surface des lamelles cristallines (i.e. l'énergie interfaciale amorphe/cristal) : $\sigma_e = 8 \times 10^{-3}$ J/m² [21].

IV.3.2. Spectrophotométrie infrarouge (IR)

Il est possible de mesurer et de suivre l'évolution la cristallinité du PA 6,6 au cours de son vieillissement par calibration avec une autre méthode que la DSC. En effet, certaines bandes d'absorption IR sont attribuées exclusivement à la phase amorphe ou à la phase cristalline. A

titre d'exemple, les pics à 935 et 922 cm^{-1} sont attribués aux liaisons C-C=O de la phase cristalline et amorphe respectivement. Cependant, le pic amorphe à 922 cm^{-1} est caché par deux autres pics à 935 et 906 cm^{-1} . Pour déterminer la densité optique de ce pic, il a été nécessaire de procéder à une déconvolution mathématique. Il existe d'autres pics amorphes et cristallins qui peuvent être utilisés pour calculer le taux de cristallinité. L'ensemble de ces pics sont récapitulés dans le Tableau 2-4. En utilisant les densités optiques des pics cristallin et amorphe, nous avons pu calculer le taux de cristallinité [13] à l'aide de la relation suivante :

$$\% X = \frac{DO_c}{DO_c + \alpha \times DO_a} \quad \text{Équation 2-8}$$

où DO_c et DO_a sont les densités optiques des pics cristallin et amorphe respectivement, et α est le rapport de leurs coefficients d'extinction molaire :

$$\alpha = \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_a} \quad \text{Équation 2-9}$$

Tableau 2-4 : Pics IR attribués aux phases cristallines et amorphes des polyamides aliphatiques.

Bande IR (cm^{-1})	Attribution	Phase	Référence
906	élongation de CH_2	cristalline	[6, 8, 13]
922	élongation de C-C=O	amorphe	[6, 13, 22]
935	élongation de C-C=O	cristalline	[9, 11, 12, 23, 24]
1140	déformation de C-O	amorphe	[9, 10, 23, 24]
1180	$\text{CH}_2\text{-NH}$	amorphe	[9, 10, 25, 26]

IV.3.3. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

La diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) est une technique de caractérisation des structures en polymère sur une échelle beaucoup plus grande que les distances interlamellaires d_{hkl} , qui implique des angles de diffusion beaucoup plus petits que ceux observés par WAXS. Les angles typiques impliqués sont de l'ordre de 1° . Afin d'analyser une structure cristalline par la diffusion des rayons X aux petits angles, une distance assez grande entre l'échantillon et le détecteur est nécessaire. Cette technique permet de caractériser une longueur caractéristique de répétition de la microstructure : la longue période L_p (Figure 2-13).

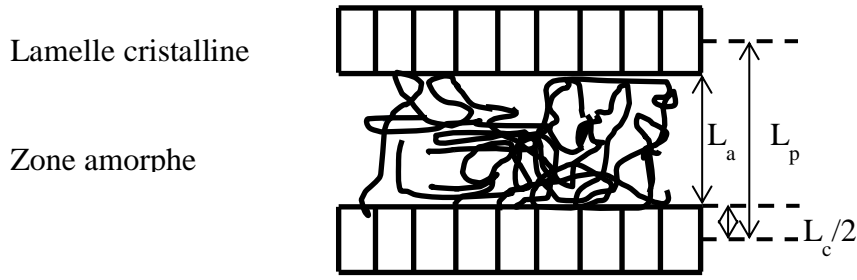


Figure 2-13 : Longueur caractéristique de répétition de la microstructure.

Cette longueur se définit par la relation suivante :

$$L_p = L_c + L_a$$

Équation 2-10

où L_c et L_a sont respectivement l'épaisseur des lamelles cristallines et la distance interlamellaire (i.e. l'épaisseur de la phase amorphe).

IV.3.3.a. Principe

L'échantillon est irradié avec un faisceau collimaté de rayons X. L'intensité résultante est mesurée en fonction de l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffusé.

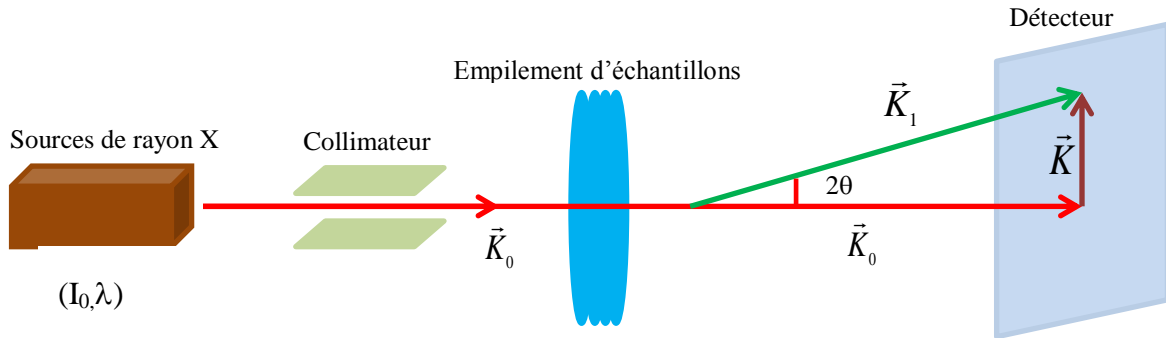


Figure 2-14 : Schéma de diffusion des rayons X.

Le faisceau incident d'intensité I_0 et de longueur d'onde λ est caractérisé par un vecteur d'onde d'incidence \vec{K}_0 . Un faisceau diffusé, dirigé suivant l'angle 2θ , est caractérisé par un vecteur d'onde \vec{K}_1 . On définit le vecteur de diffusion \vec{K} comme la résultante de \vec{K}_0 et \vec{K}_1 .

Le module du vecteur d'onde d'incidence est :

$$\|\vec{K}_0\| = K_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Équation 2-11

L'angle entre le vecteur d'incidence et le vecteur d'onde diffusée est défini par :

$$\sin \theta = \frac{K/2}{K_0} \quad \text{Équation 2-12}$$

Le module du vecteur de diffusion est défini par l'Équation 2-13 :

$$K = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad \text{Équation 2-13}$$

avec λ , la longueur d'onde du faisceau incident, dans notre cas $\lambda = 1,54\text{\AA}$,

θ , le demi-angle de diffraction,

d , la distance entre pic de diffusion,

D , la distance entre l'échantillon et l'analyseur.

L'angle de diffusion est défini par :

$$\theta = \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{d}{2D}\right) \quad \text{Équation 2-14}$$

IV.3.3.b. Traitement des données

Lors de la caractérisation des échantillons avant et après vieillissement, l'anneau de diffusion est isotrope, comme le montre la Figure 2-15. Ceci est dû à la structure lamellaire périodique et isotrope du PA 6,6.

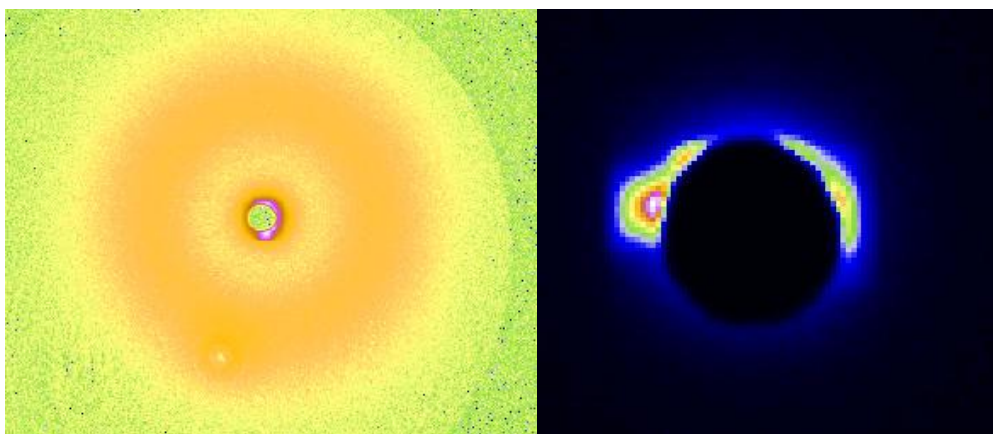


Figure 2-15 : Diffractogramme du PA 6,6 avant vieillissement réalisé au SAXS.

Le traitement de ce type d'image est réalisé à l'aide du logiciel Fit2D. Nous avons obtenu le profil d'intensité diffusé en fonction du vecteur d'onde K . A partir de ce profil, il est possible de déterminer les caractéristiques suivantes :

- La longue période L_p peut être calculée à partir du maximum d'intensité diffusée après correction par le facteur de Lorentz en utilisant la relation suivante :

$$L_p = \frac{2\pi}{K_{\max}} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad \text{Équation 2-15}$$

- Le calcul de la longue période et la connaissance du taux de cristallinité du matériau nous donne directement accès à l'épaisseur des lamelles cristallines L_c par l'équation :

$$L_c = L_p \times \frac{\rho}{\rho_c} \times X_c \quad \text{Équation 2-16}$$

IV.3.3.c. Appareillage

Un empilement de films de PA 6,6 d'une épaisseur moyenne de 1 mm est irradié pendant 3h par un faisceau collimaté de rayons X de longueur d'onde de 1.54 Å. La source des rayons X utilise un générateur de faible puissance Genix Xenocs 50KV, l'intensité de faisceau généré est de 1mA. Le détecteur des faisceaux diffusés est placé à 1,2 m de l'échantillon.



Figure 2-16 : Photographie du montage du SAXS.

IV.4. Échelle Macroscopique

Les changements de propriétés mécaniques ont été suivis par traction uniaxiale. Les propriétés de transport d'oxygène et d'eau ont été mesurées par un perméamètre d'oxygène et une balance de sorption respectivement.

IV.4.1. Traction uniaxiale

Les propriétés mécaniques des films de PA 6,6 ont été déterminées avant et après vieillissement par traction uniaxiale. Les essais mécaniques ont été effectués à l'aide d'une machine Instron 4301, à 23°C dans 50%HR. Les éprouvettes de type H4 (éprouvettes de forme haltère de partie utile : 2 mm x 13 mm) ont été découpées à l'aide d'un emporte-pièce sur une plaque de PMMA (polyméthacrylate de méthyle) pour éviter tout défaut. Les essais sont réalisés sur 10 éprouvettes pour chaque temps de vieillissement afin de vérifier la reproductibilité des mesures, avec une vitesse de traverse de 10 mm/min et à l'aide d'une cellule de force limitée à 100N. Les mors utilisés sont spécifiquement adaptés à la caractérisation de films minces. Un exemple de courbe contrainte-allongement avant et après vieillissement thermique à 150°C dans l'air est présenté Figure 2-17.

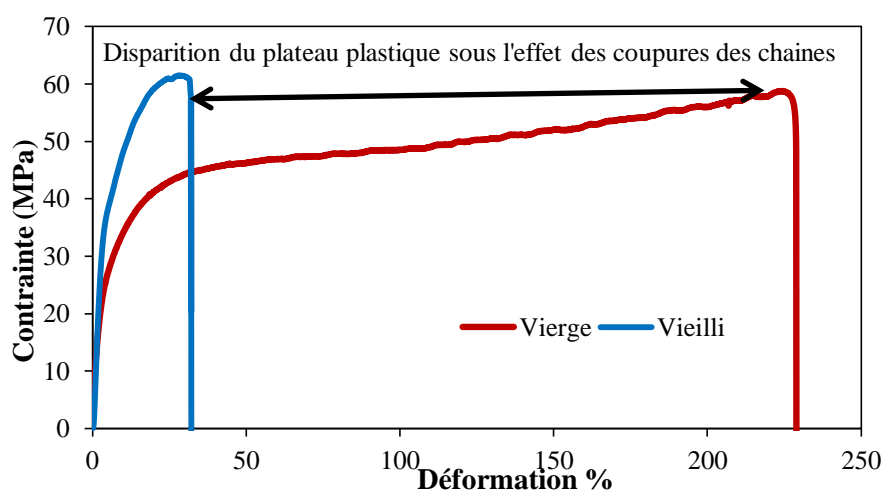


Figure 2-17 : Courbes tractions de films de PA 6,6 avant et après vieillissement thermique à 150°C dans l'air.

Une attention particulière a été portée sur l'évolution de deux propriétés mécaniques : la contrainte à la rupture (σ_r) et l'allongement à la rupture (ϵ_r). L'allongement à la rupture est un paramètre clé car son évolution nous donne accès à la durée nécessaire pour fragiliser le matériau (disparition du plateau plastique) et donc, nous renseigne sur sa durée de vie.

IV.4.2. Sorption d'eau

Les essais de sorption d'eau ont été réalisés à l'aide d'une balance de sorption DVS-1000-org de la société Surface Measurement Systems (Londres, Angleterre) (Figure 2-18). Cet appareil mesure la masse d'un échantillon dans des milieux à humidité et température contrôlées. La mesure de masse est assurée par une microbalance de Cahn à compensation électromagnétique d'une précision de 0,1 µg. La masse maximale des échantillons est de ~20 mg. La plage d'utilisation du DVS est de 35 à 70°C et de 0 à 90% HR. Précisons que l'activité de l'eau (a) représente le rapport de la pression de vapeur d'eau de l'atmosphère (p_v) par la pression de vapeur saturante (p_{v0}) (Équation 2-17). Ainsi, une mesure effectuée à l'activité 0,1 équivaut à une mesure réalisée à 10% HR dans l'enceinte DVS.

$$a = \frac{HR}{100} = \frac{p_v}{p_{v0}} \quad \text{Équation 2-17}$$

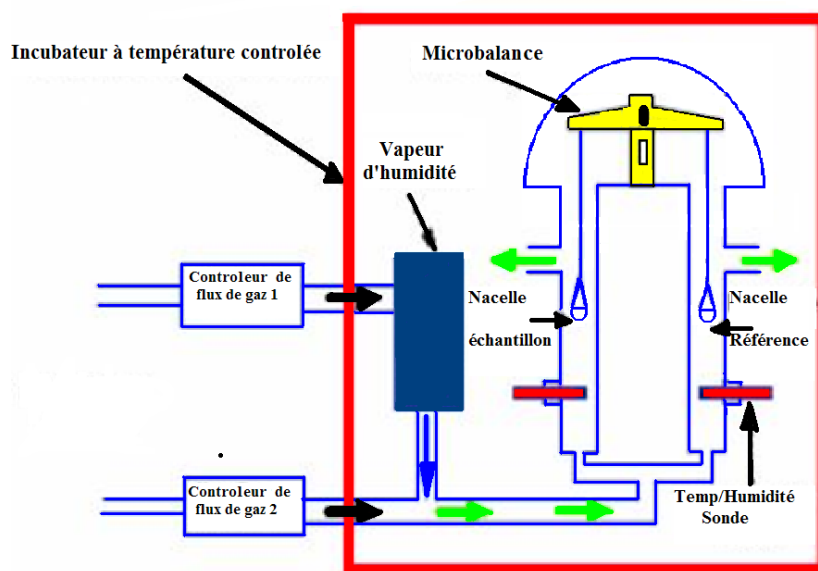


Figure 2-18 : Schéma de l'enceinte DVS.

La précision de cet appareil permet donc de mesurer l'absorption et la désorption de très faibles quantités d'eau. La pression partielle d'eau dans l'appareil est contrôlée en mélangeant de l'azote sec et de l'azote saturé, la proportion de ces derniers étant déterminée par un contrôleur électronique de flux de gaz. Le système se trouvant dans un incubateur contrôlé en température, la température est maintenue constante à $\pm 0,1^\circ\text{C}$. La balance de sorption est étalonnée en masse à l'aide d'un poids certifié TROEMNER. L'étalonnage en humidité est réalisé grâce à des sels générant une hygrométrie constante dans le système, à la température

considérée. Les essais de sorption sont effectués à quatre températures : 40, 50, 60, et 70°C, sur des échantillons d'environ 20 mg et d'une épaisseur entre 30 et 100 μm équilibrés préalablement dans l'appareil de DVS à l'activité 0. Les mesures de sorption sont effectuées entre les activités 0 et 0,9 pour obtenir les isothermes de sorption. Chaque mesure comporte deux cycles successifs de sorption-désorption pour détecter d'éventuels phénomènes d'hystérésis (Figure 2-19).

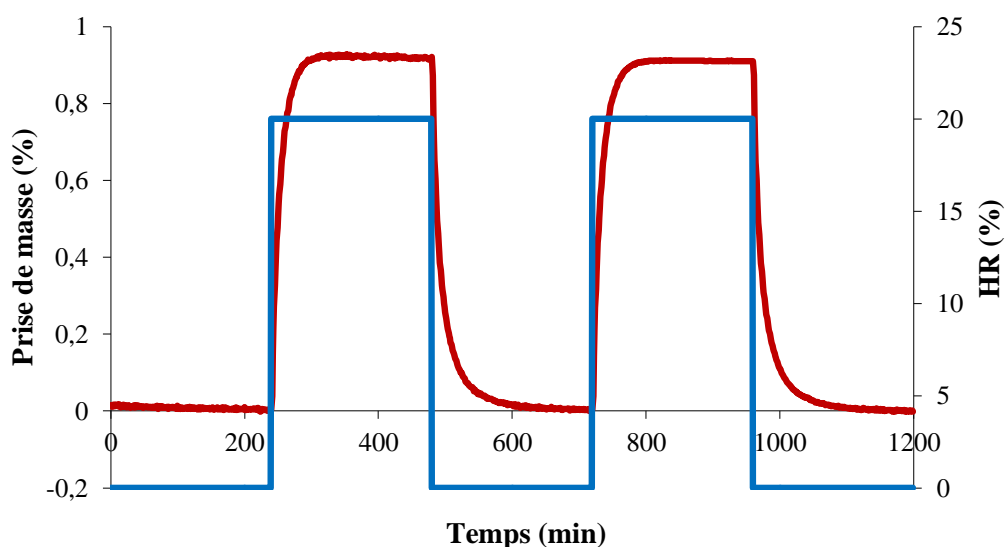


Figure 2-19 : Cycle de sorption-désorption à 40°C du PA 6,6 réalisé dans l'enceinte DVS.

IV.4.3. Perméabilité d'oxygène

Les essais de perméabilité d'oxygène ont été réalisés à l'aide d'un perméamètre de marque SYSTECH 8001 (Figure 2-20) au CNAM de Paris, à travers une surface active de film de PA 6,6 de 57,75 cm^2 . Ces essais ont été effectués à trois températures différentes : 23, 30 et 40°C.



Figure 2-20 : Perméamètre SYSTECH 8001.

IV.4.3.a. Principe

Les films plats bridés sur la chambre de diffusion. L'oxygène pur (99,9%) est débité dans le compartiment amont de la chambre de test, tandis qu'un gaz vecteur exempt d'oxygène, débite dans le compartiment aval de la même chambre, c'est-à-dire de l'autre côté du film (Figure 2-21).

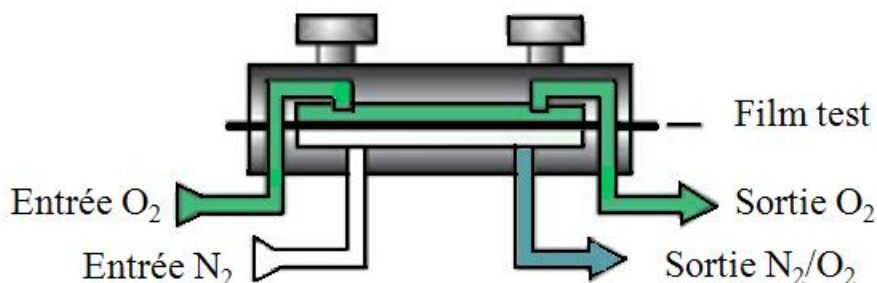


Figure 2-21 : Chambre de mesure de perméation.

Les molécules d'oxygène diffusent à travers la membrane polymère du compartiment amont vers le compartiment aval et sont transmises directement vers un détecteur coulométrique via le gaz vecteur (Norme internationale 15105-2 :2003). Le flux d'oxygène à travers la membrane (Oxygen transmission rate (OTR) est exprimé en unités STP (température et pression standard) c'est-à-dire en $\text{cm}^3 \text{ (STP) / (m}^2 \cdot \text{jour)}$.

IV.4.3.b. Analyse de courbes

Le flux cumulé est calculé par intégration de l'OTR par rapport au temps. Un exemple de courbe cinétique de flux cumulé est présenté Figure 2-22. L'intersection de la droite à l'état stationnaire avec l'axe des abscisses permet de déterminer le temps de retard (time-lag en anglais) (t_L). La connaissance du t_L donne accès directement au coefficient de diffusion d' O_2 dans le polymère par l'équation suivante [27]² :

$$D_{\text{O}_2} = \frac{e^2}{6 t_L} \quad \text{Équation 2-18}$$

où e représente l'épaisseur du film et t_L le temps de tard.

L'équation liant la perméabilité P_e au coefficient de diffusion D_{O_2} donne accès à la solubilité d' O_2 :

$$S_{O_2} = \frac{P_e}{D_{O_2}} \quad \text{Équation 2-19}$$

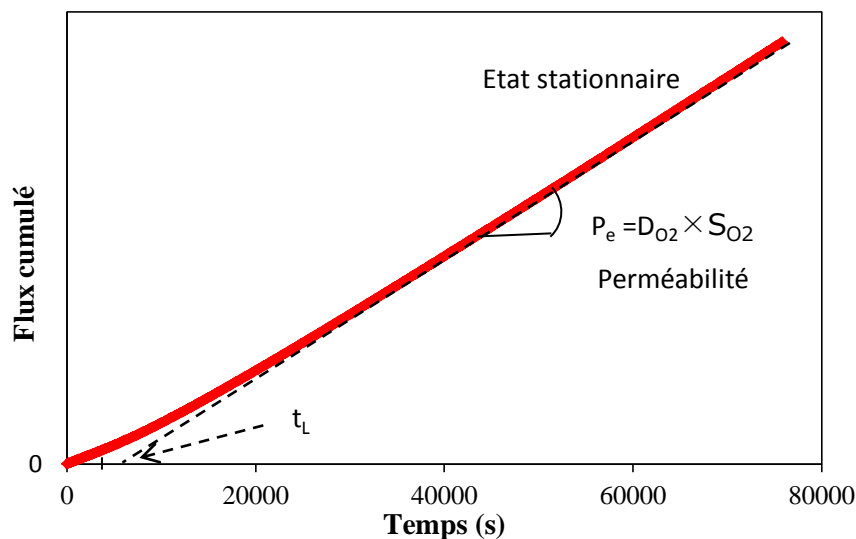


Figure 2-22 : Courbe du flux de gaz cumulé en fonction du temps pour un film de PA 6,6 de 96 μm d'épaisseur à 40°C.

V. CONCLUSION

La démarche expérimentale qui sera adoptée dans cette thèse est résumée dans le schéma ci-dessous. L'ensemble des conditions de vieillissement et des techniques de caractérisation sélectionnées, ainsi que les variables structurales déterminées à chaque échelle sont récapitulés.

L'avantage de cette approche multi-échelle est qu'elle donne accès aux variables structurales qui vont nous permettre de vérifier la validité du modèle cinétique de vieillissement du PA 6,6 que nous allons mettre au point dans cette thèse.

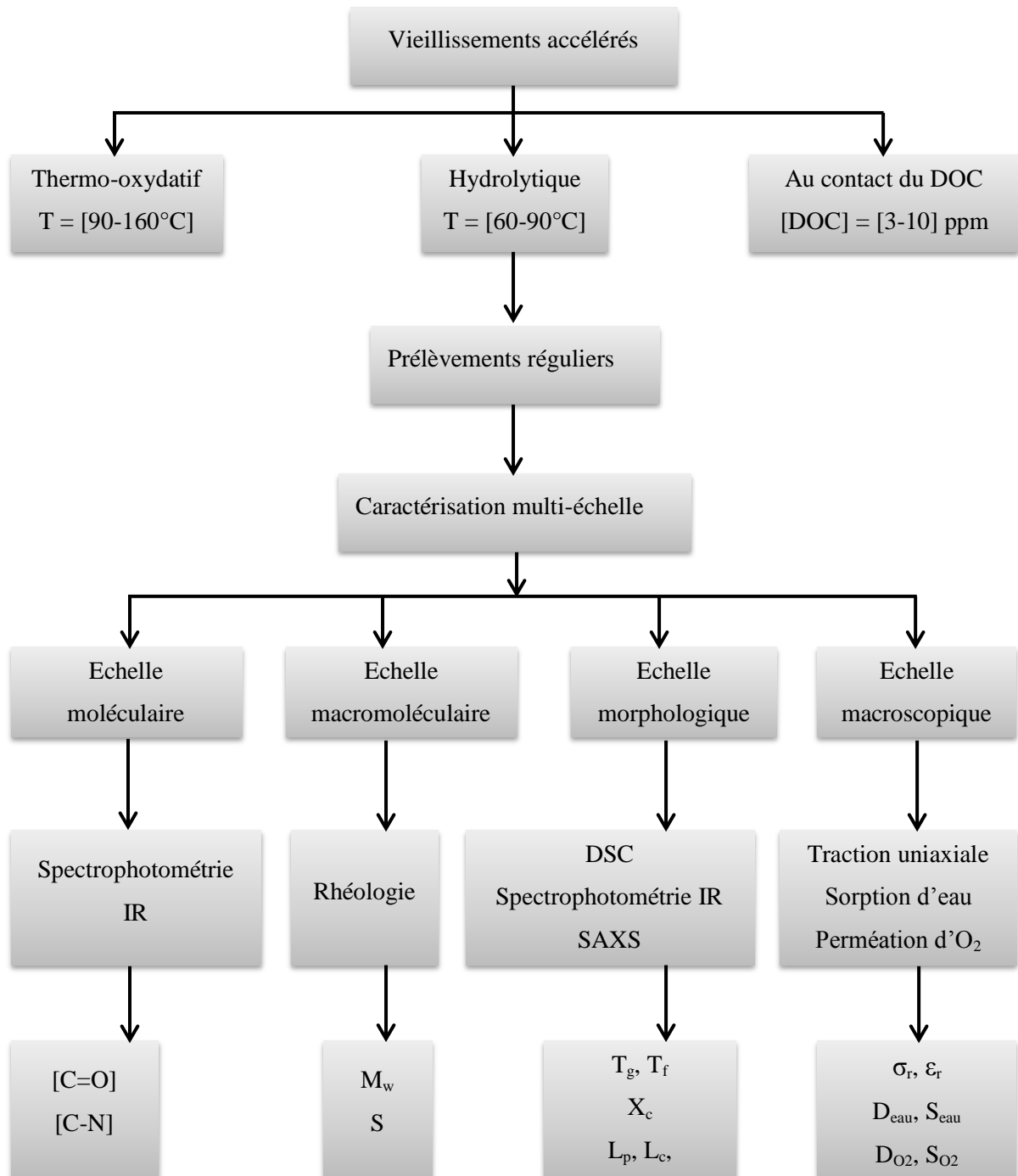


Figure 2-23 : Schéma de la méthodologie d'étude

VI. LISTE DES FIGURES

<i>Figure 2-1 : Exemple de thermogramme du PET en conditions dynamiques à une vitesse de chauffe 1°C/min sous azote.</i>	74
<i>Figure 2-2 : Thermogramme ATG de granulés de PA 6,6 à 80, 100 et 120°C sous azote.</i>	75
<i>Figure 2-3 : Echantillons de PA 6,6 a) destinés à la rhéologie, l'IR et la DSC (d=25mm), b) destinés aux essais de traction uniaxiale.</i>	76
<i>Figure 2-4 : Système de régulation de la concentration de DOC.</i>	77
<i>Figure 2-5 : Banc du vieillissement au DOC.</i>	78
<i>Figure 2-6 : Etuve ventilée XUO 27.</i>	79
<i>Figure 2-7 : Fiole de vieillissement hydrolytique.</i>	79
<i>Figure 2-8 : Spectre IR en mode transmission d'un film de PA 6,6 vierge de 30 μm d'épaisseur.</i>	81
<i>Figure 2-9 : Viscosité réelle du PA 6,6 en fonction de la fréquence à 265°C sous azote.</i>	84
<i>Figure 2-10 : Schéma d'un four DSC.</i>	84
<i>Figure 2-11 : Thermogramme DSC général d'un polymère semi-cristallin.</i>	85
<i>Figure 2-12 : Thermogramme DSC du PA 6,6 avant vieillissement.</i>	86
<i>Figure 2-13 : Longueur caractéristique de répétition de la microstructure.</i>	88
<i>Figure 2-14 : Schéma de diffusion des rayons X.</i>	88
<i>Figure 2-15 : Diffractogramme du PA 6,6 avant vieillissement réalisé au SAXS.</i>	89
<i>Figure 2-16 : Photographie du montage du SAXS.</i>	90
<i>Figure 2-17 : Courbes tractions de films de PA 6,6 avant et après vieillissement thermique à 150°C dans l'air.</i>	91
<i>Figure 2-18 : Schéma de l'enceinte DVS.</i>	92
<i>Figure 2-19 : Cycle de sorption-désorption à 40°C du PA 6,6 réalisé dans l'enceinte DVS.</i>	93
<i>Figure 2-20 : Perméamètre SYSTECH 8001.</i>	93
<i>Figure 2-21 : Chambre de mesure de perméation.</i>	94
<i>Figure 2-22 : Courbe du flux de gaz cumulé en fonction du temps pour un film de PA 6,6 de 96 μm d'épaisseur à 40°C.</i>	95
<i>Figure 2-23 : Schéma de la méthodologie d'étude</i>	96

VII. LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 2-1 : Principales caractéristiques des granulés de PA 6,6.</i>	73
<i>Tableau 2-2 : Paramètres d'injection du PA 6,6.</i>	76
<i>Tableau 2-3 : Attribution des bandes IR du PA 6,6.</i>	82

Tableau 2-4 : Pics IR attribués aux phases cristallines et amorphes des polyamides aliphatiques. 87

VIII. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Hatakeyama T. and Quinn F. X., Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer Science. 2nd ed. 1999, New York: John Wiley & Sons.
2. Camacho W.; Vallés-Lluch A.; Ribes-Greus A.; Karlsson S., Determination of moisture content in nylon 6,6 by near-infrared spectroscopy and chemometrics. Journal of Applied Polymer Science, 2003. 87(13): p. 2165-2170.
3. Cerruti P.; Carfagna C.; Rychlý J.; Matisová-Rychlá L., Chemiluminescence from oxidation of polyamide 6,6. I. The oxidation of pure polyamide. Polymer Degradation and Stability, 2003. 82(3): p. 477-485.
4. Laverty J. J., Effect of heat aging on the properties of a nylon 6,6/poly(phenylene oxide) blend. Polymer Engineering & Science, 1988. 28(6): p. 360-366.
5. Lim L. T.; Britt I. J.; Tung M. A., Sorption and transport of water vapor in nylon 6,6 film. Journal of Applied Polymer Science, 1999. 71(2): p. 197-206.
6. Zimmerman J. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, ed. Mark H. 1989, New York: John Wiley & Sons.
7. Sengupta R.; Tikku V. K.; Somani A. K.; Chaki T. K.; Bhowmick A. K., Electron beam irradiated polyamide 6,6 films I: characterization by wide angle X-ray scattering and infrared spectroscopy. Radiation Physics and Chemistry, 2005. 72(5): p. 625-633.
8. Holland B. J. and Hay J. N., Thermal degradation of nylon polymers. Polymer International, 2000. 49(9): p. 943-948.
9. Gonçalves E. S.; Poulsen L.; Ogilby P. R., Mechanism of the temperature-dependent degradation of polyamide 66 films exposed to water. Polymer Degradation and Stability, 2007. 92(11): p. 1977-1985.
10. Vasanthan N. and Salem D. R., Infrared spectroscopic characterization of oriented polyamide 66: Band assignment and crystallinity measurement. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2000. 38(4): p. 516-524.
11. Arimoto H., α - γ Transition of nylon 6. Journal of Polymer Science Part A : General Papers, 1964. 2(5): p. 2283-2295.
12. Murthy N.; Bray R.; Curran S.; McDonald M., A guide to material characterization and analysis, ed. Sibilis J. 1994, New York: Wiley.

13. Elzein T.; Brogly M.; Schultz J., Crystallinity measurements of polyamides adsorbed as thin films. *Polymer*, 2002. 43(17): p. 4811-4822.
14. Bueche F., *Physical Properties of Polymers*. 1962, New York: Wiley.
15. Turi E. A., *Thermal characterization of polymeric Materials*. 1981, New York: Academic Press
16. Höhne G. W.; Hemminger H. W.; Flammersheim H. J., *Differential Scanning Calorimetry: An introduction for practitioners*. 1996, Berlin: Springer-Verlag.
17. Brown M. E., *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*. 1988, London: Chapman and Hall.
18. Teyssède G. and Lacabanne C., *Caractérisation des polymères par analyse thermique. Techniques de l'ingénieur*, 1997 (AM 3274).
19. Van Krevelen D.W., *Properties of polymers: their correlation with chemical structure: their numerical estimation and prediction from additive group contributions*. 4th ed, ed. Te Nijenhuis K. 2009, Amsterdam: Elsevier.
20. Fowkes F. M., Determination of interfacial tensions, contact angles, and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces. *The Journal of Physical Chemistry*, 1962. 66(2): p. 382-382.
21. Magill J. H., Crystallization of polyamides II-Nylon 6 and Nylon 66. *Polymer*, 1965. 6(7): p. 367-371.
22. Hummel D. O., *Infrared Spectra of Polymers*. 1966, New York: Wiley.
23. Jake J. and Krimm S., A valence force field for the amide group. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 1971. 27(1): p. 19-34.
24. Starkweather H. W. and Moynihan R. E., Density, infrared absorption, and crystallinity in 66 and 610 nylons. *Journal of Polymer Science*, 1956. 22(102): p. 363-368.
25. Thanki P. N. and Singh R. P., Photo-oxidative degradation of nylon 66 under accelerated weathering. *Polymer*, 1998. 39(25): p. 6363-6367.
26. Vasanthan N.; Murthy N. S.; Bray R. G., Investigation of Brill Transition in Nylon 6 and Nylon 6,6 by Infrared Spectroscopy. *Macromolecules*, 1998. 31(23): p. 8433-8435.
27. Barrer R. M. and Rideal E. K., Permeation, diffusion and solution of gases in organic polymers. *Transactions of the Faraday Society*, 1939. 35(0): p. 628-643.

CHAPITRE 3 : PROPRIETES DE TRANSPORT

INTRODUCTION.....	103
I. DETERMINATION DES PROPRIETES DE TRANSPORT D'EAU	103
I.1. Forme des isothermes de sorption.....	103
I.2. Modélisation des isothermes de sorption.....	104
I.3. Coefficient de solubilité à faible activité	106
I.4. Coefficient de diffusion	108
II. PLASTIFICATION PAR L'EAU	113
III. DETERMINATION DES PROPRIETES DE TRANSPORT D'OXYGENE.....	114
III.1. Coefficient de solubilité	115
III.2. Coefficient de diffusion.....	116
IV. DETERMINATION DES PROPRIETES DE TRANSPORT DU DOC.....	118
IV.1. Coefficient de solubilité	118
IV.2. Coefficient de diffusion	122
V. CONCLUSION	124
VI. LISTE DES FIGURES.....	126
VII. LISTE DES TABLEAUX	126
VIII. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	127

INTRODUCTION

En conditions d'utilisation, les disconnecteurs sont au contact de l'eau, de l'oxygène et du DOC. Avant d'étudier les interactions chimiques de ces trois réactifs avec le PA 6,6, nous allons d'abord nous intéresser à leurs propriétés de transport dans le PA 6,6, c'est-à-dire à leur solubilité et diffusivité. Ces paramètres de transport seront ensuite introduits dans le modèle cinétique de prédiction de la durée de vie du PA 6,6 sur le réseau de distribution d'eau potable.

Ce chapitre se compose donc de trois grandes parties, la première est dédiée à la détermination des propriétés de transport d'eau, la deuxième à celles de l'oxygène, et la troisième à celles du DOC.

I. DETERMINATION DES PROPRIETES DE TRANSPORT D'EAU

Nous avons réalisé des essais de sorption d'eau sur des films de PA 6,6 de 30 µm d'épaisseur entre 40 et 70°C à différents taux d'humidité relative dans une enceinte DVS.

I.1. Forme des isothermes de sorption

A titre d'exemple, les courbes cinétiques de sorption d'eau du PA 6,6 à 50°C entre 10 et 90% HR ont été tracées en fonction du temps sur la Figure 3-1.

La prise d'eau m est définie de la manière suivante :

$$m = \frac{\text{masse d'eau}}{\text{masse de l'échantillon sec}} \quad \text{Équation 3-1}$$

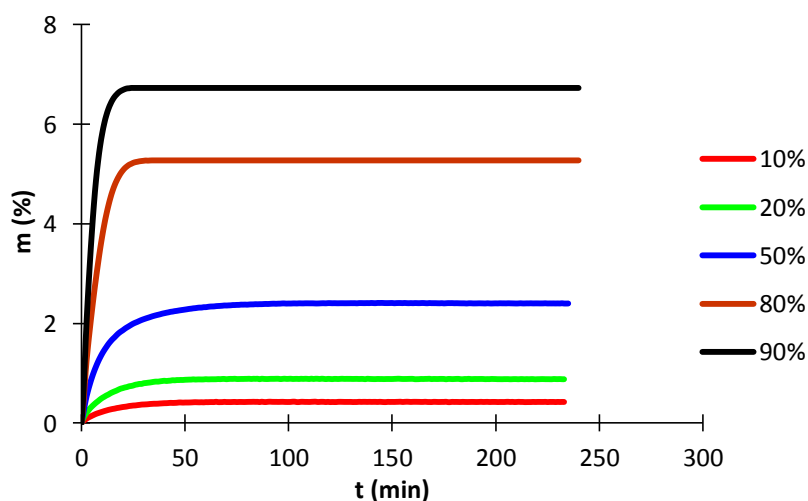


Figure 3-1 : Courbes cinétiques de sorption d'eau du PA 6,6 à 50°C entre 10 et 90 % HR.

La Figure 3-2 montre les variations de la prise d'eau à l'équilibre (en %) à 50°C en fonction du pourcentage d'humidité relative pour deux cycles de sorption-désorption successifs.

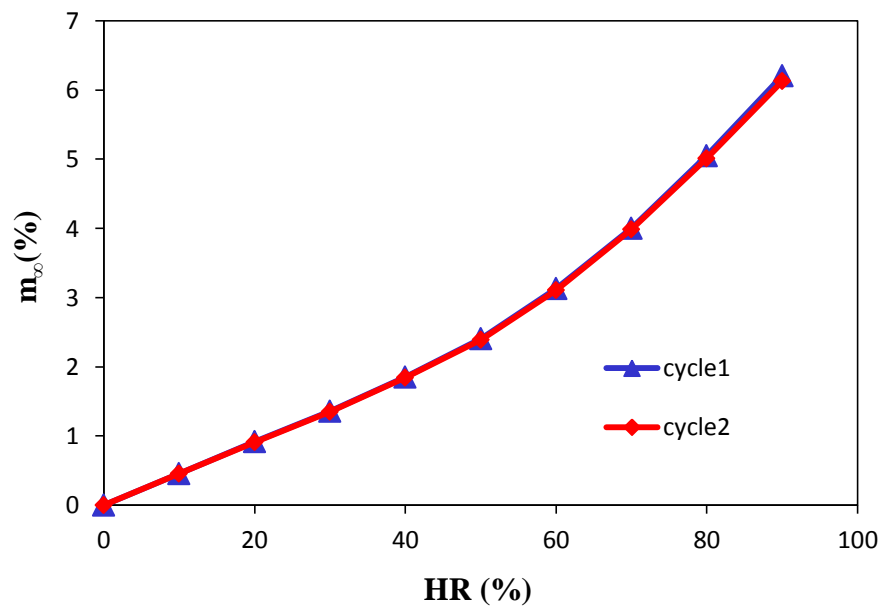


Figure 3-2: Isothermes de sorption à 50°C pour deux cycles de sorption-désorption successifs.

Les isothermes de sorption du premier et deuxième cycle se superposent, ce qui montre que l'absorption d'eau est complètement réversible dans le PA 6,6. Il n'y a donc pas d'effet mémoire.

I.2. Modélisation des isothermes de sorption

L'isotherme de sorption du PA 6,6 déterminée à 50°C n'est pas une simple droite, ce qui est caractéristique d'un comportement différent de celui de Henry (Figure 3-2). Ces courbes sont linéaires entre 0 et 50% HR, mais présentent clairement une concavité négative aux plus fortes HR. Il s'agit d'un comportement de type Flory-Huggins observé dans deux types de situations bien particulières : quand le pénétrant provoque la plastification d'un polymère hydrophile ou quand les molécules de pénétrant s'associent en clusters dans un polymère hydrophobe [1]. Il semblerait que, dans le cas du PA 6,6, on se trouve dans la première situation [2].

Les isothermes de sorption d'eau obtenues pour le PA 6,6 à 40, 50, 60 et 70°C entre 0 et 90% HR sont présentées sur la Figure 3-3.

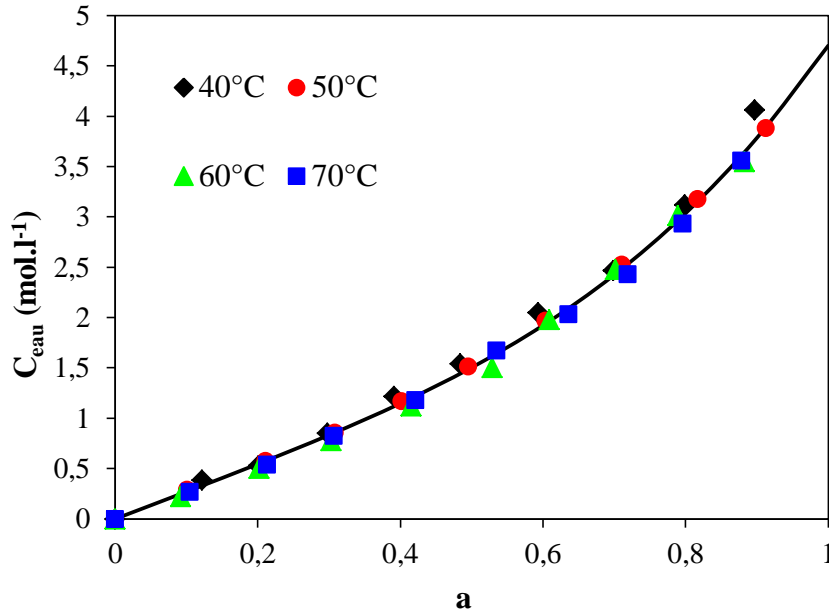


Figure 3-3 : Isothermes de sorption du PA 6,6 entre 40 et 70°C. Simulation des points expérimentaux par l'Équation 3-2 (trait continu).

On note que la concentration d'eau à l'équilibre C_{eau} est indépendante de la température. Il s'agit d'un comportement général des polymères modérément polaires et donc, a fortiori, des polyamides. Une explication, valide pour un comportement de type Henry, mais généralisable aux autres modes de sorption, a été donnée par Merdas et al. [3]. Dans ces polymères, les interactions eau-polymère (par liaisons hydrogène) sont fortement exothermiques. La chaleur de dissolution de l'eau H_s est donc négative et sa valeur absolue est proche de la chaleur de vaporisation de l'eau : $|H_s| \approx H_p = 42 \text{ kJ/mol}$. L'énergie d'activation de la concentration d'eau à l'équilibre, qui est la somme de ces deux contributions, est donc pratiquement nulle :

$$E_c = -H_s + H_p \approx 0$$

Ce type d'isotherme de sorption est en général bien représenté par la somme de deux termes :

$$C_{eau} = H a + b a^m \quad \text{Équation 3-2}$$

où H , b et m sont des constantes et a est l'activité de l'eau dans le mélange polymère-eau :

$$a = \frac{HR}{100} = \frac{p_v}{p_{v0}} \quad \text{Équation 3-3}$$

où p_v est la pression de vapeur d'eau dans l'atmosphère au-dessus de l'échantillon et p_{v0} est la pression de vapeur saturante.

Dans le cas du PA 6,6, un ajustement satisfaisant des courbes a été obtenu pour :

$$H \approx 2,7 \text{ mol.l}^{-1}, b \approx 2,0 \text{ mol.l}^{-1} \text{ et } m \approx 3,7.$$

L'Équation 3-2 a été utilisée pour déterminer, par extrapolation, la valeur de la concentration d'eau à l'équilibre dans 100% HR. On a trouvé : $C_{\text{eau}} = 4,7 \text{ mol.l}^{-1}$.

I.3. Coefficient de solubilité à faible activité

Les isothermes de sorption présentent une partie linéaire pour des activités inférieures à 0,5. Elles suivent donc la loi de Henry dans cet intervalle d'activités, la concentration d'eau à l'équilibre est proportionnelle à l'activité de l'eau (loi de Henry) :

$$C_{\text{eau}} = Ha \quad \text{Équation 3-4}$$

En introduisant la relation 3-2 dans cette équation, il vient :

$$C_{\text{eau}} = p_v \times S \quad \text{Équation 3-5}$$

avec $H = S \times p_{v0}$.

Pour des activités inférieures à 0,5 où la loi d'Henry s'applique, il est donc possible de calculer le coefficient de solubilité S. Nous avons choisi de calculer la solubilité de l'eau dans le PA 6,6 à l'activité de 0,5 aux différentes températures d'exposition.

On sait que [4, 5]:

$$C_{\text{eau}} = \frac{w_{\infty} \cdot \rho}{18} \quad \text{Équation 3-6}$$

où w_{∞} est la fraction massique d'eau à l'équilibre et ρ est la masse volumique du PA 6,6.

D'après l'Équation 3-5, il vient :

$$S_{\text{eau}} = \frac{C_{\text{eau}}}{p_v} = \frac{w_{\infty} \rho}{18 p_v} = \frac{w_{\infty} \rho}{18 \left(\frac{p_{v0} HR}{100} \right)} \quad \text{Équation 3-7}$$

w_{∞} est donnée par [4] :

$$w_{\infty} = \frac{m_{\infty}}{1 + m_{\infty}} \quad \text{Équation 3-8}$$

où m_{∞} est la prise d'eau à l'équilibre (en %).

En première approximation la pression de vapeur saturante p_{v0} obéit à la loi d'Arrhenius [5] :

$$p_{v0} = 10^{11} \times \exp\left(-\frac{42000}{8,32T}\right) \text{ Pa} \quad \text{Équation 3-9}$$

où T est la température absolue (en K).

Le Tableau ci-dessous récapitule les valeurs des différents paramètres utilisés pour le calcul du coefficient de solubilité entre 40 et 70°C.

Tableau 3-1: Coefficient de solubilité d'eau dans le PA 6,6 entre 40 et 70°C.

	40°C	50°C	60°C	70°C
m_{∞} (%)	2,42	2,40	2,38	2,66
w_{∞} (%)	2,36	2,34	2,32	2,59
ρ (g/l)	1140	1140	1140	1140
p_{v0} (Pa)	$9,9.10^3$	$1,6.10^4$	$2,6.10^4$	$4,1.10^4$
$p_v = \frac{p_{v0}}{2}$	$5,0.10^3$	$8,2.10^3$	$1,3.10^4$	$2,0.10^4$
S_{eau} (mol/l/Pa)	$3,0.10^{-4}$	$1,8.10^{-4}$	$1,1.10^{-4}$	$8,1.10^{-5}$

Nous avons tracé la courbe $\ln(S_{eau}) = f(1/T)$ (Figure 3-4). Nous obtenons une droite avec un coefficient de corrélation de 0,9998. On peut donc considérer que, entre 40 et 70°C, le coefficient de solubilité obéit à une loi d'Arrhenius.

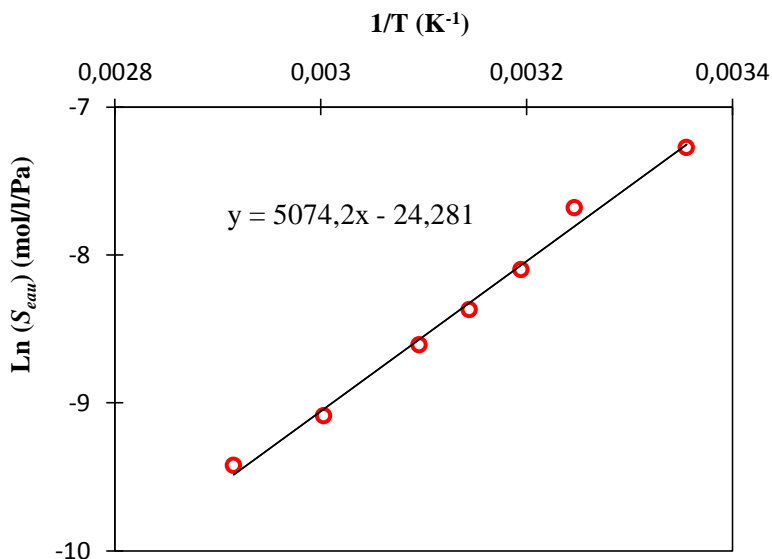


Figure 3-4 : Graphe d'Arrhenius du coefficient de solubilité d'eau dans le PA 6,6 entre 25 et 70°C pour HR ≤ 50%.

L'énergie d'activation (chaleur de dissolution de l'eau) est de : $H_s = -42,2$ (kJ/mol). Cette valeur est identique à celle déterminée dans une étude précédente au laboratoire ($H_s = -42,2$ kJ/mol) [6]. Le facteur pré-exponentiel est de $S_0 = 2,9 \cdot 10^{-11}$ (mol/l/Pa).

I.4. Coefficient de diffusion

A titre d'exemple, les courbes cinétiques de sorption normalisées par la masse à l'équilibre du PA 6,6 à 50°C entre 10 et 90 %HR ont été tracées en fonction de la racine du temps sur la Figure 3-5.

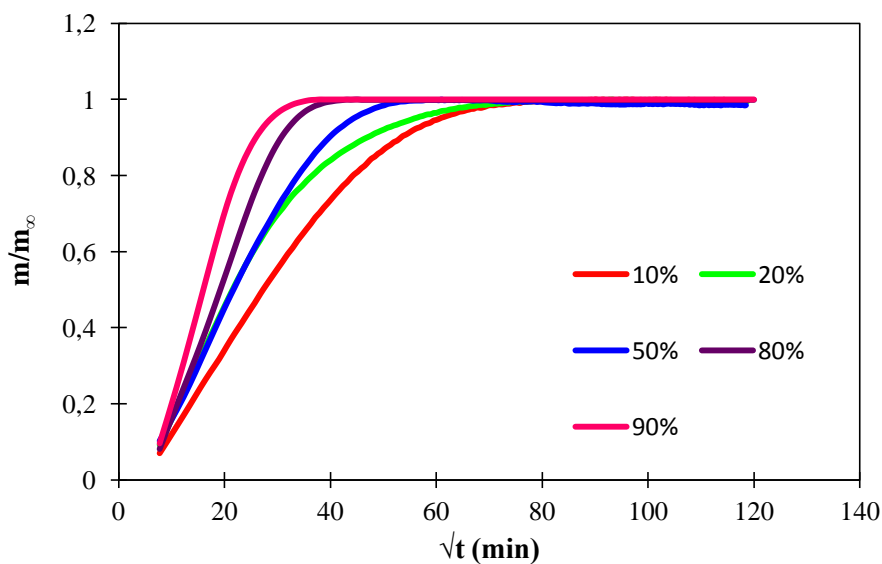


Figure 3-5 : Courbes cinétiques de sorption d'eau normalisées du PA 6,6 à 50°C entre 10 et 90% HR.

On remarque que ces courbes ne diffèrent que par la pente de la portion droite initiale :

L'établissement du régime stationnaire est d'autant plus rapide que le % HR est élevé.

Le coefficient de diffusion d'eau dans le PA 6,6 a été calculé à partir de la pente à l'origine des courbes de sorption en utilisant l'équation suivante :

$$pente = \frac{4}{l} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \quad \text{Équation 3-10}$$

avec D_{eau} le coefficient de diffusion de l'eau et l l'épaisseur de l'échantillon.

Il vient :

$$D_{eau} = \frac{l^2 \pi \text{pente}^2}{16} \quad \text{Équation 3-11}$$

Nous avons calculé le coefficient de diffusion du PA 6,6 entre 40°C et 70°C entre 10 et 90 % HR à partir l'Équation 3-11.

Tableau 3-2 : Coefficients de diffusion d'eau dans le PA 6,6 entre 40 et 70°C entre 10 et 90 % HR.

HR %	$D \times 10^{-13} \text{ (m}^2/\text{s)}$			
	40°C	50°C	60°C	70°C
10	0,9	2,4	4,3	10,8
20	1,3	3,8	6,8	17,4
30	2,0	4,6	10,9	22,0
40	2,5	5,6	13,5	27,4
50	3,1	6,3	16,8	30,6
60	3,5	7,8	18,5	37,2
70	4,2	9,9	20,2	47,3
80	5,0	10,9	26,5	50,1
90	5,5	14,0	32,2	56,6

Nous avons ensuite compilé les valeurs du coefficient de diffusion d'eau mesuré dans le PA 6,6 par Lim *et al.* [2]. Ces valeurs s'accordent bien avec les nôtres.

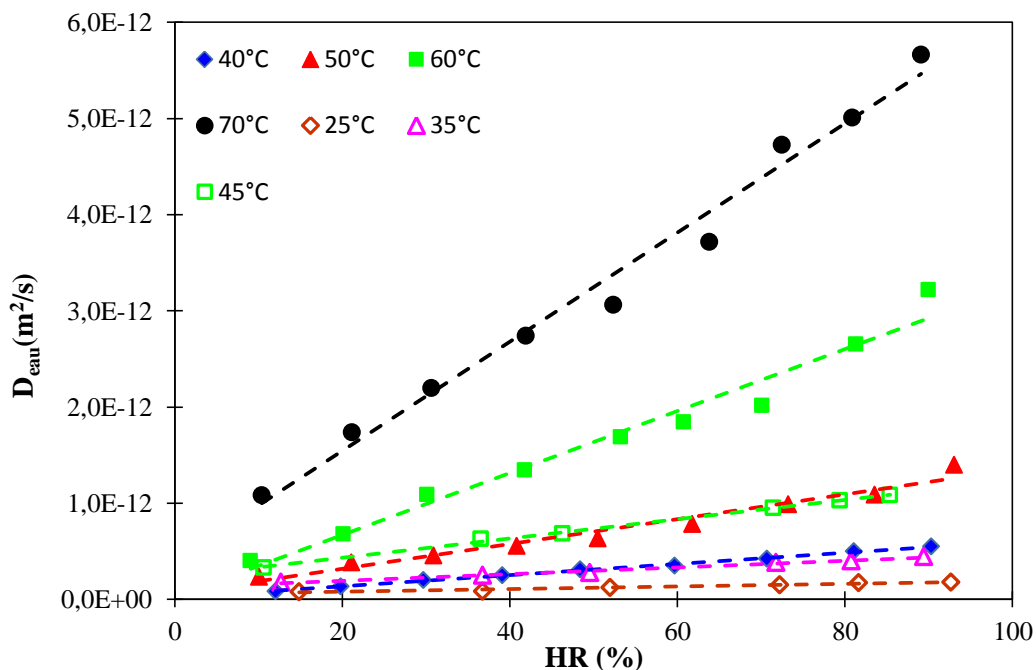


Figure 3-6 : Coefficient de diffusion d'eau dans le PA 6,6 en fonction du %HR entre 25 et 70°C.

Les valeurs mesurées par Lim et *al.* sont représentées par des symboles vides. Les valeurs mesurées dans notre laboratoire sont représentées par des symboles pleins.

Les coefficients de diffusion ont été ensuite tracés en fonction de la concentration d'eau à l'équilibre dans le PA 6,6 entre 40 et 70°C (Figure 3-7).

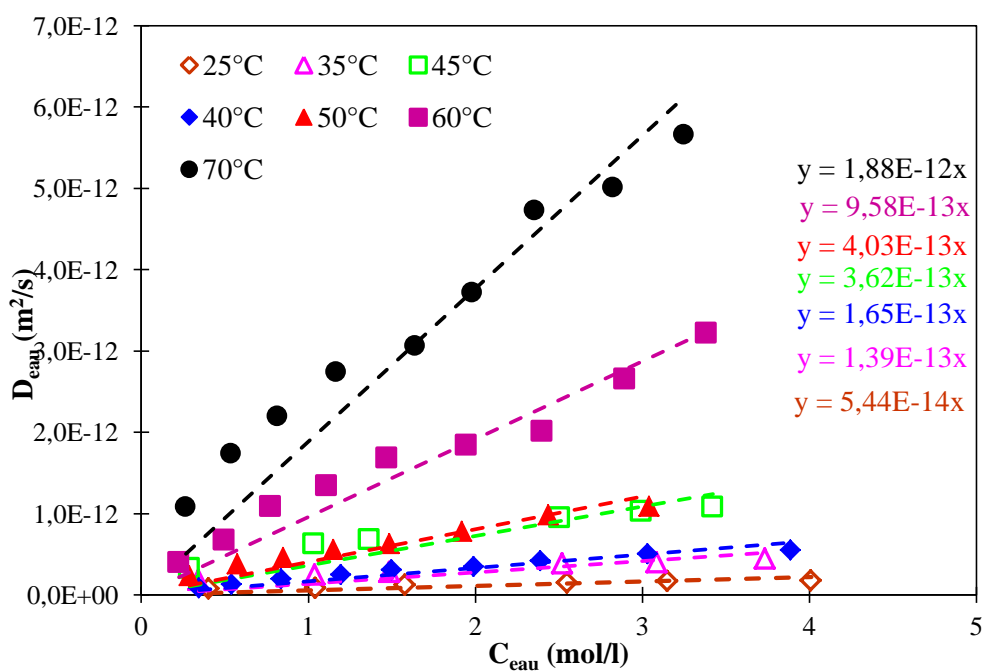


Figure 3-7 : Variation du coefficient de diffusion d'eau en fonction de la concentration d'eau à l'équilibre entre 25 et 70°C pour $HR \leq 50\%$.

On constate que le coefficient de diffusion (D_{eau}) est une fonction croissante de la concentration à l'équilibre (C_{eau}). La relation entre ces deux grandeurs est donc linéaire dans cet intervalle de température :

$$D_{eau} = K C_{eau} \quad \text{Équation 3-12}$$

où K est une constante de proportionnalité.

Nous avons tracé cette constante de proportionnalité en fonction de la température (Figure 3-8). A priori, la constante de proportionnalité obéit à une loi d'Arrhenius.

Autrement dit :

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E_K}{RT}\right) \quad \text{Équation 3-13}$$

avec $K_0 = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{l/mol/s}$ et $E_K = 67,1 \text{ kJ/mol}$

Or,

$$C_{eau} = C_{eau0} \exp\left(-\frac{E_C}{RT}\right) \quad \text{Équation 3-14}$$

Il vient donc :

$$D_{eau} = D_{eau0} \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad \text{Équation 3-15}$$

avec

$$D_{eau0} = K_0 \cdot C_{eau0} = K_0 \cdot S_{eau0} \cdot p_{v0} \cdot \frac{HR}{100} = 0,64 \cdot \frac{HR}{100} \quad (\text{m}^2 / \text{s})$$

et

$$E_D = E_K + E_C \approx E_K = 67,1 \text{ kJ/mol}$$

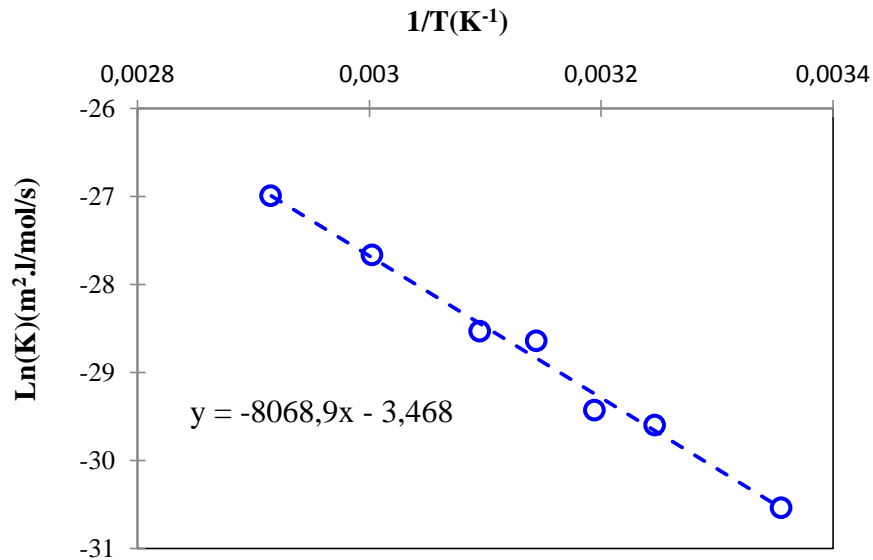


Figure 3-8 : Graphe d'Arrhenius du paramètre K entre 25 et 70°C.

Pour confirmer la dépendance au %HR du coefficient préexponentiel D_{eau0} , nous avons tracé le graphe d'Arrhenius à chaque humidité relative du coefficient de diffusion d'eau dans le PA 6,6 entre 25 et 70°C (Figure 3-9 et Figure 3-10).

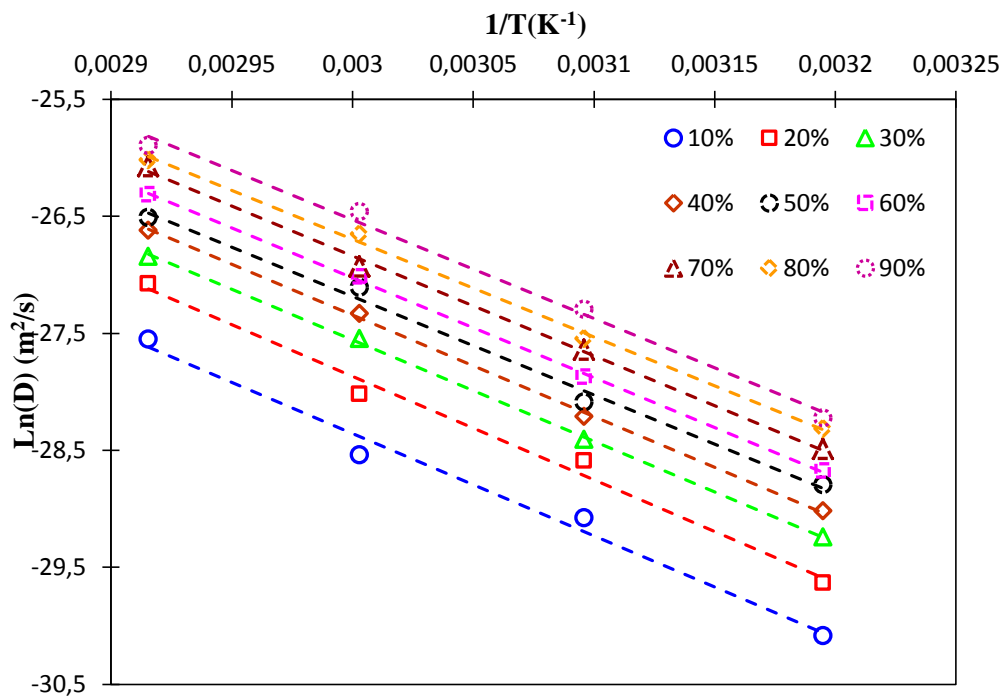


Figure 3-9 : Graphe d'Arrhenius du coefficient de diffusion d'eau dans le PA 6,6 entre 40 et 70°C entre 10 et 90 % HR.

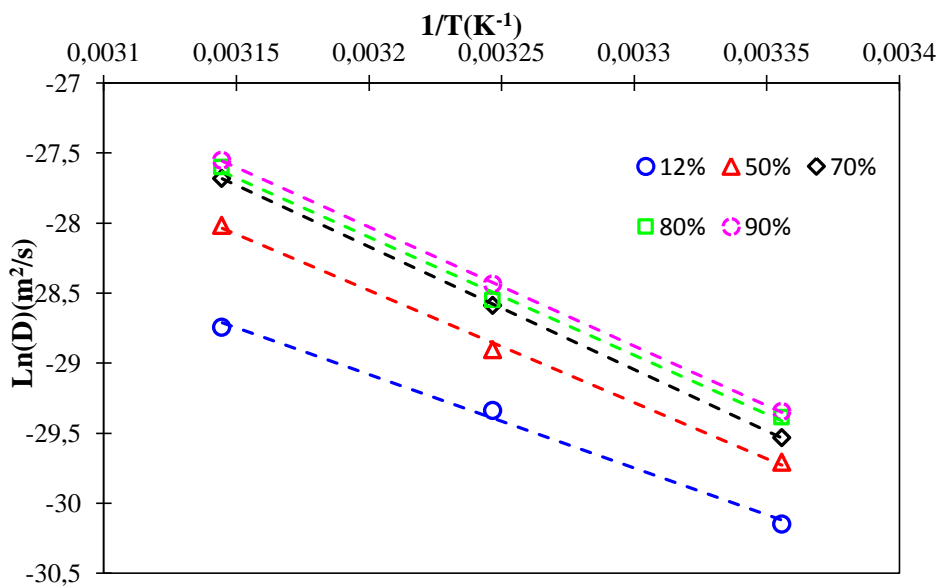


Figure 3-10 : Graphe d'Arrhenius du coefficient de diffusion d'eau dans le PA 6,6 entre 25 et 45°C entre 10 et 90 % HR [2].

A partir de l'Équation 3-15 précédente, nous avons calculé la valeur du coefficient de diffusion d'eau dans 100% HR entre 25 et 70°C. Ce coefficient obéit à une loi d'Arrhenius (Figure 3-11).

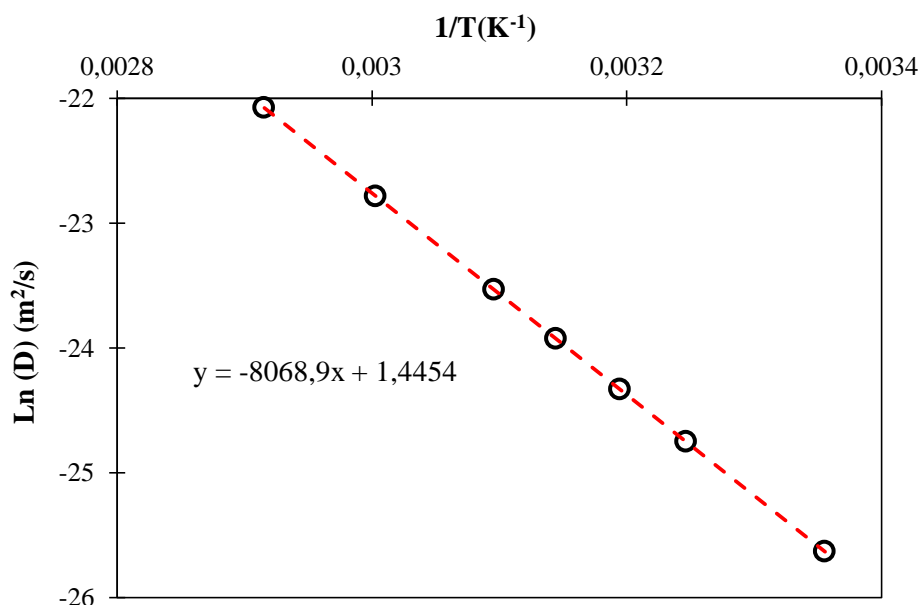


Figure 3-11 : Graphe d'Arrhenius du coefficient de diffusion d'eau dans le PA 6,6 à 100% HR entre 25 et 70°C.

L'énergie d'activation obtenue par l'équation de la droite est : $E_D = 67,1$ kJ/mol. Cette valeur est cohérente avec les valeurs précédentes rapportées dans la littérature qui sont comprises entre 54 et 59 kJ/mol [6-11].

Le Tableau 3-3 récapitule les paramètres d'Arrhenius du coefficient de diffusion d'eau et de la concentration d'eau à l'équilibre dans le PA 6,6 dans 100 % HR entre 25 et 70°C.

Tableau 3-3 : Paramètres d'Arrhenius du coefficient de diffusion d'eau et de la concentration à l'équilibre d'eau dans le PA 6,6 dans 100% HR entre 25 et 70°C.

	P_0	E_a
$D_{\text{eau}} \text{ (m}^2\text{/s)}$	4,24	67,1
$C_{\text{eau}} \text{ (mol/l)}$	4,7	0

Ces grandeurs seront utilisées, par la suite, pour modéliser l'hydrolyse du PA 6,6.

II. PLASTIFICATION PAR L'EAU

Nous avons suivi l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction du temps d'immersion dans l'eau distillée entre 40 et 90°C par des essais de DSC, sous azote, avec une

vitesse de chauffe de 5°C/min. La Figure 3-12 montre la variation de $\Delta T_g = T_{g0} - T_g$ en fonction du temps d'immersion, T_{g0} et T_g étant les valeurs de la température de transition vitreuse avant et après vieillissement respectivement.

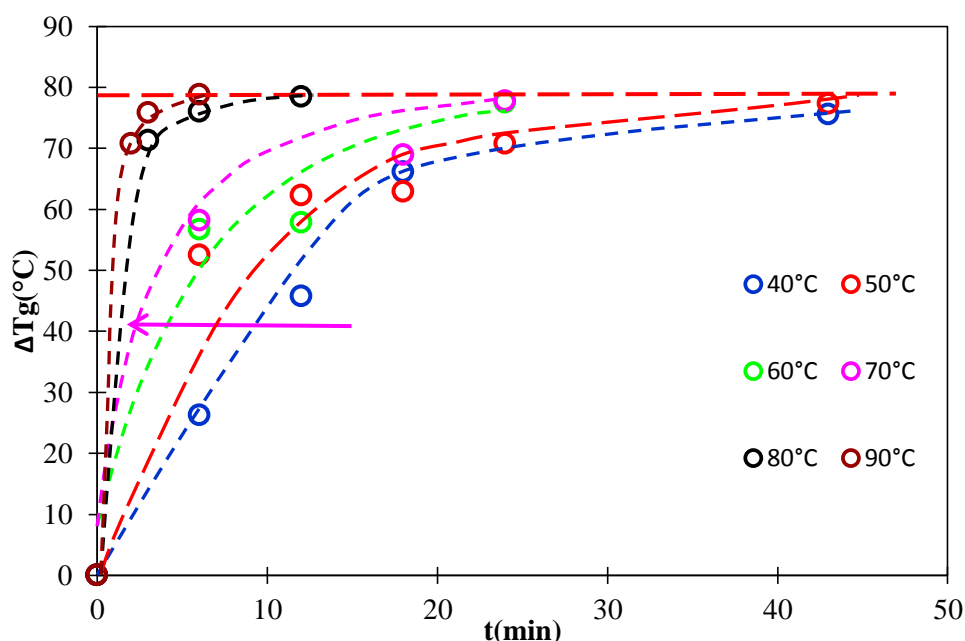


Figure 3-12 : Variation de la température de transition vitreuse en fonction du temps d'immersion dans l'eau distillée entre 40 et 90°C.

Nous observons une augmentation de ΔT_g (diminution de T_g) avec la durée d'immersion jusqu'à une valeur maximale de l'ordre de 80°C, indépendante de la température. Ces résultats sont en bon accord avec l'ensemble des données de la littérature [12] qui montrent que la chute de T_g peut atteindre 30 à 40 °C pour les polymères modérément polaires absorbant 2 à 3 % d'eau, et dépasser 80°C pour les polymères plus polaires absorbant plus de 6 % d'eau. Dans le cas des polyamides, les molécules d'eau s'insèrent dans le réseau macromoléculaire et brisent les liaisons hydrogène entre groupes polaires (C=O et N-H) de deux chaînes voisines. Ce faisant, elles détruisent partiellement la cohésion mécanique du réseau qui était assurée par ces liaisons. Il s'agit du phénomène de plastification.

III. DETERMINATION DES PROPRIETES DE TRANSPORT D'OXYGENE

Les coefficients de solubilité S_{O_2} , et de diffusion d'oxygène D_{O_2} dans le PA 6,6 ont été mesurés à 23, 30 et 40°C à l'aide d'un perméamètre de type Systech 8001. Le flux d'oxygène cumulé a été déterminé par un détecteur coulométrique. Son allure générale en fonction du

temps de mesure est présentée sur la Figure 3-13. La température de transition vitreuse du PA 6,6 vierge étant située entre 50 et 60°C, toutes les mesures ont donc été réalisées à l'état vitreux.

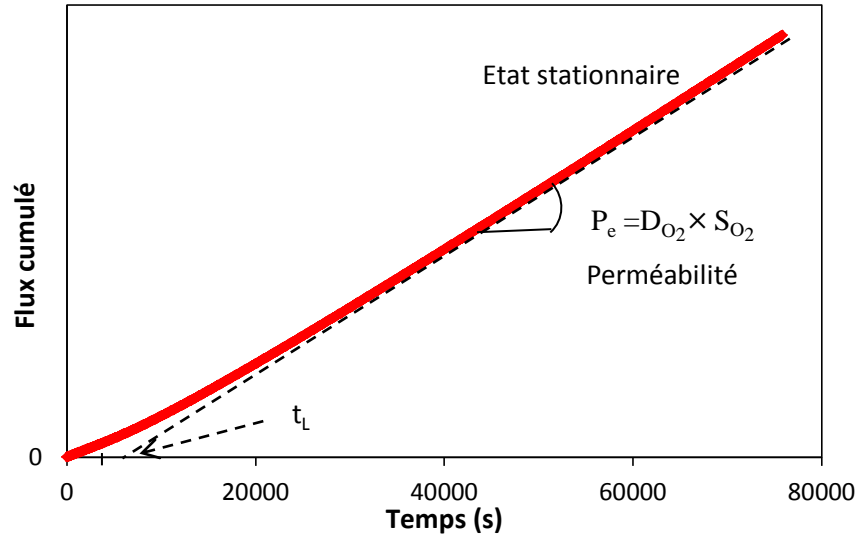


Figure 3-13 : Courbe du flux de gaz cumulé en fonction du temps pour un film de PA 6,6 de 96 μm d'épaisseur à 40°C.

L'intersection de la droite d'état stationnaire avec l'axe des abscisses permet de déterminer le temps de retard (en anglais : time-lag) (t_L). La connaissance de t_L donne accès directement au coefficient de diffusion d'oxygène dans le polymère par l'équation suivante :

$$D_{O_2} = \frac{e^2}{6t_L} \quad \text{Équation 3-16}$$

où e est l'épaisseur du film.

Connaissant les coefficients de perméabilité et de diffusion, respectivement P_e et D_{O_2} , il est alors possible de déduire le coefficient de solubilité S_{O_2} d'oxygène à l'aide de l'expression :

$$S_{O_2} = \frac{P_e}{D_{O_2}} \quad \text{Équation 3-17}$$

III.1. Coefficient de solubilité

La Figure 3-14 montre le graphe d'Arrhenius de S_{O_2} entre 23 et 40°C.

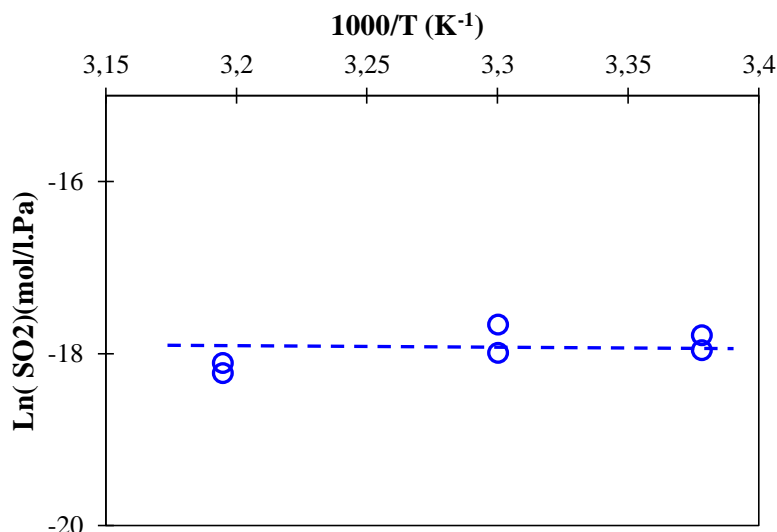


Figure 3-14 : Graphe d'Arrhenius du coefficient de solubilité d'oxygène dans le PA 6,6 entre 23 et 40°C.

On constate que le coefficient de solubilité ne varie pratiquement pas avec la température. En première approche, il a été considéré que S_{O_2} est indépendant de la température. Nous avons donc calculé sa valeur moyenne :

$$S_{O_2} = (1,7 \pm 0,5) \times 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.$$

La concentration d'oxygène à l'équilibre C_{O_2} a ensuite été calculée à l'aide de la loi de Henry :

$$C_{O_2} = S_{O_2} \times p_{O_2} \quad \text{Équation 3-18}$$

où p_{O_2} est la pression partielle d'oxygène dans l'environnement de vieillissement. Par exemple, dans l'air sous pression atmosphérique, $p_{O_2} = 0,21$ bar, la valeur moyenne de la concentration d'oxygène à l'équilibre est donc de : $C_{O_2} = 3,6 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$.

III.2. Coefficient de diffusion

Les valeurs déterminées pour D_{O_2} sont du même ordre de grandeur que celles généralement observées pour les polymères semi-cristallins à l'état vitreux, par exemple pour le polyisophthalamide [13].

Entre 23 et 40°C (domaine vitreux), D_{O_2} obéit à une loi d'Arrhenius (Figure 3-15) :

$$D_{O_2} = D_{O_2_0} \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad \text{Équation 3-19}$$

où $D_{O_2_0}$ et E_D sont respectivement le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation du processus de diffusion.

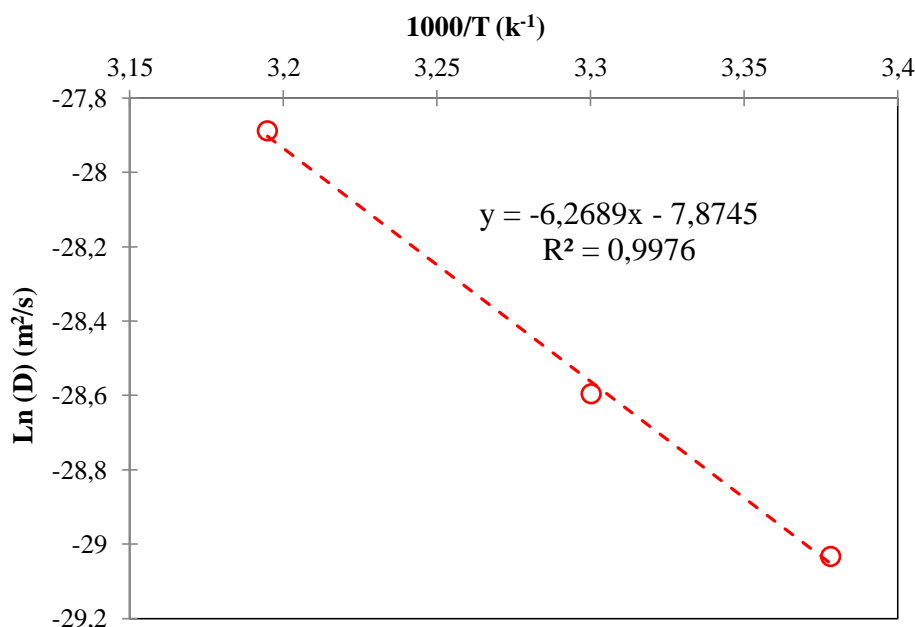


Figure 3-15 : Graphe d'Arrhenius du coefficient de diffusion d'oxygène dans le PA 6,6 entre 23 et 40°C.

L'énergie d'activation obtenue à partir la pente de la droite est $E_D = 52,2$ KJ/mol. Le facteur pré-exponentiel obtenu à partir de l'ordonnée à l'origine de cette droite est : $D_{O_2_0} = 3,8 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Le Tableau 3-4 récapitule les paramètres d'Arrhenius du coefficient de diffusion et de la concentration d'oxygène à l'équilibre dans le PA 6,6 entre 23 et 40°C. Ces paramètres seront utilisés, par la suite, pour modéliser le vieillissement thermo-oxydatif du PA 6,6 à plus haute température.

Tableau 3-4 : Paramètres d'Arrhenius du coefficient de diffusion et concentration d'oxygène à l'équilibre dans le PA 6,6 entre 23 et 40°C.

	P_0	E_a (kJ.mol ⁻¹)
D_{O_2} (m ² .s ⁻¹)	$3,8 \times 10^{-4}$	52,2
C_{O_2} (mol.l ⁻¹ .Pa ⁻¹)	$3,6 \times 10^{-4}$	0

IV. DETERMINATION DES PROPRIETES DE TRANSPORT DU DOC

Il n'a pas été possible de mesurer expérimentalement les propriétés de transport du DOC dans le PA 6,6 à basse température (proche de l'ambiante) car le DOC réagit instantanément avec le PA 6,6. Il faudrait dès le départ disposer d'un modèle de dégradation du PA 6,6 en présence de DOC pour pouvoir analyser correctement les résultats des essais de perméabilité et en déduire la solubilité et la diffusivité du DOC dans le PA 6,6.

IV.1. Coefficient de solubilité

Nous avons utilisé une démarche que nous qualifierons d'analogie. Cette démarche peut être résumée de la manière suivante : Soit Y une molécule mieux connue que l'espèce chlorée considérée : le DOC, et dont la structure, la taille et les propriétés cohésives sont très proches de celles du DOC. Il est alors raisonnable de supposer que les propriétés de transport du DOC sont proches de celles de Y.

Cette démarche a été utilisée avec succès par le passé pour déterminer les propriétés de transport du DOC dans le PE [14]. En effet, on avait remarqué qu'une molécule d'intérêt industriel avait été abondamment étudiée et présentait des propriétés cohésives très proches de celles du DOC : le dioxyde de soufre SO_2 (Figure 3-5). Nous allons maintenant la réutiliser pour déterminer les propriétés de transport du DOC dans le PA 6,6.

Tableau 3-5 : Comparaison des caractéristiques physiques du dioxyde de soufre SO_2 (CAS 7446-09-5) et du DOC (ClO_2^\bullet , CAS 10049-04-4) [15].

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

Notation : M = masse molaire ; $T_{\text{éb}}$ = température d'ébullition, T_{cr} = température critique, ΔH_{V} = enthalpie de vaporisation, T_{LJ} = température de Lennard-Jones.

Rappel : $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{S}) = 32 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$.

IV.1.1. Température de Lennard-Jones

Un paramètre important dans les relations structure/solubilité est la température de Lennard-Jones :

$$T_{LJ} = \frac{\varepsilon}{k} \quad \text{Équation 3-20}$$

où ε est le pré-facteur de l'expression du potentiel intermoléculaire de Lennard-Jones. ε est proportionnel à la densité d'énergie cohésive.

et k est la constante de Boltzmann.

Sachant que la densité d'énergie cohésive est égale, en première approximation, à l'enthalpie de vaporisation, on peut utiliser la relation suivante :

$$T_{LJDOC} = T_{LJ} \frac{\Delta H_{vDOC}}{\Delta H_{vY}} \quad \text{Équation 3-21}$$

L'application numérique donne :

$$T_{LJ\ SO_2} = 335\ K \rightarrow T_{LJ\ DOC} = 369\ K.$$

IV.1.2. Solubilité dans la matrice PA 6,6

Nous allons utiliser la relation empirique établie par Van Krevelen et Te Nijenhuis pour les polymères vitreux [15]:

$$\log S_a(298K) = -7,4 + 0,010T_{LJ} \quad \text{Équation 3-22}$$

où S_a est le coefficient de solubilité dans la phase amorphe (en $\text{cm}^3\text{STP} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$).

L'application numérique donne :

$$S_{a\ DOC}(298\ K) = 2,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^3\text{STP} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1} \rightarrow S_{a\ DOC}(298\ K) = 8,7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$$

Les mêmes auteurs ont donné la chaleur de dissolution H_s dans les polymères vitreux :

$$\frac{H_s}{R} = (500 - 10T_{LJ}) \pm 1200K \quad \text{Équation 3-23}$$

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

L'application numérique donne :

$$\frac{H_s}{R} = -3190 \pm 1200K \rightarrow S_{a0\text{ DOC}} = 2,0 \times 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.$$

Autrement dit, la dissolution du DOC dans les polymères vitreux serait exothermique, de sorte que la solubilité serait une fonction décroissante de la température.

Cependant, le PA 6,6 est semi-cristallin. La solubilité moyenne dans un PA 6,6 de taux de cristallinité X_C est donc [15] :

$$S = S_a(1 - X_C) \quad \text{Équation 3-24}$$

D'où :

$$S_{\text{DOC}} = 2,0 \times 10^{-10} (1 - X_C) \exp\left(\frac{3190}{T}\right) \quad \text{Équation 3-25}$$

Pour un PA 6,6 de $X_C = 40\%$, on obtient :

$$S_{\text{DOC}} (298 \text{ K}) = 5,2 \times 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$$

IV.1.3. Concentration dans la matrice PA 6,6

Pour calculer la concentration à l'équilibre du DOC dans le PA 6,6, on va appliquer la loi de Henry :

$$C_{\text{DOC}} = S_{\text{DOC}} \cdot p_{\text{DOC}} \quad \text{Équation 3-26}$$

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

Le diagramme d'équilibre eau-DOC a été établi dans la littérature [16]. D'après ces auteurs, une pression partielle de 10^4 Pa serait obtenue à différentes températures pour les concentrations en DOC données dans le Tableau 3-6.

Tableau 3-6 : Température et concentration en DOC dans l'eau pour obtenir une pression partielle de DOC de 10^4 Pa dans la phase gazeuse en équilibre au-dessus de la solution d'eau.

T (°C)	C _{DOCw} (ppm)	p _{DOC} (Pa)
10	13400	10 ⁴
15	11000	
20	9000	
30	6400	
40	4500	

Ces données sont proches de celles rapportées dans les fiches toxicologiques [17] :

A 25°C → C_{DOCw} = 3010 ppm pour p_{Cl₂} = 4,47 × 10³ Pa

A partir de ces données, il est possible de déduire une relation donnant, pour chaque température, la variation de la pression partielle de DOC en fonction de la concentration de DOC dans l'eau (Tableau 3-7) :

Tableau 3-7 : Dépendance de la pression partielle de DOC avec la concentration de DOC dans l'eau entre 10 et 40°C.

T(°C)	p _{DOC} (Pa)
10	0,75 × C _{DOCw}
15	0,91 × C _{DOCw}
20	1,11 × C _{DOCw}
25	1,49 × C _{DOCw}
30	1,56 × C _{DOCw}
40	2,22 × C _{DOCw}

On suppose que p_{DOC} obéit à la loi d'Arrhenius :

$$p_{DOC} = p_{DOC0} \exp\left(\frac{H_P}{RT}\right) \quad \text{Équation 3-27}$$

avec $p_{DOC0} = 6,8 \times 10^4$ Pa.ppm⁻¹ et $H_P = 26,834$ kJ.mol⁻¹

c'est-à-dire :

$$p_{DOC} = 6,8 \times C_{DOCw} \exp\left(-\frac{26834}{RT}\right) \quad \text{Équation 3-28}$$

Finalement, la concentration à l'équilibre du DOC dans la matrice PA 6,6 est donnée par :

$$C_{DOC} = S_{DOC} \cdot p_{DOC} = C_{DOC0} \exp\left(-\frac{H_C}{RT}\right) \quad \text{Équation 3-29}$$

avec $C_{DOC0} = S_0 \cdot p_{DOC0} \cdot C_{DOCw} = 1,3 \times 10^{-5} (1 - X_c) \cdot C_{DOCw}$

et $H_C = H_s + H_p = -26,541 + 26,834 = 0,293 \text{ kJ.mol}^{-1}$

c'est-à-dire :

$$C_{DOC} = 1,3 \times 10^{-5} (1 - X_c) \cdot C_{DOCw} \exp\left(-\frac{293}{RT}\right) \quad \text{Équation 3-30}$$

La concentration en DOC dans le PA 6,6 est donc pratiquement indépendante de la température. A titre d'exemple, pour un PA 6,6 de taux de cristallinité $X_C = 40\%$ immergé dans une solution de 5 ppm de DOC, l'application numérique donne :

Entre 10 et 30°C $\rightarrow C_{DOC} = 3,5 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$

Entre 35 et 60°C $\rightarrow C_{DOC} = 3,6 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$

IV.2. Coefficient de diffusion

Nous allons maintenant calculer la diffusivité du DOC à partir des relations empiriques proposées par Van Krevelen et Te Nijenhuis [18]. D'une part, ces auteurs définissent un paramètre A indépendant de la nature du polymère (c'est-à-dire caoutchoutique ou vitreux) tel que :

$$A = 6,4 \times 10^{-4} (298 - T_g)^2 \quad \text{Équation 3-31}$$

Pour le PA 6,6, $T_g \approx 323 \text{ K}$. Il vient donc : $A = 6,3$.

Le paramètre A serait lié à l'énergie d'activation E_D de la diffusion par :

$$A = \left(\frac{\sigma_{N2}}{\sigma_{DOC}}\right)^2 \times 10^{-3} \times \frac{E_D}{R} \quad \text{Équation 3-32}$$

c'est-à-dire :

$$\frac{E_D}{R} = 10^3 \left(\frac{\sigma_{DOC}}{\sigma_{N_2}} \right)^2 A \quad \text{Équation 3-33}$$

où σ_{N_2} et σ_{DOC} sont les diamètres moléculaires de N_2 et du DOC respectivement.

Cependant, la taille de la molécule de DOC n'est pas connue. Il faut donc l'assimiler à une molécule de masse molaire relativement proche. Ici encore, on a choisi le dioxyde de soufre SO_2 (Tableau 3-8).

L'application numérique donne :

$$\left(\frac{\sigma_{SO_2}}{\sigma_{N_2}} \right)^2 = \frac{16,9}{14,4} = 1,2 \rightarrow \frac{E_D}{R} = 7394 K$$

Tableau 3-8 : Comparaison des caractéristiques du diazote N_2 , du dioxyde de soufre SO_2 (CAS 7446-09-5) et du DOC (ClO_2^\bullet , CAS 10049-04-4) [15].

Espèce	M (g.mol ⁻¹)	σ (nm)	$\sigma^2 \times 10^2$
N_2	28	0,380	14,4
SO_2	64	0,411	16,9
ClO_2^\bullet	67,5	—	—

Notations : M = masse molaire ; σ = diamètre moléculaire.

Rappel : M(Cl) = 35,5 g.mol⁻¹, M(S) = 32 g.mol⁻¹, M(O) = 16 g.mol⁻¹, M(C) = 12 g.mol⁻¹ et M(H) = 1 g.mol⁻¹.

D'autre part, on sait que la diffusivité obéit à la loi d'Arrhenius. D'après ces mêmes auteurs, elle est caractérisée par l'existence d'un phénomène de compensation indépendant du diffusant qui, pour les polymères vitreux, s'écrit :

$$\text{Log}(D_{a0}) = 10^{-3} \times \frac{E_D}{R} - 9,0 \quad \text{Équation 3-34}$$

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

où D_a est le coefficient de diffusion dans la phase amorphe.

Soit : $\text{Log}(D_{a0}) = -0,23 \rightarrow D_{a0} = 5,8 \times 10^{-1} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Cependant, le PA 6,6 est semi-cristallin. La diffusivité moyenne dans un PA 6,6 de taux de cristallinité X_C est donc [18] :

$$D = D_a(1 - X_C) \quad \text{Équation 3-35}$$

Au final, on obtient :

$$D_{DOC} = 5,8 \times 10^{-1} (1 - X_C) \exp\left(-\frac{7394}{T}\right) \quad \text{Équation 3-36}$$

Pour un PA 6,6 de taux de cristallinité $X_C = 40\%$ cristallin, l'application numérique donne accès aux valeurs compilées dans le Tableau 3-9 :

Tableau 3-9 : Coefficient de diffusion de DOC dans le PA 6,6 entre 10 et 40°C.

T (°C)	$D_{DOC} \times 10^{-12} \text{ (m}^2/\text{s)}$
10	1,6
15	2,5
20	3,8
25	5,9
30	8,8
40	1,9

V. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons déterminée expérimentalement (quand cela était possible) ou théoriquement les propriétés de transport des trois réactifs présent dans l'eau potable dans les conditions d'utilisation des disconnecteurs en PA 6,6. Les concentrations à l'équilibre de l'eau, l'oxygène et du DOC dans le PA 6,6 sont pratiquement indépendantes de la température, mais pour des raisons différentes. Dans le cas de l'oxygène, la solubilité ne varie pratiquement pas avec la température. En revanche, dans le cas de l'eau et du DOC, la chaleur de dissolution est négative (la dissolution de l'eau et du DOC dans le PA 6,6 est fortement exothermique) et sa valeur absolue est proche de la chaleur de vaporisation. En revanche, les coefficients de diffusion de l'eau l'oxygène et du DOC dans le PA 6,6 obéissent à une loi d'Arrhenius.

L'ensemble de ces paramètres sera utilisé, par la suite, pour modéliser le vieillissement du PA 6,6 sur le réseau intérieur d'eau potable.

VI. LISTE DES FIGURES

<i>Figure 3-1 : Courbes cinétiques de sorption d'eau du PA 6,6 à 50°C entre 10 et 90 % HR.</i>	103
<i>Figure 3-2: Isothermes de sorption à 50°C pour deux cycles de sorption-désorption successifs.</i>	104
<i>Figure 3-3 : Isothermes de sorption du PA 6,6 entre 40 et 70°C. Simulation des points expérimentaux par l'Équation 3-2 (trait continu).</i>	105
<i>Figure 3-4 : Graphe d'Arrhenius du coefficient de solubilité d'eau dans le PA 6,6 entre 25 et 70°C pour HR ≤ 50%.</i>	108
<i>Figure 3-5 : Courbes cinétiques de sorption d'eau normalisées du PA 6,6 à 50°C entre 10 et 90% HR.</i>	108
<i>Figure 3-6 : Coefficient de diffusion d'eau dans le PA 6,6 en fonction du %HR entre 25 et 70°C.</i>	110
<i>Figure 3-7 : Variation du coefficient de diffusion d'eau en fonction de la concentration d'eau à l'équilibre entre 25 et 70°C pour HR ≤ 50%.</i>	110
<i>Figure 3-8 : Graphe d'Arrhenius du paramètre K entre 25 et 70°C.</i>	111
<i>Figure 3-9 : Graphe d'Arrhenius du coefficient de diffusion d'eau dans le PA 6,6 entre 40 et 70°C entre 10 et 90 % HR.</i>	112
<i>Figure 3-10 : Graphe d'Arrhenius du coefficient de diffusion d'eau dans le PA 6,6 entre 25 et 45°C entre 10 et 90 % HR [2].</i>	112
<i>Figure 3-11 : Graphe d'Arrhenius du coefficient de diffusion d'eau dans le PA 6,6 à 100% HR entre 25 et 70°C.</i>	113
<i>Figure 3-12 : Variation de la température de transition vitreuse en fonction du temps d'immersion dans l'eau distillée entre 40 et 90°C.</i>	114
<i>Figure 3-13 : Courbe du flux de gaz cumulé en fonction du temps pour un film de PA 6,6 de 96 µm d'épaisseur à 40°C.</i>	115
<i>Figure 3-14 : Graphe d'Arrhenius du coefficient de solubilité d'oxygène dans le PA 6,6 entre 23 et 40°C.</i>	116
<i>Figure 3-15 : Graphe d'Arrhenius du coefficient de diffusion d'oxygène dans le PA 6,6 entre 23 et 40°C.</i>	117

VII. LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 3-1: Coefficient de solubilité d'eau dans le PA 6,6 entre 40 et 70°C.</i>	107
<i>Tableau 3-2 : Coefficients de diffusion d'eau dans le PA 6,6 entre 40 et 70°C entre 10 et 90 % HR.</i>	109
<i>Tableau 3-3 : Paramètres d'Arrhenius du coefficient de diffusion d'eau et de la concentration à l'équilibre d'eau dans le PA 6,6 dans 100% HR entre 25 et 70°C.</i>	113
<i>Tableau 3-4 : Paramètres d'Arrhenius du coefficient de diffusion et concentration d'oxygène à l'équilibre dans le PA 6,6 entre 23 et 40°C.</i>	117

<i>Tableau 3-5 : Comparaison des caractéristiques physiques du dioxyde de soufre SO₂ (CAS 7446-09-5) et du DOC (ClO₂•, CAS 10049-04-4) [15].</i>	118
<i>Tableau 3-6 : Température et concentration en DOC dans l'eau pour obtenir une pression partielle de DOC de 10⁴ Pa dans la phase gazeuse en équilibre au-dessus de la solution d'eau.</i>	121
<i>Tableau 3-7 : Dépendance de la pression partielle de DOC avec la concentration de DOC dans l'eau entre 10 et 40°C.</i>	121
<i>Tableau 3-8 : Comparaison des caractéristiques du diazote N₂, du dioxyde de soufre SO₂ (CAS 7446-09-5) et du DOC (ClO₂•, CAS 10049-04-4) [15].</i>	123
<i>Tableau 3-9 : coefficient de diffusion de DOC dans le PA 6,6 entre 10 et 40°C.</i>	124

VIII. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Naylor T. V., Permeation properties, in Comprehensive Polymers Sciences. 1989, Pergamon Press: Oxford. p. 643-668.
2. Lim L. T.; Britt I. J.; Tung M. A., Sorption and transport of water vapor in nylon 6,6 film. Journal of Applied Polymer Science, 1999. 71(2): p. 197-206.
3. Merdas I.; Thominet F.; Verdu J., Humid aging of polyetherimide. I. Water sorption characteristics. Journal of Applied Polymer Science, 2000. 77(7): p. 1439-1444.
4. Fayolle B. and Verdu J., Vieillissement physique des matériaux polymères, in Techniques de l'Ingénieur. (COR 108 – 1). 2005: Paris.
5. Merdas I.; Tcharkhtchi A.; Thominet F.; Verdu J.; Dean K.; Cook W., Water absorption by uncrosslinked polymers, networks and IPNs having medium to high polarity. Polymer, 2002. 43(17): p. 4619-4625.
6. Ledieu B., Vieillissement en milieu eau/glycol du polyamide 66 renforce fibres de verres courtes pour l'application boîte a eau de radiateur de refroidissement moteur. Thèse de doctorat. 2010, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers: Paris.
7. Razumovskii L. P.; Markin V. S.; Zaikov G. Y., Solubility and diffusion coefficient of water in aliphatic polyamides. Polymer Science U.S.S.R., 1985. 27(2): p. 341-346.
8. Artemov D. Y.; Samoilenko A. A.; Iordanskii A. L.; Sibel'dina L. A.; Kosenko R. Y., NMR intrascopy - A new method for studying diffusion in polymers. Polymer Science U.S.S.R., 1988. 30(7): p. 1648-1650.

9. Roberts M. F. and Jenekhe S. A., Site-specific reversible scission of hydrogen bonds in polymers: an investigation of polyamides and their Lewis acid-base complexes by infrared spectroscopy. *Macromolecules*, 1991. 24(11): p. 3142-3146.
10. Mohd Ishak Z. A. and Berry J. P., Effect of moisture absorption on the dynamic mechanical properties of short carbon fiber reinforced nylon 6, 6. *Polymer Composites*, 1994. 15(3): p. 223-230.
11. Chaupart N., Vieillissement hydrolytique du polyamide 11. Thèse de doctorat. 1995, Université Paris 6: Paris.
12. Verdu J., Action de l'eau sur les plastiques, in *Techniques de l'ingénieur*. (AM 3165). 2000: Paris.
13. Singh A.; Ghosal K.; Freeman B. D.; Lozano A. E.; de la Campa J. G.; de Abajo J., Gas separation properties of pendent phenyl substituted aromatic polyamides containing sulfone and hexafluoroisopropylidene groups. *Polymer*, 1999. 40(20): p. 5715-5722.
14. Colin X.; Audouin L.; Verdu J.; Rozental-Evesque M.; Rabaud B.; Martin F.; Bourguine F., Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. I. Chemical aspects. *Polymer Engineering & Science*, 2009. 49(7): p. 1429-1437.
15. Van Krevelen D.W. and Te Nijenhuis K., *Properties of polymers*. 2009, Elsevier: Amsterdam. p. 658-663.
16. Anonyme, *La Tribune de l'Eau* 613-614. Sept-Déc. 2001. p. 12.
17. INRS, *Fiche toxicologique: FT 258*. 2011.
18. Van Krevelen D.W. and Te Nijenhuis K., *Properties of polymers*. 2009, Elsevier: Amsterdam. p. 663-673

CHAPITRE 4 : VIEILLISSEMENT HYDROLYTIQUE DU PA 6,6

INTRODUCTION	131
I. RESULTATS EXPERIMENTAUX	131
I.1. Évolution à l'échelle macromoléculaire	131
I.2. Évolution à l'échelle morphologique	133
I.3. Conséquences de l'hydrolyse à l'échelle macroscopique	137
II. MODELISATION CINETIQUE	137
II.1. Concentration des produits d'hydrolyse	138
II.2. Masse molaire	141
II.3. Masse molaire à l'équilibre	142
II.4. Taux de cristallinité	144
II.5. Fragilisation	144
II.6. Problème d'unicité des constantes de vitesse	145
II.7. Résultats et discussion	147
III. CONCLUSION	151
IV. LISTE DES FIGURES	153
V. LISTE DES TABLEAUX	153
VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	154

INTRODUCTION

Ce chapitre est destiné à étudier les interactions eau/PA 6,6 (principalement l'hydrolyse). L'hydrolyse des polyamides dans des solutions aqueuses [1-13], neutres ou acides, et en atmosphère humide [14-16] a été largement étudiée à l'échelle moléculaire [3, 5, 7, 10, 13, 16], macromoléculaire [1, 5, 11, 12], morphologique [11, 12] et macroscopique [1, 14, 15, 17] dans le dernier demi-siècle. Elle a fait l'objet de chapitres de livres consacrés à la chimie organique [18, 19], au vieillissement chimique des polymères [20, 21] et des matériaux composites à matrice organique [22, 23], aux polyamides et leurs applications industrielles telles que les fibres textiles ou les tuyaux de transport de fluides [24-27].

Dans cette étude, nous avons réalisé des vieillissements hygrothermiques des films de PA 6,6 entre 60 et 90°C dans une eau distillée non désaérée. Ces films ont été prélevés régulièrement et ont été caractérisés à différentes échelles par diverses techniques de caractérisation au laboratoire. Ensuite, un nouveau modèle cinétique d'hydrolyse du PA 6,6 a été construit. Ce modèle donne accès à l'évolution des masses molaires moyennes et au temps de fragilisation du PA 6,6.

I. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans cette partie, nous montrons les résultats expérimentaux obtenus aux échelles macromoléculaire, morphologique et macroscopique.

I.1. Évolution à l'échelle macromoléculaire

Des films de PA 6-6 ont été analysés par viscosimétrie à l'état fondu (rhéomètre ARES de TA Instruments) à 265°C sous azote, à l'aide d'une géométrie de plateaux parallèles de diamètre de 25 mm et un gap de 1 mm, afin d'évaluer les changements de structure à l'échelle macromoléculaire. Nous avons utilisé une fréquence de 1 rad/s et une déformation angulaire maximale de 5%.

On remarque que la masse molaire diminue quasi-exponentiellement au cours du temps jusqu'à une masse molaire d'équilibre de l'ordre de 10 ± 1 kg/mol. La vitesse initiale de diminution de la masse molaire est une fonction croissante de la température. En revanche, la masse molaire à l'équilibre est une fonction faiblement décroissante de la température. Ainsi,

les coupures de chaines hydrolytiques du groupe amide sont largement prédominantes dans les premiers instants d'exposition.

Mais, comme leur vitesse diminue avec la concentration en groupe amide, elle devient à terme, égale à la vitesse de condensation des extrémités de chaines acide et amine. Cet équilibre entre coupures de chaines et condensation est responsable de la masse molaire d'équilibre.

De plus, l'énergie d'activation du processus de coupures de chaines est légèrement supérieure à l'énergie d'activation de la réaction de condensation. Cette différence explique les dépendances en température de la vitesse initiale de coupures de chaines et de la masse molaire d'équilibre.

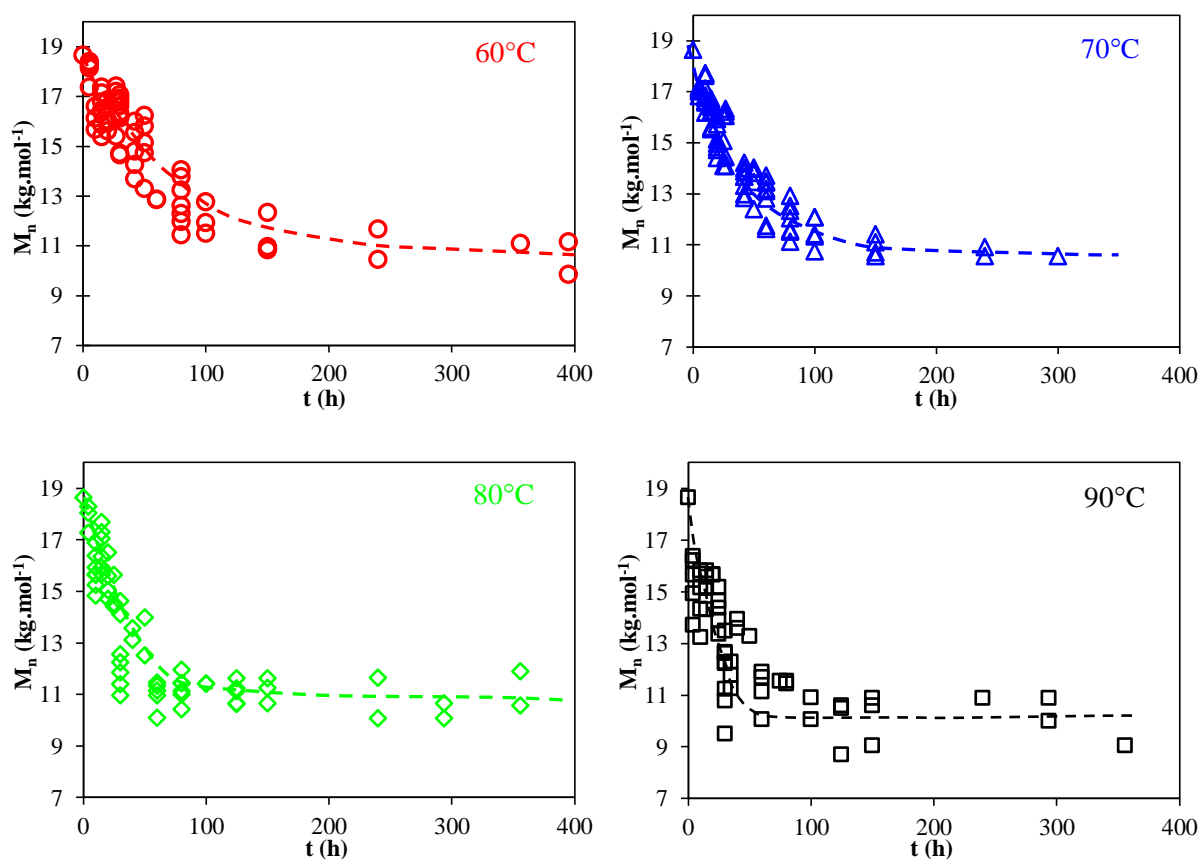


Figure 4-1 : Evolution de la masse molaire moyenne du PA 6,6 après vieillissement hydrolytique à 60, 70, 80 et 90°C dans l'eau distillée.

I.2. Évolution à l'échelle morphologique

I.2.1. Mesure du taux de cristallinité par spectrophotométrie Infra-rouge

Après vieillissement hydrolytique, les films du PA 6-6 ont été analysés par spectrophotométrie IR (Bruker IFS 28 spectrometer) entre 400 et 4000 cm^{-1} en mode transmission. Même après plusieurs centaines d'heures de séjour dans l'eau distillée à 90°C, le taux de conversion de la réaction d'hydrolyse est trop faible pour induire des changements moléculaires cruciaux sur les spectres IR. En effet, il n'est pas possible de détecter une augmentation de la concentration des extrémités de chaînes amine et acide carboxylique.

Au contraire, on observe une augmentation de l'absorbance de tous les pics attribués à la phase cristalline et une diminution de l'absorbance de tous les pics attribués à la phase amorphe. Ces changements morphologiques ont été confirmés par analyse calorimétrique différentielle. C'est la raison pour laquelle, dans cette étude, la spectrophotométrie FTIR n'a pu être utilisée que pour suivre l'augmentation de cristallinité X_c selon l'équation :

$$X_c = \frac{DO_c}{DO_c + \alpha \times DO_a} \quad \text{Équation 4-1}$$

où OD_c et OD_a sont les densités optiques r des pics IR attribués aux phases cristallines et amorphes respectivement, et α est le rapport de leurs coefficients d'extinction molaires :

$$\alpha = \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_a} \quad \text{Équation 4-2}$$

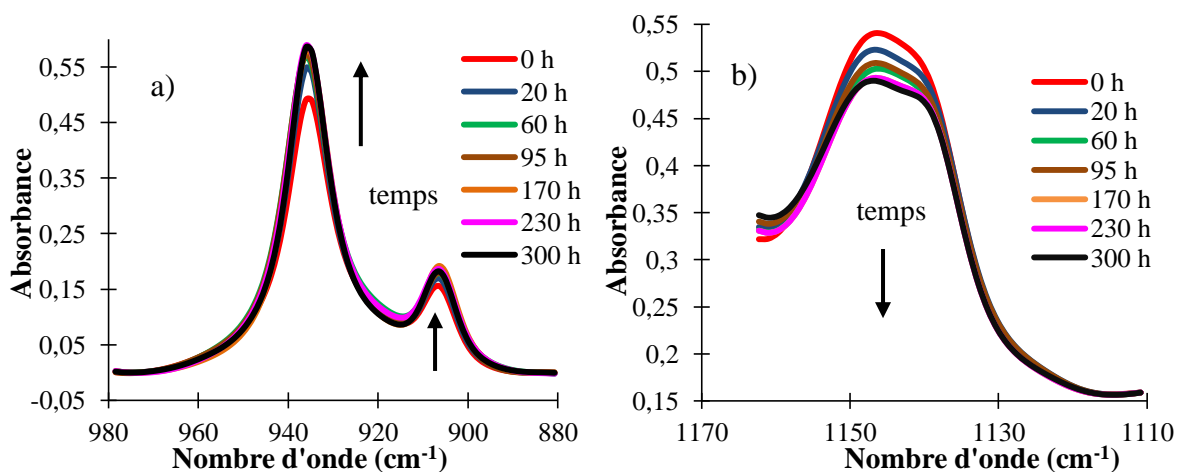


Figure 4-2 : Changement des absorbances des pics IR de la phase cristalline (a) et la phase amorphe (b) après vieillissement à 80°C dans l'eau distillée. Mesure réalisée sur un film de PA 6,6 de 45 μm d'épaisseur.

Les pics cristallins situés à 906 et 935 cm^{-1} et amorphes situés à 1140 et 1180 cm^{-1} sont directement accessibles sur les spectres IR. La Figure 4-2 montre les changements de l'absorbance des trois premiers pics à 80°C dans l'eau distillée après différentes durées d'exposition.

En revanche, le pic amorphe situé à 922 cm^{-1} n'est visible qu'après une déconvolution mathématique du massif des bandes d'absorption entre 880 et 970 cm^{-1} sur les spectres IR. Un exemple de déconvolution est rapporté pour le PA 6,6 vierge sur la Figure 4-3. La déconvolution des pics a été réalisée à l'aide du logiciel OriginLab.

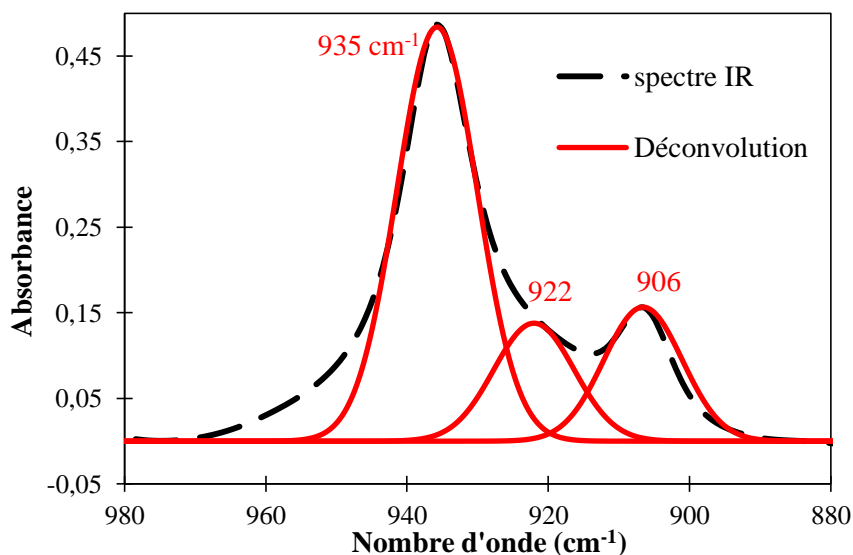


Figure 4-3 : Déconvolution du massif des bandes d'absorption du spectre IR d'un film vierge de PA 6,6 de 45 μm d'épaisseur. Mise en évidence d'un nouveau pic situé à 922 cm^{-1} et attribué à la phase amorphe du PA 6,6.

Les valeurs de la constante α déterminées pour les différentes combinaisons des bandes d'absorption cristalline et amorphe sont rapportées au Tableau 4-1.

Tableau 4-1: Valeurs de la constante α pour différents couples de bandes d'absorption cristalline et amorphe.

Combinaison cristalline/amorphe	906/1140 cm^{-1}	935/922 cm^{-1}	935/1140 cm^{-1}
α	0,57	5,10	1,31

1.2.2. Mesure du taux de cristallinité par DSC

Il est clair que le PA 6,6 subi une cristallisation secondaire pendant son vieillissement hydrolytique entre 60 et 90°C, vraisemblablement autour de germes préexistants dans la phase amorphe qui ont été formés pendant la fabrication des films. Malheureusement, ces germes ne sont pas détectables par DSC sur les films vierges. Il s'agit là d'une hypothèse à vérifier.

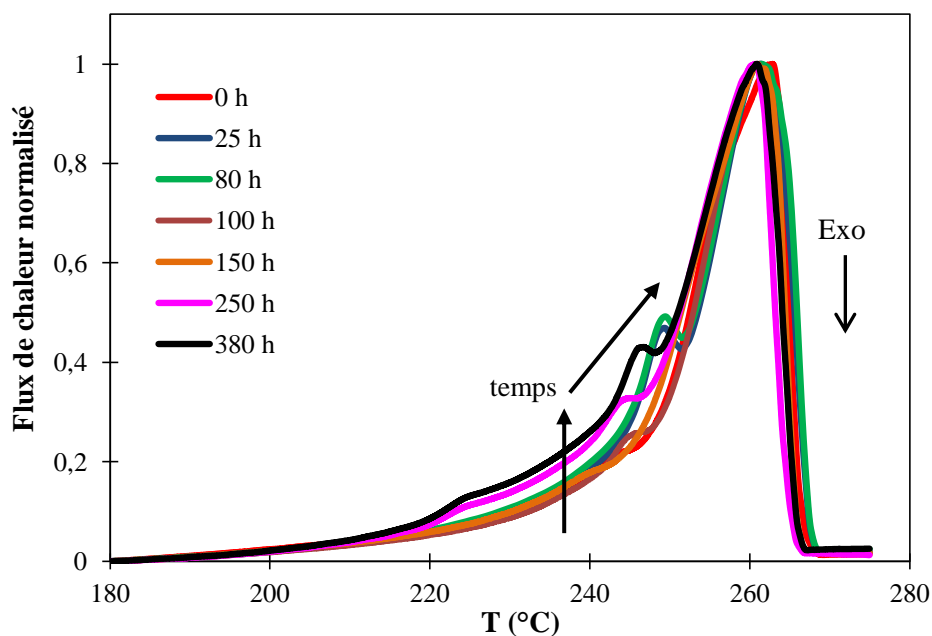


Figure 4-4 : Thermogrammes DSC avant et après différentes durées de vieillissement hydrolytique du PA 6,6 à 70°C dans l'eau distillée.

On suspecte que cette cristallisation secondaire est la conséquence directe des coupures de chaînes hydrolytiques dans la phase amorphe plastifiée par l'eau. En effet, les coupures de chaînes détruisent le réseau d'enchevêtrement et ainsi libèrent de petits segments macromoléculaires qui peuvent alors facilement migrer dans la phase amorphe caoutchoutique jusqu'à la surface des germes pour cristalliser. Il s'agit donc d'un processus de chimicristallisation. Après une dizaine d'heures de vieillissement entre 60 et 90°C, ces germes deviennent suffisamment "gros" pour être détectés par DSC. Ils se manifestent par une série d'épaulements au pic de fusion principal.

Dans une première approche, on a supposé que ces nouvelles lamelles cristallines (secondaires) présentent les mêmes caractéristiques physiques et thermiques que les lamelles initiales (primaire), c'est à dire la même énergie de surface, densité et la même température de fusion à l'équilibre. En d'autres termes, on a considéré que les lamelles secondaires diffèrent

des lamelles primaires seulement par une épaisseur plus faible. Ainsi, le taux de cristallinité global a été calculé comme suit :

$$X_c = \frac{\sum \Delta H_{mi}}{\Delta H_m^0} \quad \text{Équation 4-3}$$

où ΔH_{mi} est l'aire du pic de fusion élémentaire i et ΔH_m^0 est l'enthalpie de fusion de la phase cristalline du PA 6,6.

La valeur de ΔH_m^0 a été trouvée dans la littérature : $\Delta H_m^0 \approx 188,4 \text{ J.g}^{-1}$ [28].

1.2.3. Comparaison des variations de cristallinité déterminées par spectrophotométrie IR et DSC

A titre d'exemple les variations de cristallinité dans l'eau distillée à 90°C déterminées à partir des spectres IR (Equ. 4-1 et 4-2) et des thermogrammes DSC (équations 3) sont présentés sur la Figure 4-5.

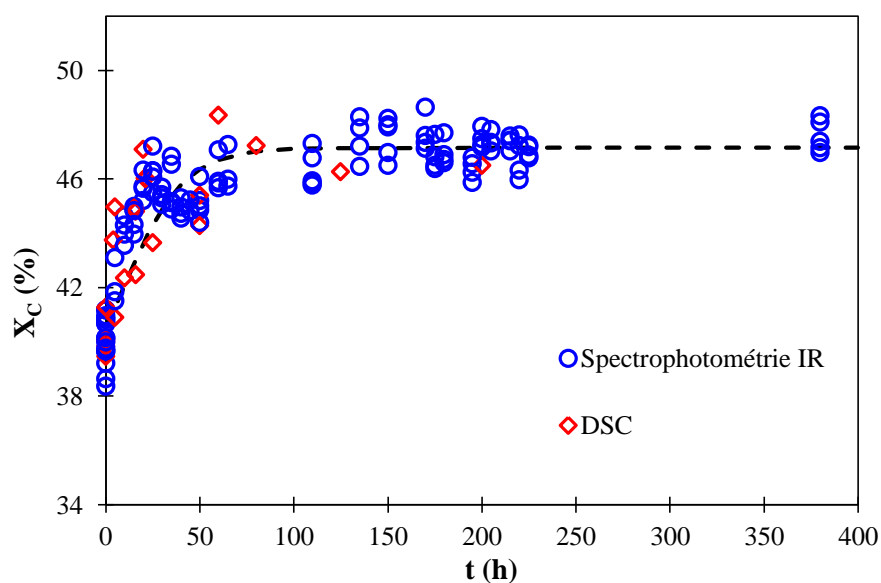


Figure 4-5 : Evolution du taux de cristallinité du PA 6,6 pendant son vieillissement hydrolytique dans l'eau distillée à 90°C. Comparaison des résultats obtenus par spectrophotométrie IR et DSC.

On constate que ces deux méthodes analytiques conduisent à des résultats similaires.

I.3. Conséquences de l'hydrolyse à l'échelle macroscopique

Les vieillissements hydrolytiques entre 60 et 90°C induisent des coupures de chaînes qui réduisent la masse molaire, cette dernière a un impact direct sur les propriétés à la rupture du PA 6,6.

La Figure 4-6 montre les évolutions de l'allongement à la rupture en fonction du temps d'immersion dans l'eau distillée entre 60 et 90°C.

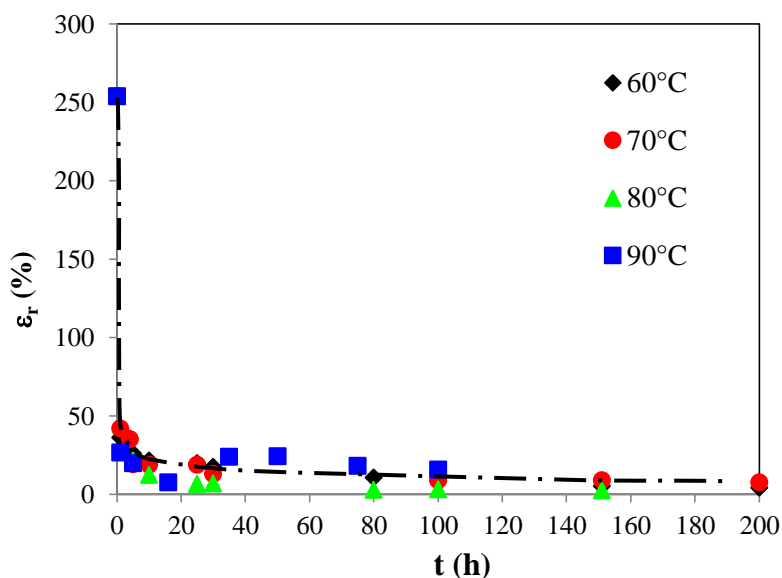


Figure 4-6 : Evolution de l'allongement à la rupture du PA 6,6 pendant son vieillissement hydrolytique dans l'eau distillée entre 60 et 90°C.

Nous remarquons une chute rapide de l'allongement à la rupture dès les premières heures d'exposition. Cette chute est due aux coupures de chaînes hydrolytiques.

II. MODELISATION CINETIQUE

Le modèle de prédiction de durée de vie est constitué de trois étages :

- Le premier étage décrit l'évolution avec le temps d'exposition de la structure moléculaire, c'est-à-dire la décomposition des groupes amide, la formation de groupes amine et acide terminaux et les coupures de chaînes.
- Le second étage décrit l'évolution avec le temps d'exposition de la structure macromoléculaire, en particulier la réduction de la masse molaire.

- Le dernier étage calcule le temps de fragilisation à partir d'un critère de fin de vie structural, en particulier : un nombre critique de coupures de chaînes ou une masse molaire critique.

II.1. Concentration des produits d'hydrolyse

Intéressons-nous au cas de l'hydrolyse réversible non contrôlée par la diffusion. Notons E le groupe amide, W la molécule d'eau et, respectivement Am et Ac les groupes amine et acide terminaux. Le schéma mécanistique s'écrit alors [6] :



où k_H et k_C sont les constantes de vitesse respectives d'hydrolyse et de condensation. Pour dériver de ce schéma un modèle cinétique d'hydrolyse des polyamides, nous allons partir des quatre hypothèses suivantes :

- Hypothèse 1 : Equiréactivité de tous les sites amide.
- Hypothèse 2 : Attaque aléatoire des sites amide sur la chaîne.
- Hypothèse 3 : Concentration d'eau à l'équilibre atteinte dès les premiers instants d'exposition :

$$[W] = [W]_0 = C_{eau} \quad \text{Équation 4-4}$$

- Hypothèse 4 : Concentrations initiales des groupes amine et acide terminaux équimolaires :

$$[Am]_0 = [Ac]_0 = b_0 = M_{n0}^{-1} \quad \text{Équation 4-5}$$

où M_{n0} est la masse molaire moyenne en nombre initiale du polymère.

D'après le schéma mécanistique précédent, on peut écrire :

$$\frac{d[E]}{dt} = -k_H [E] C_{eau} + k_C [Am][Ac] \quad \text{Équation 4-6}$$

Or, chaque acte d'hydrolyse détruit un groupe amide et crée une coupure de chaîne (notée S), donc :

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{d[E]}{dt} \quad \text{Équation 4-7}$$

ce qui conduit à :

$$[E] = [E]_0 - S \quad \text{Équation 4-8}$$

De plus, chaque coupure crée un groupe amine et un groupe acide terminal, donc :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d[Am]}{dt} = \frac{d[Ac]}{dt} \quad \text{Équation 4-9}$$

ce qui conduit à :

$$[Am] = [Ac] = b_0 + S \quad \text{Équation 4-10}$$

Ainsi, l'Equ 4-6 devient :

$$\frac{dS}{dt} = k_H \cdot C_{eau} ([E]_0 - S) - k_C (b_0 + S)^2 \quad \text{Équation 4-11}$$

Soit
$$\frac{dS}{dt} = -k_C (S^2 + \lambda S - \mu) \quad \text{Équation 4-12}$$

avec
$$\lambda = \frac{k_H \cdot C_{eau} + 2k_C \cdot b_0}{k_C} \quad \text{Équation 4-13}$$

et
$$\mu = \frac{k_H \cdot C_{eau} \cdot [E]_0 - k_C \cdot b_0^2}{k_C} \quad \text{Équation 4-14}$$

Or, l'équation du second degré $S^2 + \lambda S - \mu = 0$ admet deux racines (l'une positive S_1 , l'autre négative S_2) dont les expressions sont données par :

$$S_i = \frac{-\lambda \pm \sqrt{\lambda^2 + 4\mu}}{2} \quad \text{Équation 4-15}$$

C'est-à-dire
$$S_1 = \frac{\lambda}{2} \left\{ -1 + \left[1 + \frac{4\mu}{\lambda^2} \right]^{1/2} \right\} \quad \text{Équation 4-16}$$

et

$$S_2 = -\frac{\lambda}{2} \left\{ 1 + \left[1 + \frac{4\mu}{\lambda^2} \right]^{1/2} \right\}$$

Équation 4-17

Evidemment, seule la racine positive S_1 présente ici un réel sens physique. Il s'agit de la valeur asymptotique de S quand $t \rightarrow \infty$, ce qui implique que, à tout instant t :

$$S \leq S_1$$

Équation 4-18

L'Equ. 4-12 peut donc être réécrite sous la forme :

$$\frac{dS}{(S - S_1)(S - S_2)} = -k_c dt$$

Équation 4-19

L'intégration de cette équation, entre 0 et t , conduit à :

$$\frac{1}{S_1 - S_2} \ln \left| \frac{S - S_1}{S - S_2} \right| = -k_c t + A$$

Équation 4-20

$$\Rightarrow \ln \left[\frac{S_1 - S}{S - S_2} \right] = -Kt + B$$

Équation 4-21

où $K = k_c(S_1 - S_2)$ et A et B sont deux constantes.

Or, à $t = 0$, $S = 0$, donc $B = \ln \left(-\frac{S_1}{S_2} \right)$.

Finalement, on obtient :

$$\ln \left| \frac{S_2}{S_1} \cdot \frac{S - S_1}{S - S_2} \right| = -Kt$$

Équation 4-22

$$\Rightarrow \frac{S - S_1}{S - S_2} = \frac{S_1}{S_2} \exp(-Kt)$$

Équation 4-23

$$\Rightarrow S - S_1 = (S - S_2) \frac{S_1}{S_2} \exp(-Kt)$$

Équation 4-24

$$\Rightarrow S \left(1 - \frac{S_1}{S_2} \exp(-Kt) \right) = S_1 (1 - \exp(-Kt))$$

Équation 4-25

$$\Rightarrow S = S_1 \frac{1 - \exp(-Kt)}{1 - \frac{S_1}{S_2} \exp(-Kt)} \quad \text{Équation 4-26}$$

Notons que cette dernière équation vérifie bien les conditions aux limites suivantes :

- Quand $t = 0$, $S = 0$.

- Et quand $t \rightarrow \infty$, $S \rightarrow S_1$ (S_1 étant la racine positive de l'équation du second degré).

En introduisant l'Equ. 4-26 dans les Equs 4-8 et 4-10, il est possible de calculer les concentrations des groupes amide, amine et acide :

$$[E] = [E]_0 - S_1 \frac{1 - \exp(-Kt)}{1 - \frac{S_1}{S_2} \exp(-Kt)} \quad \text{Équation 4-27}$$

$$[Am] = [Ac] = b_0 + S_1 \frac{1 - \exp(-Kt)}{1 - \frac{S_1}{S_2} \exp(-Kt)} \quad \text{Équation 4-28}$$

II.2. Masse molaire

Comme chaque acte d'hydrolyse crée une coupure de chaînes, la masse molaire moyenne du polymère décroît. Or, chaque coupure de chaînes crée deux extrémités de chaînes, l'une amine, l'autre acide, il vient donc :

$$[Am] = [Ac] = b_0 + S = M_n^{-1} \quad \text{Équation 4-29}$$

$$\Rightarrow M_n = \frac{1}{b_0 + S} \quad \text{Équation 4-30}$$

$$\text{et } M_w = IP \times M_n = \frac{IP}{b_0 + S} \quad \text{Équation 4-31}$$

où M_n , M_w et IP sont respectivement les masses molaires moyennes en nombre et en poids, et l'indice de polydispersité après hydrolyse.

En général, pour les polyamides :

$$IP = IP_0 \approx 2$$

Équation 4-32

L'Equ. 4-31 peut donc être réécrite :

$$M_w = \frac{2}{b_0 + S}$$

Équation 4-33

L'introduction de l'Equ. 4-26 dans les Eqs 4-30 et 4-33 conduit finalement à :

$$M_n = \frac{1}{2} M_w = \frac{1}{b_0 + S_1 \frac{1 - \exp(-Kt)}{1 - \frac{S_1}{S_2} \exp(-Kt)}}$$

Équation 4-34

$$\Rightarrow M_n = \frac{1}{2} M_w = \frac{1 - \frac{S_1}{S_2} \exp(-Kt)}{b_0 + S_1 - \left(b_0 \frac{S_1}{S_2} + S_1 \right) \exp(-Kt)}$$

Équation 4-35

II.3. Masse molaire à l'équilibre

Comme l'hydrolyse des polyamides est réversible, les effets de l'hydrolyse vont se poursuivre jusqu'à l'établissement d'un état d'équilibre pour lequel :

$$M_{nE} = \frac{1}{2} M_{wE} = \frac{1}{b_0 + S_1}$$

Équation 4-36

Cette masse à l'équilibre est atteinte quand $t \rightarrow \infty$, c'est-à-dire quand $S \rightarrow S_1$.

Considérons maintenant le rapport $4\mu/\lambda^2$. D'après les Eqs 4-13 et 4-14, ce rapport s'écrit :

$$\frac{4\mu}{\lambda^2} = 4k_c \frac{k_H[E]_0 \cdot C_{eau} - k_c b_0^2}{[k_H \cdot C_{eau} + 2k_c b_0]^2}$$

Équation 4-37

$$\Rightarrow \frac{4\mu}{\lambda^2} = 4 \frac{k_c[E]_0}{k_H \cdot C_{eau}} \frac{1 - \frac{k_c b_0^2}{k_H \cdot C_{eau} \cdot [E]_0}}{\left[1 + \frac{2k_c b_0}{k_H \cdot C_{eau}} \right]^2}$$

Équation 4-38

Cependant, les caractéristiques initiales du PA 6,6 sont telles (voir Tableau 4-2) que cette équation peut être réécrite :

$$\frac{4\mu}{\lambda^2} \approx 8,64 \frac{k_C}{k_H} \frac{1 - 8,1 \times 10^{-5} \frac{k_C}{k_H}}{\left[1 + 2,6 \times 10^{-2} \frac{2k_C}{k_H} \right]^2} \quad \text{Équation 4-39}$$

Tableau 4-2 : Caractéristiques initiales du PA 6,6. Comparaison avec celles d'autres polyamides étudiés auparavant dans la littérature : PA 6 [29], PA 11a [11] et PA 11b [8]. UCR désigne le motif monomère. Les indices a et b sont utilisés pour distinguer deux PA 11 provenant de deux fournisseurs différents.

Polyamide	m _{UCR} (g.mol ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)	M _{n0} (kg.mol ⁻¹)	[E] ₀ (mol.l ⁻¹)	b ₀ × 10 ² (mol.l ⁻¹)	C _{eau} (mol.l ⁻¹)
PA 6,6	226	1,14	18,7	10,1	6,1	4,7
PA 6	113	1,14	41,8	10,1	2,7	—
PA 11a	183	1,04	32,7	5,7	3,2	—
PA 11b	183	1,04	33,5	5,7	3,1	1,0

On peut distinguer les deux situations extrêmes suivantes :

- 1^{ère} situation : $\frac{4\mu}{\lambda^2} \ll 1$, c'est-à-dire que $8,6k_C \ll k_H$:

Alors :

$$S_1 \approx \frac{\lambda}{2} \left(-1 + 1 + \frac{2\mu}{\lambda^2} \right) \quad \text{Équation 4-40}$$

=>

$$S_1 \approx \frac{\mu}{\lambda} \quad \text{Équation 4-41}$$

=>

$$S_1 = \frac{k_H C_{eau} [E]_0 - k_C b_0^2}{k_H C_{eau} + 2k_C b_0} \quad \text{Équation 4-42}$$

=>

$$S_1 \approx E_0 \frac{1 - \frac{k_C b_0^2}{k_H C_{eau} [E]_0}}{1 + \frac{2k_C b_0}{k_H \cdot C_{eau}}} \quad \text{Équation 4-43}$$

=>

$$S_1 \approx E_0 \quad \text{Équation 4-44}$$

Autrement dit, l'hydrolyse est presque totale. L'équilibre est atteint pour une masse molaire très faible :

$$M_{nE} = \frac{1}{2} M_{wE} = \frac{1}{b_0 + E_0} \quad \text{Équation 4-45}$$

- 2nde situation : $\frac{4\mu}{\lambda^2} > 1$, c'est-à-dire que $k_C > k_H$:

Alors :

$$S_1 \approx \frac{\lambda}{2} \frac{2\mu^{1/2}}{\lambda} \quad \text{Équation 4-46}$$

=>

$$S_1 \approx \mu^{1/2} \quad \text{Équation 4-47}$$

=>

$$S_1 \approx \left(\frac{k_H \cdot C_{eau} [E]_0 - k_C b_0^2}{k_C} \right)^{1/2} \quad \text{Équation 4-48}$$

Ici, l'équilibre est atteint pour une masse molaire relativement élevée (du même ordre de grandeur que la masse molaire initiale M_{n0}) :

$$M_{nE} = \frac{1}{2} M_{wE} = \frac{1}{b_0 + \left(\frac{k_H \cdot C_{eau} [E]_0 - k_C b_0^2}{k_C} \right)^{1/2}} \quad \text{Équation 4-49}$$

II.4. Taux de cristallinité

Les coupures de chaînes détruisent progressivement le réseau d'enchevêtrement de la phase amorphe et libèrent ainsi de petits segments moléculaires qui se réarrangent localement et chimicristallisent probablement autour de germes préexistant. Fayolle *et al.*[30] ont montré que pour les polymères semi-cristallins à phase amorphe à l'état caoutchoutique, l'augmentation de cristallinité peut être décrite par une équation relativement simple :

$$X_c = X_{c0} + \frac{1 - X_{c0}}{\left[\left(\frac{M_{n0}}{M_e} \right)^{1/2} - 1 \right]} \left[\left(\frac{M_{n0}}{M_n} \right)^{1/2} - 1 \right] \quad \text{Équation 4-50}$$

où M_e est la masse molaire entre deux enchevêtrements (ou seuil d'enchevêtrements). Dans le cas du PA 6,6, M_e est de l'ordre de 2 kg.mol^{-1} [31].

II.5. Fragilisation

Dans les polymères semi-cristallins à phase amorphe vitreuse tels que les polyesters saturés et les polyamides, le réseau d'enchevêtrements de la phase amorphe permet le déroulement et

l'étirage des chaînes-liens, c'est-à-dire interconnectant les lamelles cristallines. Cette déformation plastique est responsable des valeurs de ténacité élevées. En l'absence de réseau d'enchevêtrements, les interactions de Van der Waals sont les seules forces intermoléculaires. Or, elles sont largement insuffisantes pour permettre la déformation plastique. On est donc en présence d'un matériau fragile qui présente une ténacité de 2 à 3 décades plus faible que celle du matériau ductile.

La fragilisation de ces polymères intervient pour un très petit nombre de coupures de chaînes, en particulier quand la masse molaire moyenne en nombre atteint une valeur critique M_{nF} proche du seuil d'enchevêtrements [32]:

$$M_{nF} \approx 5M_e \quad \text{Équation 4-51}$$

où M_e est la masse molaire des segments de chaînes entre deux enchevêtrements, souvent déterminée au plateau caoutchoutique par spectrométrie mécanique dynamique (DMA ou DMTA).

L'expression du temps à fragilisation t_F peut être obtenue à partir de l'Equ. 4-35 :

$$\left\{ \frac{S_1}{S_2} - M_n \left(b_0 \frac{S_1}{S_2} + S_1 \right) \right\} \exp(-Kt) = 1 - M_n(b_0 + S_1) \quad \text{Équation 4-52}$$

$$\Rightarrow \exp(-Kt) = \frac{S_2}{S_1} \frac{1 - M_n(b_0 + S_1)}{1 - M_n(b_0 + S_2)} \quad \text{Équation 4-53}$$

$$\Rightarrow t = -\frac{1}{K} \ln \left[\frac{S_2}{S_1} \frac{1 - M_n(b_0 + S_1)}{1 - M_n(b_0 + S_2)} \right] \quad \text{Équation 4-54}$$

Si $M_n = M_{nF}$, alors il vient :

$$t_F = -\frac{1}{K} \ln \left[\frac{S_2}{S_1} \frac{1 - M_{nF}(b_0 + S_1)}{1 - M_{nF}(b_0 + S_2)} \right] \quad \text{Équation 4-55}$$

II.6. Problème d'unicité des constantes de vitesse

Le nombre de coupures de chaînes hydrolytiques S est donc une grandeur clé d'un point de vue théorique, mais aussi d'un point de vue pratique car il peut être déterminé expérimentalement par titration des groupes amide, amine ou acide (Eqs 4-8 et 4-10) et par chromatographie d'exclusion stérique ou viscosimétrie à l'état fondu (Eqs 4-30 et 4-33). Il peut donc être utilisé pour valider le modèle cinétique.

L'évolution de S avec le temps d'exposition présente l'allure de la Figure 4-7. On voit que cette évolution peut être décrite de manière satisfaisante avec seulement deux paramètres : la vitesse initiale de coupures de chaînes v_{S0} et le nombre maximum de coupures de chaînes S_1 .

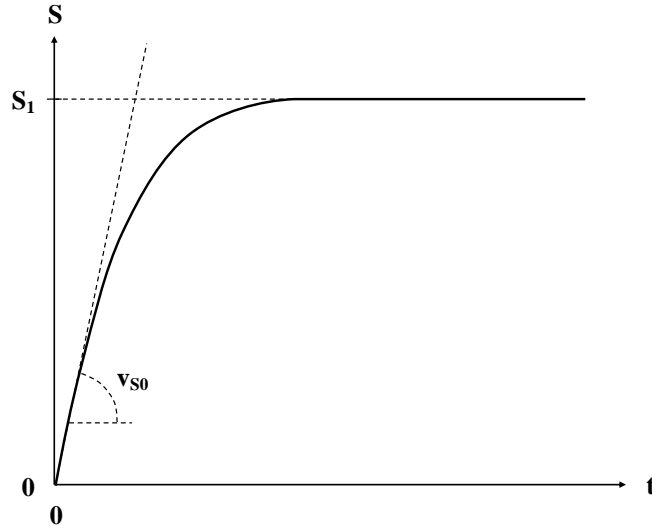


Figure 4-7 : Allure schématique du nombre de coupures de chaînes hydrolytiques avec le temps d'exposition.

L'expression de v_{S0} peut être déterminée à l'aide de l'Equ. 4-11 :

$$v_{S0} = \left. \frac{dS}{dt} \right|_0 = k_H [E]_0 C_{eau} - k_C b_0^2 \quad \text{Équation 4-56}$$

L'expression de S_1 peut être déterminée en introduisant les Eqs 4-13 et 4-14 dans l'Equ. 4-16 :

$$\Rightarrow S_1 = \frac{k_H C_{eau} + 2k_C b_0}{2k_C} \left\{ -1 + \left[1 + \frac{4k_C [E]_0}{k_H \cdot C_{eau}} \frac{1 - \frac{k_C b_0^2}{k_H \cdot C_{eau} [E]_0}}{\left[1 + \frac{2k_C b_0}{k_H \cdot C_{eau}} \right]} \right]^{1/2} \right\} \quad \text{Équation 4-57}$$

Par ailleurs, on voit que les grandeurs v_{S0} et S_1 ne dépendent que de trois paramètres : la concentration d'eau dans le polymère C_{eau} , et les constantes de vitesse d'hydrolyse k_H et de condensation k_C . Ainsi, la détermination de C_{eau} à l'aide d'une méthode analytique différente mais complémentaire des méthodes traditionnelles donnant accès aux variations de S, nous permettra d'accéder aux valeurs de k_H et k_C . C'est la raison pour laquelle, dans cette étude, nous avons déterminé C_{eau} , par des essais de sorption d'eau (cf Chap.3), avant de déterminer

k_H et k_C par des essais de viscosimétrie à l'état fondu en utilisant le modèle cinétique en méthode inverse.

II.7. Résultats et discussion

II.7.1. Détermination des masses molaires

Les courbes d'évolution avec le temps d'exposition de la masse molaire moyenne en nombre obtenues dans cette étude pour le PA 6,6, mais aussi dans la littérature pour le PA 11 [8, 11], montrent clairement que, pour ces deux polyamides, l'équilibre entre hydrolyse et condensation est atteint pour une masse molaire relativement élevée (voir Equ. 4-50). Les constantes de vitesse d'hydrolyse k_H et de condensation k_C , ainsi que le nombre maximum de coupures de chaînes S_1 et la masse molaire à l'équilibre M_{nE} , ont été déterminés pour ces deux polyamides à l'aide des Eqs. 4-35 et 4-36. Ces valeurs sont rapportées au Tableau 4-3.

Tableau 4-3 : Valeurs des constantes de vitesse et des grandeurs à l'équilibre utilisées pour modéliser les courbes d'évolution avec le temps d'exposition de la masse molaire sur les Figures entre 4-9 et 4-11.

Polyamide	T (°C)	$k_H \times 10^8$ (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$k_C \times 10^5$ (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$S_1 \times 10^2$ (mol.l ⁻¹)	$K \times 10^6$ (s ⁻¹)	M_{nE} (kg.mol ⁻¹)
PA 6,6	60	1,2	11	4,1	7,0	11,1
	70	1,6	14	4,4	9,3	10,9
	80	2,3	19	4,7	13	10,6
	90	3,0	22	5,4	17	9,9
PA 11a	110	2,4	3,0	6,0	2,1	11,4
	120	4,8	3,0	9,0	3,1	8,5
	140	8,5	5,0	9,3	7,4	8,3
PA 11b	130	1,9	5,3	3,3	3,2	16,3
	140	2,1	5,3	3,6	3,4	15,5
	160	3,2	6,8	4,2	5,8	14,3

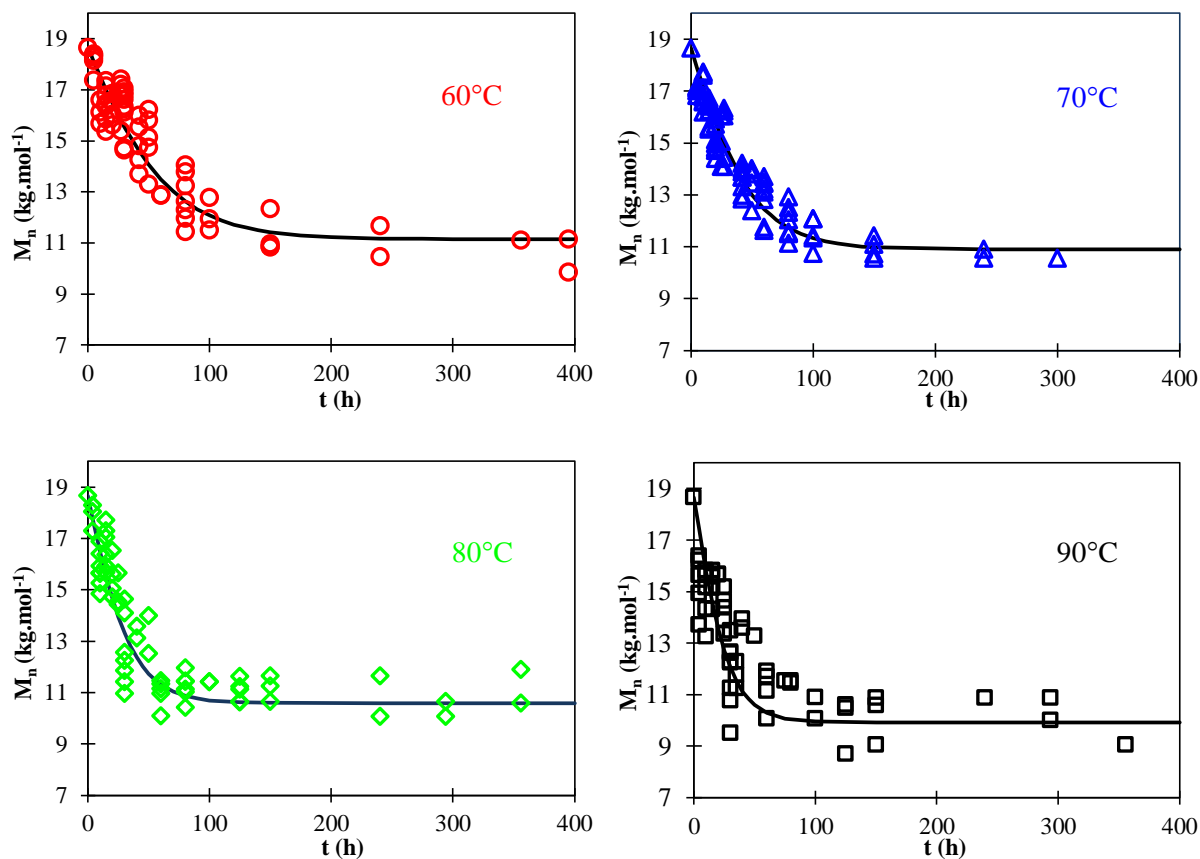


Figure 4-8 : Variations de la masse molaire moyenne en nombre du PA 6,6 à 60, 70, 80 et 90°C dans l'eau distillée. Simulation des points expérimentaux par l'Equ. 4-35 (traits continus).

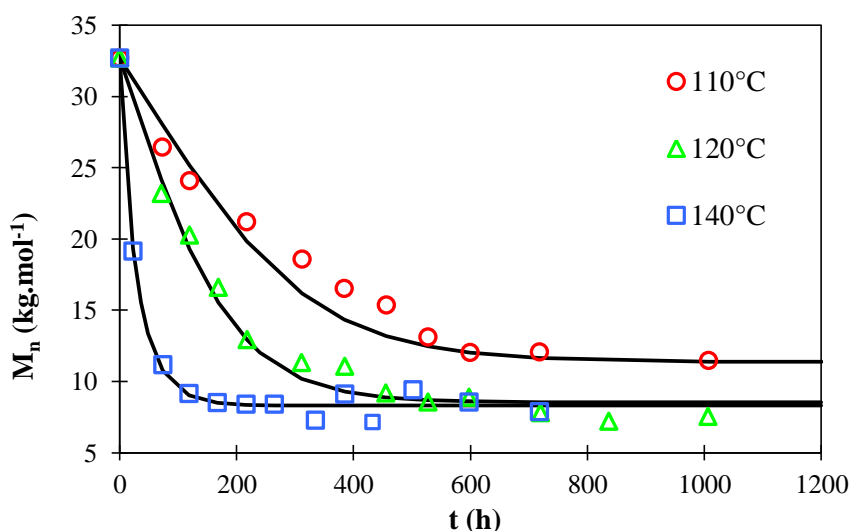


Figure 4-9 : Evolution avec le temps d'exposition de la masse molaire moyenne en nombre du PA 11a à 110, 120 et 140°C dans l'eau distillée d'après [11]. Simulation des points expérimentaux par l'Equ. 4-35 (traits continus).

La Figure 4-8 montre qu'un accord satisfaisant est obtenu entre la théorie et l'expérience pour le PA 6,6 entre 60 et 90°C dans l'eau distillée. De même, les Figures 4-9 à 4-10

montrent un accord satisfaisant entre la théorie et l'expérience pour le PA11 entre 110 et 160°C dans l'eau distillée.

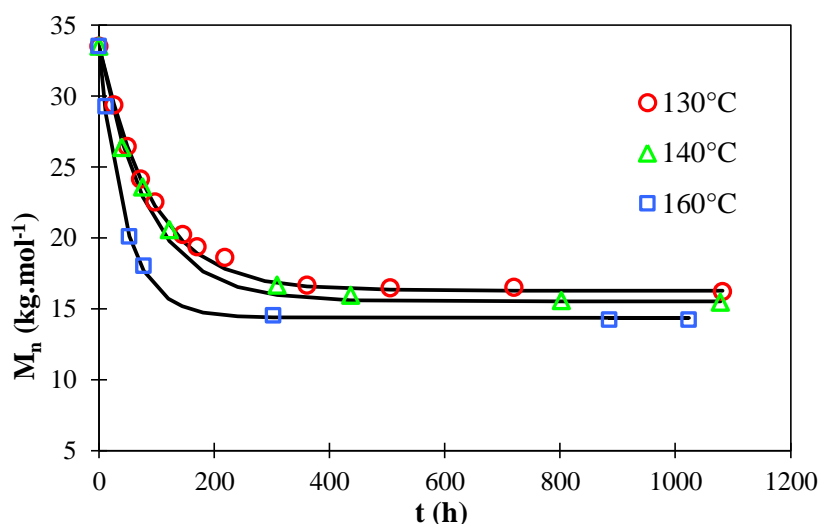


Figure 4-10 : Evolution avec le temps d'exposition de la masse molaire moyenne en nombre du PA 11b à 130, 140 et 160°C dans l'eau distillée d'après [8]. Simulation des points expérimentaux par l'Equ. 4-35 (traits continus).

Les paramètres d'Arrhenius des constantes de vitesse k_H , k_C et K ont été déterminés pour les deux polyamides étudiés (Tableau 4-4). Il est intéressant de noter que les énergies d'activation de k_C et K semblent être indépendantes de la structure du polyamide considéré. En revanche, l'énergie d'activation de k_H est relativement différente pour les deux polyamides. Malheureusement, les relations structure/constantes de vitesse élémentaires sont relativement mal connues dans ce domaine. A ce stade des investigations, il est encore prématuré pour donner une quelconque explication.

Tableau 4-4 : Paramètres d'Arrhenius (facteur pré-exponentiel k_{i0} et énergie d'activation E_i) des constantes de vitesse k_H , k_C et K pour le PA 6,6 et le PA 11.

Constante de vitesse	k_{i0} (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹ ou s ⁻¹)	E_i (kJ.mol ⁻¹)	Intervalle de température	Polymère
k_H (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$9,5 \times 10^{-4}$	31,3	60–90°C	PA 6,6
	$2,1 \times 10^{-7}$	6,3	110–160°C	PA 11a et b
k_C (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$8,3 \times 10^{-1}$	24,8	60–90°C	PA 6,6
	$6,4 \times 10^{-2}$	24,5	110–160°C	PA 11a et b
K (s ⁻¹)	$4,3 \times 10^{-1}$	30,6	60–90°C	PA 6,6
	$2,4 \times 10^{-2}$	29,6	110–160°C	PA 11a et b

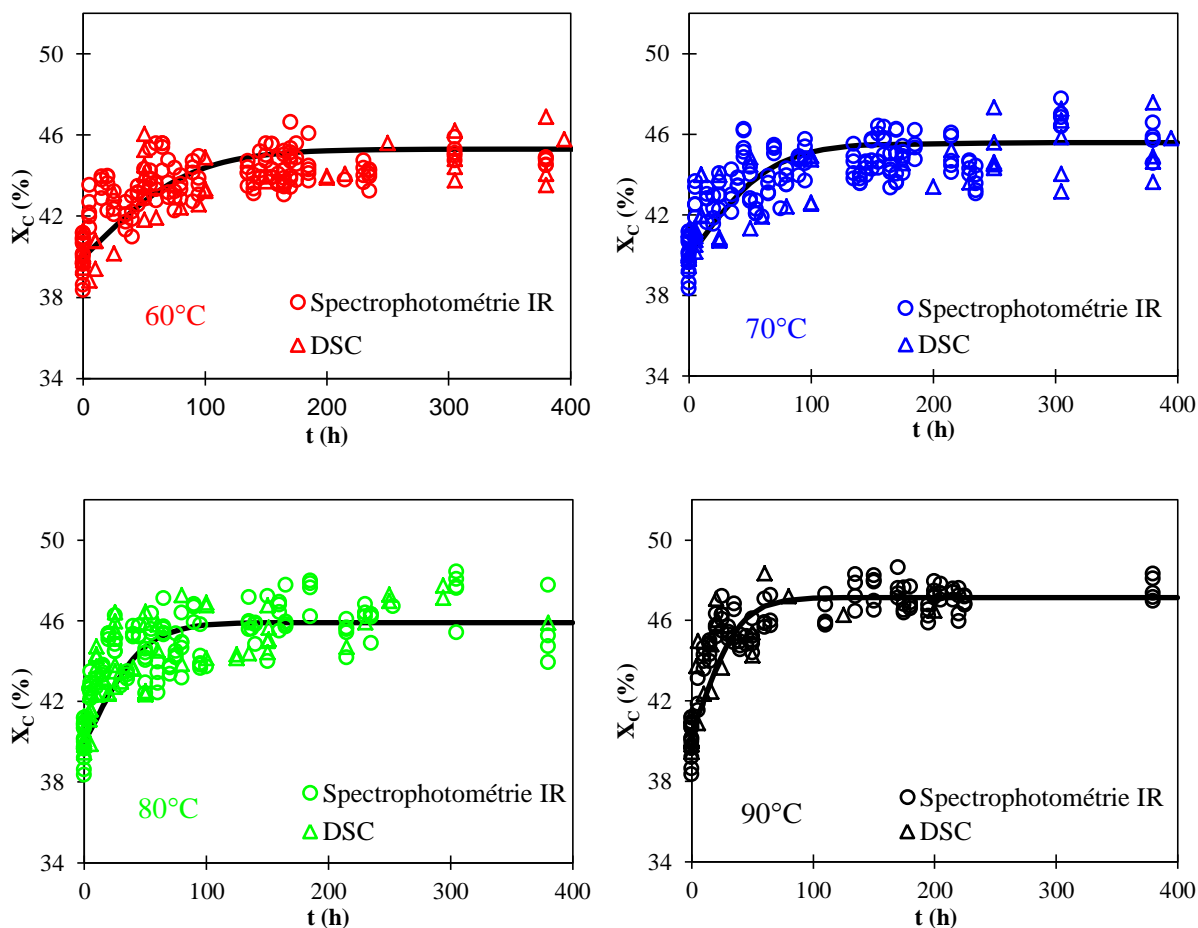
II.7.2. Détermination du taux de cristallinité

Figure 4-11 : Evolution du taux de cristallinité pendant le vieillissement hydrolytique du PA 6,6 dans l'eau distillée à 60, 70, 80 et 90°C. Modélisation des données expérimentales (points) par l'équation 4-50 (trait continu).

La Figure 4-11 montre la comparaison des taux de cristallinité mesurés par DSC et spectrophotométrie IR et ceux calculés par l'Équation 4-50. On remarque un accord satisfaisant entre la théorie et l'expérience.

II.7.3. Détermination de critère de fin de vie

Dans les polyamides, M_{nF} serait de l'ordre de 17 kg.mol^{-1} (voir Tableau 4-5). C'est bien ce que l'on trouve dans le cas de l'hydrolyse du PA 6,6. En effet, on observe que l'allongement à la rupture des films de PA 6,6 chute de manière catastrophique dès les premiers instants d'exposition entre 60 et 90°C dans l'eau distillée sur la Figure 4-6. Si l'on choisit, comme critère de fin de vie une valeur de l'allongement à la rupture de 50%, comme cela est

couramment pratiqué dans l'industrie, on obtient effectivement une masse molaire critique de l'ordre de $M_{nF} \approx 17 \pm 1 \text{ kg.mol}^{-1}$ (Figure 4-12).

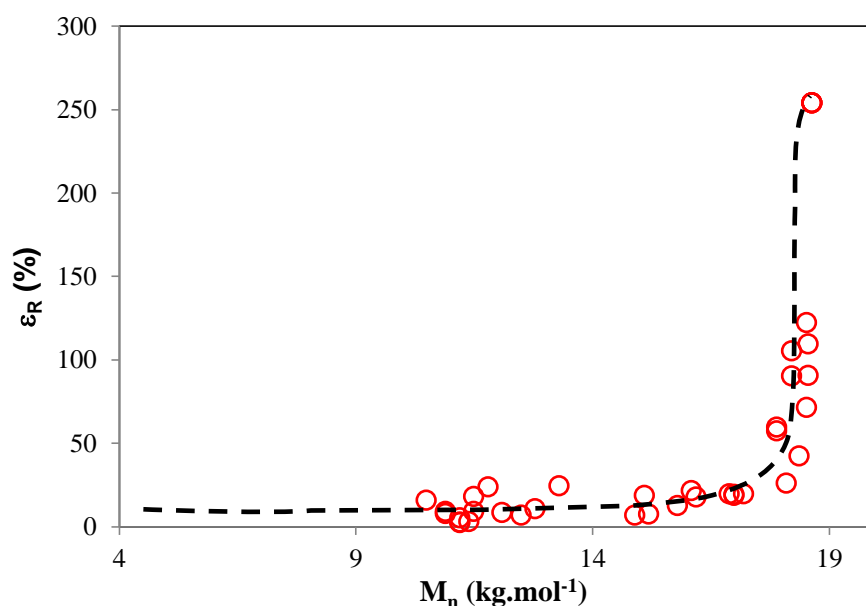


Figure 4-12 : Allongement à la rupture en fonction du masse molaire moyenne en nombre de films de PA 6,6 d'environ 100 μm d'épaisseur immergés dans l'eau distillée entre 60 et 90°C.

Tableau 4-5 : Critère de fragilisation et masse molaire à l'équilibre du PA 6,6. Comparaison avec les valeurs de deux autres polyamides étudiés auparavant dans la littérature : PA 6 [29, 33] et PA 11 [1].

Polyamide	$M_{nF} \text{ (kg.mol}^{-1}\text{)}$	$M_{nE} \text{ (kg.mol}^{-1}\text{)}$
PA 6,6	17 ± 1	10 ± 1
PA 6	17 ± 3	—
PA 11	17 ± 2	12 ± 4

En introduisant cette valeur de M_{nF} dans l'Equ. 4-55, il devient alors possible de calculer le temps à fragilisation du PA 6,6 entre 60 et 90°C dans l'eau distillée. On obtient un temps à fragilisation de l'ordre de $t_F \approx 2,4\text{--}6,5 \text{ h}$, ce qui correspond bien aux observations expérimentales.

III. CONCLUSION

Un modèle cinétique d'hydrolyse réversible non contrôlée par la diffusion de l'eau a été élaboré. Sa validité a été vérifiée avec succès à partir des courbes d'évolution avec le temps

d'exposition de la masse molaire et taux de cristallinité du PA 6,6 entre 60 et 90°C dans l'eau distillée, mais aussi de la masse molaire du PA 11 entre 110 et 160°C dans l'eau distillée. De plus, un critère de fragilisation structural indépendant la nature du polyamide considéré, $M_{nF} \approx 17 \text{ kg.mol}^{-1}$, a été mis en évidence. Ce critère a été introduit dans le modèle cinétique pour prédire avec succès la durée de vie du PA 6,6 entre 60 et 90°C dans l'eau distillée.

IV. LISTE DES FIGURES

- Figure 4-1 : Evolution de la masse molaire moyenne du PA 6,6 après vieillissement hydrolytique à 60, 70, 80 et 90°C dans l'eau distillée. 132
- Figure 4-2 : Changement des absorbances des pics IR de la phase cristalline (a) et la phase amorphe (b) après vieillissement à 80°C dans l'eau distillée. Mesure réalisée sur un film de PA 6,6 de 45µm d'épaisseur..... 133
- Figure 4-3 : Déconvolution du massif des bandes d'absorption du spectre IR d'un film vierge de PA 6,6 de 45 µm d'épaisseur. Mise en évidence d'un nouveau pic situé à 922 cm^{-1} et attribué à la phase amorphe du PA 6,6. 134
- Figure 4-4 : Thermogrammes DSC avant et après différentes durées de vieillissement hydrolytique du PA 6,6 à 70°C dans l'eau distillée. 135
- Figure 4-5 : Evolution du taux de cristallinité du PA 6,6 pendant son vieillissement hydrolytique dans l'eau distillée à 90°C. Comparaison des résultats obtenus par spectrophotométrie IR et DSC..... 136
- Figure 4-6 : Evolution de l'allongement à la rupture du PA 6,6 pendant son vieillissement hydrolytique dans l'eau distillée entre 60 et 90°C. 137
- Figure 4-7 : Allure schématique du nombre de coupures de chaînes hydrolytiques avec le temps d'exposition..... 146
- Figure 4-8 : Variations de la masse molaire moyenne en nombre du PA 6,6 à 60, 70, 80 et 90°C dans l'eau distillée. Simulation des points expérimentaux par l'Equ. 4-35 (traits continus). 148
- Figure 4-9 : Evolution avec le temps d'exposition de la masse molaire moyenne en nombre du PA 11a à 110, 120 et 140°C dans l'eau distillée d'après [11]. Simulation des points expérimentaux par l'Equ. 4-35 (traits continus). 148
- Figure 4-10 : Evolution avec le temps d'exposition de la masse molaire moyenne en nombre du PA 11b à 130, 140 et 160°C dans l'eau distillée d'après [8]. Simulation des points expérimentaux par l'Equ. 4-35 (traits continus). 149
- Figure 4-11 : Evolution du taux de cristallinité pendant le vieillissement hydrolytique du PA 6,6 dans l'eau distillée à 60, 70, 80 et 90°C. Modélisation des données expérimentales (points) par l'équation 4-50 (trait continu)..... 150
- Figure 4-12 : Allongement à la rupture en fonction du masse molaire moyenne en nombre de films de PA 6,6 d'environ 100 µm d'épaisseur immergés dans l'eau distillée entre 60 et 90°C..... 151

V. LISTE DES TABLEAUX

- Tableau 4-1: Valeurs de la constante α pour différents couples de bandes d'absorption cristalline et amorphe..... 134

<i>Tableau 4-2 : Caractéristiques initiales du PA 6,6. Comparaison avec celles d'autres polyamides étudiés auparavant dans la littérature : PA 6 [29], PA 11a [11] et PA 11b [8]. UCR désigne le motif monomère. Les indices a et b sont utilisés pour distinguer deux PA 11 provenant de deux fournisseurs différents.</i>	<i>143</i>
<i>Tableau 4-3 : Valeurs des constantes de vitesse et des grandeurs à l'équilibre utilisées pour modéliser les courbes d'évolution avec le temps d'exposition de la masse molaire sur les Figures entre 4-9 et 4-11.</i>	<i>147</i>
<i>Tableau 4-4 : Paramètres d'Arrhenius (facteur pré-exponentiel k_{i0} et énergie d'activation E_i) des constantes de vitesse k_H, k_C et K pour le PA 6,6 et le PA 11.....</i>	<i>149</i>
<i>Tableau 4-5 : Critère de fragilisation et masse molaire à l'équilibre du PA 6,6. Comparaison avec les valeurs de deux autres polyamides étudiés auparavant dans la littérature : PA 6 [29, 33] et PA 11 [1].....</i>	<i>151</i>

VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Atofina technical report, Thermoplastic polymers for off-shore flexible pipes. 2002, Technical Polymers Division.
2. Chaupart N.; Serpe G.; Verdu J., Molecular weight distribution and mass changes during polyamide hydrolysis. *Polymer*, 1998. 39(6-7): p. 1375-1380.
3. Cox R. A. and Yates K., The hydrolyses of benzamides, methylbenzimidatium ions, and lactams in aqueous sulfuric acid. The excess acidity method in the determination of reaction mechanisms. *Canadian Journal of Chemistry*, 1981. 59(19): p. 2853-2863.
4. Cribbs D. and Ogale A. A., Hydrolytic Degradation of Nylon 66 Pile Carpet Fibers. *Textile Research Journal*, 2003. 73(2): p. 98-104.
5. Heikens D.; Hermans P. H.; Veldhoven H. A., Kinetics of the acid hydrolysis of cyclic oligomers from nylon 6 and nylon 6.6. *Die Makromolekulare Chemie*, 1959. 30(1): p. 154-168.
6. Jacques B.; Werth M.; Merdas I.; ThomINETTE F.; Verdu J., Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water. *Polymer*, 2002. 43(24): p. 6439-6447.
7. McClelland R. A., Kinetics and mechanism of amide acetal hydrolysis. Carbon-oxygen vs. carbon-nitrogen bond cleavage in acid solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 1978. 100(6): p. 1844-1849.

8. Merdas I.; Thominet F.; Verdu J., Hydrolytic ageing of polyamide 11 "effect of carbon dioxide on polyamide 11 hydrolysis". *Polymer Degradation and Stability*, 2003. 79(3): p. 419-425.
9. Meyer A.; Jones N.; Lin Y.; Kranbuehl D., Characterizing and Modeling the Hydrolysis of Polyamide-11 in a pH 7 Water Environment. *Macromolecules*, 2002. 35(7): p. 2784-2798.
10. Modro T. A.; Yates K.; Beaufays F., Transition state activity coefficients in the acid-catalyzed hydrolysis of amides. *Canadian Journal of Chemistry*, 1977. 55(16): p. 3050-3057.
11. Romão W.; Castro E.V.R.; Filho E.A.S.; Guimarães R.C.L. and Silva A.L.N; Teixeira S.C.S.; De-Paoli M.A.; De-Sena G.L., Ageing of polyamide 11 used in the manufacture of flexible piping. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009. 114(3): p. 1777-1783.
12. Serpe G.; Chaupart N.; Verdu J., Ageing of polyamide 11 in acid solutions. *Polymer*, 1997. 38(8): p. 1911-1917.
13. Williams A., Dilute acid-catalyzed amide hydrolysis: efficiency of the N-protonation mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, 1976. 98(18): p. 5645-5651.
14. Bernstein R.; Derzon D.; Gillen K. T., Nylon 6.6 accelerated aging studies: thermal oxidative degradation and its interaction with hydrolysis. *Polymer Degradation and Stability*, 2005. 88(3): p. 480-488.
15. Bernstein R. and Gillen K. T., Nylon 6.6 accelerating aging studies: II. Long-term thermal-oxidative and hydrolysis results. *Polymer Degradation and Stability*, 2010. 95(9): p. 1471-1479.
16. Alam T. M., Solution ¹⁷O NMR study of thermal hydrolysis in nylon 6,6. *Polymer*, 2003. 44(21): p. 6531-6536.
17. Thomason J. L., Structure–property relationships in glass-reinforced polyamide, Part 3: Effects of hydrolysis ageing on the dimensional stability and performance of short glass–fiber-reinforced polyamide 66. *Polymer Composites*, 2007. 28(3): p. 344-354.
18. Clayden J.; Greeves N.; Warren S.; Wothers P., Organic chemistry. 2001, Oxford: University Press.

19. Johnson W., Invitation to organic chemistry. 1999, Sudbury: Jones and Bartlett Publishers.
20. Fettes E. M., Chemical reactions of polymers. 1964, New York: Interscience Wiley Publishers.
21. Moiseev Y. V. and Zaikov G. E., Chemical resistance of polymers in aggressive media. 1987, New York: Springer Verlag.
22. Colin X. and Verdu J., Thermooxidative and thermohydrolytic aging of organic composite matrices, in Resin composites: properties, production and applications, Song D.B., Editor. 2011, Nova Science Publishers: New York. p. pp.255-298.
23. Colin X. and Verdu J., Ageing of organic matrix composite materials, in Wiley encyclopedia of composites, Nicolais L., Borzacchiello A., and Lee S.M., Editors. 2012, John Wiley & Sons Ltd: New York.
24. Braestrup M.; Andersen J.B.; Andersen L.W.; Bryndum M.; Christensen C.J.; Rishoj N., Design and installation of marine pipelines. 2005, Oxford: ASME & Blackwell Science Ltd.
25. Challis B.C. and Challis J., The chemistry of amides, ed. Zabicky J. 1970, London: Wiley-Interscience.
26. Deopura B. L.; Alajirusami R.; Joshi M.; Gupta B., Polyesters and Polyamides. 2008, Cambridge: Woodhead Publishing.
27. Kohan M. I., Nylon plastics handbook. 1995, New York: Hanser Gardner Publishers,.
28. Lim L.T.; Britt I. J.; Tung M. A., Sorption and transport of water vapor in nylon 6,6 film. Journal of Applied Polymer Science, 1999. 71(2): p. 197-206.
29. Dong, W. and P. Gijsman, Influence of temperature on the thermo-oxidative degradation of polyamide 6 films. Polymer Degradation and Stability, 2010. 95(6): p. 1054-1062.
30. Fayolle B.; Richaud E.; Colin X.; Verdu J., Review: degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state. Journal of Materials Science, 2008. 43(22): p. 6999-7012.

31. Wu S., Chain structure and entanglement. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1989. 27(4): p. 723-741.
32. Kausch H. H.; Heymans N.; Plummer C. J.; Decroly P., *Matériaux Polymères. Propriétés Mécaniques et Physiques. Principes de Mise en Oeuvre*. 2001, Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.
33. Forsstrom D. and Terselius B., Thermo oxidative stability of polyamide 6 films I. Mechanical and chemical characterisation. *Polymer Degradation and Stability*, 2000. 67(1): p. 69-78.

CHAPITRE 5 : VIEILLISSEMENT THERMO- OXYDATIF DU PA 6,6

INTRODUCTION	161
I. ANALYSE DES RESULTATS DE LA LITERATURE	161
II. ETUDE ANALYTIQUE.....	165
II.1. Modifications à l'échelle moléculaire	166
II.2. Conséquences à l'échelle macromoléculaire.....	170
II.3. Conséquences à l'échelle microscopique	172
II.4. Conséquences à l'échelle macroscopique	174
III. MODELISATION CINETIQUE.....	175
III.1. Mécanisme réactionnel	175
III.2. Modèle cinétique.....	182
III.3. Confrontation du modèle cinétique aux résultats expérimentaux.....	185
IV. CONCLUSION	197
V. LISTE DES FIGURES	199
VI. LISTE DES TABLEAUX	200
VII. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	200

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser au vieillissement thermique des films de PA 6,6 purs (non chargés et non stabilisés). Des vieillissements accélérés ont été réalisés à des températures comprises entre 90 et 160°C dans des étuves ventilés. Les échantillons ont été prélevés régulièrement pour être analysés par différentes techniques analytiques complémentaires (spectrophotométrie IR, rhéologie à l'état fondu, DSC, SAXS et essais de traction uniaxiale) pour déterminer les conséquences de la thermo-oxydation à différentes échelles. Il apparaît que l'oxydation des groupes méthylène commence après un temps d'induction nettement plus court, mais atteint une vitesse maximale plus importante que pour le polyéthylène (PE) pur. La rupture des liaisons C-N est la principale source de coupures de chaînes. Elle conduit à la formation d'extrémités de chaînes aldéhyde, et à une diminution catastrophique de la masse molaire. La fragilisation du PA 6,6 a lieu pour un faible taux de conversion du processus d'oxydation, plus précisément lorsque la masse molaire moyenne en nombre devient inférieure à la valeur critique $M_{nf} = 17 \text{ kg.mol}^{-1}$, c'est-à-dire lorsque le réseau d'enchevêtrements est profondément endommagé.

L'objectif de ce chapitre est double. Premièrement, il s'agit de décrire les principales caractéristiques d'un modèle cinétique non-empirique de prédiction de l'oxydation thermique des polyamides aliphatiques, et de vérifier sa validité pour le PA 6,6. En raison de similitudes étonnantes entre les cinétiques d'oxydation des PAs aliphatiques et du PE, ce modèle sera dérivé du schéma mécanistique d'oxydation précédemment établi pour le PE [1], mais sera amélioré par l'ajout de réactions élémentaires spécifiques aux PAs dont le rôle clé a été mis en évidence par plusieurs auteurs dans la littérature [2-7]. Deuxièmement, il s'agit d'utiliser cet outil numérique pour l'interprétation des résultats expérimentaux publiés précédemment dans la littérature, en particulier pour expliquer les différences et les similitudes entre le comportement vis-à-vis de l'oxydation de ces deux substrats polyméthyléniques, et de clarifier le caractère universel de la cinétique d'oxydation des PAs aliphatiques.

I. ANALYSE DES RESULTATS DE LA LITERATURE

Depuis les années 50, le vieillissement thermique des PAs purs [8-13] et de leurs composés modèles [4, 8-10, 12-28] a été très peu étudié pour pouvoir définir une approche générale de prédiction de la durée de vie. Les études se sont focalisées essentiellement sur le PA 6 [4, 17],

parfois sur le PA 6,6 [2, 4, 8, 14-16, 22, 24], et rarement sur le PA 12 [10, 26, 28] et le PA 4,6 [2, 26]. Dans ces études, le mécanisme d'oxydation et la cinétique de vieillissement thermique des PAs ont été étudiées par un faible nombre de techniques analytiques, en particulier: l'absorption d'oxygène [2, 9, 11-13, 15, 21], la spectrophotométrie infra-rouge (FTIR) [17, 21, 23] et la spectrophotométrie visible / ultra-violet (Vis-UV) [4, 10, 14, 17, 24], la résonance magnétique nucléaire (RMN) [10], le dosage chimique [9-11, 14, 19-21, 25-27], la chimiluminescence (CL) [8, 10-12, 17, 19, 21-23, 26, 28] et la calorimétrie différentielle sous oxygène pur (TIO) [20, 21, 23].

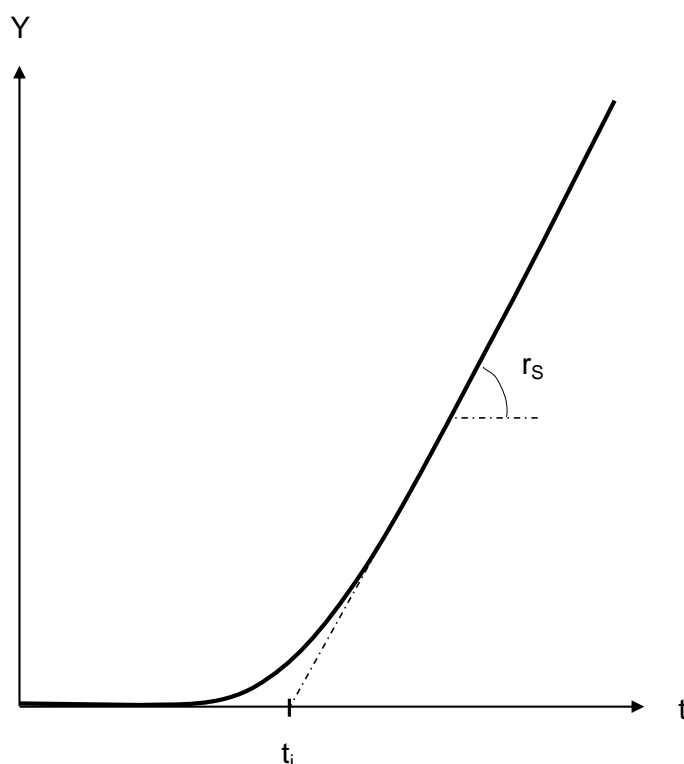


Figure 5-1: Forme générale des courbes cinétiques d'oxydation des polymères hydrocarbonés. Y désigne une grandeur chimique qui change au cours du vieillissement thermique. Détermination graphique du temps d'induction (t_i) et de la vitesse maximale d'oxydation (r_s).

À partir des courbes cinétiques d'oxydation obtenues en traçant l'évolution de la propriété chimique considérée en fonction du temps d'exposition, deux paramètres cinétiques importants peuvent être déterminés graphiquement (Figure 5-1):

- Le temps d'induction (t_i) correspond à la période pendant laquelle les effets de l'oxydation sont indétectables par les techniques d'analyse courantes de laboratoire.

- La vitesse maximale d'oxydation (r_s) correspond à la vitesse d'oxydation en régime stationnaire si la concentration du substrat n'a pas été excessivement réduite par la rapide auto-accélération de l'oxydation à la fin de la période d'induction [29].

Nous avons compilé les valeurs de t_i et r_s des PAs purs entre 100 et 200°C de la littérature du dernier demi-siècle [4, 9, 10, 12, 13, 19-21, 23, 26-28]. Malheureusement, t_i est trop court pour être correctement estimé, même à partir des techniques d'analyse en temps réel telles que l'absorption d'oxygène, la calorimétrie différentielle (TIO) ou la chimiluminescence (CL). En conséquence, seules les valeurs de r_s méritent d'être exploitées. A titre d'exemple, les valeurs de r_s déterminées dans l'air ou l'oxygène pur (sous pression atmosphérique) sont rapportées dans le diagramme d'Arrhenius de la Figure 5-2. Ces valeurs sont comparées à celles déterminées pour un autre substrat polyméthylénique largement étudié dans la littérature, et donc choisi comme un matériau de référence dans cette étude: le PE pur [30, 31].

À partir d'une analyse cinétique de ces données expérimentales, il est possible d'évaluer la résistance à la thermo-oxydation des PAs aliphatiques par rapport au PE, mais aussi de mettre en évidence les particularités de leurs cinétiques d'oxydation. Dans la gamme de températures étudiées, on voit que:

- La cinétique d'oxydation des deux types de polymères présente un caractère universel quelle que soit leur origine, c'est à dire leur masse molaire initiale, leur taux de cristallinité, leur degré de branchement, la concentration des impuretés ou des irrégularités structurales, etc.
- La vitesse maximale d'oxydation r_s obéit à la loi d'Arrhenius avec un facteur pré-exponentiel différent, mais presque la même énergie d'activation pour les deux types de polymères (Figure 5-2), ce qui suggère qu'il existe des similitudes importantes entre leurs mécanismes d'oxydation et leurs cinétiques de vieillissement thermique.
- L'oxydation des groupes méthylène commence dès les premiers instants d'exposition pour les PAs aliphatiques, alors qu'il commence après une période d'induction t_i bien marquée pour le PE (Tableau 5-1). En revanche, la vitesse maximale d'oxydation des PAs est nettement plus faible (environ 20 à 100 fois plus faible) que celle du PE.

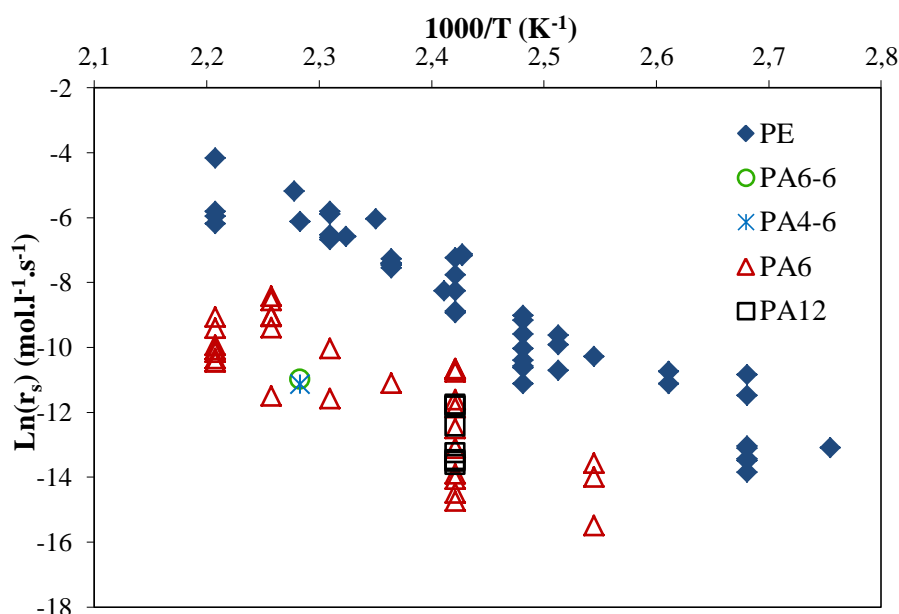


Figure 5-2: Diagramme d'Arrhenius de la vitesse maximale d'oxydation (r_s) des PAs aliphatiques et du PE purs dans l'air ou l'oxygène pur (sous pression atmosphérique) entre 90 et 200°C.

Tableau 5-1 : Paramètres d'Arrhenius du temps d'induction (t_i) et de la vitesse maximale d'oxydation (r_s) des PAs aliphatiques et du PE purs en excès d'oxygène entre 90 et 200°C.

	P_0	E_a (kJ.mol ⁻¹)	Polymères
t_i (s)	2.1×10^{-10}	-109	PE
	—	—	PAs
r_s (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	5.5×10^{13}	138	PE
	1.4×10^9	115	PAs

Ces différences peuvent être expliquées en utilisant, dans une première approche, des équations cinétiques relativement simples dérivées du schéma standard d'oxydation à température modérée à faible température ($T < 200^\circ\text{C}$) en excès d'oxygène [32] des polymères hydrocarbonés. Dans ces conditions de vieillissement, l'oxydation est essentiellement amorcée par la décomposition bimoléculaire des hydroperoxydes (POOH) [33]. t_i et r_s peuvent alors être exprimés par [33]:

$$t_i = \frac{1 - \ln Y_0}{\sqrt{2r_s k_{1b}}} \quad \text{avec } Y_0 = \frac{[POOH]_0}{[POOH]_s} \quad \text{Équation 5-1}$$

$$r_s = \frac{k_3^2 [PH]^2}{2k_{6app}} \quad \text{Équation 5-2}$$

où k_{1b} , k_3 et k_{6app} sont respectivement les constantes de vitesse d'amorçage, de propagation et apparente de terminaison, $[POOH]_0$ et $[POOH]_s$ sont respectivement les concentrations initiale et à l'état stationnaire des hydroperoxydes et $[PH]$ est la concentration des groupes

C-H oxydables dans la phase amorphe. Des exemples de valeurs de $[PH]$ pour les PAs et le PE ont été rapportés dans le Tableau 5-2 .

Tableau 5-2: Caractéristiques physico-chimiques de certains PAs aliphatiques et du PE : M_{UCR} est la masse molaire de l'unité monomère, ρ_a la densité de la phase amorphe, $[PH]$ la concentration des groupes oxydables dans la phase amorphe, ρ la densité et X_C le taux de cristallinité du polymère considéré.

Polymer	m_{UCR} (g.mol ⁻¹)	ρ_a	$[PH]$ (mol.l ⁻¹)	ρ	X_C (%)
PA 6-6	226	1,08	9,6	1,14	50
PA 4-6	198	1,08	10,9	1,18	70
PA 6	113	1,08	9,6	1,13	50
PA 12	197	0,99	5,5	1,02	35
PE	28	0,85	60	0,94	50

Selon ces équations, seule une combinaison de valeurs élevées de k_{1b} et k_{6app} permettrait d'obtenir des valeurs faibles de t_i et r_s . Ce résultat important peut être interprété comme suit: les hydroperoxydes (POOH) sont plus instables et les radicaux peroxydes secondaires (PO_2^\bullet) sont plus réactifs dans les PAs que dans le PE.

II. ETUDE ANALYTIQUE

Nous avons réalisé des vieillissements thermiques accélérés dans des étuves ventilées entre 90 et 160°C sur des films de PA 6,6 d'épaisseur comprise entre 30 et 100 μ m. Ces échantillons ont été prélevés régulièrement et stockés dans un dessiccateur, pour éviter toute reprise d'humidité avant caractérisation multi-échelle. Les échantillons ont été caractérisés à différentes échelles pertinentes de la matière (moléculaire, macromoléculaire, morphologique et macroscopique) par plusieurs techniques analytiques complémentaires.

II.1. Modifications à l'échelle moléculaire

Nous avons effectué des analyses par spectrophotométrie IR afin de voir l'évolution des produits d'oxydation, notamment les fonctions carbonyles (à 1735 cm^{-1}). Nous avons aussi suivi les évolutions des liaisons C-N (à 3080 cm^{-1}).

II.1.1. Formation des aldéhydes

La région des produits carbonyles est située entre 1780 et 1690 cm^{-1} . D'après Gysman et *al.* [2], les produits carbonyles seraient composés principalement d'imides, d'aldéhydes et d'espèces insaturées. Sur la Figure 5-3, on peut voir que l'absorbance des carbonyles augmente régulièrement au cours du temps de vieillissement. De plus, on remarque que pendant toute la durée d'exposition, il se forme un seul produit carbonyle majoritaire (à 1735 cm^{-1}) : les aldéhydes.

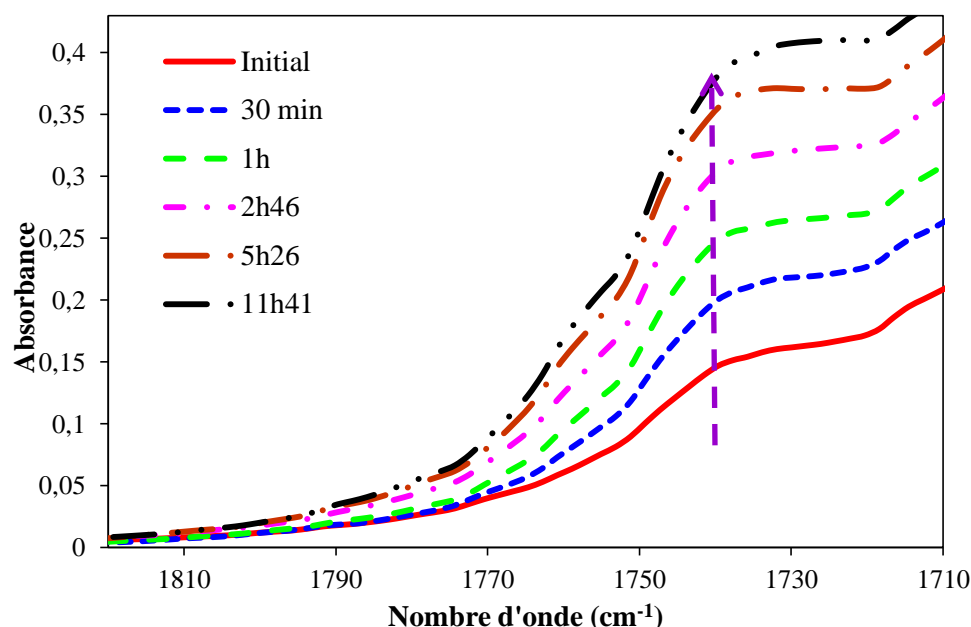


Figure 5-3 : Evolution du pic du PA 6,6 attribué aux aldéhydes dans l'air à 150°C .

La concentration en groupes aldéhyde a été calculée à l'aide de la loi de Beer-Lambert à partir des spectres infrarouges des échantillons de PA 6,6 vieillis. Nous avons utilisé un coefficient d'extinction molaire de $200\text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ [34]. Les résultats ainsi obtenus à 90, 100, 120, 140, 150 et 160°C sont présentés sur la Figure 5-4.

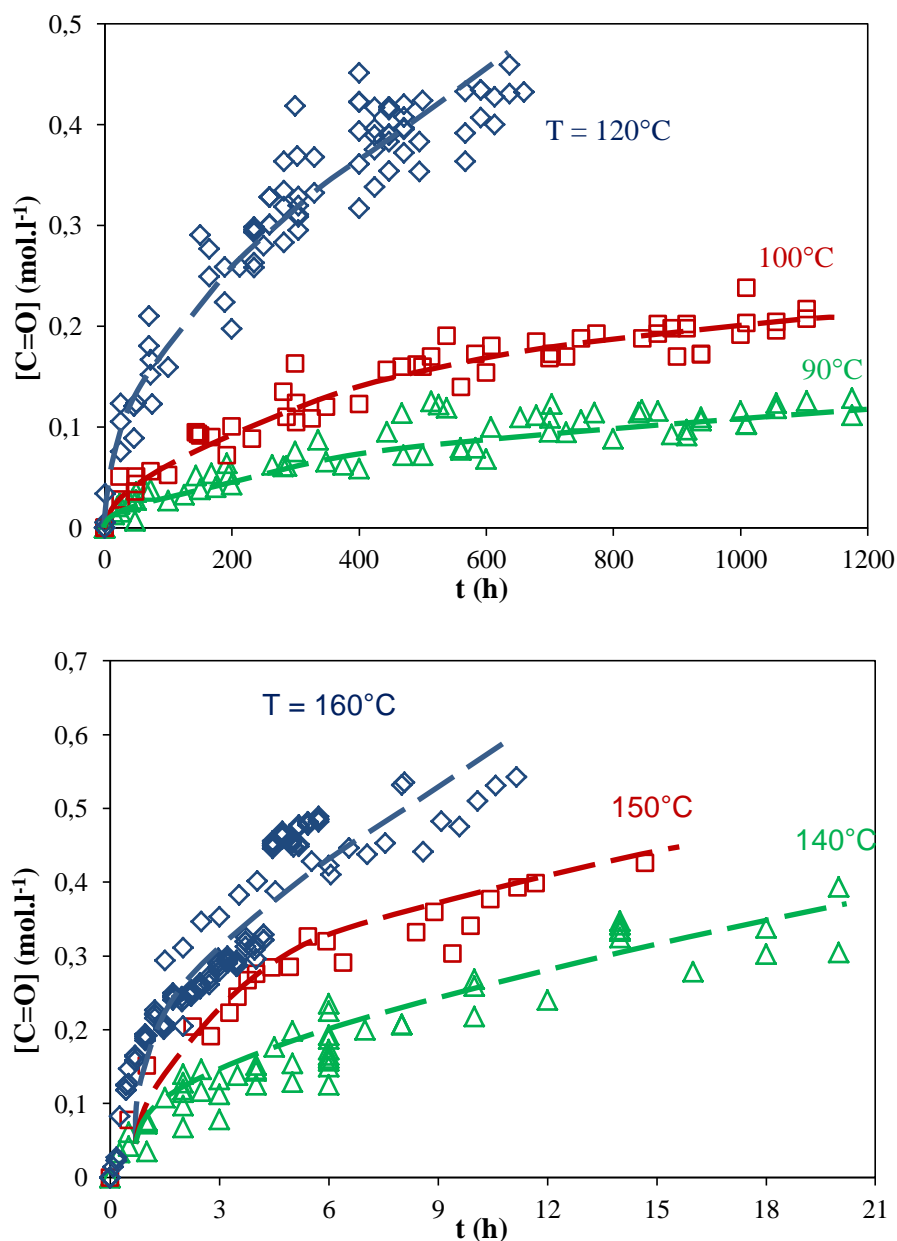


Figure 5-4 : Evolution de la concentration des groupes aldéhyde du PA 6,6 dans l'air entre 90 et 120°C (en haut) et entre 140 et 160°C (en bas).

Nous observons que la concentration des groupes aldéhyde est une fonction croissante de la température. A titre d'exemple, la Figure 5-4 montre que la concentration maximale est atteinte au bout de 10h à 160°C et au bout de 40h à 140°C.

II.1.2. Consommation des liaisons C-N

Selon Gonçalves et *al.* [3], la bande d'absorption 'composite' entre 3150 et 3000 cm^{-1} serait attribuée à deux vibrations : la première est une déformation des liaisons N-H et la deuxième

est une élongation des liaisons C-N. Pour pouvoir suivre l'évolution de la concentration des liaisons C-N, il a été nécessaire de réaliser une déconvolution mathématique de ces deux contributions. La Figure 5-5 montre un exemple de déconvolution réalisé à l'aide du logiciel **origine Lab**.

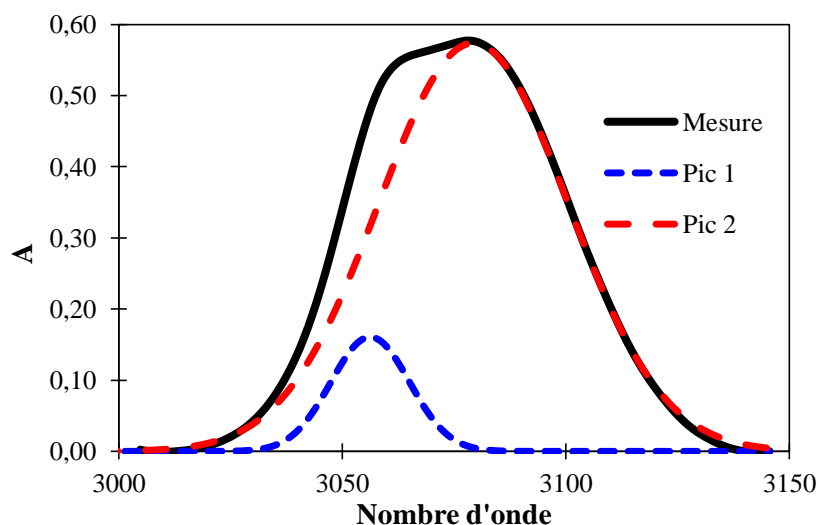


Figure 5-5 : Déconvolution mathématique de la bande d'absorption entre 3000 et 3150 cm^{-1} du spectre IR d'un film de PA 6,6 vierge

A titre d'exemple, nous avons tracé sur la Figure 5-6, l'évolution de la bande d'absorption des liaisons C-N dans l'air à 150°C. On observe clairement une diminution de cette bande, ce qui est expliqué par la consommation des liaisons C-N par coupures de chaînes. Nous montrerons en détail ce mécanisme de coupures de chaînes oxydantes dans la partie modélisation.

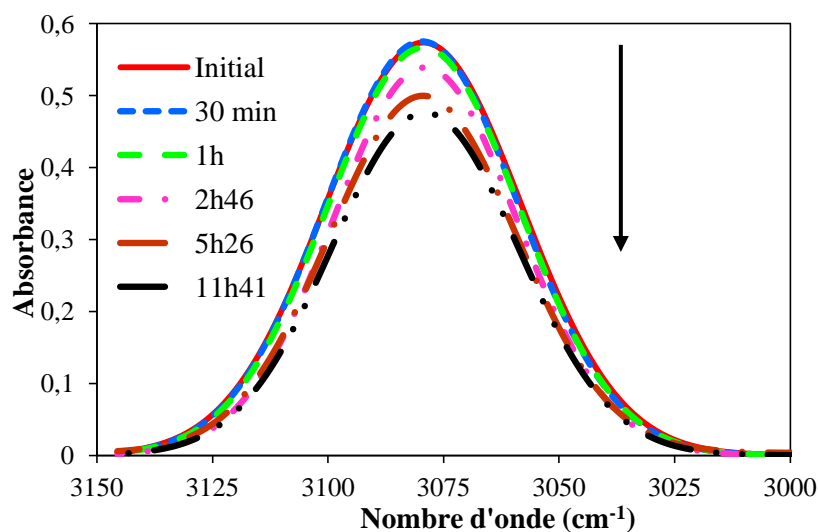


Figure 5-6 : Evolution de la bande d'absorption des liaisons C-N (3080 cm^{-1}) du PA 6,6 dans l'air à 150°C.

Nous avons calculé la concentration des liaisons C-N à partir de l'absorbance de ce pic et de la loi de Beer-Lambert. Nous avons choisi un coefficient d'extinction molaire de $90 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. La Figure 5-7 montre l'évolution de la concentration en liaisons C-N rompues dans l'air entre 90 et 160°C.

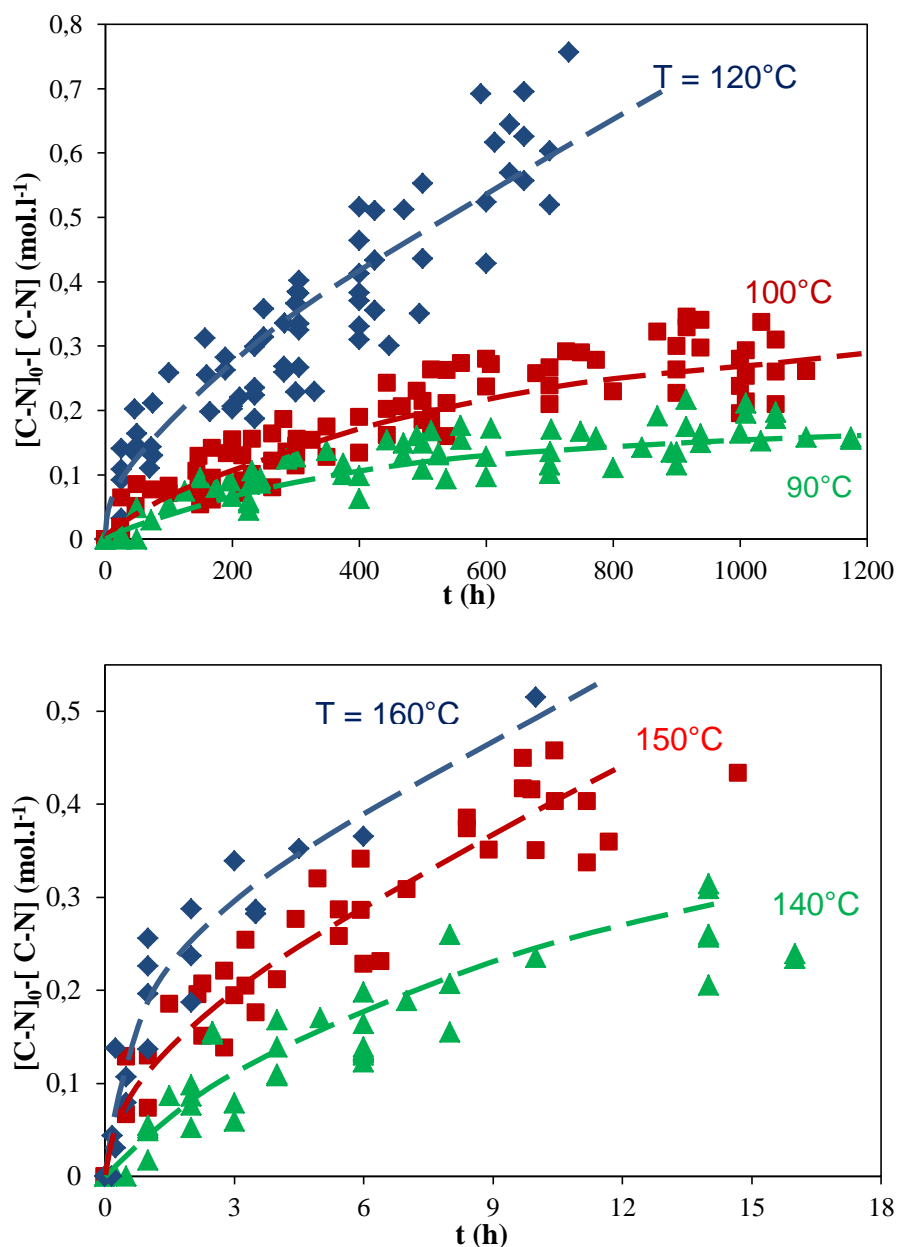


Figure 5-7 : Evolution en fonction du temps de la concentration de liaisons C-N rompues du PA 6,6 dans l'air entre 90 et 120°C (en haut) et entre 140 et 160°C (en bas).

La rupture des liaisons C-N est une fonction croissante de la température (Figure 5-7).

Afin de mieux comprendre le mécanisme d'oxydation du PA 6,6 à basse température, nous avons tracé la concentration de liaisons C-N rompues en fonction de la concentration des coupures de chaînes et des groupes aldéhyde dans l'air à 150°C (Figure 5-8).

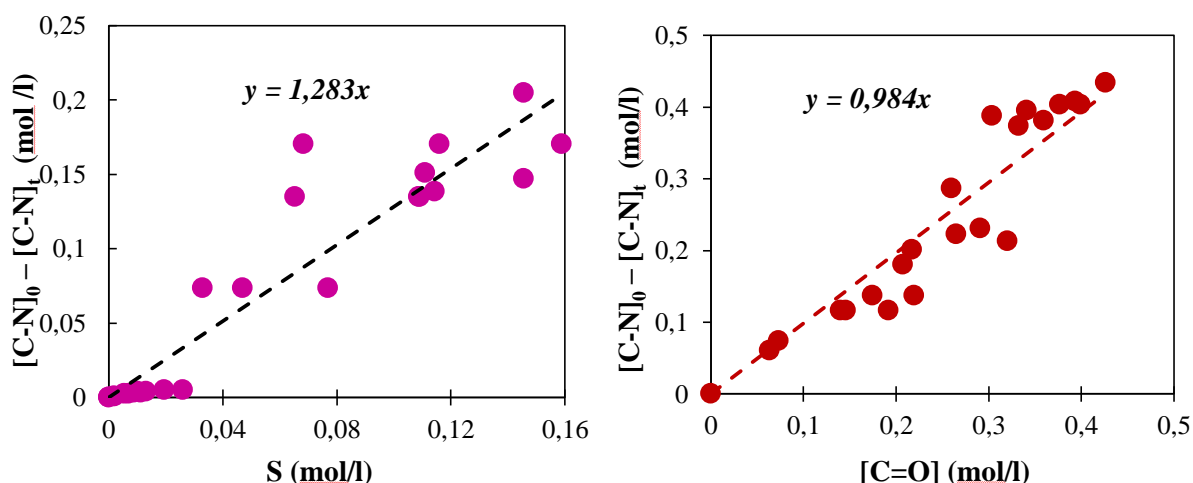


Figure 5-8 : Concentration des liaisons C-N rompues en fonction de la concentration des coupures de chaînes (à gauche) et des groupes aldéhyde (à droite) pour le PA 6,6 dans l'air à 150°C.

Rappelons que les coupures de chaînes proviennent de la décomposition des PO^\bullet et des amides hydroxylés qui sont des produits instables. La Figure 5-8 montre que la concentration des coupures de chaînes est proportionnelle à la concentration des liaisons C-N rompues, et que cette dernière est proportionnelle à la concentration des groupes aldéhyde. Nous pouvons en conclure que la rupture des liaisons C-N est la principale source de coupures de chaînes, mais aussi que chaque coupure de chaîne conduit à la formation d'une extrémité de chaîne aldéhyde :

$$[C-N]_0 - [C-N]_t \approx [C=O] \approx S \quad \text{Équation 5-3}$$

II.2. Conséquences à l'échelle macromoléculaire

Nous avons déterminé la viscosité newtonienne η du PA 6,6 avant et après vieillissement par rhéométrie à l'état fondu sous azote. Rappelons que cette dernière est accessible dans le domaine des faibles fréquences, typiquement pour $\omega \leq 1 \text{ rad.s}^{-1}$. Nous avons ensuite utilisé la loi empirique de Bueche [35, 36] pour en déduire l'évolution de la masse molaire moyenne en nombre :

$$\eta = KM_w^{3,4}$$

Équation 5-4

avec $K = 1.6 \times 10^{-3} \text{ Pa.s.(kg.mol)}^{-3,4}$

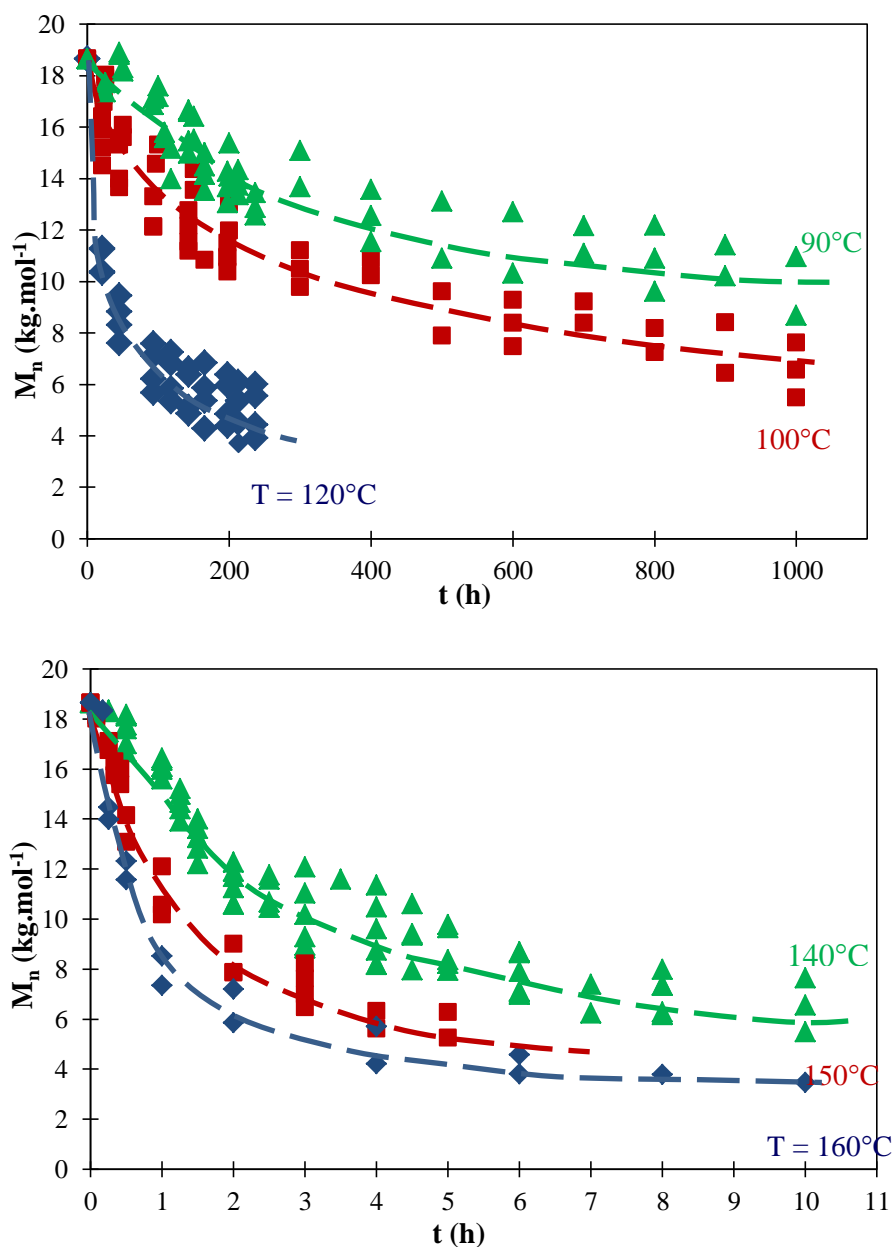


Figure 5-9 : Evolution de la masse molaire moyenne en nombre du PA 6,6 dans l'air entre 90 et 120°C (en haut) et entre 140 et 160°C (en bas).

La Figure 5-9 montre une chute brutale de M_n dès les premiers instants d'exposition, ce qui confirme l'existence d'un processus prédominant de coupures de chaînes. La vitesse de coupure de chaînes est une fonction croissante de la température.

II.3. Conséquences à l'échelle microscopique

Au cours du vieillissement thermique, nous avons observé une augmentation du taux de cristallinité. Nous avons aussi suivi l'évolution de la longue période par SAXS. La Figure 5-10 montre les résultats obtenus par ces deux techniques de caractérisation.

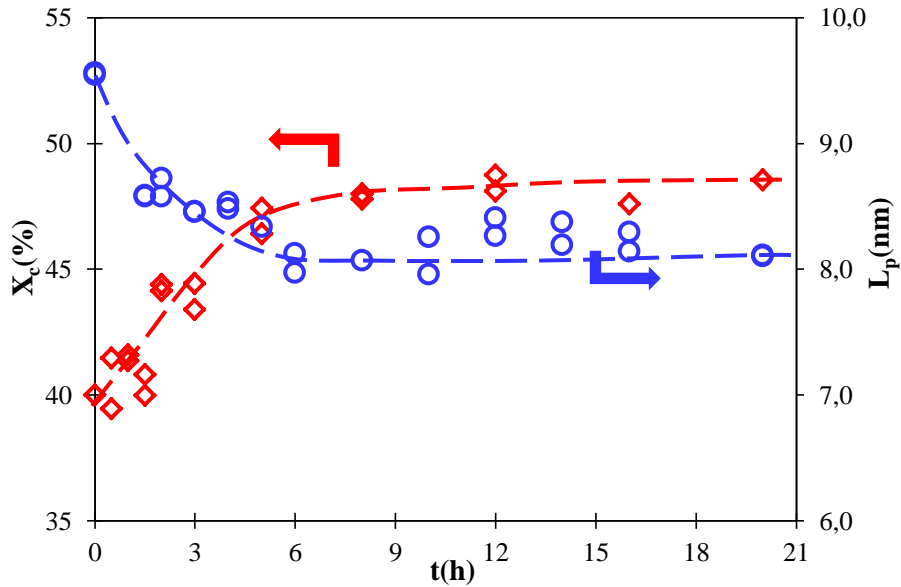


Figure 5-10 : Evolution de la longue période (L_p) et du taux de cristallinité X_c au cours du vieillissement thermique du PA 6,6 dans l'air à 140°C.

L'augmentation du taux de cristallinité s'accompagne d'une diminution de la longue période. La mesure de la longue période nous permet de déduire la distance interlamellaire (L_a) en soustrayant l'épaisseur des lamelles cristallines (L_c).

$$L_p = L_a + L_c \quad \text{Équation 5-5}$$

Rappelons que L_c a été déterminé par DSC à partir du point de fusion T_f en utilisant la relation de Gibbs-Thomson :

$$T_f = T_f^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f^0 \rho_c L_c} \right) \quad \Rightarrow \quad L_c = \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f^0 \rho_c (T_f^0 - T_f)} \quad \text{Équation 5-6}$$

où σ_e est l'énergie de surface des lamelles cristallines : $\sigma_e = 0,008 J / m^2$ [37].

ρ_c est la masse volumique de la phase cristalline : $\rho_c = 1240 \text{ kg/m}^3$ [38].

ΔH_f^0 est l'enthalpie de fusion de la phase cristalline du PA 6,6 : $\Delta H_f^0 = 188,4 \text{ J/g}$ [39].

et T_f^0 est la température de fusion à l'équilibre : $T_f^0 = 553 \text{ K}$ [40].

L_c reste constante au cours du temps d'exposition et égal à une valeur de 2 nm. Cette valeur semble tout à fait logique par rapport à celles trouvées dans la littérature habituellement comprises entre 2,4 et 3,2 nm [41]. Les lamelles cristallines ne semblent donc pas être affectées par le vieillissement thermique. On trouve finalement que L_a diminue avec le temps d'exposition.

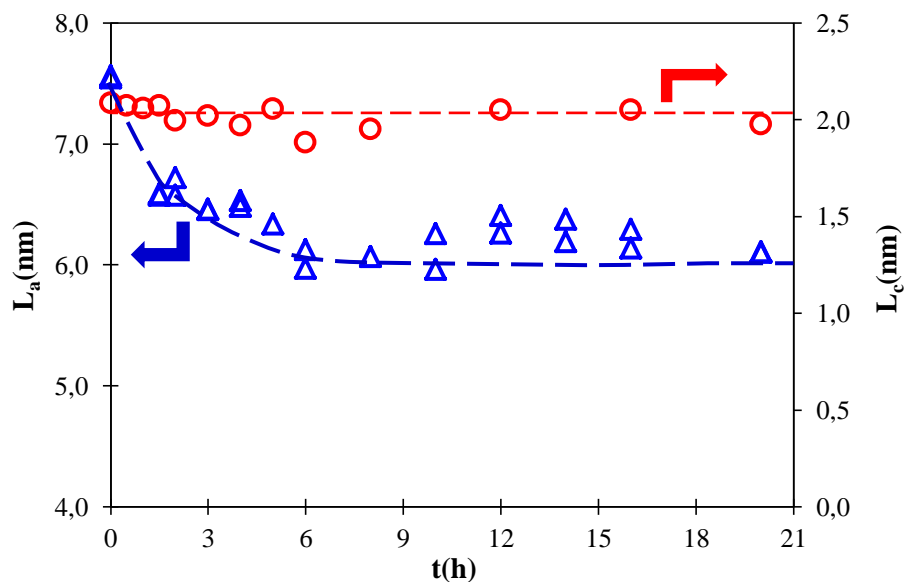


Figure 5-11 : Evolution de l'épaisseur des lamelles cristallines (L_c) et de la distance interlamellaire (L_a) au cours du vieillissement thermique du PA 6,6 dans l'air à 140°C.

Une explication serait la suivante : Les lamelles primaires ne sont pas affectées par le vieillissement thermique puisque L_c reste constante. Par contre l'apparition et l'épaississement de lamelles secondaires conduiraient à une diminution de L_a dès les premiers instants d'exposition. En effet, les segments de chaînes libérés par les coupures de chaînes dans la phase amorphe caoutchoutique se réarrangeraient autour des germes préexistants et ainsi, conduiraient à l'augmentation de la phase cristalline et la réduction de la distance interlamellaire par chimicristallisation. Comme les films de PA 6,6 se fragilisent dès les

premières heures d'exposition dans l'air à 140°C, nous estimons que la distance interlamellaire critique (L_{ac}) responsable de la fragilisation se situe vers 6-7 nm.

II.4. Conséquences à l'échelle macroscopique

II.4.1. Chute des propriétés mécaniques

Les essais de traction uniaxiale ont permis de suivre l'évolution de l'allongement à la rupture au cours du vieillissement thermique du PA 6,6. La Figure 5-12 montre les courbes de traction obtenues avant et après vieillissement thermique dans l'air à 100°C.

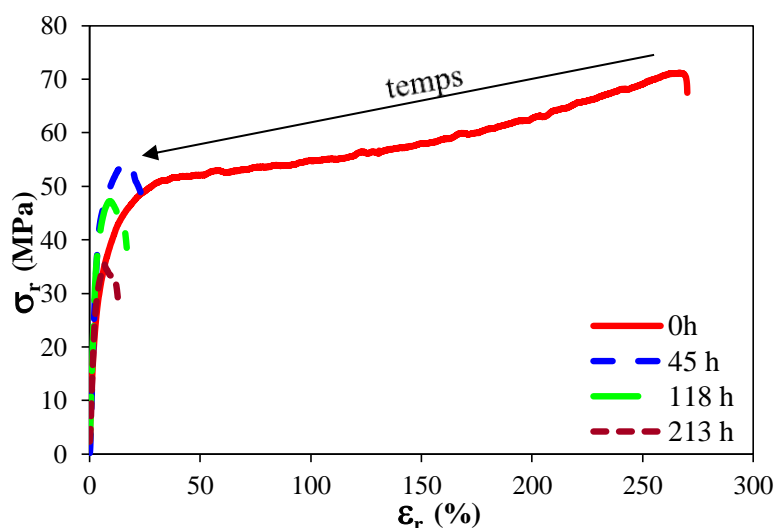


Figure 5-12 : Courbes de traction de films de PA 6,6 d'environ 100 μm d'épaisseur avant et après vieillissement thermique dans l'air à 100°C.

Le plateau plastique de la courbe de traction disparaît totalement dès les tous premiers instants de vieillissement. Ce comportement confirme que les coupures de chaînes prédominent largement sur la réticulation.

II.4.2. Détermination du critère de fragilisation

Les coupures de chaînes conduisent à une chute catastrophique des propriétés à la rupture du PA 6,6 (Figure 5-13). La fragilisation intervient pour un très petit nombre de coupures de chaînes, dès que la masse molaire devient inférieure à une valeur critique M_{nF} du même ordre de grandeur que celle précédemment déterminée pour le vieillissement hydrolytique, de l'ordre de 17 kg/mole. A ce stade, le réseau d'enchevêtrements est profondément endommagé.

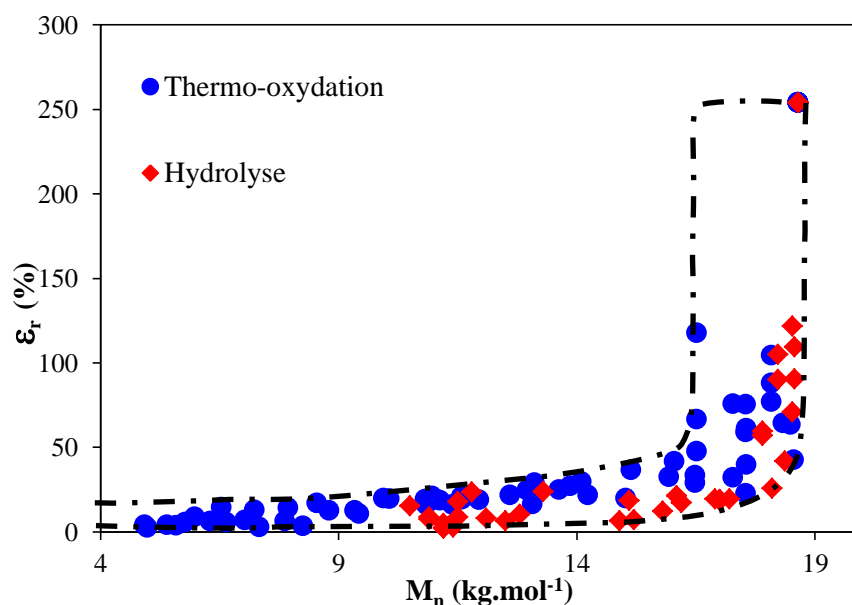
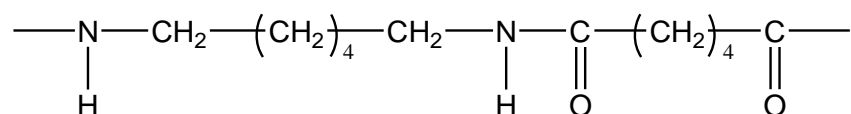


Figure 5-13 : Allongement à la rupture en fonction du masse molaire moyenne en nombre pour des films de PA 6,6 d'environ $100\ \mu\text{m}$ d'épaisseur subissant un processus prédominant de coupures de chaîne dans l'air entre 90 et 160°C ou dans l'eau distillée entre 60 et 90°C .

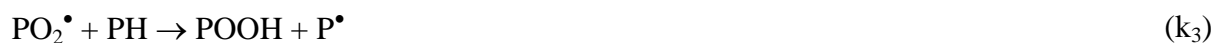
III. MODELISATION CINETIQUE

III.1. Mécanisme réactionnel

Les PAs aliphatiques sont constitués de séquences polyméthyléniques. Par exemple, la structure chimique du PA 6,6 est la suivante:



On s'attend à ce que cette famille de polymères s'oxyde selon un schéma mécanistique très proche de celui précédemment établi pour un autre important type de substrat polyméthylénique: le PE [1]. Selon ce mécanisme, l'oxydation se propage à la fois par incorporation d'oxygène et arrachement d'hydrogènes labiles:



où P^\bullet , PO_2^\bullet , PH et $POOH$ représentent respectivement les radicaux alkyle et peroxy, le substrat polymère et les hydroperoxydes. k_2 et k_3 sont les constantes de vitesse correspondantes.

Bien sûr, la première étape est très rapide et est pratiquement indépendante de la température et de la structure: $k_2=10^8$ - 10^9 l.mol.s⁻¹ [42]. Au contraire, la deuxième étape est sensiblement plus lente: elle est d'autant plus lente que l'énergie de dissociation de la liaison C-H E_D est faible. Les relations structure/ k_3 ont été étudiées par Korcek *et al.* [43]. Selon Korcek *et al.*, $\text{Log}(k_3)$ serait une fonction linéaire de l'énergie de dissociation. Ainsi, dans le PA 6,6, on peut distinguer deux types de liaisons C-H méthyléniques.

- Celles qui appartiennent aux séquences tetraméthyléniques pour lesquelles :

$$E_D = 393 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

- De celles qui se trouvent en position α des atomes d'azote et d'oxygène (électronégatif) pour lesquelles E_D est nettement plus faible:

$$E_D = 376 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Les paramètres d'Arrhenius et l'ordre de grandeur de la constante de vitesse k_3 à 30°C des liaisons C-H méthyléniques les plus courantes sont rapportés dans le Tableau 5-3. Ces valeurs ont été compilées des travaux de recherche antérieurs menés dans notre laboratoire [3, 33, 35].

Tableau 5-3 : Paramètres d'Arrhenius et ordre de grandeur à 30°C de la constante vitesse k_3 des liaisons C-H méthyléniques les plus courantes [3, 33, 35].

Liaison C-H méthylénique	k_{30} (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	E_3 (kJ.mol ⁻¹)	k_3 à 30°C (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Polymère
-CH ₂ -CH ₂ -	$1,5 \times 10^{10}$	73	$4,0 \times 10^{-3}$	PE
>N-CH ₂ - ou -O-CH ₂ -	$1,8 \times 10^9$	63	$2,5 \times 10^{-2}$	PA, PET, PBT
-CH=CH-CH ₂ -	$4,0 \times 10^9$	68	$7,7 \times 10^{-3}$	PBD

Il est clair que le PA 6,6 fera l'objet d'une attaque oxydative plus sévère que le PE, cette attaque étant préférentiellement localisée sur des liaisons C-H en position α des atomes d'azote. Les structures chimiques des quatre principales espèces réactives (méthylène réactif,

radicaux alkyle et peroxyde, et hydroperoxydes) impliqués dans le processus d'oxydation des PAs aliphatiques sont présentées dans le Tableau 5-4.

Tableau 5-4: Structures chimiques des quatre principales espèces réactives impliquées dans le processus d'oxydation des PAs aliphatiques.

Espèce réactive	Notation	Structure chimique
Méthylène réactif	PH	$\begin{array}{c} \text{---C---N---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$
Radical alkyle	P [•]	$\begin{array}{c} \text{---C---N---CH---CH}_2\text{---} \\ \quad \quad \cdot \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$
Radical peroxyde	PO ₂ [•]	$\begin{array}{c} \text{---C---N---CH---CH}_2\text{---} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \quad \text{OO} \cdot \end{array}$
Hydroperoxyde	POOH	$\begin{array}{c} \text{---C---N---CH---CH}_2\text{---} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \quad \text{OOH} \end{array}$

À température faible à modérée ($T < 200^\circ \text{C}$), l'oxydation de polymères hydrocarbonés est essentiellement amorcée par la décomposition thermique des groupes hydroperoxyde [30]. En général, deux modes distincts sont en concurrence: les modes unimoléculaire et bimoléculaire [33]:

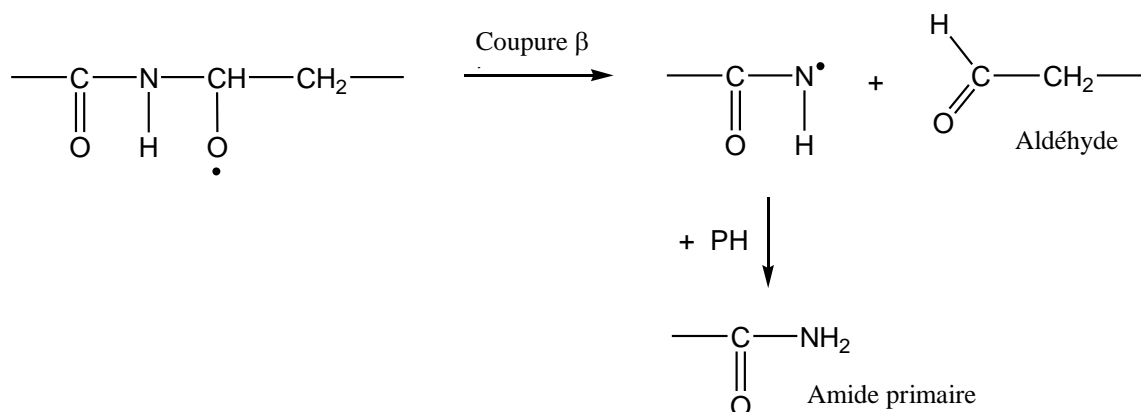


où k_{1u} et k_{1b} sont les constantes de vitesse correspondantes.

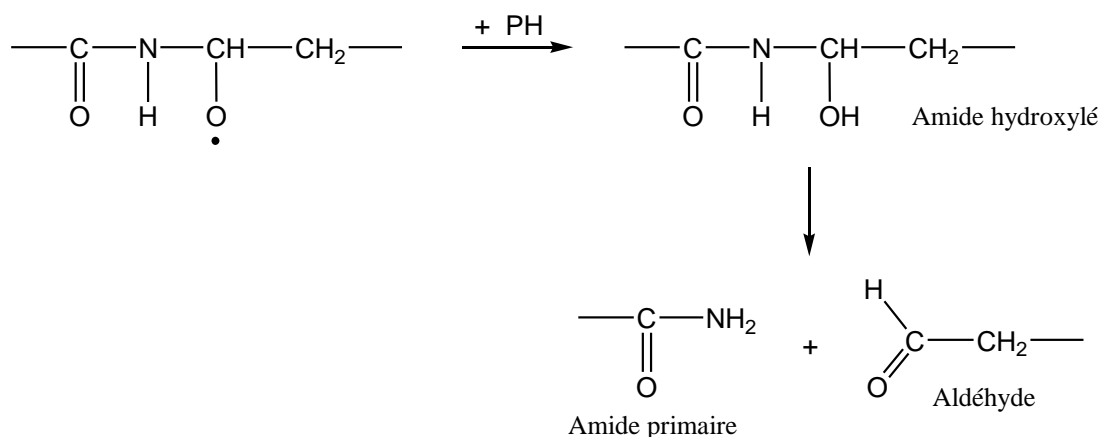
Les radicaux hydroxyle et alkoxyde (HO^\bullet et PO^\bullet) sont très réactifs, leur durée de vie est trop courte pour être observée par des techniques spectroscopiques conventionnelles (par exemple par spectroscopie RPE). En effet, ils sont presque instantanément transformés en radicaux P[•] selon différentes voies compétitives.

Les radicaux PO^\bullet peuvent se réarranger par coupure β . Dans les PAs, on soupçonne que ce réarrangement implique préférentiellement la rupture des liaisons C-N, car ces dernières

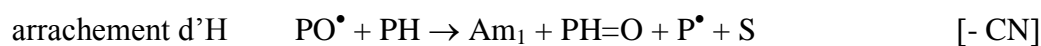
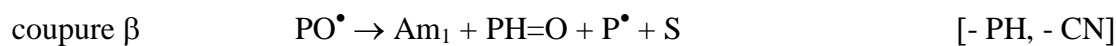
présentent une énergie de dissociation beaucoup plus faible ($E_D = 292 \text{ kJ.mol}^{-1}$) que celle des liaisons C-C ($E_D = 342 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Dans ce cas, la coupure β conduit à la formation d'extrémités de chaînes amide primaire et aldéhyde :

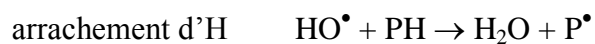


Bien sûr, les radicaux PO^\cdot peuvent aussi arracher un hydrogène labile du polymère. Cette réaction conduit à la formation d'un groupe amide hydroxylé très instable [2-7], dont la rapide décomposition conduit également à des extrémités de chaînes amide primaire et aldéhyde:



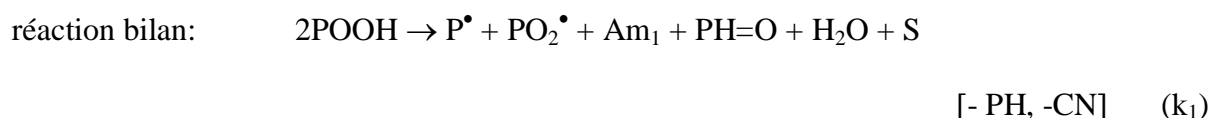
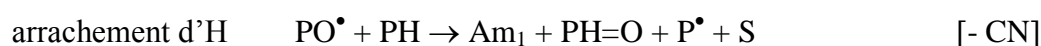
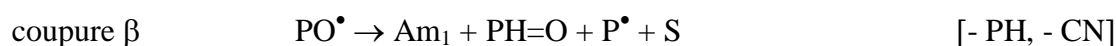
En revanche, les radicaux $\cdot\text{OH}$ vont arracher seulement les hydrogènes labiles du polymère. En conséquence, la décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes peut être écrite comme suit:





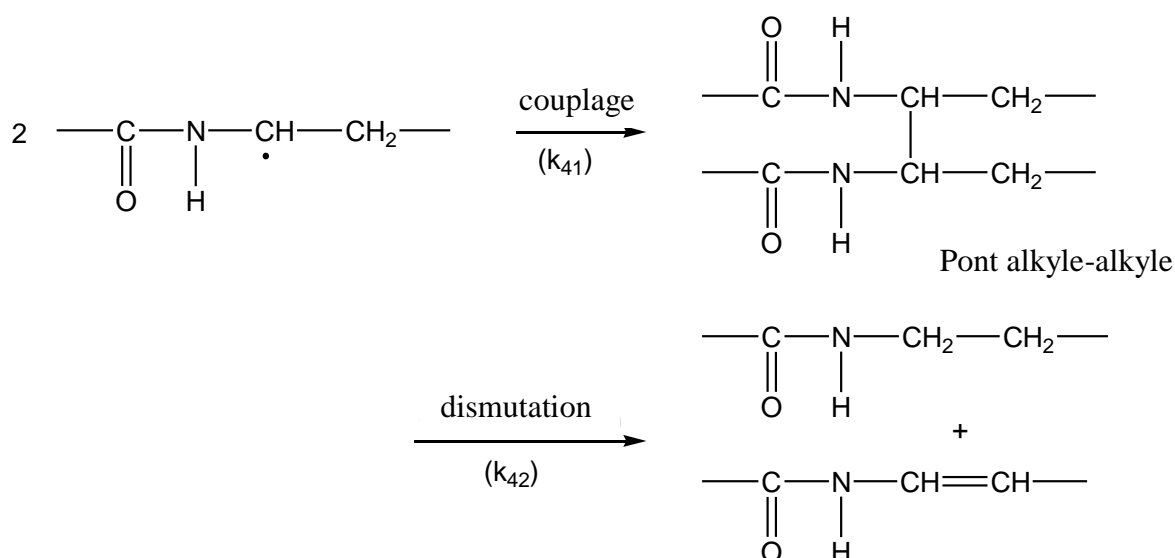
où Am_1 , $\text{PH}=\text{O}$ et S désignent respectivement des groupes amide primaire et aldéhyde, et des coupures de chaînes.

De la même manière, la décomposition bimoléculaire peut être écrite comme suit:



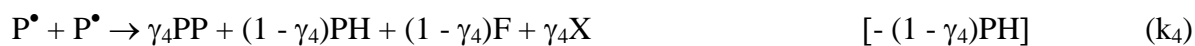
Signalons qu'il est possible d'écrire des réactions bilan pour les deux modes de décomposition, car la rupture de la liaison O-O est beaucoup plus lente que toutes les autres étapes qui suivent. Notons qu'une caractéristique importante de ces deux réactions bilan, est que chaque événement d'amorçage conduit à une coupure de la chaîne (S), impliquant la rupture d'une liaison C-N, et la formation d'une extrémité de chaîne aldéhyde ($\text{PH}=\text{O}$). Un tel rendement élevé de coupures de chaînes pourrait expliquer la grande sensibilité des PAs aliphatique à la fragilisation en milieu oxydant, par rapport aux autres polyméthyléniques tels que PE.

La combinaison de paires des radicaux va également conduire à la formation d'une grande variété de produits d'oxydation. Tout d'abord, les radicaux alkyle secondaires peuvent subir un couplage ou une dismutation:



où k_{41} et k_{42} sont les constantes de vitesse correspondantes.

En conséquence, la terminaison des paires de radicaux alkyle peut être décrite comme suit :

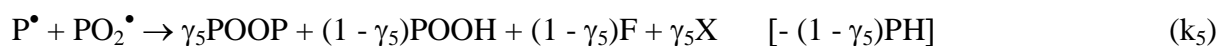


où F et X représentent respectivement une double liaison et un point de réticulation. La constante de vitesse globale k_4 et le rendement des ponts alkyle-alkyle γ_4 peuvent s'écrire :

$$k_4 = k_{41} + k_{42} \quad \text{Équation 5-7}$$

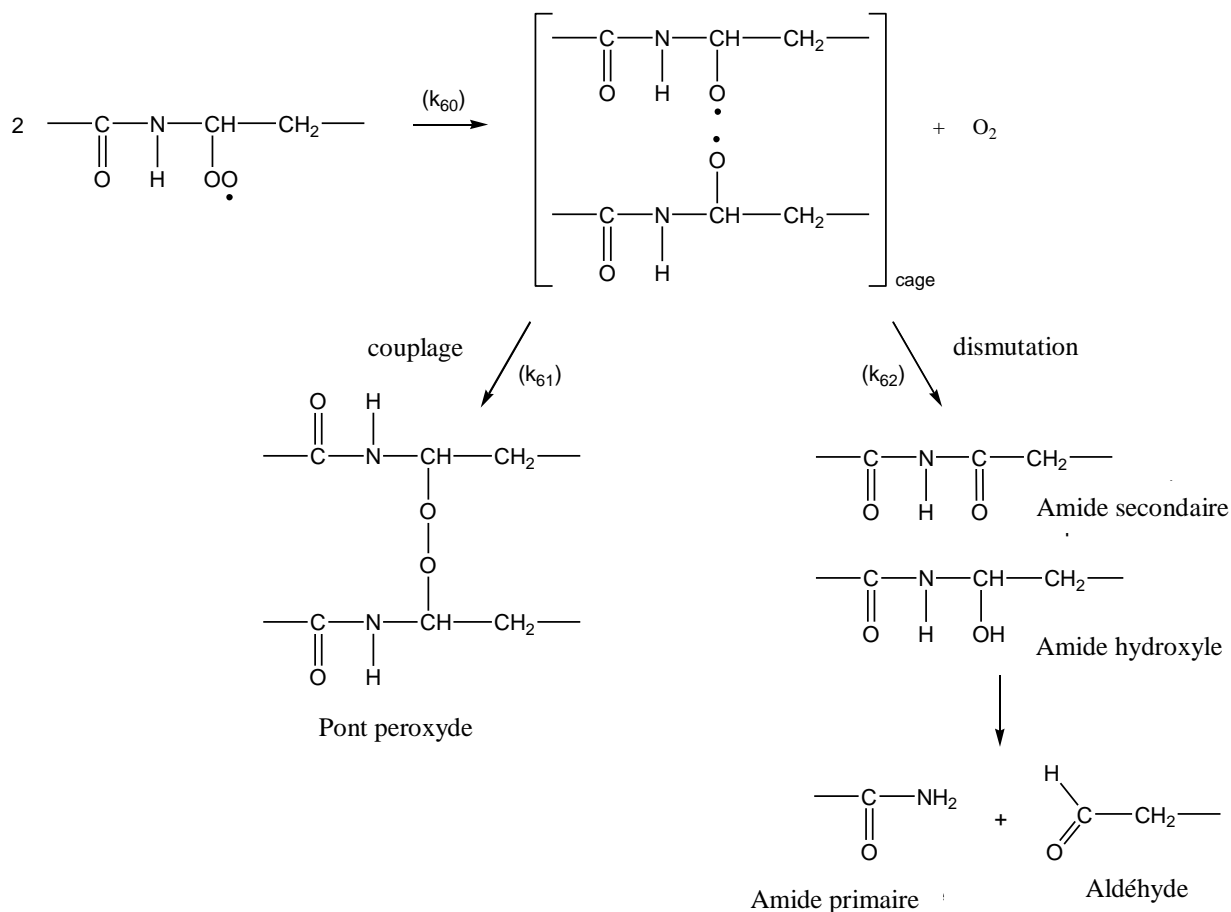
$$\gamma_4 = \frac{k_{41}}{k_4} \quad \text{Équation 5-8}$$

De la même manière, la terminaison entre les radicaux alkyles et radicaux peroxydes secondaires peut être écrite comme suit:

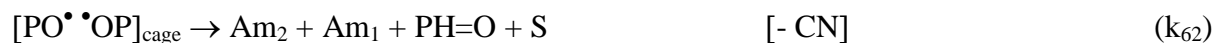


où γ_5 est le rendement des ponts peroxyde.

En revanche, la terminaison des paires de radicaux peroxyde secondaires est plus complexe. En principe, ces derniers subissent un couplage ou une dismutation:

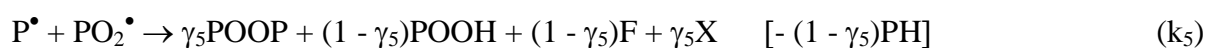
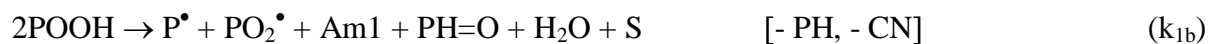


Mais, des études récentes portant sur la cinétique d'oxydation du PE ont montré que la terminaison des radicaux peroxyde secondaires n'est pas très efficace [36]. En effet, une partie non négligeable des paires de radicaux alkoxyde peuvent s'échapper de la cage pour amorcer de nouvelles chaînes d'oxydation radicalaire. Ainsi, la combinaison de paires de radicaux peroxyde secondaires devrait plutôt s'écrire:



où Am₂ désigne un groupe amide secondaire.

Finalement, un schéma mécanistique réaliste de la thermo-oxydation des PAs aliphatiques pourrait être:



Notons qu'on soupçonne que les aldéhydes s'oxydent rapidement en acides carboxyliques comme déjà mis en évidence, par exemple, dans le cas de polyesters saturés [3]. Une telle hypothèse devra être soigneusement vérifiée par spectrophotométrie IRTF.

III.2. Modèle cinétique

Un modèle cinétique peut être dérivé du schéma mécanistique précédent en utilisant les concepts théoriques de la cinétique chimique. Il est composé de 5 équations différentielles non-linéaires:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{POOH}]}{dt} = & -k_{1u}f_{\text{PH}}[\text{POOH}] - 2k_{1b}f_{\text{PH}}[\text{POOH}]^2 + k_3[\text{PH}][\text{PO}_2^\bullet] \\ & + (1 - \gamma_5)k_5f_{\text{PH}}[\text{PH}][\text{PO}_2^\bullet] \end{aligned} \quad \text{Équation 5-9}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[P^\bullet]}{dt} = & 2k_{1u}f_{PH}[POOH] + k_{1b}f_{PH}[POOH]^2 - k_2[O_2][P^\bullet] + k_3[PH][PO_2^\bullet] - 2k_4[P^\bullet]^2 \\ & - k_5f_{PH}[P^\bullet][PO_2^\bullet] + 2k_{63}f_{PH}[PO^\bullet \bullet OP]_{cage} \end{aligned} \quad \text{Équation 5-10}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[PO_2^\bullet]}{dt} = & k_{1b}f_{PH}[POOH]^2 + k_2[O_2][P^\bullet] - k_3[PH][PO_2^\bullet] - k_5f_{PH}[P^\bullet][PO_2^\bullet] \\ & - 2k_{60}[PO_2^\bullet]^2 \end{aligned} \quad \text{Équation 5-11}$$

$$\frac{d[PO^\bullet \bullet OP]_{cage}}{dt} = k_{60}[PO_2^\bullet]^2 - (k_{61} + k_{62} + k_{63}f_{PH})[PO^\bullet \bullet OP]_{cage} \quad \text{Équation 5-12}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[PH]}{dt} = & -2k_{1u}f_{PH}[POOH] - k_{1b}f_{PH}[POOH]^2 - k_3[PH][PO_2^\bullet] \\ & - (1 - \gamma_5)k_5f_{PH}[P^\bullet][PO_2^\bullet] - 2k_{63}f_{PH}[PO^\bullet \bullet OP]_{cage} \end{aligned} \quad \text{Équation 5-13}$$

où f_{PH} est une fonction mathématique introduite dans le système d'équations différentielles pour éviter que la concentration du substrat devienne négative aux taux de conversion élevés du processus d'oxydation. Dans une première approche, une forme mathématique hyperbolique a été choisie pour décrire les variations de f_{PH} en fonction de $[PH]$:

$$f_{PH} = \frac{[PH]}{[PH] + \varepsilon} \quad \text{Équation 5-14}$$

avec, $\varepsilon = 10^{-2} \ll 1$.

Cette fonction ne provoque pas de changements significatifs de la cinétique d'oxydation tant que la conversion reste inférieure à 99%.

Ce système d'équations différentielles admet les conditions initiales suivantes (à $t = 0$):

$$\begin{aligned} [POOH] &= [POOH]_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \\ [P^\bullet] &= [PO_2^\bullet] = [PO^\bullet \bullet OP]_{cage} = 0 \\ \text{et } [PH] &= [PH]_0 \end{aligned}$$

Il a été résolu numériquement en utilisant un algorithme semi-implicite recommandé pour les la résolution des problèmes raides de cinétique chimique, en particulier le solveur ODE23s du

logiciel commercial Matlab. Il donne accès aux évolutions avec le temps d'exposition des principales espèces réactives: $[POOH]$, $[P^\bullet]$, $[PO_2^\bullet]$, $[PO \bullet \bullet OP]_{cage}$ et $[PH] = f(t)$.

Ces grandeurs chimiques ont été utilisées pour calculer les évolutions de propriétés physico-chimiques très importantes de point de vue pratique car elles sont vérifiables expérimentalement et donc, peuvent être utilisées pour valider le modèle cinétique.

III.2.1. Modifications à l'échelle moléculaire

$$\frac{d[O_2]_{abs}}{dt} = k_2[O_2][P^\bullet] - k_{60}[PO_2^\bullet]^2 \quad \text{Équation 5-15}$$

$$\frac{d[Am_1]}{dt} = k_{1u}f_{PH}[POOH] + k_{1b}f_{PH}[POOH]^2 + (k_{62} + 2k_{63}f_{PH})[PO^\bullet \bullet OP]_{cage} \quad \text{Équation 5-16}$$

$$\frac{d[PH = O]}{dt} = \frac{d[Am_1]}{dt} \quad \text{Équation 5-17}$$

$$\frac{d[Am_2]}{dt} = k_{62}[PO^\bullet \bullet OP]_{cage} \quad \text{Équation 5-18}$$

$$\frac{d[CN]}{dt} = -\frac{d[Am_1]}{dt} \quad \text{Équation 5-19}$$

où $[O_2]_{abs}$ est la concentration d'oxygène absorbée par le polymère.

Ainsi, selon Equ 5-17 et 5-19, les évolutions des concentrations des groupes amide primaire (Am_1) et aldéhyde ($PH=O$) et des liaisons C-N sont strictement liées. En effet l'intégration de ces deux équations conduit à:

$$[Am_1] = [PH = O] = [CN]_0 - [CN] \quad \text{Équation 5-20}$$

Cette caractéristique importante du modèle cinétique devra être soigneusement vérifiée par spectrophotométrie IRTF.

III.2.2. Modifications à l'échelle macromoléculaire

Les concentrations des coupures de chaînes et actes de réticulation s'écrivent :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d[Am_1]}{dt} \quad \text{Équation 5-21}$$

$$\frac{dX}{dt} = \gamma_4 k_4 [P^\bullet]^2 + \gamma_5 k_5 f_{PH} [P^\bullet] [PO_2^\bullet] + k_{61} [PO^\bullet \bullet OP]_{cage} \quad \text{Équation 5-22}$$

Enfin, les évolutions de masses molaires sont déduites en utilisant les équations classiques de Saïto [50,51]:

$$\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}} = S - X \quad \text{Équation 5-23}$$

$$\frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_{w0}} = \frac{S}{2} - 2X \quad \text{Équation 5-24}$$

où M_{n0} , M_{w0} , M_n et M_w sont respectivement les masses molaires moyennes en nombre et en poids avant et après vieillissement thermique.

Notons que les équations 5-23 et 5-24 peuvent être réécrites:

$$M_n = \frac{M_{n0}}{M_{n0}(S - X) + 1} \quad \text{Équation 5-25}$$

$$M_w = \frac{2M_{w0}}{M_{w0}(S - 4X) + 2} \quad \text{Équation 5-26}$$

III.3. Confrontation du modèle cinétique aux résultats expérimentaux

La vérification et la validité du modèle a été réalisée en confrontant les simulations aux résultats expérimentaux obtenus entre 90 et 160°C aux échelles moléculaire et macromoléculaire, mais aussi aux données expérimentales compilées de la littérature pour différents PAs aliphatiques.

III.3.1. Simulation à l'échelle moléculaire

Les évolutions au cours du temps de la concentration des extrémités de chaînes aldéhyde et des liaisons C-N rompues dans l'air entre 90 et 160°C sont présentées dans la Figure 5-14.

Comme attendu, dans cette gamme de température, le temps d'induction d'oxydation du PA 6,6 pur est trop court pour être correctement estimé. En conséquence, la vitesse d'oxydation est maximale dès les premiers instants d'exposition, puis décroît progressivement avec le temps. À plus long terme, cette vitesse est quasi-nulle, sans doute quand la concentration du substrat polymère est totalement consommée. En outre, on peut voir que la rupture d'une liaison C-N conduit bien à la formation d'une extrémité de chaîne aldéhyde, ce qui confirme la validité de l'Equ. 5-20 et par conséquent, constitue une première preuve en faveur du schéma mécanistique d'oxydation proposé pour les PAs aliphatiques.

L'Equ. 5-17 (ou Equ. 5-19) a été utilisée pour simuler ces données expérimentales. On peut observer un accord satisfaisant entre la théorie et l'expérience sur la Figure 5-14. Les constantes de vitesse élémentaires ont été déterminées entre 90 et 160°C en utilisant le modèle cinétique en méthode inverse. Leurs valeurs sont rapportées dans le

Tableau 5-5. Elles sont comparées aux valeurs déterminées pour le PE à 160°C dans des études antérieures menées dans notre laboratoire [30, 31, 33].

Ces valeurs appellent les commentaires suivants:

- Les ordres de grandeur des constantes de vitesse d'amorçage et de terminaison semblent être tout à fait réalistes. En effet, ils vérifient bien la hiérarchie suivante:

$$10^{12} > k_4 > k_5 > k_{60} > k_{63} \geq k_{61} \approx k_{62} \gg 1 \gg k_{1b} > k_{1u} \quad \text{Équation 5-27}$$

- Comme attendu, les POOH sont plus instables dans le PA 6,6 que dans le PE. A titre d'exemple, à 160°C:

$$k_{1u}(\text{PA 6,6}) = 7,3 \times k_{1u}(\text{PE}) \quad \text{et} \quad k_{1b}(\text{PA 6,6}) = 9,7 \times k_{1b}(\text{PE})$$

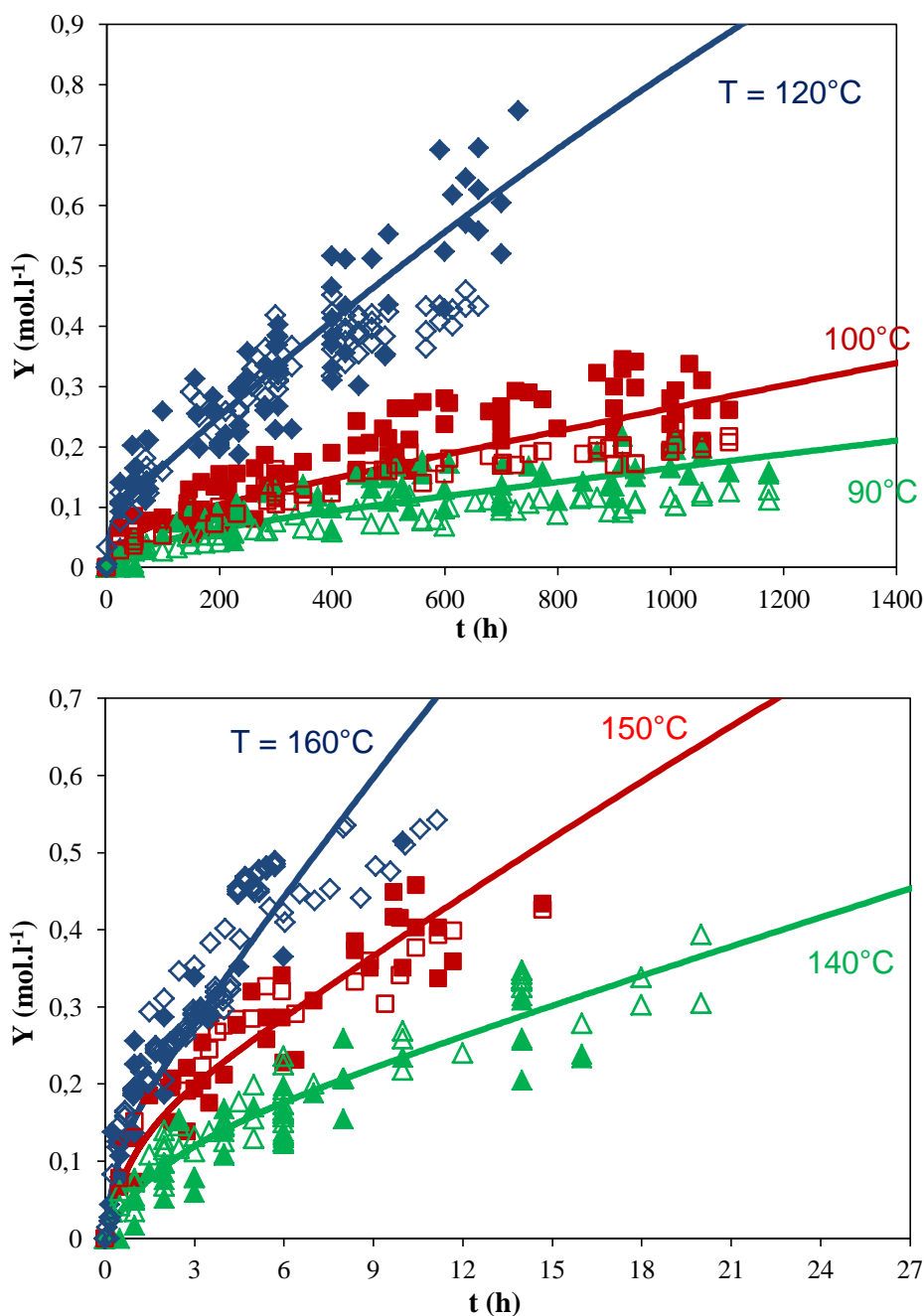


Figure 5-14 : Evolution de la concentration des groupes aldéhyde et des liaisons C-N rompues du PA 6,6 dans l'air entre 90 et 120°C (en haut) et entre 140 et 160°C (en bas). Comparaison entre la théorie (traits pleins) et l'expérience (symboles). Les concentrations des groupes aldéhyde et des liaisons C-N rompues sont représentées par des symboles vides et pleins, respectivement.

Tableau 5-5 : Valeurs des constantes de vitesse élémentaires et des rendements utilisés entre 90 et 160°C pour la modéliser la cinétique de thermo-oxydation du PA 6,6. Comparaison avec les valeurs obtenues à 160°C pour le PE dans les études antérieures [30, 31, 33].

Polymère	PA 6,6						PE
T (°C)	90	100	120	140	150	160	160
k_{1u} (s ⁻¹)	$8,0 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
k_{1b} (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$
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)	1,6	2,7	7,7	19,6	30,3	45,8	23,8
k_4 (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$8,0 \cdot 10^{11}$	$8,0 \cdot 10^{11}$	$8,0 \cdot 10^{11}$	$8,0 \cdot 10^{11}$	$8,0 \cdot 10^{11}$	$8,0 \cdot 10^{11}$	$8,0 \cdot 10^{11}$
k_5 (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$5,0 \cdot 10^{11}$	$5,0 \cdot 10^{11}$	$5,0 \cdot 10^{11}$	$5,0 \cdot 10^{11}$	$5,0 \cdot 10^{11}$	$5,0 \cdot 10^{11}$	$2,3 \cdot 10^{11}$
k_{60} (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$8,0 \cdot 10^9$	$2,6 \cdot 10^{10}$	$6,0 \cdot 10^{10}$	$5,0 \cdot 10^{10}$	$9,5 \cdot 10^{10}$	$1,6 \cdot 10^{11}$	$1,1 \cdot 10^{10}$
k_{61} (s ⁻¹)	$2,0 \cdot 10^8$	$2,0 \cdot 10^8$	$2,0 \cdot 10^8$	$2,0 \cdot 10^8$	$2,0 \cdot 10^8$	$2,0 \cdot 10^8$	$2,0 \cdot 10^6$
k_{62} (s ⁻¹)	$3,4 \cdot 10^8$	$3,4 \cdot 10^8$	$3,4 \cdot 10^8$	$3,4 \cdot 10^8$	$3,4 \cdot 10^8$	$3,4 \cdot 10^8$	$3,0 \cdot 10^5$
k_{63} (s ⁻¹)	$3,2 \cdot 10^8$	$4,7 \cdot 10^8$	$7,9 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^9$	$1,8 \cdot 10^9$	$2,2 \cdot 10^9$	$7,5 \cdot 10^6$
γ_4 (%)	100	95	80	55	55	50	50
γ_5 (%)	100	95	80	55	55	50	50

- Comme prévu, les radicaux PO_2^\bullet sont plus réactifs dans le PA 6,6 que dans le PE. En effet, rappelons que la constante de vitesse apparente de terminaison des paires de radicaux peroxy s'écrit [31]:

$$k_{6app} = \frac{2k_{60}k_t^2}{(k_t + k_{63})(2k_t + k_{63})} \quad \text{Équation 5-28}$$

avec $k_t = k_{61} + k_{62}$.

Ainsi, à 160°C:

$$k_{6app}(\text{PA 6,6}) = 6,6 \cdot 10^9 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1} \text{ et } k_{6app}(\text{PE}) = 9,9 \cdot 10^8 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\text{i.e. } k_{6app}(\text{PA 6,6}) \approx 6,7 \times k_{6app}(\text{PE})$$

- Comme attendu, la terminaison des paires de radicaux PO_2^\bullet n'est pas très efficace dans le PA 6,6, comme précédemment trouvé dans le PE. En effet, environ 85 et 70% des paires de radicaux alkoxy s'échappent de la cage pour amorcer de nouvelles chaînes d'oxydation radicalaire à 160°C dans le PA 6,6 et le PE, respectivement. Cette proportion diminue respectivement à 38 et 19% à 100°C, mais reste significative.

On constate que les constantes de vitesse élémentaires obéissent à une loi d'Arrhenius entre 90 et 160°C. Leurs paramètres d'Arrhenius sont donnés au Tableau 5-6. Ils sont comparés aux valeurs déterminées pour le PE dans les études antérieures au laboratoire [30, 31, 33].

Ces valeurs appellent les commentaires suivants:

- Les ordres de grandeur des paramètres d'Arrhenius des constantes de vitesse d'amorçage et de terminaison semblent être tout à fait réalistes. En effet, ils vérifient la hiérarchie suivante:

$$k_{1u0} \gg k_{1b0} \text{ et } E_{1u} > E_{1b} \quad \text{Équation 5-29}$$

avec, typiquement:

$$k_{1u0} = 10^{12}-10^{13} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1} \text{ et } E_{1u} = 130-140 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$k_{1b0} = 10^9-10^{10} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1} \text{ et } E_{1b} = 90-110 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{Et } k_{630} > k_{40} \approx k_{50} > k_{620} \approx k_{610} \quad \text{Équation 5-30}$$

$$E_{63} > E_{62} \geq E_{61} \geq E_5 \approx E_4$$

avec, typiquement:

$$k_{63} = 10^{12}-10^{13} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1} \text{ et } E_{63} = 30-50 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$k_{40} \approx k_{50} = 10^{11}-10^{12} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1} \text{ et } E_5 \approx E_4 = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$k_{620} \approx k_{610} = 10^6-10^8 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}, E_{62} = 0-5 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ et } E_{61} = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Tableau 5-6 : Paramètres d'Arrhenius des constantes de vitesse élémentaires entre 90 et 160°C pour le PA 6,6. Comparaison avec les valeurs obtenues entre 40 et 220°C pour le PE dans les études antérieures [30, 31, 33].

Polymer	PA 6,6		PE	
Paramètres d'Arrhenius	k_0	E_a (kJ.mol ⁻¹)	k_0	E_a (kJ.mol ⁻¹)
k_{1u} (s ⁻¹)	7,6 10 ¹²	132	8,0 10 ¹²	140
k_{1b} (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	1,4 10 ⁹	94	2,8 10 ⁹	105
k_2 (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	10 ⁸	0	10 ⁸	0
k_3 (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	1,8 10 ⁹	63	1,5 10 ¹⁰	73
k_4 (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	8,0 10 ¹¹	0	8,0 10 ¹¹	0
k_5 (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	5,0 10 ¹¹	0	2,3 10 ¹¹	0
k_{60} (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	5,4 10 ¹⁶	46	4,9 10 ¹⁹	80
k_{61} (s ⁻¹)	2,0 10 ⁸	0	2,0 10 ⁶	0
k_{62} (s ⁻¹)	3,4 10 ⁸	0	1,2 10 ⁶	5
k_{63} (s ⁻¹)	3,7 10 ¹³	35	8,0 10 ¹²	50

- Comme attendu, dans les deux substrats polyméthyléniques, l'amorçage consiste essentiellement en la décomposition bimoléculaire des POOH. En effet, rappelons que la concentration critique des POOH pour laquelle l'amorçage passe du mode unimoléculaire au mode bimoléculaire s'écrit [31]:

$$[POOH]_c = \frac{k_{1u}}{k_{1b}} = A \exp(-E_C / RT) \quad \text{Équation 5-31}$$

avec $A = \frac{k_{1u0}}{k_{1b0}}$ et $E_C = E_{1u} - E_{1b}$.

On constate que $[POOH]_c$ est très proche pour le PA 6,6 et le PE. En effet :

$$[POOH]_c = 5,3 \cdot 10^3 \exp(-38000/RT) \quad \text{pour le PA 6-6}$$

$$[POOH]_c = 2,9 \cdot 10^3 \exp(-35000/RT) \quad \text{pour le PE}$$

A titre d'exemple, à 160°C :

$$[POOH]_c = 1,3 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1} \quad \text{pour le PA 6-6}$$

$$[POOH]_c = 1,7 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1} \quad \text{pour le PE}$$

Ces valeurs de $[POOH]_c$ ne sont pas si éloignées de la concentration initiale en hydroperoxydes: $[POOH]_0 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. Ainsi, à 160°C, la thermo-oxydation démarre en mode unimoléculaire, mais passe rapidement en mode bimoléculaire. Comme $E_{1u} > E_{1b}$ (typiquement, $E_c = 35\text{-}40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour les deux substrats polyméthyléniques), $[POOH]_c$ est une fonction croissante de la température. Par conséquent, la thermo-oxydation est exclusivement amorcée par le mode bimoléculaire à basse température (typiquement lorsque $T < 70^\circ\text{C}$).

- Enfin, la constante de vitesse apparente de terminaison k_{6app} est presque indépendante de la température entre 90 et 160°C pour le PA 6,6, et au-dessus de 120°C pour le PE [33]. Cette caractéristique de la cinétique d'oxydation des substrats polyméthyléniques va nous permettre de simplifier l'analyse cinétique sur la dépendance en température de t_i et r_s .

III.3.2. Prédiction de la vitesse maximale d'oxydation r_s

Les courbes cinétiques d'absorption d'oxygène dans l'air entre 100 et 200°C ont été calculées à l'aide de l'Equ. 5-15 pour quatre PAs aliphatiques: PA 6,6, PA 4,6, PA 6 et PA 12. En première approche, on a supposé que l'unique différence entre tous ces polymères est la concentration initiale en groupes oxydables C-H dans la phase amorphe (Tableau 5-2). Ainsi, les calculs ont été faits à l'aide de l'ensemble des valeurs des constantes de vitesse élémentaires et des rendements déterminés précédemment pour PA 6,6 (Tableaux 5-5 et 5-6).

Les valeurs correspondantes de t_i et r_s ont ensuite été déterminées graphiquement (comme indiqué sur la Figure 5-1). Étant donné que les valeurs de t_i sont très faibles pour les PAs aliphatiques (typiquement $t_i \ll 1\text{s}$), comme précédemment observé par différents auteurs dans la littérature [2, 4, 8-14, 17, 19-23, 25-28], l'analyse cinétique a été uniquement effectuée sur

les valeurs de r_s . Celles-ci ont été portées sur le graphe d'Arrhenius de la Figure 5-2. Elles sont comparées aux valeurs expérimentales compilées de la littérature pour les PAs aliphatiques purs [2, 9, 10, 12, 13, 17, 21, 22, 26], mais aussi aux valeurs théoriques et expérimentales rapportées pour le PE pur dans des études antérieures menées dans notre laboratoire [30, 31].

On observe un accord satisfaisant entre théorie et expérience pour les deux types de substrats polyméthyléniques, ce qui valide notre méthodologie générale de modélisation cinétique de la thermo-oxydation. Il semble donc possible d'étendre le schéma mécanistique d'oxydation, précédemment établi pour le PE, aux autres substrats polyméthyléniques en ajoutant les réactions élémentaires spécifiques à ces derniers.

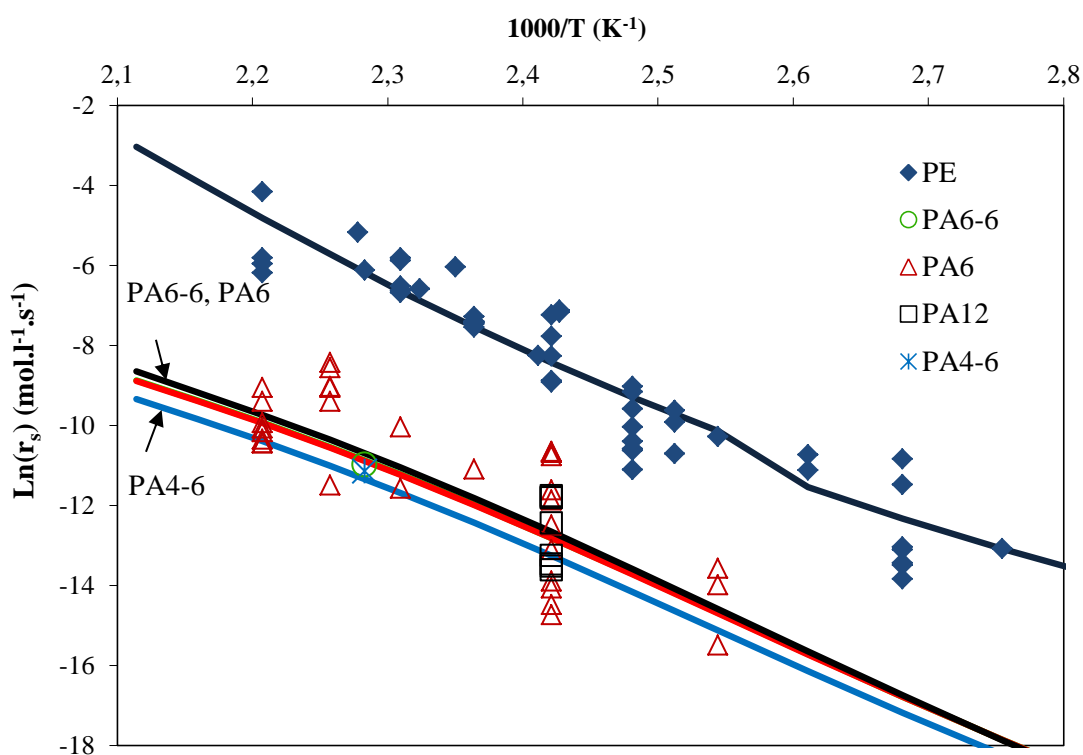


Figure 5-15: Graphe d'Arrhenius de la vitesse maximale d'oxydation (r_s) des PAs aliphatiques et du PE purs dans l'air ou l'oxygène pur (sous pression atmosphérique) entre 90 et 200°C. Comparaison entre la théorie (traits continus) et de l'expérience (symboles).

Le modèle cinétique confirme le caractère universel de la cinétique de thermo-oxydation pour chaque substrat polyméthylénique étudié, mais permet également d'interpréter les principales différences et similitudes observées entre les comportements vis-à-vis de l'oxydation de ces substrats polyméthyléniques:

- Le fait que r_s a presque la même valeur pour tous les types des PAs aliphatiques, peut s'expliquer par le fait que leur cinétique de thermo-oxydation est pratiquement insensible aux petites variations de concentration du substrat polymère [PH].
- Le fait que t_i et r_s prennent des valeurs différentes dans les PAs aliphatiques et le PE, peut s'expliquer par des différences de stabilité des hydroperoxydes, mais aussi de réactivité des radicaux peroxyde.
- Enfin, le fait que r_s présente presque la même énergie d'activation E_s pour ces deux types de substrats polyméthyléniques peut s'expliquer par le fait que k_{6app} est presque indépendante de la température. En effet, dans une première approche, l'ordre de grandeur de E_s peut être estimé à partir l'Equ. 5-2 :

$$E_s = 2E_3 - E_{6app} \quad \text{Équation 5-32}$$

Puisque $E_{6app} \approx 0$, il vient:

$$E_s \approx 2E_3 \quad \text{Équation 5-33}$$

L'application numérique de cette dernière équation conduit à:

$$E_s \approx 126 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \text{pour le PA 6,6}$$

$$E_s \approx 146 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \text{pour le PE}$$

Ces valeurs ne sont pas si éloignées de celles déterminées expérimentalement (Tableau 5-1).

III.3.3. Prédiction à l'échelle macromoléculaire

L'évolution de la masse molaire moyenne en nombre M_n dans l'air entre 90 et 160°C est présentée sur la Figure 5-16.

On observe une diminution catastrophique de M_n avec le temps d'exposition, ce qui indique qu'un processus de coupures de chaînes prédominant a lieu pendant la thermo-oxydation du PA 6,6. Comme pour l'évolution de la concentration des liaisons C-N rompues, la vitesse de coupure de chaînes est maximale dès les premiers instants d'exposition, puis diminue progressivement avec le temps.

L'Equ. 5-25 a été utilisée pour modéliser ces données expérimentales en utilisant l'ensemble des valeurs des constantes de vitesse élémentaires et des rendements déterminés précédemment (Tableau 5-5). Nous observons un accord satisfaisant entre théorie et expérience, ce qui constitue une preuve définitive en faveur du schéma mécanistique de thermo-oxydation et du modèle cinétique proposés pour les PAs aliphatiques (Figure 5-16).

À ce stade de notre étude, la question qui reste en suspens est : comment prédire la durée de vie des PAs aliphatiques ?

On a montré que le modèle cinétique non-empirique, composé des Equs 5-9 à 5-26, permet de modéliser avec précision les évolutions aux échelles moléculaire et macromoléculaire des PAs aliphatiques dans l'air entre 90 et 160°C. Ce modèle peut être également utilisé pour prédire la cinétique d'oxydation des PAs à des températures plus basses, étant donné que les paramètres élémentaires (solubilité d'oxygène et constantes de vitesse) obéissent réellement à la loi d'Arrhenius (Tableau 5-6). Ainsi, afin de prédire la durée de vie des PAs, il nous reste à utiliser un critère de fin de vie structural. Ce critère peut être déterminé à l'échelle moléculaire ou macromoléculaire.

Tout d'abord, rappelons que, dans les polymères semi-cristallins, le réseau d'enchevêtrements permet le déroulement et l'étirage des segments de chaînes de la phase amorphe interconnectant les lamelles cristallines, c'est-à-dire la déformation plastique. Il est donc responsable des valeurs élevées de ténacité et d'allongement à la rupture. En revanche, en l'absence de réseau d'enchevêtrements, les interactions de Van der Waals sont les seules forces intermoléculaires. Ces dernières sont bien trop faibles pour permettre la déformation plastique. Dans ce cas, le polymère semi-cristallin est extrêmement fragile (il se comporte comme une coquille d'oeuf) et est caractérisé par une valeur de ténacité environ 2 à 3 décades plus faible que celle du même matériau ductile [44].

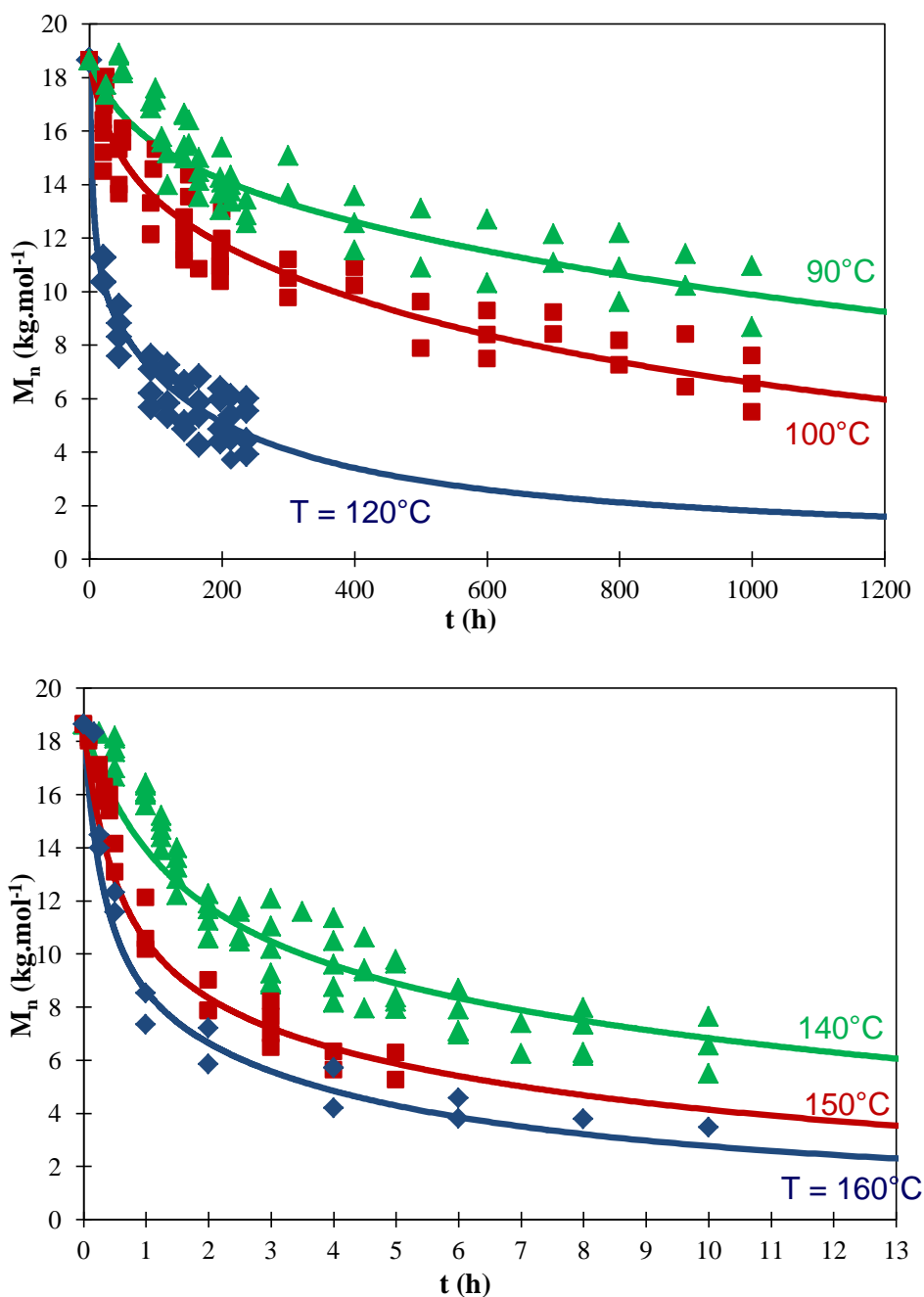


Figure 5-16 : Evolution de la masse molaire moyenne en en nombre du PA 6,6 dans l'air entre 90 et 160°C. Comparaison entre la théorie (traits continus) et de l'expérience (symboles).

Ainsi, dans le cas d'un processus prédominant de coupures de chaînes, on s'attend à une chute catastrophique des propriétés à rupture des polymères semi-cristallins lorsque le réseau d'enchevêtrements est profondément endommagé, en particulier lorsque la masse molaire moyenne en nombre atteint une valeur critique M_{nf} proche du seuil d'enchevêtrements [45] :

$$M_{nF} \approx 5 M_e \quad \text{Équation 5-34}$$

Ce critère de fin de vie a déjà été défini dans le chapitre hydrolyse. Il semblerait que M_{nF} soit un critère universel pour l'ensemble des PAs aliphatiques [45]:

$$M_{nF} = 17 \pm 3 \text{ kg.mol}^{-1}$$

À partir de cette valeur critique, nous pouvons définir un autre critère de fin de vie correspondant à la concentration de coupures de chaînes :

$$S_F = \frac{1}{M_{nF}} - \frac{1}{M_{n0}} \quad \text{Équation 5-35}$$

On trouve :

$$S_F = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Ces deux critères de fin de vie macromoléculaires (M_{nF} et S_F) semblent être valables aussi bien dans le cas de la thermo-oxydation que dans le cas de l'hydrolyse du PA 6,6. En effet, les valeurs d'allongement à la rupture des films du PA 6,6 vieillis dans l'air entre 90 et 160°C ou immergés dans l'eau distillée entre 60 et 90°C, ont été portés en fonction de la masse molaire moyenne en nombre sur la Figure 5-13. Dans les deux cas, on peut voir que la fragilisation du PA 6,6 se produit effectivement pour une valeur M_{nF} comprise entre 18,6 et 16,5 kg.mol⁻¹.

Enfin, pendant la thermo-oxydation du PA 6,6, chaque acte de coupure de chaînes conduit à la formation d'une extrémité de chaînes aldéhyde. Il est donc aussi possible de définir un critère de fin de vie à l'échelle moléculaire :

$$[\text{PH=O}] = [\text{PH=O}]_F = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Il correspond à une conversion de 0,06 % des liaisons C-H méthylènes, situées en position α des atomes d'azote, en extrémités de chaînes aldéhyde.

Malheureusement, un tel critère moléculaire est hors de portée de toutes les techniques spectrométriques courantes de laboratoire (FTIR ou RMN).

IV. CONCLUSION

Un modèle cinétique non-empirique a été élaboré pour décrire la thermo-oxydation non contrôlée par la diffusion d'oxygène des PAs aliphatiques purs. Ce modèle a été dérivé du schéma mécanistique d'oxydation précédemment établie pour le PE, mais amélioré par l'ajout des réactions élémentaires spécifiques aux PAs tels que la rapide décomposition thermique des groupes amide hydroxylé instables. Sa validité a été vérifiée avec succès à partir de l'évolution de la concentration des groupes chimiques et de la masse molaire du PA 6,6 dans l'air entre 90 et 160°C, mais aussi à partir de la dépendance en température de la vitesse maximale d'oxydation du PA 6,6, PA 6, PA 12 et PA 4,6 dans l'air entre 100 et 200°C. Comme ces paramètres élémentaires obéissent réellement à la loi d'Arrhenius, ce modèle peut maintenant être utilisé pour prédire la cinétique d'oxydation des PAs aliphatiques à des températures plus basses. Il peut également être utilisé pour prédire la durée de vie en utilisant un critère de fin de vie structural caractérisant la transition ductile / fragile des PAs aliphatiques. A ce stade de nos investigations, le critère le plus pertinent, qui peut être facilement mesuré expérimentalement (par exemple par rhéométrie à l'état fondu ou par chromatographie d'exclusion stérique) est une valeur critique de la masse molaire:

$$M_{nF} \approx 17 \text{ kg.mol}^{-1}.$$

Ce modèle a confirmé le caractère universel de la cinétique de thermo-oxydation des PAs aliphatiques et du PE quelle que soit leur origine, c'est-à-dire leur masse molaire initiale, leur degré de branchement, leur taux de cristallinité, et la concentration en impuretés et en irrégularités structurales. Il explique également les principales différences et similitudes entre les comportements vis-à-vis de l'oxydation de ces deux substrats polyméthyléniques. Dans un premier temps, il a été constaté que les groupes hydroperoxyde sont plus instables et les radicaux peroxy sont plus réactifs dans les PAs aliphatiques que dans le PE. Ces différences expliquent bien pourquoi la thermo-oxydation des groupes méthylène commence dans les premiers instants d'exposition pour les PAs aliphatiques, alors qu'il commence après une période d'induction bien marqué pour le PE. Elles expliquent aussi pourquoi, en revanche, la vitesse maximale d'oxydation des PAs aliphatiques est beaucoup plus faible (environ 20 à 100 fois plus faible) que celle du PE. En outre, on a constaté que la constante de vitesse de terminaison apparente des paires de radicaux peroxy est presque indépendante de la température pour ces deux substrats polyméthyléniques. Cette généralité explique bien

pourquoi la vitesse maximale d'oxydation présente pratiquement la même énergie d'activation pour ces deux substrats polyméthyléniques.

V. LISTE DES FIGURES

- Figure 5-1: *Forme générale des courbes cinétiques d'oxydation des polymères hydrocarbonés. Y désigne une grandeur chimique qui change au cours du vieillissement thermique. Détermination graphique du temps d'induction (t_i) et de la vitesse maximale d'oxydation (r_s).* 162
- Figure 5-2: *Diagramme d'Arrhenius de la vitesse maximale d'oxydation (r_s) des PAs aliphatiques et du PE purs dans l'air ou l'oxygène pur (sous pression atmosphérique) entre 90 et 200°C.....* 164
- Figure 5-3 : *Evolution du pic du PA 6,6 attribué aux aldéhydes dans l'air à 150°C.....* 166
- Figure 5-4 : *Evolution de la concentration des groupes aldéhyde du PA 6,6 dans l'air entre 90 et 120°C (en haut) et entre 140 et 160°C (en bas).* 167
- Figure 5-5 : *Déconvolution mathématique de la bande d'absorption entre 3000 et 3150 cm^{-1} du spectre IR d'un film de PA 6,6 vierge* 168
- Figure 5-6 : *Evolution de la bande d'absorption des liaisons C-N (3080 cm^{-1}) du PA 6,6 dans l'air à 150°C.....* 168
- Figure 5-7 : *Evolution en fonction du temps de la concentration de liaisons C-N rompues du PA 6,6 dans l'air entre 90 et 120°C (en haut) et entre 140 et 160°C (en bas).....* 169
- Figure 5-8 : *Concentration des liaisons C-N rompues en fonction de la concentration des coupures de chaînes (à gauche) et des groupes aldéhyde (à droite) pour le PA 6,6 dans l'air à 150°C.* 170
- Figure 5-9 : *Evolution de la masse molaire moyenne en nombre du PA 6,6 dans l'air entre 90 et 120°C (en haut) et entre 140 et 160°C (en bas).* 171
- Figure 5-10 : *Evolution de la longue période (L_p) et du taux de cristallinité X_C au cours du vieillissement thermique du PA 6,6 dans l'air à 140°C.* 172
- Figure 5-11 : *Evolution de l'épaisseur des lamelles cristallines (L_c) et de la distance interlamellaire (L_a) au cours du vieillissement thermique du PA 6,6 dans l'air à 140°C.....* 173
- Figure 5-12 : *Courbes de traction de films de PA 6,6 d'environ 100 μm d'épaisseur avant et après vieillissement thermique dans l'air à 100°C.....* 174
- Figure 5-13 : *Allongement à la rupture en fonction du masse molaire moyenne en nombre pour des films de PA 6,6 d'environ 100 μm d'épaisseur subissant un processus prédominant de coupures de chaîne dans l'air entre 90 et 160°C ou dans l'eau distillée entre 60 et 90°C.....* 175
- Figure 5-14 : *Evolution de la concentration des groupes aldéhyde et des liaisons C-N rompues du PA 6,6 dans l'air entre 90 et 120°C (en haut) et entre 140 et 160°C (en bas). Comparaison entre la théorie (traits pleins) et l'expérience (symboles). Les concentrations des groupes aldéhyde et des liaisons C-N rompues sont représentées par des symboles vides et pleins, respectivement.....* 187

Figure 5-15: Graphe d'Arrhénius de la vitesse maximale d'oxydation (r_s) des PAs aliphatiques et du PE purs dans l'air ou l'oxygène pur (sous pression atmosphérique) entre 90 et 200°C. Comparaison entre la théorie (traits continus) et de l'expérience (symboles). 192

Figure 5-16 : Evolution de la masse molaire moyenne en nombre du PA 6,6 dans l'air entre 90 et 160°C. Comparaison entre la théorie (traits continus) et de l'expérience (symboles). 195

VI. LISTE DES TABLEAUX

Tableau 5-1 : Paramètres d'Arrhenius du temps d'induction (t_i) et de la vitesse maximale d'oxydation (r_s) des PAs aliphatiques et du PE purs en excès d'oxygène entre 90 et 200°C. 164

Tableau 5-2: Caractéristiques physico-chimiques de certains PAs aliphatiques et du PE : M_{UCR} est la masse molaire de l'unité monomère, ρ_a la densité de la phase amorphe, $[PH]$ la concentration des groupes oxydables dans la phase amorphe, ρ la densité et X_C le taux de cristallinité du polymère considéré. 165

Tableau 5-3 : Paramètres d'Arrhenius et ordre de grandeur à 30°C de la constante vitesse k_3 des liaisons C-H méthyléniques les plus courantes [3, 33, 35]. 176

Tableau 5-4: Structures chimiques des quatre principales espèces réactives impliquées dans le processus d'oxydation des PAs aliphatiques. 177

Tableau 5-5 : Valeurs des constantes de vitesse élémentaires et des rendements utilisés entre 90 et 160°C pour la modéliser la cinétique de thermo-oxydation du PA 6,6. Comparaison avec les valeurs obtenues à 160°C pour le PE dans les études antérieures [30, 31, 33]. 188

Tableau 5-6 : Paramètres d'Arrhenius des constantes de vitesse élémentaires entre 90 et 160°C pour le PA 6,6. Comparaison avec les valeurs obtenues entre 40 et 220°C pour le PE dans les études antérieures [30, 31, 33]. 190

VII. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Colin X.; Audouin L.; Verdu J.; Rozental-Evesque M.; Rabaud B.; Martin F.; Bourguine F., Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. I. Chemical aspects. Polymer Engineering & Science, 2009. 49(7): p. 1429-1437.
2. Gijssman P.; Tummers D.; Janssen K., Differences and similarities in the thermooxidative degradation of polyamide 46 and 66. Polymer Degradation and Stability, 1995. 49(1): p. 121-125.

3. Gonçalves E. S.; Poulsen L.; Ogilby P., Mechanism of the temperature-dependent degradation of polyamide 66 films exposed to water. *Polymer Degradation and Stability*, 2007. 92(11): p. 1977-1985.
4. Karstens T. and Rossbach V., Thermo-oxidative degradation of polyamide 6 and 6,6. Kinetics of the formation and inhibition of UV/VIS-active chromophores. *Die Makromolekulare Chemie*, 1989. 190(12): p. 3033-3053.
5. Roger A.; Sallet D.; Lemaire J., Photochemistry of aliphatic polyamides. 4. Mechanisms of photooxidation of polyamides 6, 11, and 12 at long wavelengths. *Macromolecules*, 1986. 19(3): p. 579-584.
6. Sagar B. F., Autoxidation of N-alkyl-amides. Part II. N-alkyl-amide hydroperoxides and di-N-alkyl-amide peroxides. *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic*, 1967: p. 428-439.
7. Tang L.; Sallet D.; Lemaire J., Photochemistry of polyundecanamides. 1. Mechanisms of photooxidation at short and long wavelengths. *Macromolecules*, 1982. 15(5): p. 1432-1437.
8. Cerruti P.; Carfagna C.; Rychlý J.; Matisová-Rychlá L., Chemiluminescence from oxidation of polyamide 6,6. I. The oxidation of pure polyamide. *Polymer Degradation and Stability*, 2003. 82(3): p. 477-485.
9. Lánská B., Stabilization of polyamides I. The efficiency of antioxidants in polyamide 6. *Polymer Degradation and Stability*, 1996. 53(1): p. 89-98.
10. Lánská B.; Doskočilová D.; Matisová-Rychlá L.; Puffr R.; Rychlý J., Thermooxidation of lactam-based polyamides with amino end-groups. Thermooxidation of hexano-6-lactam and decomposition of 6-hydroperoxyhexano-6-lactam in the presence of primary amines. *Polymer Degradation and Stability*, 1999. 63(3): p. 469-479.
11. Lánská B.; Matisová-Rychlá L.; Rychlý J., Chemiluminescence of polyamides: I. Luminescence accompanying autoxidation of lactams and thermolysis of lactam hydroperoxides. *Polymer Degradation and Stability*, 1998. 61(1): p. 119-127.
12. Lánská B.; Matisová-Rychlá L.; Rychlý J., Chemiluminescence of polyamides III. Luminescence accompanying thermooxidation of lactam-based polyamides stabilized by antioxidants. *Polymer Degradation and Stability*, 2001. 72(2): p. 249-258.
13. Lánská B.; Matisová-Rychlá L.; Rychlý J., Stabilization of polyamides. V. Thermo-oxidation of hexano-6-lactam in the presence of copper salts. *Polymer Degradation and Stability*, 2005. 89(3): p. 534-544.
14. Allen N. S.; Harrison M. J.; Follows G. W.; Matthews V., Thermal and photo-chemical degradation of nylon 6,6 polymer: Part 1--Influence of amine-carboxyl end group balance on luminescent species. *Polymer Degradation and Stability*, 1987. 19(1): p. 77-95.

15. Bernstein R.; Derzon D. K.; Gillen K. T., Nylon 6.6 accelerated aging studies: thermal-oxidative degradation and its interaction with hydrolysis. *Polymer Degradation and Stability*, 2005. 88(3): p. 480-488.
16. Bernstein R. and Gillen K. T., Nylon 6.6 accelerating aging studies: II. Long-term thermal-oxidative and hydrolysis results. *Polymer Degradation and Stability*, 2010. 95(9): p. 1471-1479.
17. Dong W. and Gijssman P., Influence of temperature on the thermo-oxidative degradation of polyamide 6 films. *Polymer Degradation and Stability*, 2010. 95(6): p. 1054-1062.
18. El-Mazry C.; Correc O.; Colin X., A new kinetic model for predicting polyamide 6-6 hydrolysis and its mechanical embrittlement. *Polymer Degradation and Stability*, 2012. 97(6): p. 1049-1059.
19. Forsström D.; Reitberger T.; Terselius B., Thermo-oxidative stability of polyamide 6 films: II. Chemiluminescence techniques. *Polymer Degradation and Stability*, 2000. 67(2): p. 255-261.
20. Forsström D., Svensson L., and Terselius B., Thermo-oxidative stability of polyamide 6 films: III. Isothermal microcalorimetry. *Polymer Degradation and Stability*, 2000. 67(2): p. 263-269.
21. Forsström D. and Terselius B., Thermo oxidative stability of polyamide 6 films I. Mechanical and chemical characterisation. *Polymer Degradation and Stability*, 2000. 67(1): p. 69-78.
22. George G. A., An oxyluminescence investigation of the auto-oxidation of nylon 66. *Polymer Degradation and Stability*, 1979. 1(3): p. 217-236.
23. Grigg M. N., Thermo-oxidative degradation of polyamide 6. 2006, Queensland University of Technology: Australia.
24. Karstens T. and Rossbach V., Thermo-oxidative degradation of polyamide 6 and polyamide 6,6. Structure of UV/VIS-active chromophores. *Die Makromolekulare Chemie*, 1990. 191(4): p. 757-771.
25. Kiliaris P.; Papaspyrides C. D.; Pfaendner R., Influence of accelerated aging on clay-reinforced polyamide 6. *Polymer Degradation and Stability*, 2009. 94(3): p. 389-396.
26. Lánská B., et al., Chemiluminescence of polyamides II. Luminescence accompanying thermooxidation of lactam-based polyamides related to the content of end-groups of molecules. *Polymer Degradation and Stability*, 1999. 66(3): p. 433-444.
27. Shu Y.; Ye L.; Yang T., Study on the long-term thermal-oxidative aging behavior of polyamide 6. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008. 110(2): p. 945-957.
28. Tcharkhtchi A., Chimiluminescence des polyepoxy et polyamides. 1993, ENSAM: Paris.

29. Colin X.; Fayolle B.; Audouin L.; Verdu J., The classical kinetic model for radical chain oxidation of hydrocarbon substrates initiated by bimolecular hydroperoxide decomposition. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2006. 38(11): p. 666-676.
30. Colin X.; Fayolle B.; Audouin L.; Verdu J., About a quasi-universal character of unstabilised polyethylene thermal oxidation kinetics. *Polymer Degradation and Stability*, 2003. 80(1): p. 67-74.
31. Khelidj N.; Colin X.; Audouin L.; Verdu J.; Monchy-Leroy C.; Prunier V., Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part II. Low temperature thermal oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, 2006. 91(7): p. 1598-1605.
32. Audouin L.; Achimsky L.; Verdu J., Modelling of Hydrocarbon Polymer Oxidation, in *Handbook of Polymer Degradation*, Halim Hamid S., Editor. 2000, Marcel Dekker: New-York. p. 727-763.
33. Colin X.; Audouin L.; Verdu J., Determination of thermal oxidation rate constants by an inverse method. Application to polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 2004. 86(2): p. 309-321.
34. Tcharkhtchi A., Chemiluminescence of polyepoxys and polyamides. 1993, ENSAM: Paris, France.
35. Bueche F., Viscosity, Self-Diffusion, and Allied Effects in Solid Polymers. *The Journal of Chemical Physics*, 1952. 20(12): p. 1959-1964.
36. Bueche F., The Viscoelastic Properties of Plastics. *The Journal of Chemical Physics*, 1954. 22(4): p. 603-609.
37. Magill J. H., Crystallization of polyamides II-Nylon 6 and Nylon 66. *Polymer*, 1965. 6(7): p. 367-371.
38. Fowkes F. M., Determination of interfacial tensions, contact angles, and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces. *The Journal of Physical Chemistry*, 1962. 66(2): p. 382-382.
39. Lim L. T.; Britt I. J.; Tung M. A., Sorption and transport of water vapor in nylon 6,6 film. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999. 71(2): p. 197-206.
40. Van Krevelen D.W., Properties of polymers: their correlation with chemical structure: their numerical estimation and prediction from additive group contributions. 4th ed, ed. Te Nijenhuis K. 2009, Amsterdam: Elsevier.
41. Lee S. S. and Phillips P. J., Melt crystallized polyamide 6.6 and its copolymers, Part I. Melting point-Lamellar thickness relations in the homopolymer. *European Polymer Journal*, 2007. 43(5): p. 1933-1951.
42. Van Krevelen D. W. and Te Nijenhuis K., Properties determining mass transfer in polymeric systems, in *Property of Polymers*. 2009, Elsevier: Amsterdam. p. 660.

43. Celina M. and Gillen K. T., Oxygen Permeability Measurements on Elastomers at Temperatures up to 225°C. *Macromolecules*, 2005. 38(7): p. 2754-2763.
44. Korcek S.; Chenier J. H. B.; Howard J. A.; 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. *Canadian Journal of Chemistry*, 1972. 50(14): p. 2285-2297.
45. Nait-Ali L. K.; Colin X.; Bergeret A., Kinetic analysis and modelling of PET macromolecular changes during its mechanical recycling by extrusion. *Polymer Degradation and Stability*, 2011. 96(2): p. 236-246.

CHAPITRE 6 : DISCUSSION

INTRODUCTION.....	207
I. HYDROLYSE	207
II. THERMO-OXYDATION	208
III. COMPETITION ENTRE HYDROLYSE ET THERMO-OXYDATION.....	209
IV. VIEILLISSEMENT SUR LE RESEAU INTERIEUR D'EAU POTABLE.....	211
V. LISTE DES FIGURES	215
VI. LISTE DES TABLEAUX.....	215
VII. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	215

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons d'abord rappeler les cinétiques d'hydrolyse, entre 60 et 90°C dans l'eau distillée, et de thermo-oxydation, entre 90 et 160°C dans l'air, des films de PA 6,6 purs.

Nous les extrapolerons ensuite à plus basse température, en particulier jusqu'à 17°C, pour prédire les effets de l'hydrolyse et la thermo-oxydation dans les conditions d'utilisation des dispositifs de protection contre la pollution de l'eau (clapets et disconnecteurs) sur le réseau intérieur de distribution d'eau potable.

L'écart entre ces prédictions et les mesures expérimentales, effectuées sur des films de PA 6,6 vieilliss dans les conditions d'exploitation, nous permettra de mettre clairement en évidence l'attaque supplémentaire du PA 6,6 par le DOC.

Nous détaillerons alors les modifications qu'il faudrait apporter au modèle cinétique général de dégradation du PA 6,6 pour prendre en compte l'attaque par le DOC.

I. HYDROLYSE

L'hydrolyse réversible non contrôlée par la diffusion du PA 6,6 pur a été étudiée entre 60 et 90°C dans l'eau distillée au chapitre 4. Le modèle cinétique dérivé d'un schéma mécanistique classique composé de seulement deux réactions élémentaires : l'hydrolyse des groupes amide et la condensation des extrémités de chaînes amine et acide carboxylique, rend fidèlement compte de la chute catastrophique de la masse molaire dès les tous premiers instants d'exposition jusqu'à une valeur d'équilibre diminuant lentement avec la température. La fragilisation du PA 6,6 intervient quand la masse molaire moyenne en nombre atteint une valeur critique M_{nF} de l'ordre de 17 kg/mole.

Les simulations effectuées en dessous de 60°C sur la Figure 6-1 montrent clairement que la vitesse d'hydrolyse est une fonction fortement croissante de la température. Les effets de l'hydrolyse disparaissent totalement en dessous de 20°C.

La masse molaire reste constante et égale à sa valeur initiale ($M_n = M_{n0} = 18,65$ kg/mole), le matériau ne peut plus se fragiliser.

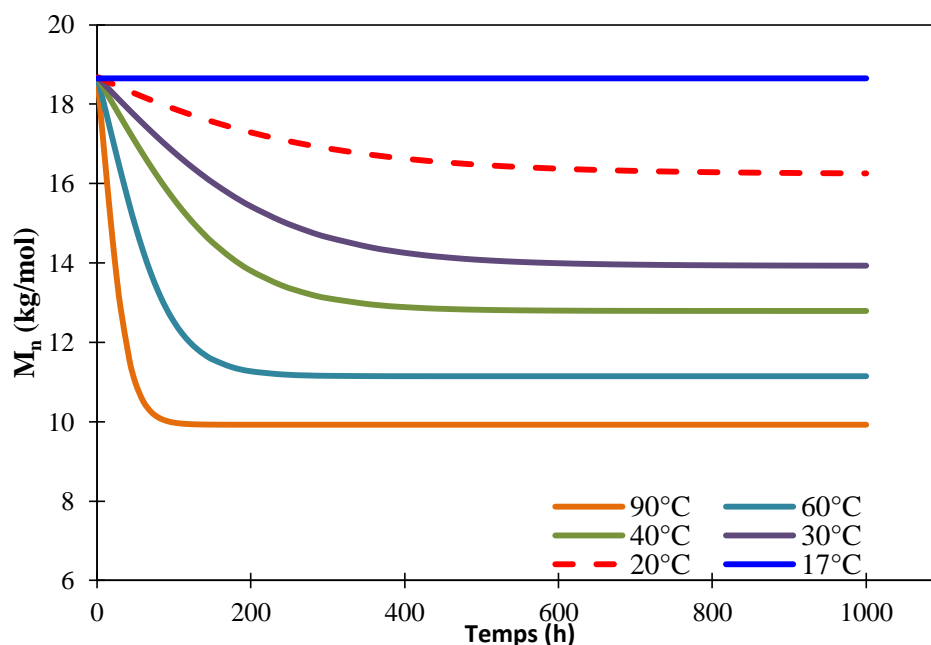


Figure 6-1 : Evolution de la masse molaire moyenne en nombre (M_n) du PA 6,6 dans l'eau distillée entre 17 et 90°C. Simulations effectuées à l'aide de l'Equ 4-34 et des valeurs des paramètres cinétiques du Tableau 4-4.

II. THERMO-OXYDATION

L'oxydation non contrôlée par la diffusion du PA 6,6 pur a été étudiée entre 90 et 160°C dans l'air au chapitre 5. Le modèle cinétique dérivé du schéma mécanistique d'oxydation du PE, mais complété par l'ajout de réactions élémentaires spécifiques aux PAs, comme la décomposition thermique des groupes amide hydroxylé instables, rend fidèlement compte de la chute catastrophique de la masse molaire dès les tous premiers instants d'exposition. La fragilisation du PA 6,6 intervient pour le même critère structural que pour l'hydrolyse (i.e. $M_{nF} = 17$ kg/mole).

Les simulations effectuées en dessous de 90°C montrent clairement que la vitesse d'oxydation est une fonction fortement décroissante de la température. Les effets de l'oxydation disparaissent presque totalement en dessous de 20°C. La masse molaire reste presque constante et égale à sa valeur initiale ($M_n = M_{n0} = 18,65$ kg/mole) après 1600 heures. On ne peut pas exclure une fragilisation du PA 6,6, mais pour des valeurs d'exposition largement supérieures à celles de cette étude.

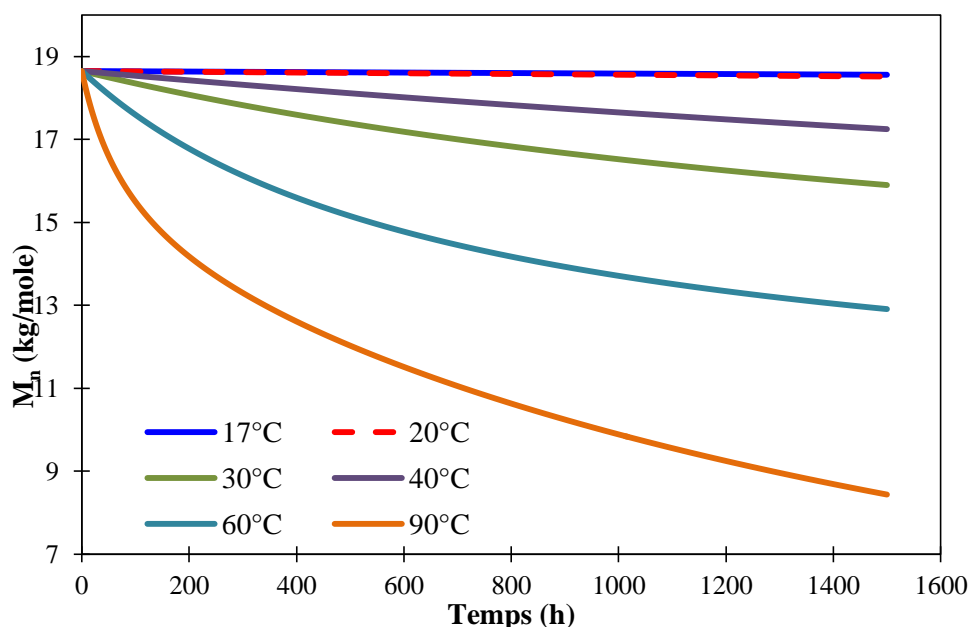


Figure 6-2 : Evolution de la masse molaire moyenne en nombre (M_n) du PA 6,6 dans l'air entre 17 et 90°C. Simulations effectuées à l'aide de l'Equ. 5-25 et des valeurs des paramètres cinétiques du Tableau 5-6.

III. COMPETITION ENTRE HYDROLYSE ET THERMO-OXYDATION

Au début des années 60, Mikalojewski et *al.* [1] ont observés que la présence de l'oxygène dans une atmosphère humide pouvait accélérer significativement la vitesse globale de dégradation des polyamides. Malheureusement, cette étude très intéressante, a été pendant longtemps ignorée par la communauté scientifique.

Ce n'est que très récemment que ces résultats ont été redécouverts et interprétés en termes d'effet combinés des mécanismes d'hydrolyse et de thermo-oxydation [2-4]. S'agit-il d'un simple effet additif ou plutôt d'un réel couplage entre les cinétiques de ces deux mécanismes ? Le débat reste ouvert.

Dans le cas du PA 6,6, cependant, les effets de l'oxygène ne seraient significatifs qu'à basse température, proche de l'ambiante [4, 5]. Grace à une analyse minutieuse des produits de dégradation par spectromètre RMN à l'oxygène ^{17}O , Alam [5] a montré qu'une hydrolyse pure du PA 6,6 se produit entre 65 et 125°C entre 92 et 96% HR. Dans ce domaine de température, l'énergie d'activation de la vitesse d'hydrolyse serait de l'ordre de 98 kJ/mole.

Plus récemment, Bernstein et *al.* [4] sont arrivés à la même conclusion. En analysant la diminution de la constante au seuil entre 70 et 100% HR à l'aide de leur approche de

superposition temps-température, ils ont mis en évidence l'existence d'une température critique T_c de l'ordre de 50°C séparant deux régimes cinétiques distincts. L'hydrolyse du PA 6,6 serait prédominante au-dessus de 50°C et caractérisée par une forte énergie d'activation de l'ordre de 93 kJ/mole . En revanche, la thermo-oxydation du PA 6,6 prédominerait en dessous de 50°C et serait caractérisée par une plus faible énergie d'activation de l'ordre de 30 kJ/mole . Au vu de ces résultats, il semble donc possible d'étudier les cinétiques de ces deux mécanismes de vieillissement chimique de part et d'autre de 50°C .

Les simulations effectuées avec les deux modèles cinétiques établies dans cette étude ne mettent pas en évidence l'existence d'une telle température critique T_c (Figure 6-3). En effet, entre 17 et 90°C , l'hydrolyse du PA 6,6 prédomine dans tous les cas sur la thermo-oxydation, sauf peut-être à très long terme.

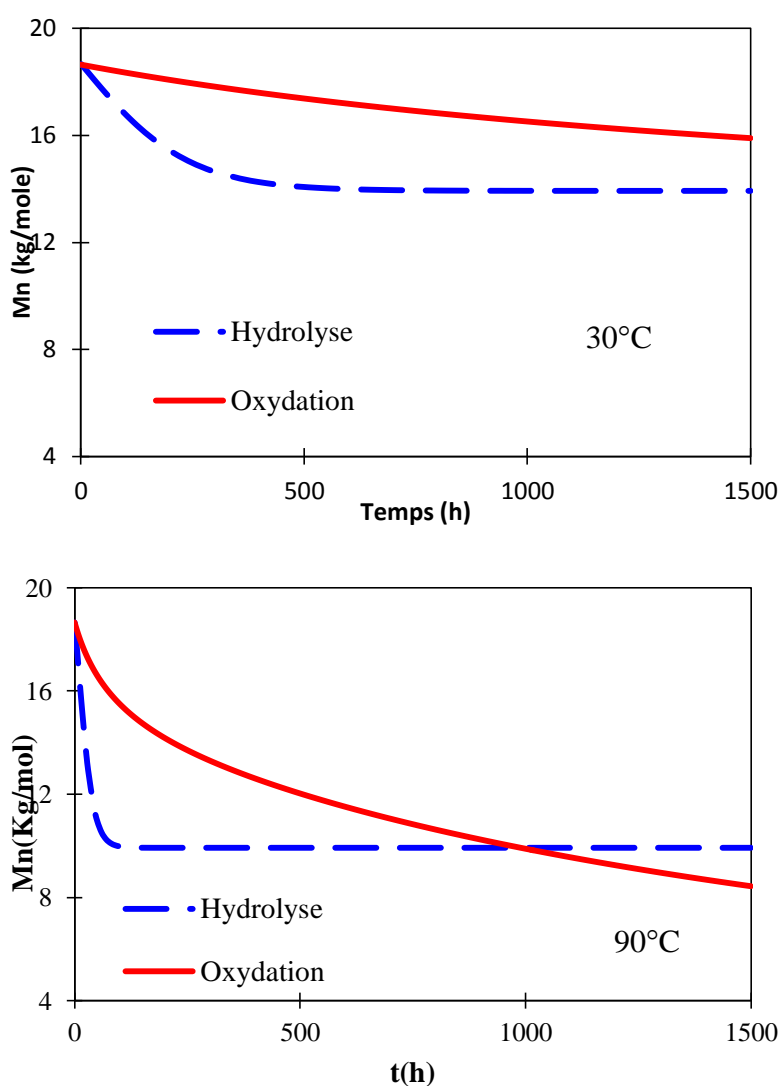


Figure 6-3 : Comparaisons des cinétiques d'hydrolyse dans l'eau distillée et de thermo-oxydation dans l'air du PA 6,6 à 30°C (en haut) et à 90°C (en bas).

On peut donc raisonnablement négliger les effets de l'oxydation pendant le vieillissement humide du PA 6,6 entre 17 et 90°C.

IV. VIEILLISSEMENT SUR LE RESEAU INTERIEUR D'EAU POTABLE

Nous venons de voir que, sur le réseau de distribution d'eau potable, les cinétiques d'hydrolyse et de thermo-oxydation sont bien trop lentes pour entraîner une dégradation significative du PA 6,6 et sa fragilisation après seulement quelques milliers d'heures. Cependant, les caractérisations rhéométriques des films PA 6,6 après vieillissement dans des solutions de différentes concentrations de DOC (2, 5 et 10 ppm) à 17°C, indiquent clairement une chute catastrophique de la masse molaire dès les tous premiers instants d'exposition (Figure 6-4). Il y a donc une attaque chimique du PA 6,6 par le DOC. On observe que la vitesse de cette attaque ne dépend pas de la concentration de DOC.

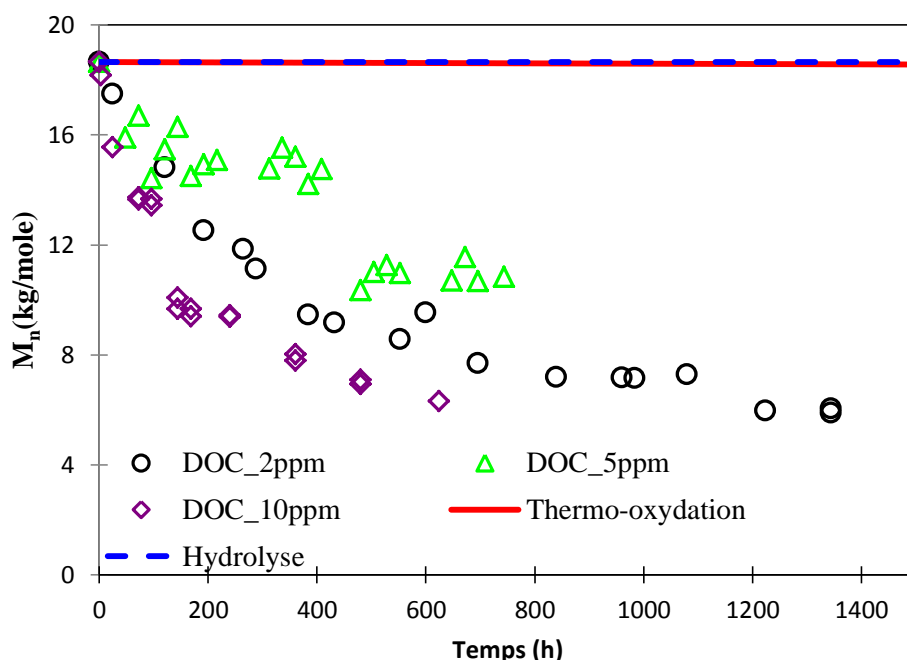


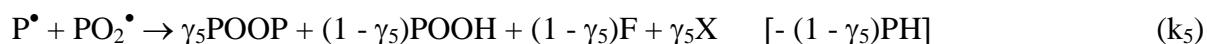
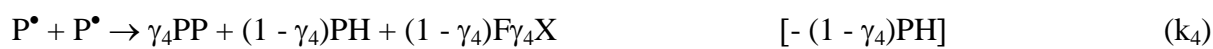
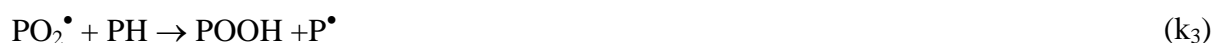
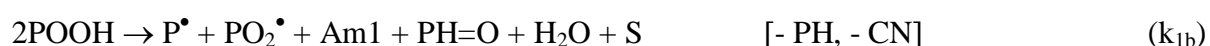
Figure 6-4 : Evolution de la masse molaire moyenne en nombre (M_n) du PA 6,6 à 17°C dans différentes solutions de DOC (2, 5 et 10 ppm). Comparaison avec l'évolution de M_n dans l'eau distillée (hydrolyse) et l'air (thermo-oxydation) à la même température.

D'après Colin et *al.* [6], le DOC est un radical à l'état fondamental. Il attaque donc directement le polymère, créant ainsi des macroradicaux qui peuvent ensuite réagir avec l'oxygène moléculaire dissout dans l'eau potable. Il s'agit donc d'un puissant amorceur radicalaire :



Pour prendre en compte l'attaque du PA 6,6 par le DOC, il suffit donc d'introduire cette nouvelle réaction d'amorçage dans le schéma mécanistique de thermo-oxydation du PA 6,6.

Ainsi, le mécanisme réactionnel de dégradation du PA 6,6 sur le réseau intérieur de distribution d'eau potable s'écrit :



On obtient au final un modèle cinétique très proche de celui établi pour la thermo-oxydation du PA 6,6.

En effet, seules les Equs 5-10 et 5-13 sont légèrement modifiées :

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{P}^\bullet]}{dt} = & 2k_{1u}f_{\text{PH}}[\text{POOH}] + k_{1b}f_{\text{PH}}[\text{POOH}]^2 + k_{1d}[\text{DOC}][\text{PH}] - k_2[\text{O}_2][\text{P}^\bullet] \\ & + k_3[\text{PH}][\text{PO}_2^\bullet] - 2k_4[\text{P}^\bullet]^2 - k_5f_{\text{PH}}[\text{P}^\bullet][\text{PO}_2^\bullet] + 2k_{63}f_{\text{PH}}[\text{PO}^\bullet \bullet \text{OP}]_{\text{cage}} \end{aligned}$$

Équation 6-1

$$\frac{d[PH]}{dt} = -2k_{1a}f_{PH}[POOH] - k_{1b}f_{PH}[POOH]^2 - k_{1d}[PH][DOC] - k_3[PH][PO_2^\bullet] - (1-\gamma_5)k_5f_{PH}[P^\bullet][PO_2^\bullet] - 2k_{63}f_{PH}[PO^\bullet \bullet OP]_{cage}$$

Équation 6-2

Toutes les autres Equations (Eques 5-9, 5-11, 5-12, et de 5-14 à 5-16) restent inchangées.

Des exemples de simulation de l'évolution de la masse molaire du PA 6,6 à 17°C dans des solutions de 2, 5 et 10 ppm de DOC sont présentés sur la Figure 6-5.

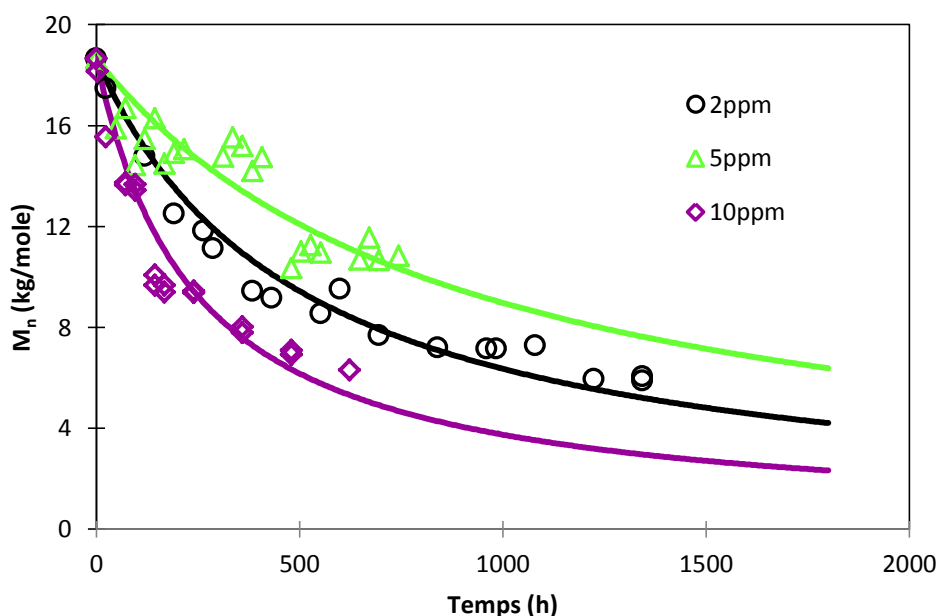


Figure 6-5 : Evolution de la masse molaire moyenne en nombre (M_n) du PA 6,6 à 17°C dans des solutions de 2, 5 et 10 ppm de DOC. Comparaison entre la théorie (traits continus) et l'expérience (symboles).

On observe un excellent accord entre la théorie et l'expérience pour une valeur de la constante de vitesse k_d de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 17°C.

Les différentes valeurs de k_{1d} utilisées pour la modélisation cinétique sont regroupées au Tableau 6-1.

Tableau 6-1 : Valeurs de k_{1d} utilisées pour la modélisation des courbes cinétiques de M_n à 17°C dans différentes solutions de DOC (2, 5 et 10 ppm).

DOC (ppm)	k_{1d} (l/mol/s)
2	$4,0 \cdot 10^{-4}$
5	$1,1 \cdot 10^{-4}$
10	$1,3 \cdot 10^{-4}$

On trouve que des valeurs de k_{1d} est environ 8 fois plus fortes dans le PA 6,6 ($\sim 2.10^{-4}$ l.mol/s) que dans le PE ($\sim 2,7.10^{-5}$ l.mol/s) [6] :

$$k_{1d}(\text{PA 6,6}) \approx 7,9 k_{1d}(\text{PE})$$

Ainsi, le DOC serait beaucoup plus réactif vis-à-vis du PA 6,6 que du PE, ce qui semble tout à fait logique car les méthylènes en position α d'un hétéroatome (dans le cas du PA 6,6) portent des hydrogènes beaucoup plus labiles ($E_D \approx 376$ kJ/mole) que les méthylènes de séquences polyméthyléniques ($E_D \approx 393$ kJ/mole).

V. LISTE DES FIGURES

<i>Figure 6-1 : Evolution de la masse molaire moyenne en nombre (M_n) du PA 6,6 dans l'eau distillée entre 17 et 90°C. Simulations effectuées à l'aide de l'Equ. 4-34 et des valeurs des paramètres cinétiques du Tableau 4-4.</i>	<i>208</i>
<i>Figure 6-2 : Evolution de la masse molaire moyenne en nombre (M_n) du PA 6,6 dans l'air entre 17 et 90°C. Simulations effectuées à l'aide de l'Equ. 5-25 et des valeurs des paramètres cinétiques du Tableau 5-6.</i>	<i>209</i>
<i>Figure 6-3 : Comparaisons des cinétiques d'hydrolyse dans l'eau distillée et de thermo-oxydation dans l'air du PA 6,6 à 30°C (en haut) et à 90°C (en bas).</i>	<i>210</i>
<i>Figure 6-4 : Evolution de la masse molaire moyenne en nombre (M_n) du PA 6,6 à 17°C dans différentes solutions de DOC (2, 5 et 10 ppm). Comparaison avec l'évolution de M_n dans l'eau distillée (hydrolyse) et l'air (thermo-oxydation) à la même température.</i>	<i>211</i>
<i>Figure 6-5 : Evolution de la masse molaire moyenne en nombre (M_n) du PA 6,6 à 17°C dans des solutions de 2, 5 et 10 ppm de DOC. Comparaison entre la théorie (traits continus) et l'expérience (symboles).</i>	<i>213</i>

VI. LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 6-1 : Valeurs de k_{1d} utilisées pour la modélisation des courbes cinétiques de M_n à 17°C dans différentes solutions de DOC (2, 5 et 10 ppm).</i>	<i>213</i>
---	------------

VII. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Mikolajewski E.; Swallow J. E.; Webb M. W., Wet oxidation of undrawn nylon 66 and model amides. Journal of Applied Polymer Science, 1964. 8(5): p. 2067-2093.
2. Bernstein R.; Derzon D. K.; Gillen K. T., Nylon 6.6 accelerated aging studies: thermal oxidative degradation and its interaction with hydrolysis. Polymer Degradation and Stability, 2005. 88(3): p. 480-488.
3. Gonçalves E. S.; Poulsen L.; Oilby P. R., Mechanism of the temperature-dependent degradation of polyamide 66 films exposed to water. Polymer Degradation and Stability, 2007. 92(11): p. 1977-1985.
4. Bernstein R. and Gillen K. T., Nylon 6.6 accelerating aging studies: II. Long-term thermal-oxidative and hydrolysis results. Polymer Degradation and Stability, 2010. 95(9): p. 1471-1479.

5. Alam T. M., Solution 17O NMR study of thermal hydrolysis in nylon 6,6. *Polymer*, 2003. 44(21): p. 6531-6536.
6. Colin X.; Audouin L.; Verdu J.; Rozental-Evesque M.; Rabaud B.; Martin F.; Bourguin F., Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. I. Chemical aspects. *Polymer Engineering & Science*, 2009. 49(7): p. 1429-1437.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail de thèse était d'élucider les mécanismes de vieillissement des dispositifs de protection contre la pollution de l'eau (clapets et disconnecteurs en PA 6,6), utilisés sur le réseau intérieur de distribution d'eau potable, et d'en dériver un modèle cinétique de prédiction de la durée de vie.

Compte tenu du nombre importants de facteurs environnementaux : pression et température de l'eau, degré d'oxygénation de l'eau et concentration des agents désinfectants (DOC), plusieurs mécanismes de vieillissement étaient susceptibles de se produire et d'interagir : fluage (mécanique), absorption d'eau et plastification par l'eau, hydrolyse, thermo-oxydation, attaque chimique (radicalaire) par le DOC.

Nous nous sommes focalisés sur les mécanismes de vieillissement chimique. Nous avons d'abord établi deux modèles cinétiques distincts :

- Un modèle général d'hydrolyse réversible non contrôlée par la diffusion de l'eau. Sa validité a été vérifiée à partir des courbes cinétiques de la masse molaire et du taux de cristallinité du PA 6,6 entre 60 et 90°C dans l'eau distillée, mais aussi de la masse molaire du PA 11 entre 110 et 160°C dans l'eau distillée.
- Un modèle général d'oxydation non contrôlée par la diffusion d'oxygène des PAs aliphatiques. Ce modèle a été dérivé du mécanisme d'oxydation précédemment établi pour le PE, mais complété en ajoutant des réactions élémentaires spécifiques aux PAs comme la rapide décomposition thermique des groupes amide hydroxylé instables. Sa validité a été vérifiée à partir des évolutions de la concentration des groupes chimiques (liaisons C-N et produits d'oxydation) et de la masse molaire du PA 6,6 entre 90 et 160°C dans l'air, mais aussi à partir de la dépendance en température de la vitesse maximale d'oxydation du PA 6,6, PA 6, PA 12 et PA 4,6 entre 100 et 200°C dans l'air et l'oxygène pur (à pression atmosphérique).

Ce modèle a confirmé le caractère universel de la cinétique d'oxydation des PAs aliphatiques et du PE quelle que soit leur origine, c'est-à-dire leur masse molaire, leur degré de ramification et leur taux de cristallinité initiaux, la concentration en impuretés ou irrégularités structurales, etc. Il a aussi permis d'expliquer les principales différences et similitudes entre les comportements vis-à-vis de l'oxydation de ces deux substrats polyméthyléniques. On a trouvé que les groupes hydroperoxyde sont plus instables et les radicaux peroxy sont plus réactifs dans les PAs aliphatiques que dans le PE. Ces différences expliquent bien pourquoi la

thermo-oxydation des groupes méthylène commence dès les premiers instants d'exposition pour les PAs aliphatiques, mais après une période d'induction bien marquée pour le PE. En revanche, on a trouvé que la constante de vitesse de terminaison apparente des paires de radicaux peroxyde est presque indépendante de la température pour ces deux substrats polyméthyléniques. Cette généralité explique bien pourquoi la vitesse maximale d'oxydation présente pratiquement la même énergie d'activation pour ces deux substrats polyméthyléniques.

Nous avons montré que ces deux mécanismes de vieillissement conduisent à une fragilisation du PA 6,6 lorsque sa masse molaire devient inférieure à une valeur critique M_{nF} de l'ordre de 17 kg/mole, c'est-à-dire pour un très faible nombre de coupures de chaînes. A ce stade, le réseau d'enchevêtrements est profondément endommagé.

Nous avons ensuite extrapolé les cinétiques d'hydrolyse et de thermo-oxydation à plus basse température, en particulier jusqu'à 17°C, pour prédire les effets couplés de l'hydrolyse et la thermo-oxydation dans les conditions d'exploitation. L'écart entre ces prédictions et les résultats expérimentaux obtenus sur des films de PA 6,6 vieilliss sur le réseau intérieur d'eau potable, ont permis de mettre en évidence une attaque chimique soutenue du PA 6,6 par le DOC. Le modèle cinétique de thermo-oxydation du PA 6,6 a alors été modifié pour prendre en compte cette attaque par le DOC. La validité de ce dernier modèle a été vérifiée. A ce stade des investigations, plusieurs perspectives intéressantes à cette étude peuvent être envisagées :

- L'éradication des dernières étapes empiriques du modèle général d'hydrolyse. Il s'agit, en particulier, de la recherche d'une relation non empirique entre l'activité de l'eau et la concentration d'eau à l'équilibre.

Dans le cas du PA 6,6 les évolutions de T_g nous indiquent qu'il existe une relation étroite entre la concentration d'eau à l'équilibre et le niveau de plastification. La théorie du volume libre apparaît donc comme une voie intéressante à explorer.

- L'utilisation du modèle général d'hydrolyse en méthode inverse pour déterminer les constantes de vitesse des réactions d'hydrolyse et de condensation, et étudier les relations structure/hydrolysabilité des grandes familles de polymères qui contiennent des groupes chimiques hydrolysables : amide (PAs, polyuréthanes, etc...) ester (polyesters, polycarbonates, polyepoxys réticulés par des anhydrides, etc...) ou imides (polyimides).

- L'extension du modèle d'oxydation aux autres types de substrats polyméthyléniques en prenant en compte toutes les réactions élémentaires spécifiques à ces derniers. Les résultats obtenus dans cette étude pour les PAs aliphatiques sont très prometteurs. Il s'agit maintenant de vérifier la validité de cette méthodologie de modélisation cinétique sur d'autres types de substrats polyméthyléniques linéaires : PAs aromatiques, polyesters saturés (PET, PBT), etc..., mais aussi sur des substrats polyméthyléniques tridimensionnels comme les polyesters réticulés par le styrène, les polyepoxys réticulés par les diamines et les anhydrides, etc...
- L'extension du modèle d'oxydation aux formulations industrielles qui contiennent, entre autre, des mélanges synergiques d'antioxydants. Un travail similaire a été récemment réalisé dans le cadre d'une thèse avec EDF au laboratoire sur les gaines de câbles électriques en PE [1].
- La prise en compte du couplage réaction / diffusion dans les modèles d'hydrolyse et d'oxydation pour prédire la distribution des modifications structurales dans l'épaisseur des pièces industrielles (qui font généralement plusieurs mm d'épaisseur). Un travail similaire a été récemment réalisé au laboratoire pour les tuyaux de transport d'eau potable en PE [2].
- L'introduction des modèles d'hydrolyse et d'oxydation dans des codes courants de calcul mécanique pour dimensionner les pièces en PAs dès leur conception, mais aussi prédire la durée de vie des pièces industrielles dans leurs conditions réelles d'utilisation, c'est-à-dire soumises aux effets combinés de l'environnement d'exposition (température, eau, oxygène, DOC) et des contraintes mécaniques. En effet, nous avons récemment montré au laboratoire qu'il est possible de coupler les modèles cinétiques avec des lois de comportement issues de la mécanique, du moment que ces lois contiennent des variables structurales d'endommagement qui présentent un réel sens physique [2].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

1. MKacher I., Vieillissement thermique des gaines de cables électrique. Thèse de doctorat. 2012, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers: Paris.
2. Colin X.; Audouin L.; Verdu J.; Rozental-Evesque M.; Rabaud B.; Martin F.; Bourguine F., Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. Part II—Lifetime prediction. *Polymer Engineering & Science*, 2009. 49(8): p. 1642-1652.

DURABILITE DE PRODUITS INNOVANTS DE ROBINETTERIE EN POLYAMIDE 6,6

RESUME : Le PA 6,6 est maintenant envisagé pour des pièces de robinetterie sur le réseau domestique de distribution d'eau potable. Cependant, ce matériau ne pourra être utilisé que si sa durabilité à long terme, en conditions réelles de service, est clairement démontrée. L'analyse cinétique des principaux mécanismes de vieillissement chimique susceptibles de se produire et d'interagir sur le réseau domestique de distribution d'eau potable : l'hydrolyse, la thermo-oxydation et l'attaque chimique par le dioxyde de chlore, a permis au final d'élaborer un modèle cinétique général de dégradation du PA 6,6. Ce modèle donne accès aux modifications structurales du PA 6,6 aux différentes échelles pertinentes (moléculaire, macromoléculaire, morphologique et macroscopique) en conditions de service. Il prédit la fragilisation du PA 6,6 lorsque la masse molaire moyenne en nombre atteint une valeur critique de l'ordre de 17 kg/mole. De nombreuses perspectives de recherche sont présentées comme l'introduction de ce modèle cinétique dans les codes courants de calcul mécaniques.

Mots clés : polyamide 6,6 ; hydrolyse ; oxydation ; dioxyde de chlore ; modélisation cinétique ; fragilisation ; prédiction de durée de vie.

DURABILITY OF INNOVATIVE VALVE PRODUCTS IN POLYAMIDE 6,6

ABSTRACT: PA 6,6 is now considered for the elaboration of valve parts in the domestic network of drinking water distribution. However, this material will be used only if its long-term durability, in real use conditions, is clearly demonstrated. The kinetic analysis of the main chemical ageing mechanisms which may occur and interact in the domestic network of drinking water distribution: hydrolysis, thermal oxidation and chemical attack by chlorine dioxide, has allowed to finally build a general kinetic model for PA 6,6 degradation. This model gives access to PA 6,6 structural modifications at the different pertinent scales (molecular, macromolecular, morphological and macroscopic scales) in use conditions. It predicts the embrittlement of PA 6,6 when the number average molar mass reaches a critical value of the order of 17 kg/mole. Many research prospects are presented such as the introduction of this kinetic model in common mechanical calculation codes.

Keywords: polyamide 6,6; hydrolysis; oxidation, chlorine dioxide; kinetic modeling; embrittlement; lifetime prediction.