



HAL
open science

Vers une approche mécanistique du vieillissement thermique du polypropylène à l'état fondu au cours du rotomoulage

Salah Sarrabi

► **To cite this version:**

Salah Sarrabi. Vers une approche mécanistique du vieillissement thermique du polypropylène à l'état fondu au cours du rotomoulage. Sciences de l'ingénieur [physics]. Arts et Métiers ParisTech, 2009. Français. NNT : 2009ENAM0003 . pastel-00004925

HAL Id: pastel-00004925

<https://pastel.hal.science/pastel-00004925>

Submitted on 23 Jun 2009

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.



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

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur

de

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité "Mécanique et Matériaux"

*présentée et soutenue publiquement
par*

Salah SARRABI

le 9 mars 2009

<p>VERS UNE APPROCHE MECANISTIQUE DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE DU POLYPROPYLENE A L'ETAT FONDU AU COURS DU ROTOMOULAGE</p>
--

Directeur de thèse : Abbas TCHARKHTCHI

Co-encadrement de la thèse : Xavier COLIN

Jury :

Jean-Luc GARDETTE, Professeur, LPMM, Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand

Anne BERGERET, Professeur, CMGD, Ecole des Mines d'Alès

Jean-Luc GARDETTE, Professeur, LPMM, Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand

Roy CRAWFORD, Professor, University of Waikato, New Zealand

Philippe MAZABRAUD, Docteur, CEA Le Ripault

Abbas TCHARKHTCHI, Professeur, LIM, Arts et Métiers ParisTech

Xavier COLIN, HDR, LIM, Arts et Métiers ParisTech

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examinateur

Examinateur

Examinateur

Examinateur

Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux

Arts et Métiers ParisTech, centre de Paris

*Arts et Métiers ParisTech (Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers) est un Grand Etablissement
dépendant du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, composé de huit centres :*

AIX-EN-PROVENCE ANGERS BORDEAUX CHÂLONS-EN-CHAMPAGNE CLUNY LILLE METZ PARIS

A mes parents,

Remerciements

Mes premiers remerciements s'adressent au Professeur Jean-Luc Gardette de l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance.

Je tiens également à remercier le Professeur Anne Bergeret, de l'Ecole des mines d'Alès, et le professeur Jean-Luc Gardette d'avoir accepté de rapporter mon mémoire. Merci pour vos remarques pertinentes et utiles qui ont permis d'améliorer la qualité du manuscrit. Et merci de m'avoir accordé du temps.

De même, je remercie le Professeur Roy Crawford, de l'Université Waikato en Nouvelle-Zélande, qui a fait le déplacement depuis la Nouvelle-Zélande, ainsi que le Docteur Philippe Mazabraud, du CEA Le Ripault, de m'avoir fait l'honneur d'accepter le rôle d'examineur.

Je remercie le Professeur Verdu, qui est un modèle de sagesse pour moi, ainsi que le Directeur Bretheau de m'avoir accueilli au LIM. Je souhaite par la même occasion une très belle suite au PIMM des Arts et Métiers ParisTech.

Un grand merci à mon directeur de thèse, le Professeur Abbas Tcharkhtchi, et mon co-encadrant de thèse, l'H.D.R Xavier Colin, d'avoir cru en moi, merci pour votre disponibilité, et merci pour vos précieux conseils. J'ai beaucoup appris de vous, tant au niveau scientifique qu'humain et ce fut une belle et instructive expérience que d'avoir travaillé avec vous ces trois dernières années.

Merci aux différents collaborateurs de ce projet, autant Christophe Bourgin, de la société ICOPOLYMERS que les Professeurs Heninger et Mestdagh de l'Université Paris-Sud. Je souhaite une bonne réussite à la société ALYXAN et plus particulièrement à Julien Leprovost.

Merci aux Professeurs, Maitres de conférence, Docteurs (ou futurs), Ingénieurs et Techniciens pour ces trois ans en votre compagnie : Alain, Albert et Paulo (merci pour votre aide), Bardia,

Céline, Eskandar, Fatima, Floraine, Manu (ne change pas), Monir, Nadjat, Nung, Nirina, Odile, Said, Véronique, Walid. Je vous souhaite à tous une réussite professionnelle.

Merci à mes frères Hamdi, Nizar et Amir avec qui j'ai pu bénéficier de quelques moments de détente autour d'un rami durant ces derniers mois de travaux acharnés. Merci à ma femme Yassila de m'avoir conseillé et apporté son soutien tout au long de la thèse et qui aurait pu soutenir à ma place tellement elle s'était impliquée.

Enfin, Merci MAMAN de m'avoir inculqué deux principes : ne jamais abandonner, et toujours travailler d'avantage, c'est grâce à ton soutien, ton amour, et ta confiance depuis tout jeune que j'en suis arrivé à ce résultat aujourd'hui.

Sommaire

REMERCIEMENTS

TABLE DES FIGURES

Liste des Tableaux

INTRODUCTION GENERALE

1

CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

5

I LE ROTMOULAGE DES PIECES THERMOPLASTIQUES

6

I.I Généralités

6

I.II Principe de fonctionnement

6

I.III Diagramme T-t

7

I.IV Optimisation empirique du diagramme T-t

9

II OPTIMISATION DU CYCLE THERMIQUE DE ROTMOULAGE PAR LA SIMULATION

9

II.I Modélisation thermique

9

1) Les différents modèles

10

2) Synthèse

12

II.II Modélisation chimique

13

1) Les différents modèles

13

2) Synthèse

15

III THERMO-OXYDATION DES POLYMERES

16

III.I Stabilité thermique des polymères en extrusion

16

III.II La réalité du schéma réactionnel

17

1) L'amorçage

18

a) Discussion sur les réactions d'amorçage

18

b) Dans le cas unimoléculaire

19

c) Dans le cas bimoléculaire

20

2) La propagation

20

3) La terminaison

22

4) Les Composés Organiques Volatils (COV)

24

III.III Principales modifications engendrées par l'oxydation

27

1) Modifications Moléculaires (carbonyles et pertes de masse)

27

2) Modifications Macromoléculaires (M_w , M_n)

28

3) Modifications Macroscopiques (ϵ_r et propriétés mécaniques)

30

III.IV Diffusion de l'oxygène dans une pièce épaisse

31

1) A l'état solide

31

IX

2) A l'état fondu	33
III.V Synthèse	34
IV STABILISATION THERMIQUE DES POLYMERES	35
IV.I Stabilisants thermiques des polymères	36
1) Les interrupteurs de chaîne	36
2) Les antioxydants préventifs	37
3) Autres stabilisants thermiques	38
IV.II Les mélanges synergiques	38
SYNTHESE SUR L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	39
CHAPITRE 2 : MATERIAUX, METHODES ET CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE INITIALE	41
I MATERIAUX	41
I.I Choix du polymère	41
I.II Les polypropylènes étudiés	41
I.III Échantillonnage	42
II METHODES	42
II.I A l'échelle moléculaire	43
1) Spectrophotométrie infrarouge (IR)	43
2) Cartographie infrarouge (MIR)	43
3) Spectrophotométrie ultraviolette (UV)	44
4) Spectrométrie de masse (MS - FTICR Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance)	44
II.II A l'échelle macromoléculaire	46
1) Rhéométrie à l'état fondu	46
2) Chromatographie d'exclusion stérique (CES)	46
3) Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	48
4) Analyse ThermoGravimétrie (TGA)	48
II.IV Synthèse	49
III. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES INITIALES	49
III.I Spectrophotométrie infrarouge (IR)	50
III.II Spectrophotométrie ultra-violette (UV)	52
III.III Rhéométrie à l'état fondu	53
III.IV Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES)	55
III.V Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	56
III.VI Synthèse	58
CHAPITRE 3 : OUTILS «THERMIQUE» ET «CHIMIQUE»	63

I OUTIL THERMIQUE	63
I.I Modélisation numérique et Résolution	63
1) Géométrie	63
2) Equations de transfert, équations de continuité et conditions aux limites	65
3) La méthode enthalpique	68
a) Théorie couche par couche	68
b) Détermination des paramètres du polymère à l'état solide et à l'état liquide	69
4) Hypothèses	70
5) Discrétisation des équations	71
6) Résolution matricielle	72
I.II Paramètres du modèle thermique et résultats expérimentaux	74
1) Détermination des paramètres du modèle	74
a) Paramètres du polymère	74
b) Paramètres du moule	75
c) Paramètres de l'air externe et de l'air interne	76
2) Résultats expérimentaux	76
I.III Résultats numériques	78
1) Simulation de T_{four}	78
2) Simulation des pseudos paliers de fusion ($T_{\text{four}} = 300 \text{ °C}$, $t_{\text{chauffe}} = 30 \text{ min}$)	79
3) Simulation du diagramme T-t (Température de l'air interne)	84
4) Sensibilité du modèle aux variations des paramètres	86
a) Influence de h_{fa}	86
b) Influence de la nature du moule	87
c) Influence de l'épaisseur du moule	89
d) Influence de l'épaisseur de la pièce (et de la nature du polymère)	90
e) Influence du temps de chauffe	90
f) Influence de la température du four T_{four}	91
I.IV Conclusion	94
II OUTIL CHIMIQUE	95
II.I Résultats expérimentaux	97
II.II Comparaison avec le dernier modèle présenté dans la littérature	101
II.III Modification du schéma réactionnel	106
II.IV Les Composés Organiques Volatils (<i>COV</i>)	110
1) Analyse des données	110
2) Nature chimique des émissions	112
3) Quantité totale de <i>COV</i> émis à plus haute température	114
4) Comparaison avec les valeurs rapportées dans la littérature	116
5) Mécanisme probable de formation des <i>COV</i>	116
II.V Schéma réactionnel de thermo-oxydation du PP à l'état fondu	120
II.VI Modélisation cinétique	121
II.VII Energies d'activation et facteurs pré-exponentiels	128
II.VIII Conclusion	130
II.IX Prise en compte des antioxydants	131
1) Modèle étendu au PP stabilisé	131

2) Méthode expérimentale	133
II.X Modélisation numérique de la cinétique de thermo-oxydation du <i>PPT</i> à température variable	134
1) Résultats expérimentaux	134
2) Comparaison résultats expérimentaux et numériques	136
3) Synthèse	139
CHAPITRE 4 : COUPLAGE THERMIQUE/CHIMIQUE	141
I COUPLAGE THERMIQUE/CHIMIQUE EN SURFACE	141
I.I Introduction	141
I.II Comparaison du modèle thermique et des résultats expérimentaux	141
I.III Comparaison du modèle cinétique et des variations de $[CO]$ sur la surface interne des pièces	142
I.IV Comparaison du modèle cinétique et des variations de $[AH]$ et $[Dec]$	143
I.V Conclusion	144
II COUPLAGE THERMIQUE/CHIMIQUE DANS LE VOLUME	145
II.I Introduction	145
II.II Résultats expérimentaux	146
1) Les «pseudo couches oxydées» dans les pièces rotomoulées	146
a) Constat n° 1 : Diminution des épaisseurs	148
b) Constat n° 2 : Pertes de masse	151
c) Synthèse	152
II.III Résultats numériques	152
1) Pertes de masse	152
2) Concentration des carbonyles	153
II.IV Optimisation	157
1) Influence de la température du four	157
2) Influence de l'épaisseur du moule	158
3) Influence de l'épaisseur de la pièce	159
II.V Conclusion	160
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	163
BIBLIOGRAPHIE	167
ANNEXE 1: FICHE TECHNIQUE DU PPT	173
ANNEXE 2: CONDITIONS D'INJECTION	174

Table des figures

- Figure I.1: Principe de fonctionnement du rotomoulage : cas d'une pièce thermoplastique [5].
- Figure I.2: Diagramme T-t d'un grade PP d'ICOPOLYMERS.
- Figure I.3: Différents constituants d'un moule après remplissage.
- Figure I.4: Diagramme T-t numérique (air interne) et évolution de la température au niveau du moule d'après le modèle de Gogos et al. [26].
- Figure I.5: Profil numérique de consommation d'un antioxydant phénolique pour un grade PE au cours de son rotomoulage sous différentes vitesses de chauffage [1].
- Figure I.6: Radicaux alkyles issus respectivement du PE et du PP.
- Figure I.7: Réaction (3) pour un substrat PP.
- Figure I.8: Réaction (2) pour un substrat PP.
- Figure I.9: Réactions (6) pour un substrat PP.
- Figure I.10: Terminaison d'après Philippart [54] pour un substrat PP.
- Figure I.11: Mécanismes de formation de l'acétone pour un substrat PP (mécanisme de Norrish II, (N II)).
- Figure I.12: Evolutions des [CO] durant le vieillissement thermique d'un film PP de 500 μm d'épaisseur [89] sous air (à différentes températures à l'état solide 40, 60, 90 et 100 °C).
- Figure I.13: Evolution des déformations à la rupture et [CO] à 70, 90, 110 et 130 °C [95].
- Figure I.14: Les deux régimes cinétiques d'oxydation thermique des polymères semi-cristallins.
- Figure I.15: Distribution «homogène» de la concentration des carbonyles.
- Figure I.16: Distribution «hétérogène» de la concentration des carbonyles.
- Figure II.1: Schéma du dispositif mis au point et développé par ALYXAN pour l'analyse des gaz pendant l'oxydation isotherme des polymères.
- Figure II.2: Distribution granulométrique de la poudre PPt ($m_0 = 300$ g). 7 tamis ont été employés : 40, 80, 100, 200, 315, 400 et 500 μm .
- Figure II.3: Spectre IR obtenu pour un film de PPs pressé à 200 °C pendant 10 s.
- Figure II.4: Spectre IR obtenu pour un film de PPt pressé à 200 °C pendant 10 s.
- Figure II.5: Spectre UV obtenu pour un film de PPs pressé à 200 °C pendant 10 s.
- Figure II.6: Spectre UV obtenu pour un film de PPt pressé à 200 °C pendant 10 s.
- Figure II.7: Variation de la viscosité en fonction de la température pour les 2 matériaux étudiés.
- Figure II.8: Thermogrammes du PPs et du PPt obtenus lors du chauffage.
- Figure II.9: Thermogramme du PPs et du PPt obtenus lors du refroidissement.
- Figure II.10: Comparaison des TIO du PPs et du PPt. (1) Entre 140 et 180 °C, les stabilisants jouent un rôle. (2) Pour $T > 180$ °C, les stabilisants sont peu actifs.
- Figure II.11: Graphe d'Arrhenius du TIO du PPs et du PPt à haute température.
- Figure III.1: Description simplifiée d'une rotomouleuse.
- Figure III.2: Loi d'évolution de l'enthalpie de fusion en fonction de la température (à gauche). Scénario couche par couche de la fusion des grains (à droite).
- Figure III.3: Ecriture matricielle du problème thermique dans le cas général.
- Figure III.4: Ecriture matricielle du problème thermique en rotomoulage.
- Figure III.5: Compilation des valeurs de conductivité thermique du PP de la littérature.
- Figure III.6: Evolution de la température T_a pour les trois conditions opératoires choisies. Les différents temps de chauffe sont mentionnés sur les courbes. Les principales étapes du procédé sont indiquées par des lettres (voir le texte).
- Figure III.7: Comparaison de l'évolution de la température mesurée au niveau du four avec celle prédite par le modèle thermique. $T_{\text{four}} = 300$ °C, $t_{\text{chauffe}} = 20, 25$ et 30 min.
- Figure III.8: Thermogramme local au niveau de l'interface paroi interne du moule et polymère.
- Figure III.9: Thermogramme local de la première couche de la pièce en formation.
- Figure III.10: Thermogramme local de la deuxième couche de la pièce en formation.
- Figure III.11: Thermogramme local de la dernière couche de la pièce en formation.
- Figure III.12: Gradient thermique numérique pour une pièce de 2 mm d'épaisseur rotomoulée pendant 30 min à $T_{\text{four}} = 300$ °C.
- Figure III.13: Evolution de T_a pour la condition opératoire 3.
- Figure III.14: Gradient thermique numérique pour une pièce de 2 mm rotomoulée pendant 25 min à $T_{\text{four}} = 300$ °C.

Figure III.15: Comparaison des gradients thermiques numérique et expérimental dans une pièce de 2 mm d'épaisseur rotomoulée pendant 25 min à $T_{\text{four}} = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figure III.16: Evolution de T_a pour la première condition opératoire choisie. Comparaison des courbes expérimentale et numérique.

Figure III.17: Pseudo-palier de fusion pour la première condition opératoire choisie. Comparaison entre courbes expérimentale (en pointillée) et numérique (continue).

Figure III.18: Diagrammes T-t numériques obtenus pour les différents coefficients de transfert thermique h_{fa} indiqués ($h_{\text{fa}} = 20, 25 \text{ et } 30 \text{ w.m}^2.\text{K}^{-1}$, $T_{\text{four}} = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{chauffe}} = 30 \text{ min}$). Matériau PPt.

Figure III.19: Diagrammes T-t numériques obtenus pour différents matériaux composants le moule (Al Aluminium, Fe Fer, Mg Magnésium, $T_{\text{four}} = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{chauffe}} = 30 \text{ min}$). Matériau PPt.

Figure III.20: Evolution de la température (pendant le chauffage) de la surface interne du moule pour différentes natures de moules (1 : Mg, 2 : Al, 3 : Fe, $T_{\text{four}} = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{chauffe}} = 30 \text{ min}$).

Figure III.21: Influence de l'épaisseur du moule (5, 10 et 15 mm d'épaisseur) sur l'évolution de T_a . ($T_{\text{four}} = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{chauffe}} = 30 \text{ min}$).

Figure III.22: Evolutions des températures numérique et expérimentale T_a , T_{four} pour un four maintenu à $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 30 min. Matériau PP070/RM.

Figure III.23: Evolutions de T_a pour les trois conditions opératoires choisies (Tableau III.5). Comparaison des courbes expérimentales et numériques ($T_{\text{four}} = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{chauffe}} = 20, 25 \text{ et } 30 \text{ min}$). Matériau PPt.

Figure III.24: Evolutions expérimentales des températures T_a et T_{four} pour un four maintenu à $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 45, 55 et 70 min (conditions extrêmes). Matériau PP070/RM.

Figure III.25: Comparaison des T_a numériques et expérimentales ($T_{\text{four}} = 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{chauffe}} = 45, 55 \text{ et } 70 \text{ min}$). Matériau PP070/RM. 1 : four exp 45 min, 2 : four exp 55 min, 3 : four exp 70 min, 4 : four num 45 min, 5 : air interne exp 55 min, 6 : air interne exp 70 min, 7 : air interne num 45 min).

Figure III.26: Diagrammes T-t numériques. Influence de T_{four} . Les conditions opératoires choisies sont 20 et 30 min à $T_{\text{four}} = 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ puis 20 et 30 min à $T_{\text{four}} = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Matériau PPt.

Figure III.27: Evolutions de T_a , $T_{x=\text{xmp}}$, T_{16} , T_{36} et T_{55} . $T_{\text{four}} = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{chauffe}} = 35 \text{ min}$.

Figure IV.1: Evolution des carbonyles d'un film PP non stabilisé de $40 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur vieilli sous air atmosphérique à $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et pendant différents temps de vieillissement ($t = 0, 10, 20 \text{ et } 30 \text{ min}$).

Figure IV.2: Evolution des OH d'un film PP non stabilisé de $40 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur vieilli sous air atmosphérique à $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et pendant différents temps de vieillissement ($t = 0, 10, 20 \text{ et } 30 \text{ min}$).

Figure IV.3: Evolution des [OH] sur deux films de $40 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur vieillis sous air atmosphérique à $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et pendant différents temps de vieillissement ($t = 0, 5, 10, 15, 20, 30, 50 \text{ et } 60 \text{ min}$).

Figure IV.4: Evolutions des carbonyles pendant le vieillissement thermique de films PP de $40 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur exposés à 190, 200 et $230 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (conditions isothermes).

Figure IV.5: Variations de masse pendant le vieillissement thermique de films PP de $40 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur exposés à 190, 200 et $230 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (isotherme).

Figure IV.6: Evolutions des [CO] pendant le vieillissement thermique de films PP de $40 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur exposés $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (conditions isothermes). Comparaison entre résultats numériques (ligne continue) et expérimentaux (points). $\gamma_{\text{CO}} = 0,3$.

Figure IV.7: Réaction du radical PO^{\bullet} avec le substrat PH.

Figure IV.8: Recombinaison du radical PO^{\bullet} par coupure β .

Figure IV.9: Radicaux tertiaires du substrat PP.

Figure IV.10: Couplage des radicaux alkyles.

Figure IV.11: Dismutation des radicaux alkyles.

Figure IV.12: Couplage des radicaux peroxytes.

Figure IV.13: Evolution des signaux détectés en fonction du temps de vieillissement. Essai effectué à $230 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (isotherme).

Figure IV.14: Dépendance de [COV] émis avec la masse initiale de l'échantillon. $T = 230 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Air atmosphérique.

Figure IV.15: Profil des 4 COV qui émanent majoritairement du PP au cours de son vieillissement thermique à $256 \text{ }^{\circ}\text{C}$. La masse initiale de l'échantillon est de 1,5 mg.

Figure IV.16: Dépendance de la quantité de chaque COV, exprimée en quantité de carbone, en fonction de la masse initiale de l'échantillon analysée.

Figure IV.17: Coupure β du radical alkoxy d'un substrat PP.

Figure IV.18: Mécanismes de formation de l'acétone.

Figure IV.19: Mécanismes de formation du formaldéhyde.

Figure IV.20: Mécanismes de formation de l'acétaldéhyde.

Figure IV.21: Mécanismes de formation de la méthyle acroléine.

Figure IV.22 : Evolution de la viscosité d'un échantillon PPs. Température d'essai : 250 °C. Travail sous azote.

Figure IV.23: Evolutions de [CO] pendant le vieillissement thermique de films PP de 40 µm d'épaisseur exposés à 190,200 et 230 °C (conditions isothermes). Comparaison des résultats numériques (ligne continue) et expérimentaux (points).

Figure IV.24: Variations de masse pendant le vieillissement thermique de films PP de 40 µm d'épaisseur exposés à 190,200 et 230 °C (conditions isothermes). Comparaison des résultats numériques (ligne continue) et expérimentaux (points).

Figure IV.25: Estimation des paramètres d'Arrhenius de chaque constante de vitesse élémentaire du PP entre 170 et 250 °C. Au dessus : paramètres des constantes de vitesse d'amorçage et de propagation. En dessous : paramètres des constantes de vitesse de terminaison.

Figure IV.26: Géométrie du calcul.

Figure IV.27: Représentation schématique du cycle thermique subit par les films 1 et 2.

Figure IV.28: Evolution de [CO] de films minces exposés à deux cycles thermiques différents. Les différentes vitesses de chauffe sont mentionnées sur les courbes.

Figure IV.29: Variations de masse des films minces exposés à deux cycles thermiques différents. Les différentes vitesses de chauffe sont mentionnées sur les courbes.

Figure IV.30: Comparaison des résultats numériques (lignes continues) et expérimentaux (points) de pertes de masse. $T_{initiale} = 170\text{ °C}$, $T_{finale} = 250\text{ °C}$ ($\blacktriangle V_c = 5\text{ °C.min}^{-1}$, $V_r = -5\text{ °C.min}^{-1}$; $\blacksquare V_c = 10\text{ °C.min}^{-1}$, $V_r = -10\text{ °C.min}^{-1}$). 1 : cycle thermique 1, 2 : cycle thermique 2.

Figure IV.31: Comparaison des résultats numériques (lignes continues) et expérimentaux (points) de [CO]. $T_{initiale} = 170\text{ °C}$, $T_{finale} = 250\text{ °C}$ ($\bullet V_c = 10\text{ °C.min}^{-1}$, $V_r = -10\text{ °C.min}^{-1}$; $\blacksquare V_c = 5\text{ °C.min}^{-1}$, $V_r = -5\text{ °C.min}^{-1}$). 1 : cycle thermique 1, 2 : cycle thermique 2.

Figure V.1: Diagrammes T-t numériques et expérimentaux pour trois conditions opératoires. 1: Pièce n°=1, 2: Pièce n°=2, 3: Pièce n°=3. Le temps de chauffe est indiqué sur les courbes. $T_{four} = 300\text{ °C}$

Figure V.2: Comparaison de [CO] expérimental (points) et [CO] numérique (ligne continue) dans la couche superficielle de la face interne des trois pièces rotomoulées.

Figure V.3: Evolutions de [AH] et [Dec] numériques sur la surface interne des trois pièces rotomoulées.

Figure VI.1: Distribution de la concentration des carbonyles dans l'épaisseur de la pièce pour 4 temps de chauffe. (1) $t_{chauffe} = 20\text{ min}$, (2) $t_{chauffe} = 24\text{ min}$, (3) $t_{chauffe} = 34\text{ min}$ et (4) $t_{chauffe} = 45\text{ min}$.

Figure VI.2: Zones des pièces rotomoulées où ont été effectuées les mesures d'épaisseurs

Figure VI.3: Dispersion des épaisseurs des pièces suivant le temps de chauffe. $m_0 = 200\text{ g}$, moule FDP.

Figure VI.4: Dispersion des épaisseurs des pièces suivant le temps de chauffe. $m_0 = 100\text{ g}$, moule FDP.

Figure VI.5: Dispersion des épaisseurs suivant le temps de chauffe. $m_0 = 60\text{ g}$, moule cylindrique.

Figure VI.6: Perte de masse en fonction du temps de chauffe. Moule FDP, $e_p = 2\text{ mm}$, $m_0 = 200\text{ g}$, $T_{four} = 300\text{ °C}$.

Figure VI.7: Comparaison des résultats numériques (pointillés) et expérimentaux (continus) de pertes de masse. (1) : Perte de masse numérique, (2) : perte de masse expérimentale + 1 %, (3) : perte de masse expérimentale, (4) : perte de masse expérimentale - 1 %. Moule FDP, $e_p = 2\text{ mm}$, $m_0 = 200\text{ g}$, $T_{four} = 300\text{ °C}$.

Figure VI.8: Comparaison des résultats numériques et expérimentaux des distributions des carbonyles. En bas, zoom du graphe supérieur. Moule FDP, $e_p = 2\text{ mm}$, $m_0 = 200\text{ g}$, $T_{four} = 300\text{ °C}$.

Figure VI.9: Graphe d'Arrhenius (état solide et état fondu) du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le polypropylène. De 25 à 250 °C. Points \blacksquare : résultats numériques obtenus par méthode inverse à l'état fondu. Points \bullet : résultats expérimentaux de la littérature à l'état solide. Droite : Droite d'Arrhenius correspondante.

Figure VI.10: Résultats numériques de perte de masse. $e_p = 2\text{ mm}$, $m_0 = 200\text{ g}$, $T_{four} = 350\text{ °C}$.

Figure VI.11: Résultats numériques des distributions des carbonyles. $e_p = 2\text{ mm}$, $m_0 = 200\text{ g}$, $T_{four} = 350\text{ °C}$.

Figure VI.12: Evolutions de [AH] numériques sur la surface interne de 2 pièces rotomoulées. $e_p = 2\text{ mm}$, $m_0 = 200\text{ g}$, $T_{four} = 350\text{ °C}$. Pièce 1 : $t_{chauffe} = 14\text{ min}$. Pièce 2 : $t_{chauffe} = 15\text{ min}$.

Figure VI.13: Résultats numériques de perte de masse. $e_m = 5, 10\text{ et }15\text{ mm}$, $e_p = 2\text{ mm}$, $m_0 = 200\text{ g}$, $T_{four} = 300\text{ °C}$.

Figure VI.14: Résultats numériques des distributions des concentrations de carbonyles. $e_m = 5, 10\text{ et }15\text{ mm}$, $e_p = 2\text{ mm}$, $m_0 = 200\text{ g}$, $T_{four} = 300\text{ °C}$.

Figure VI.15: Evolutions de [AH] numériques sur la surface interne de 3 pièces rotomoulées. $e_m = 5, 10\text{ et }15\text{ mm}$, $e_p = 2\text{ mm}$, $m_0 = 200\text{ g}$, $T_{four} = 300\text{ °C}$.

Figure VI.16: Résultats numériques de perte de masse. Nature = alliage Aluminium, $e_m = 10\text{ mm}$, $m_0 = 200\text{ g}$, $T_{four} = 300\text{ °C}$. 1 : $e_p = 4\text{ mm}$, 2 : $e_p = 2\text{ mm}$.

Figure VI.17: Résultats numériques de concentration des carbonyles. Nature = alliage Aluminium.

Liste des tableaux

Tableau I.1: Présentation des différents COV détectés en photo et thermo-oxydation du PP. MS : Mass Spectrometer ; PMT : Photo counting photoMultiplier Tube ; GPC : Gas Phase Chromatography.

Tableau II.1: Description du travail à effectuer. O = Oui, N = Non.

Tableau II.2: Attribution des principales bandes IR du PP.

Tableau II.3: Résultats obtenus pour deux échantillons de PPs et PPT injectés.

Tableau II.4: Epaisseur des lamelles cristallines des deux PP étudiés.

Tableau II.5: Principales caractéristiques physico-chimiques du PPs.

Tableau II.6: Principales caractéristiques physico-chimiques du PPT.

Tableau II.7: Temps d'induction à l'oxydation du PPs à différentes températures ($T > T_f$).

Tableau II.8: Temps d'induction à l'oxydation du PPT à différentes températures ($T > T_f$).

Tableau III.1: Principales caractéristiques du PPT solide.

Tableau III.2: Principales caractéristiques du PPT fondu.

Tableau III.3: Principales caractéristiques du moule en Aluminium.

Tableau III.4: Principales caractéristiques de l'air.

Tableau III.5: Conditions opératoires de rotomoulage.

Tableau III.6: Principales caractéristiques des moules en alliage Ferreux et Magnésium.

Tableau IV.1: Paramètres cinétiques utilisés dans la simulation de la cinétique d'oxydation thermique du PP.

Tableau IV.2: Paramètres cinétiques obtenus à 200 °C.

Tableau IV.3: Principaux produits détectés par le B-trap et leurs principales caractéristiques.

Tableau IV.4: Paramètres du nouveau modèle obtenus à 200 °C par méthode inverse.

Comparaison avec les valeurs de la littérature dans le cas du PE [92].

Tableau IV.5: Paramètres de modélisation de la cinétique de thermo-oxydation du PP à 190, 200 et 230 °C.

Tableau IV.6: Paramètres d'Arrhenius de chaque constante de vitesse.

Tableau IV.7: Conditions d'exposition des films minces.

Tableau IV.8: Paramètres utilisés pour la modélisation cinétique.

Tableau VI.1: Paramètres utilisés pour la simulation. En gras figurent les paramètres qui ont été optimisés pendant ce dernier calcul.

Introduction générale

Le rotomoulage est un procédé de mise œuvre des polymères thermoplastiques. Il permet la fabrication de pièces creuses de dimensions variées. Le premier brevet décrivant une rotomouleuse, relativement proche de celle utilisée en production aujourd'hui, a été déposé en 1935. Son principe de fonctionnement est relativement simple : la poudre de polymère est introduite dans un moule en rotation et portée à haute température afin d'obtenir une viscosité suffisamment faible. Les forces générées par la rotation, la gravité et la tension de surface induisent l'étalement du polymère fondu sur les parois internes du moule et ainsi, la mise en forme de la pièce.

Jusqu'à une date relativement récente, ce procédé était encore marginal, par rapport aux techniques de mise en œuvre plus conventionnelles (extrusion, injection, extrusion-soufflage, etc...). D'ailleurs, il n'était employé industriellement que pour la production en petite série de pièces peu sollicitées mécaniquement (par exemple, flotteurs).

Dans les années 80, en Europe, les activités de recherche en rotomoulage ont commencé avec l'équipe du Professeur Crawford de l'Université Queen's de Belfast.

En 1999, en France, dans le cadre d'une collaboration entre l'ENSAM et le CEA, de nombreux travaux de recherche sont lancés pour mieux comprendre et optimiser les différentes étapes de transformation au cours de la mise en œuvre par rotomoulage.

Par ordre chronologique, les étapes de modification les plus importantes en rotomoulage des thermoplastiques sont :

- La fusion et la coalescence des grains ;
- L'homogénéisation du polymère fondu ;
- La solidification et la cristallisation.

Pour faciliter l'étude de ces différentes étapes, certaines équipes de recherche ont mis au point

des instruments de contrôle, du type *ROTOLOG*, *CORRECTTEMP* ou *DATAPAQ*, permettant la réalisation de mesures locales de températures aussi bien au niveau du four, du moule que dans l'air interne.

Le développement du procédé est tel, qu'aujourd'hui, il est devenu possible d'envisager la réalisation de pièces techniques économiquement attractives, répondant aux exigences de nombreux secteurs industriels. Dans certaines applications, le rotomoulage est même devenu une alternative intéressante à l'extrusion-soufflage.

Le principal inconvénient du rotomoulage, par rapport aux autres techniques de mise en œuvre, est son temps de cycle relativement long. En effet, le polymère est porté à l'état fondu et en présence d'air pendant plusieurs dizaines de minutes. Ayant une stabilité thermique limitée, le risque de dégradation thermique du polymère au cours de la mise en œuvre est élevé.

Certains thermoplastiques usuels, comme le polypropylène (PP) par exemple, présentent un plafond de dégradation thermique tellement bas qu'ils ne pourraient tout simplement pas être mis en œuvre sans l'ajout de stabilisants.

Une particularité du PP est qu'il présente une masse molaire (M) critique (M_F), marquant le passage d'un comportement ductile (rupture après déformation plastique pour $M > M_F$) à un comportement fragile (rupture en absence de déformation plastique pour $M < M_F$), relativement haute : $M_F \approx 200 \text{ kg.mol}^{-1}$. La fragilisation du polypropylène pourra alors intervenir pour un avancement de dégradation thermique relativement faible, pratiquement indétectable par les méthodes d'analyses physico-chimiques courantes (IR, RMN, etc ...). Le choix d'un système de stabilisation efficace, protégeant le polymère pendant toute la durée de mise en œuvre, apparaît alors comme particulièrement crucial pour le procédé.

L'optimisation du rotomoulage doit donc passer par une meilleure compréhension des mécanismes complexes qui régissent les différentes étapes de transformation, de dégradation thermique à l'état fondu et de stabilisation des polymères thermoplastiques.

Cependant, dans une machine de mise en œuvre, et en particulier dans une rotomouleuse, l'étude

de ces mécanismes est très difficile car la température est loin d'être isotherme et homogène.

En rotomoulage, le cycle thermique est schématiquement composé de deux étapes : une étape de chauffage suivie d'une étape de refroidissement. De plus, ces deux étapes ne se produisent pas à vitesse constante, puisqu'elles comportent, chacune, un pseudo palier consécutif à un changement de phase correspondant à la fusion et à la cristallisation du polymère.

Enfin, les pièces étant relativement épaisses (plusieurs millimètres d'épaisseur) et le polymère étant un isolant thermique, des gradients thermiques se développent dans l'épaisseur des pièces en formation.

Il sera donc nécessaire de réaliser en premier lieu des vieillissements thermiques dans des réacteurs plus simples (film mince exposé dans une étuve ventilée ou dans le four d'une ATG, etc...) et dans des conditions opératoires parfaitement contrôlées (température isotherme, simple rampe de température, etc...) pour étudier les mécanismes de dégradation et déterminer leur cinétique.

L'objectif final sera d'élaborer un modèle général de dégradation thermique des polymères au cours de leur mise en œuvre par rotomoulage. Ce modèle sera le résultat d'études et de modélisations dans les deux domaines suivants :

- Un premier domaine «thermique» décrivant l'histoire thermique du polymère au cours de la mise en œuvre. Dans ce domaine, on prédira, en tout point x de la pièce en formation, l'évolution locale de la température $T = f(x, t)$, connaissant la température du four T_{four} et les propriétés thermiques des différents éléments constitutifs (four, fluides, polymère) de la rotomouleuse.
- Un second domaine «chimique» prédisant l'avancement local de la dégradation thermique à partir de l'évolution locale de la température. Dans ce second domaine, nous calculerons trois caractéristiques importantes : la consommation des antioxydants, l'accumulation des produits d'oxydation (en particulier des groupements carbonyles) et les variations de masse.

Le couplage de ces deux domaines permettra de définir une fenêtre de mise en œuvre et faciliter ainsi le choix des conditions optimales de fabrication des pièces rotomoulées.

Ainsi, ce manuscrit sera composé de sept parties :

Tout d'abord, une étude bibliographique présentera les dernières avancées dans le domaine du rotomoulage, du vieillissement thermique et de la stabilisation thermique des thermoplastiques.

Cette première partie sera suivie par une description succincte des matériaux et des techniques d'analyses physico-chimiques utilisés dans cette étude, ainsi que par la caractérisation physico-chimique initiale des matériaux.

Les troisième et quatrième parties seront consacrées à l'élaboration des modèles «thermique» et «chimique» afin d'établir le modèle général de dégradation thermique.

Les cinquième et sixième parties seront consacrées au couplage de ces deux modèles et à la prédiction de la dégradation des pièces pendant leur mise en œuvre par rotomoulage en surface puis dans le volume.

Enfin, dans une septième partie, nous conclurons et dresserons les perspectives de cette étude.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Grâce aux avancées de la recherche et de la technologie dans tous les domaines, l'industrie bénéficie de différentes techniques de mise en œuvre des pièces thermoplastiques. Pourtant, certains de ces procédés sont longtemps restés artisanaux. Tel a été le cas du rotomoulage qui a intégré récemment cette panoplie.

Son principe de fonctionnement est relativement simple et les forces de cisaillement aux interfaces paroi interne du moule/polymère et polymère/polymère, ainsi que la tension de surface moule/polymère et la gravité induisent la mise en forme de la pièce.

Toutefois, le procédé conserve toujours un inconvénient majeur : un temps de cycle relativement long dans l'air à haute température. Selon le moule et le polymère à rotomouler, le cycle thermique peut excéder une heure. Cet environnement oxydant peut alors engendrer la dégradation et en conséquence la fragilisation des pièces produites. Les rotomouleurs sont donc confrontés à un problème majeur : Comment augmenter la cadence de production et éviter la dégradation ?

Augmenter les températures serait une solution. Or, les polymères sont, en général, caractérisés par une stabilité thermique relativement faible aux hautes températures. Dans ces conditions thermiques, la thermo-oxydation serait hautement favorisée et sa cinétique fortement accélérée.

Dans la littérature, deux articles sont dédiés à l'étude de la stabilité thermique des polymères au cours de leur mise en œuvre par rotomoulage [1, 2]. Pourtant, la thermo-oxydation et les mécanismes de stabilisation des polymères ont été intensivement étudiés ces dernières décennies. De la même manière, l'optimisation des cycles thermiques au cours de la mise en œuvre des polymères a fait l'objet de nombreuses publications. Cependant, nous verrons que les travaux réalisés simultanément dans ces deux domaines sont plus rares.

I Le rotomoulage des pièces thermoplastiques

I.1 Généralités

Le rotomoulage est le procédé de fabrication des corps creux ou de pièces à doubles parois en polymère [3-5]. Les dimensions des pièces produites peuvent aller de quelques centimètres à une dizaine de mètres avec une épaisseur à peu près égale [6]. Par ailleurs, des éléments fonctionnels peuvent y être ajoutés ou insérés. Mais, l'avantage premier du procédé est sa capacité à produire des pièces sans soudure et sans contrainte résiduelle [7, 8].

Parmi les divers secteurs de transformation des matières plastiques, le potentiel de développement du rotomoulage est mondialement le plus fort [9]. De nos jours, de nouvelles machines, de nouveaux moules et de nouveaux grades de polymères formulés sont disponibles pour produire des pièces techniques de meilleure qualité. Les pièces multicouches [7], les pièces chargées de renforts [10-13] et les mousses [14, 15] thermoplastiques en sont des exemples.

Généralement, les applications du rotomoulage sont variées [16] et les pièces rotomoulées trouvent leur application dans la plupart des secteurs industriels [16].

I.11 Principe de fonctionnement

La [figure I.1](#) [7] présente les quatre phases qui composent le cycle thermique de rotomoulage d'une pièce thermoplastique :

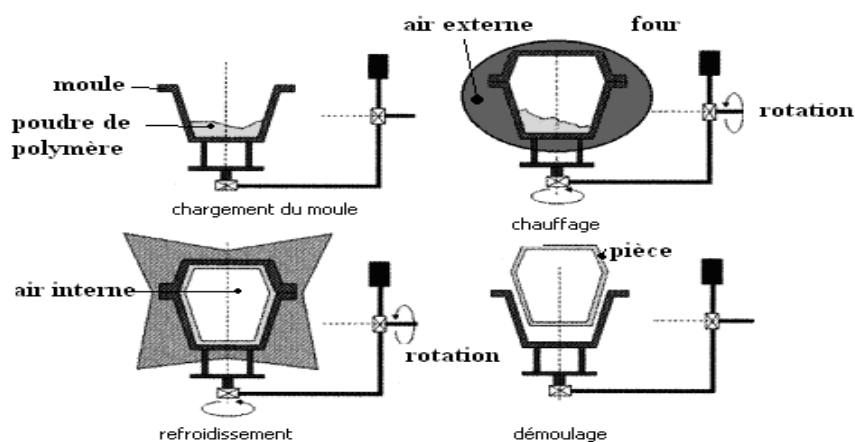


Figure I.1: Principe de fonctionnement du rotomoulage : cas d'une pièce thermoplastique [7].

Une masse de poudre m d'un polymère thermoplastique de masse volumique ρ est placée dans un moule de surface interne S . Avant chaque cycle, la quantité de poudre est calculée selon l'épaisseur e souhaitée. Celle-ci est déterminée à partir de la loi ci-dessous :

$$m = \rho S e \quad (1)$$

Une fois chargée et fermée, le moule tourne suivant deux axes orthogonaux [17] pendant une phase de chauffage puis une phase de refroidissement. La pièce est finalement démoulée quand la température de l'air interne est suffisamment faible, c'est-à-dire quand la pièce est bien solidifiée.

I.III Diagramme T-t

Le rotomoulage des polymères thermoplastiques est un procédé non-réactif pendant lequel la pièce est formée essentiellement par des transformations physiques : Solide \rightarrow Fondu \rightarrow Solide. Pour suivre ces différentes étapes de transformation, une solution expérimentale consiste à placer un thermocouple [18] au niveau de l'air interne et de mesurer l'évolution de la température T_a au cours du cycle thermique. La courbe correspondante est appelée diagramme T-t.

La [figure I.2](#) présente un exemple de diagramme T-t obtenu (avec le système *ROTOLOG*) pendant le rotomoulage d'un polypropylène (PP) industriel fourni par la société ICOPOLYMERS.

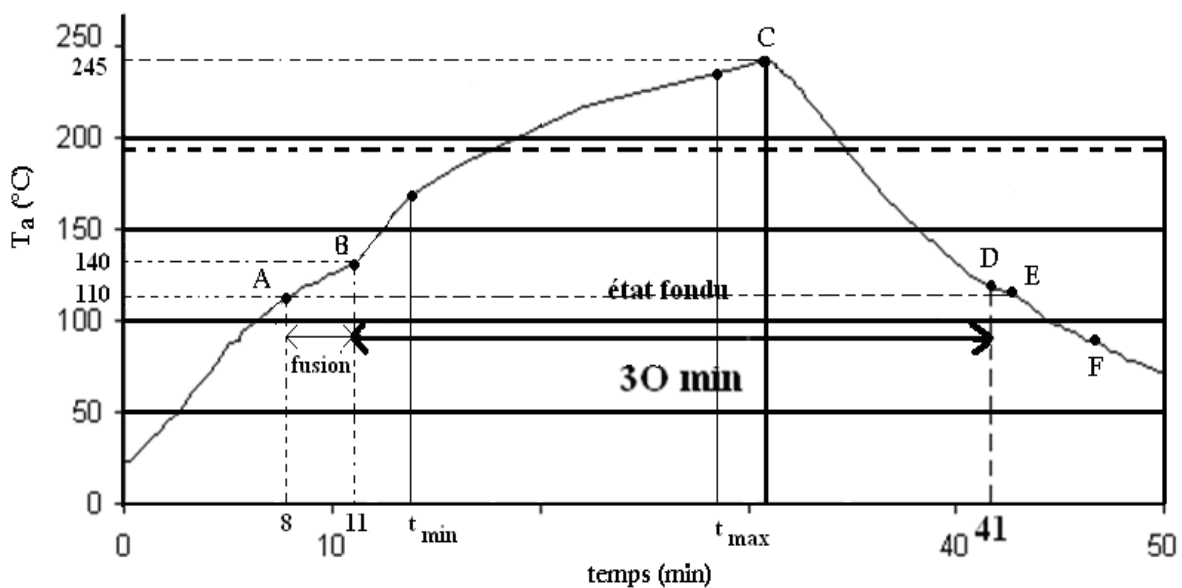


Figure I.2: Diagramme T-t d'un grade PP d'ICOPOLYMERS.

En suivant l'évolution de T_a , on peut distinguer six étapes :

- De 0 au point A, le moule chauffe. La température de la paroi interne du moule n'a pas atteint le point de fusion du polymère. Les grains, en contact avec cette paroi, restent toujours à l'état solide. Pendant cette période, le transfert de chaleur se réalise par le contact direct de la paroi et de l'air interne du moule. Ce phénomène est la cause de l'augmentation de la température de l'air à l'intérieur du moule.
- Au point A, la paroi interne du moule atteint le point de fusion du polymère. Les grains, en contact avec cette paroi, fondent et une première couche de polymère fondu se forme sur cette paroi. La vitesse de chauffe de l'air interne diminue à partir de ce point en raison du caractère endothermique de la fusion.
- Du point A au point B, la température de l'air interne augmente plus lentement qu'initialement (de 0 à A) à cause de la fusion progressive du polymère. La chaleur fournie est absorbée par le polymère pour fondre la phase cristalline du PP.
- Au point B, toute la poudre est fondue. La température de l'air interne augmente jusqu'au point C. Le polymère fondu s'homogénéise. La température maximale est judicieusement choisie afin de donner une fluidité suffisante au polymère pour former un système homogène. Le choix de cette température est crucial pour éviter la dégradation du polymère. Pendant cette période, une partie de l'air, initialement présent entre les grains de poudre, est piégée dans le polymère fondu. Cette partie de l'air peut migrer vers l'extérieur grâce à la fluidité du polymère fondu.
- Au point C, le chauffage est stoppé. Le moule en rotation entre dans la chambre froide. La température de l'air interne diminue jusqu'au point D.
- Au point D, le polymère commence à cristalliser. La vitesse de refroidissement diminue sous l'effet exothermique de la cristallisation. Le point E représente la fin de la cristallisation.
- Au point F, T_a est suffisamment faible et la pièce peut être démoulée.

Il faut noter en plus que le polymère est totalement à l'état fondu pendant 30 min et pour les températures comprises entre 110 et 245 °C.

En résumé, le diagramme T-t décrit les différentes étapes de transformation du polymère. Il permet notamment de remarquer les changements d'état de la pièce en formation.

I.IV Optimisation empirique du diagramme T-t

Dans le domaine de températures où le polymère est à l'état fondu (entre les points B et D), si le temps de chauffe $t_{chauffe}$ est inférieur à un temps minimal t_{min} , la pièce comprendra un nombre élevé de bulles. En d'autres termes, on n'aura pas laissé suffisamment de temps (entre B et C) au polymère pour s'homogénéiser. A l'opposée, si $t_{chauffe}$ est supérieur à un temps maximal t_{max} , une coloration jaune prononcée, synonyme de dégradation, apparaîtra en surface et dans le volume a priori. Les rotomouleurs maîtrisent ces deux frontières extrêmes de manière empirique.

La plupart des spécialistes du rotomoulage suivent l'influence des conditions opératoires (nature du moule [19, 20], temps de chauffe [21], température maximale [21]) sur la déformation à la rupture, notée ε_r , pour optimiser de manière empirique le cycle thermique. Mais, ce critère relate-t-il vraiment l'avancement de la dégradation thermique d'une pièce épaisse ?

Avant de répondre à cette question, détaillons les travaux présentés dans la littérature concernant l'optimisation des cycles thermiques des procédés de mise en œuvre des thermoplastiques. Nous débuterons naturellement par le rotomoulage.

II Optimisation du cycle thermique de rotomoulage par la simulation

Afin d'optimiser le cycle thermique et comme les cinétiques des mécanismes mis en jeu sont compliquées, les chercheurs se sont orientés vers la modélisation numérique. Un premier groupe de travail simule le transfert thermique tandis qu'un second simule la cinétique de consommation des stabilisants à température variable.

II.I Modélisation thermique

1) Les différents modèles

Rao et Throne [22, 23] ont été les premiers auteurs à avoir appliqué la mécanique des fluides au rotomoulage. A partir de ces premiers travaux, de nombreux modèles thermiques sont apparus :

Dans les années 90, Crawford, Nugent et Sun [24, 25] ont proposé la première simulation du transfert thermique en rotomoulage. D'ailleurs, ils ont créé le logiciel *ROTOSIM* [18], utilisé aujourd'hui par les rotomouleurs pour optimiser certaines conditions opératoires du procédé, telles que les vitesses de rotation du moule.

Dans ces articles, la poudre (solide) est considérée comme un lit de fluide chauffé à la fois par le four, via le moule, et par l'air interne. En effet, avant sa fusion, le polymère est statistiquement moins chauffé que l'air interne (comme indiqué sur la [figure I.3](#)).

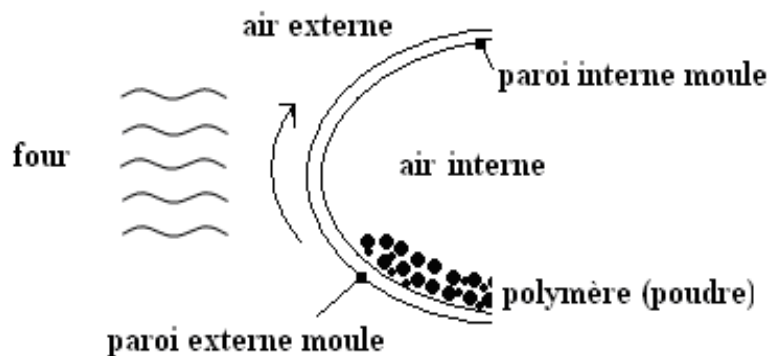


Figure I.3: Différents constituants d'un moule après remplissage.

Pendant la fusion, la température du polymère ne varie quasiment pas (phénomène endothermique), tandis que la température de l'air interne augmente (entre les points A et B, cf. [figure I.2](#)). Par conséquent, la température de l'air interne devient plus élevée que celle du polymère. Cette analyse rigoureuse du transfert thermique conduit les auteurs vers une bonne prédiction générale des cycles thermiques. Cependant, il subsiste beaucoup de paramètres non renseignés. Nous notons que le programme informatique a été écrit en *FORTRAN 77*, que les différences finies ont été employées pour discrétiser les équations aux dérivées partielles (issues de la mécanique des fluides [22, 23]), et que le solveur *ROHEAT* résout le système différentiel.

Toutefois, aucun détail numérique sur ce solveur ne nous est apporté.

De plus, on note, dans le modèle présenté [24], qu'aucun élément mathématique ne tient compte du changement d'état concernant la fusion et la cristallisation du polymère.

Quelques années plus tard, ce modèle a été revisité par Olson [26], Gogos et al. [27, 28]. Dans cette révision, l'intégralité du système {moule, poudre et air interne} a été modélisée par une approche numérique (calcul par éléments fini). Le dépôt d'une nouvelle couche de polymère, qui déplace l'interface polymère fondu/polymère solide à chaque itération, oblige les auteurs à raffiner et à décaler le maillage après la formation de chaque couche. De ce fait, la progression de la fusion du polymère est difficile à observer numériquement. Par conséquent, les résultats obtenus par le calcul ne tiennent ni compte du palier de fusion ni de celui de cristallisation [25]. Ainsi, les simulations de la fusion du polymère ne présentent pas un réel sens physique [29].

La [figure I.4](#) présente les principaux résultats issus du calcul [28] :

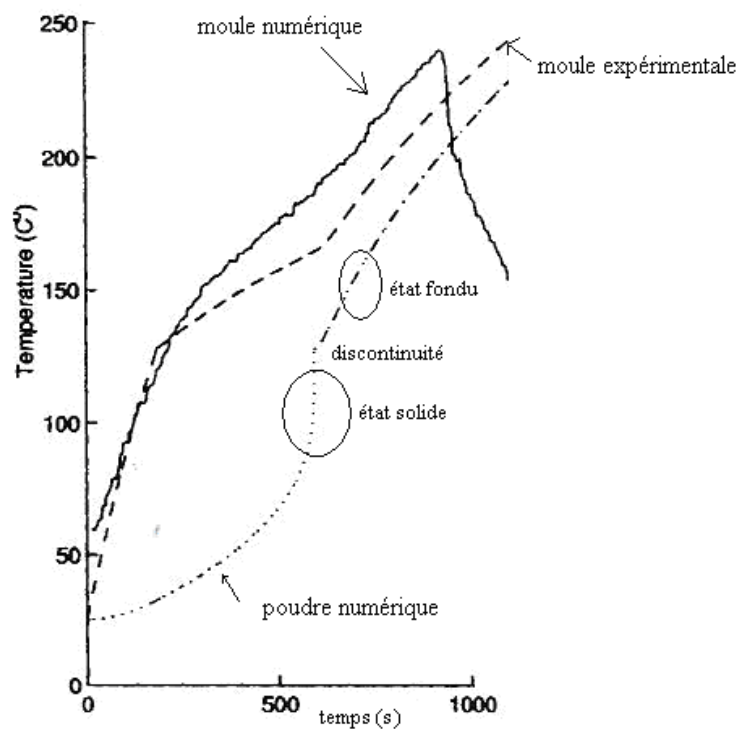


Figure I.4: Diagramme T-t numérique (air interne) et évolution de la température au niveau du moule d'après le modèle de Gogos et al.[28].

Sur cette figure, on aperçoit une discontinuité entre l'état solide et l'état fondu au niveau de la «poudre numérique». Le palier de fusion n'est pas du tout visible. On note deux domaines distincts : un premier domaine où le polymère est dans un état solide et un second domaine où le polymère est à l'état fondu. Malgré cette discontinuité, Gogos reste le premier auteur à avoir tenté de décrire numériquement les changements d'état.

Plus récemment, Tcharkhtchi, Chinesta et Pérot [30] proposent une approche plus fine. Ils considèrent la fusion à l'échelle du grain pour décrire numériquement le changement d'état de chaque couche de la pièce en formation. En d'autres termes, le modèle considère que la couche de polymère fondu augmente, de l'équivalent de la taille d'un grain, lorsque la surface en contact avec le moule (pour la première couche) puis celle en contact avec la précédente couche de grain fondu (pour les couches suivantes) atteint la température de fusion, et ainsi de suite, jusqu'à ce que tous les grains fondent. En adoptant une méthode enthalpique [31], les auteurs s'affranchissent du déplacement du maillage de la zone interfaciale fondu/solide. Toutefois, seule la fusion d'un grain a pu être observée. Contrairement au modèle de Gogos ou celui de Crawford, le diagramme T-t (partie chauffage) présente un palier de fusion plus marqué, sans discontinuité à l'interface fondu/solide. A ce jour, ces auteurs ont obtenu les meilleurs résultats de simulation du palier de fusion. Par contre, la cristallisation n'a pas été considérée. Greco et Maffezzoli [32] proposent alors de simuler le palier de cristallisation par une équation d'Avrami modifiée [33].

2) Synthèse

Plusieurs auteurs se sont intéressés à la modélisation numérique du transfert thermique en rotomoulage. L'enjeu majeur, aujourd'hui, est la simulation des changements d'état. Pour résoudre ce problème, Tcharkhtchi et al. proposent d'adapter la méthode enthalpique au rotomoulage. Nous allons utiliser cette approche pour modéliser l'ensemble des phénomènes thermiques dû aux changements d'état du polymère. Si le calcul est représentatif de la réalité expérimentale, nous aurons à notre disposition un outil pour calculer localement la température de chaque couche de la pièce en formation et, plus globalement, une estimation de T_d .

II.II Modélisation chimique

En vue d'optimiser le procédé, un autre travail de recherche a été réalisé. Dans cette étude, les chercheurs étudient les mécanismes de thermo-oxydation des polymères au cours de la mise en œuvre. Certains chercheurs proposent d'ailleurs une modélisation de la cinétique de dégradation thermique dans les conditions du procédé. Cependant, l'évolution de la température est approximée par des équations affines de droites. Nous allons détailler ces différents points dans ce paragraphe.

1) Les différents modèles

Dans la littérature, deux articles discutent de la stabilité thermique des polymères pendant leur rotomoulage :

1. Cramez et al [1] ont été les premiers à amorcer cette étude :

La cinétique de dégradation thermique au cours du rotomoulage d'un polyéthylène stabilisé est assimilée à une réaction élémentaire unique. Une cinétique d'ordre zéro représente alors la vitesse de consommation (k_0) d'un antioxydant phénolique (notée C) du type IRGANOX 1010 :

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad [1] \quad (2)$$

avec E l'énergie d'activation de la réaction et R la constante des gaz parfaits.

Pour la simulation, l'évolution de la température T a été considérée comme une fonction linéaire du temps. L'équation correspondante s'écrit de la manière suivante :

$$T = T_0 + rt \quad (3)$$

avec r la vitesse de chauffe et T_0 la température initiale ($T_0 = 130^\circ\text{C}$).

Dans ces conditions thermiques (équation 3), la résolution numérique de l'équation 2 amène aux résultats présentés ci-dessous (cf. Figure I.5) :

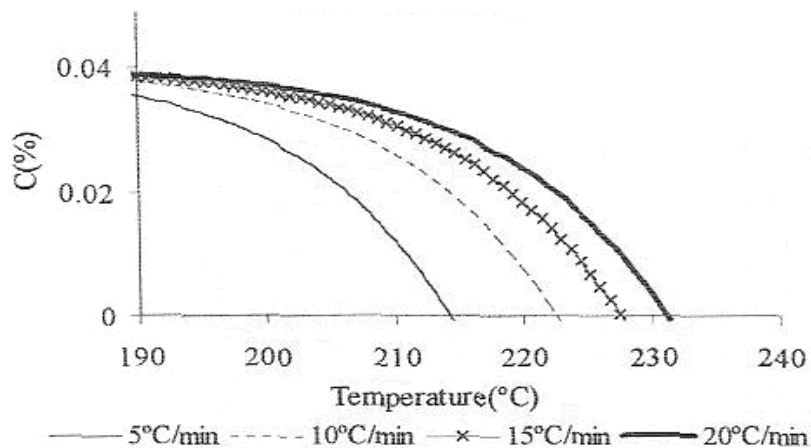


Figure I.5: Profil numérique de consommation d'un antioxydant phénolique pour un grade PE au cours de son rotomoulage sous différentes vitesses de chauffage [1].

La cinétique de consommation des stabilisants est discutable en trois points :

- Tout d'abord, les matériaux rotomoulables sont rarement composés d'un seul antioxydant. D'ailleurs, le second matériau présenté dans l'article contient un système synergique d'antioxydants, sans doute constitué d'un phosphite organique allié au phénol. Cependant, le modèle de consommation des stabilisants, présenté ci-dessus (équation 2), ne concerne que les antioxydants phénoliques. Par conséquent, les profils de consommation de C calculés ne tiennent pas compte du second effet.
- Deuxièmement, les auteurs ont considéré que la dégradation aurait lieu uniquement pendant le chauffage. Or, durant le refroidissement, le polymère reste aussi à l'état fondu un certains temps (cf. Figure I.2). Le risque de dégradation n'est donc pas négligeable pendant le refroidissement.
- Troisièmement, les auteurs étudient la consommation des stabilisants sur la surface interne des pièces, celle en contact avec l'air interne. A priori, l'oxydation thermique se concentrerait essentiellement sur cette couche interne.

Avec ces nombreuses approximations, les auteurs n'aboutissent qu'à très peu de résultats. Cependant, cette étude est une ouverture vers la modélisation de la cinétique de thermo-oxydation des polymères au cours de leur mise en œuvre par rotomoulage.

2. Plus récemment, Oliveira et al. [2] proposent un mécanisme de dégradation thermique du

Polyamide 11 dans les conditions thermiques du procédé. Tout d'abord, des pièces sont rotomoulées sous différentes contraintes thermiques. Ensuite, des films, de quelques micromètres d'épaisseur, sont découpés entre la surface interne (celle en contact avec l'air interne) et la surface externe (en contact avec les parois internes du moule). L'influence des conditions opératoires sur les principales propriétés physico-chimiques des couches internes et externes est alors analysée. Les auteurs aboutissent à la conclusion suivante : la surface de la pièce en contact avec l'air interne présente un état de dégradation avancée par rapport à celle en contact avec le moule. Les auteurs ont mis en évidence un gradient de propriétés rhéologiques et de produits moléculaires entre la surface interne et la surface externe des pièces. A priori, l'oxydation thermique ne se concentrerait pas que sur la couche interne de la pièce en formation mais dégraderait aussi les pièces en profondeur.

2) Synthèse

Le cycle thermique peut aussi être optimisé par l'étude des mécanismes de thermo-oxydation et leur cinétique. Certains auteurs proposent, par exemple, la modélisation de la cinétique de consommation des antioxydants à température variable pour déterminer le cycle thermique optimal. Mais, dans cette approche, la température est approximée par une droite, ce qui est loin d'être représentatif de la réalité physique. En plus, la cinétique chimique proposée est trop simplifiée.

Afin d'étudier la stabilité thermique des polymères au cours du rotomoulage, la connaissance de la température de chaque couche de la pièce en formation, ainsi que des mécanismes de thermo-oxydation sont indissociables. Jusqu'à présent, ce couplage thermique/chimique était inexistant. Avec cette vision, Pérot [29], qui optimise la coalescence-densification en rotomoulage par la simulation, a raison d'affirmer que la dégradation thermique reste aujourd'hui encore un verrou scientifique pour le procédé.

En absence d'étude poussée dans le domaine de la thermostabilité des polymères au cours du rotomoulage, nous nous sommes interrogés sur la manière dont ce problème était abordé ailleurs. En sachant que le polymère fondu est sollicité à des températures élevées pendant un certain temps en extrusion, nous nous sommes intéressés à ce procédé.

III Thermo-oxydation des polymères

Au cours de l'extrusion, le polymère, initialement à l'état solide, fond dans une vis chauffée avant de refroidir en bout de cycle. Le temps de cycle est plus faible qu'en rotomoulage. Toutefois, la présence d'oxygène peut dégrader le polymère le long de la vis.

III.I Stabilité thermique des polymères en extrusion

Les études, qui sont menées à ce sujet, visent à établir les mécanismes mis en jeu lors de la thermo-oxydation du polymère à l'état fondu. Dans le cas des polyoléfines par exemple, la dégradation débute avec la formation de radicaux alkyles P^\bullet qui réagissent ensuite avec l'oxygène de l'air pour former des radicaux peroxydes PO_2^\bullet . La formation de ces différents radicaux peut conduire à la rupture des chaînes macromoléculaires. Celle-ci engendre la diminution de la masse molaire moyenne en poids M_w [34] et de la masse molaire moyenne en nombre M_n . M_w et M_n deviennent alors des critères pertinents et l'étude de leur variation permet de suivre l'avancée de la thermo-oxydation. La connaissance de leur évolution [35] permet ainsi d'optimiser les conditions opératoires en extrusion.

El'darov et al. [35] proposent de modéliser l'évolution de M_n en extrusion par l'expression suivante :

$$-\frac{d(M_n)_l}{dl} = \frac{M_n^2}{1.10^3 V} (K_d^{P^\bullet} - K_i^{P^\bullet})[P^\bullet] + K_d^{PO^\bullet}[PO^\bullet] \quad (4)$$

avec

- l , la position du polymère dans la vis de l'extrudeuse par rapport à la trémie d'alimentation ;
- $K_d^{P^\bullet}$ la constante cinétique de la réaction correspondant à l'isomérisation du P^\bullet ;
- $K_d^{PO^\bullet}$ la constante cinétique de la réaction correspondant à la décomposition du radical PO^\bullet ;
- $K_i^{P^\bullet}$ la constante cinétique de la réaction correspondant à la prise de masse. Contrairement aux deux réactions précédentes, au cours de cette réaction, la chaîne macromoléculaire gagne de la masse ;

- V , la vitesse d'écoulement de la matière.

Les auteurs affirment alors que sa résolution (équation 4) dans les conditions thermiques du procédé reproduit la réalité physique. Pourtant, aucune comparaison n'a été faite avec l'expérience. Afin d'assimiler les résultats numériques obtenus, les trois points ci-dessous sont à clarifier :

- La réalité du schéma réactionnel.
- Les principales modifications engendrées par l'oxydation.
- La diffusion de l'oxygène dans le polymère fondu.

III.II La réalité du schéma réactionnel

Il existe depuis les années 40 un accord général sur le caractère radicalaire [36] en chaîne des réactions d'oxydation de substances hydrocarbonées. Bolland [37] a été le pionnier dans ce domaine. Ce schéma, aussi appelé «schéma standard», s'écrit dans le cas général de la manière suivante :

L'amorçage



Dans le cas du polyéthylène et du polypropylène, les radicaux alkyles P^\bullet provenant du PE et du PP s'écrivent selon la figure I.6 :

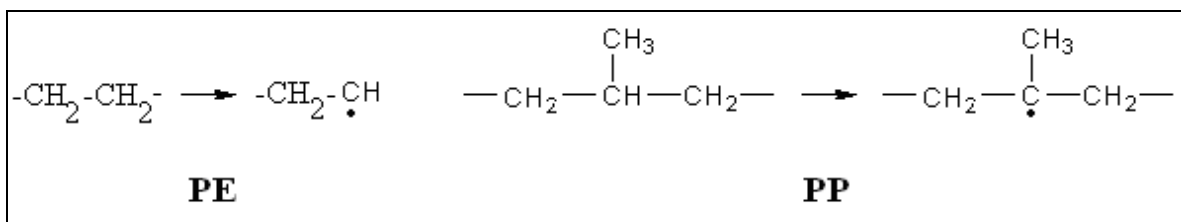
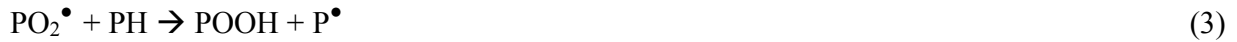


Figure I.6: Radicaux alkyles issus respectivement du PE et du PP.

La propagation



La [figure I.7](#) présente schématiquement la réaction (3) pour le PP :

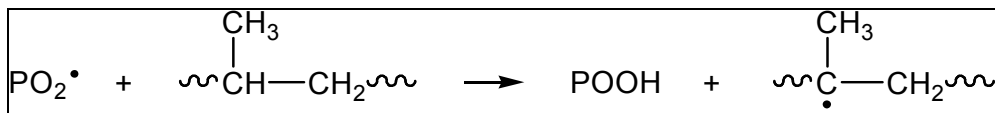


Figure I.7: Réaction (3) pour un substrat PP.

La Terminaison



1) L'amorçage

L'amorçage a été l'acte élémentaire le plus controversé [38]. En effet, dans son schéma standard, Bolland considère que les radicaux résultent directement de la décomposition du polymère à cause de la présence d'impuretés (restes de catalyseurs) ou d'irrégularités structurales ou par une attaque directe du polymère par l'oxygène. Or, dans les années 90, des analyses cinétiques ont prouvé qu'à température modérée, les radicaux proviennent essentiellement d'espèces plus instables générées par l'oxydation. Les hydroperoxydes, principaux produits de la propagation, amorceraient alors la thermo-oxydation. De nombreux auteurs se sont penchés sur cet acte capital.

a) Discussion sur les réactions d'amorçage

Depuis Bolland, la communauté scientifique est partagée entre deux visions différentes des réactions d'amorçage de l'oxydation thermique. Une partie des auteurs pense que l'amorçage est dû à la décomposition du polymère par dissociation des liaisons C-C, alors que l'autre estime que

c'est la décomposition des hydroperoxydes qui amorce la thermo-oxydation. En fait, ces deux amorçages coexistent. La prédominance de l'un sur l'autre dépend des conditions thermiques de vieillissement. La thermolyse est favorisée [39] pour des températures supérieures à 250 °C. Or, tous les diagrammes T-t en rotomoulage (cf. [Figure I.2](#)) indiquent que la température excède rarement 250 °C. Dans ce cas, cet amorçage devrait être négligeable. La décomposition des hydroperoxydes devrait être la source principale d'amorçage de la thermo-oxydation en rotomoulage.

Il est connu que deux modes de décomposition des hydroperoxydes coexistent [40-42]. Ce mécanisme prend la forme générale suivante :

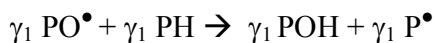
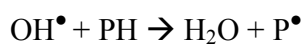


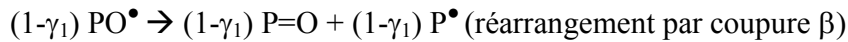
- Dans le cas de la décomposition unimoléculaire : $\delta = 1, \alpha = 2, \beta = 0$, la constante de vitesse est notée k_{1u}
- Dans le cas de la décomposition bimoléculaire : $\delta = 2, \alpha = 1, \beta = 1$, la constante de vitesse est notée k_{1b}

L'écriture de l'acte d'amorçage peut sembler surprenante (non respect de la stœchiométrie) mais il faut comprendre que tout un ensemble de réactions intermédiaires [43] se produisent. Il s'agit donc d'une réaction bilan.

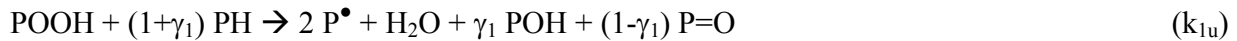
b) Dans le cas unimoléculaire

Dans le cas d'un amorçage unimoléculaire, la coupure de la liaison PO-OH est largement favorisée ($E_d = 140\text{-}150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [44]) par rapport à celle de la liaison POO-H ($E_d = 464 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et à celle de la liaison P-OOH ($E_d = 292 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [45]). Les différentes réactions s'écrivent :





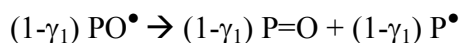
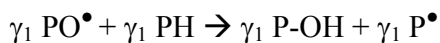
Soit au bilan,



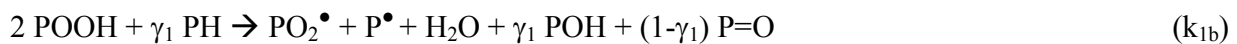
γ_1 représente le rendement de la décomposition par coupure β .

c) Dans le cas bimoléculaire

Les différentes réactions s'écrivent :



Soit au bilan,



La littérature [46] nous indique que l'énergie d'activation de la décomposition unimoléculaire est supérieure à celle de la décomposition bimoléculaire avec les coefficients préexponentiels qui varient de la même façon. L'énergie de la décomposition unimoléculaire est de l'ordre de 138 kJ.mol⁻¹ [47] alors que l'énergie de la décomposition bimoléculaire est de l'ordre de 95 kJ.mol⁻¹ [38] dans le cadre du vieillissement thermique du polypropylène à l'état solide.

2) La propagation

La propagation est généralement décomposée en deux étapes :

- Une première réaction du radical alkyle, produit au cours de l'amorçage, avec

l'oxygène de l'air. Cette réaction s'écrit :



La [figure I.8](#) présente schématiquement la réaction (2) pour le PP :

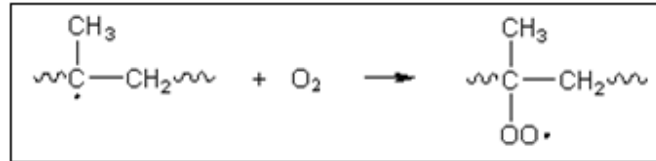


Figure I.8: Réaction (2) pour un substrat PP.

Cette réaction de propagation est très rapide : sa constante de vitesse est comprise entre 10^8 et 10^9 $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [48] et son énergie d'activation est proche de zéro [48], c'est-à-dire que tous les radicaux P^\bullet se transforment quasi-instantanément en radicaux PO_2^\bullet dès lors que l'oxygène est présent en quantité suffisante [49].

- La seconde réaction de propagation fait réagir le radical peroxyde formé précédemment avec le substrat.

Soit,



Le radical alkyle P^\bullet résulte de l'arrachement d'un hydrogène labile sur le polymère, noté PH. L'hydroperoxyde POOH résultant se décompose par voie unimoléculaire (k_{1u}) ou bimoléculaire (k_{1b}). Et ainsi de suite... Le radical alkyle P^\bullet , très réactif, réagit avec O_2 pour produire quasi-instantanément le radical peroxyde PO_2^\bullet tant qu'il y a de l'oxygène [49] etc... Il y a formation d'une boucle fermée : l'oxydation produit son propre amorceur : le groupe POOH.

La réaction (3) est nettement plus lente que la réaction (2). De plus, sa vitesse dépend de l'énergie de dissociation de la liaison C-H du polymère de départ. On sait par ailleurs que les polymères constitués de noyaux aromatiques sont plus stables thermiquement que le polyéthylène, lui-même plus thermostable que le polypropylène [50]. En effet, l'hydrogène du carbone tertiaire du PP est

plus labile que l'hydrogène du carbone secondaire du PE. Cette énergie d'activation varie également avec l'environnement de la liaison CH. Dans le cas de composés modèles du polypropylène, Korcek obtient une énergie d'activation de $65,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [51] pour la réaction (3). On conservera cette valeur pour le PP.

Pour conclure sur les étapes de propagation, il est évident que les polymères contenant des C-H de noyaux aromatiques tels que les PEEK et les polyimides luttent efficacement contre la thermo-oxydation, c'est pourquoi ils sont dits thermostables. Par contre, les polymères contenant des C-H aliphatiques tels que le polypropylène et le polyéthylène sont sensibles à la thermo-oxydation et nécessitent un système de stabilisation approprié pour éviter leur dégradation durant leur mise en œuvre.

3) La terminaison

Un consensus existe entre les chercheurs sur la terminaison de l'oxydation qui comprend, en absence de stabilisant, trois actes (réactions (4), (5) et (6)). Il s'agit d'un processus de désactivation par combinaison bimoléculaire des radicaux. Ces réactions s'écrivent alors :



Ces actes sont très rapides et pour les polymères en général, $k_4 > k_5 > k_6$.

Si le milieu est riche en oxygène, la terminaison entre deux radicaux peroxydes PO_2^{\bullet} est majoritaire [40]. En effet, comme la réaction (2) est très rapide, les radicaux alkyles se transforment instantanément en radicaux peroxydes.

Toutefois, la réaction (6) a été revisitée ces dernières années. La faible efficacité de la terminaison (6) (par rapport à (4) et (5)) s'explique à présent par la présence d'un tétraoxyde intermédiaire [52] qui se décompose par la suite. L'ensemble des réactions correspondantes (apparition du tétraoxyde, décompositions du tétraoxyde, combinaisons «terminante» et «non-

terminante») sont présentées ci-dessous :

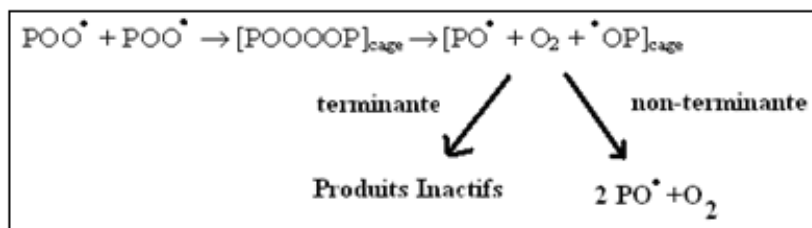


Figure I.9: Réactions (6) pour un substrat PP.

Thomas [53] montre que la réaction non-terminante a une énergie d'activation de 65 kJ.mol^{-1} et serait cinq fois plus rapide que la réaction terminante. Philippart et al. [54] se sont intéressés à cette réaction terminante pour connaître ses produits inactifs. Selon ces mêmes auteurs, une recombinaison dans la cage conduirait soit au POOP (selon la réaction (6a1), Figure I.10) soit à un alcool et une cétone (selon la réaction (6a2), Figure I.10) :

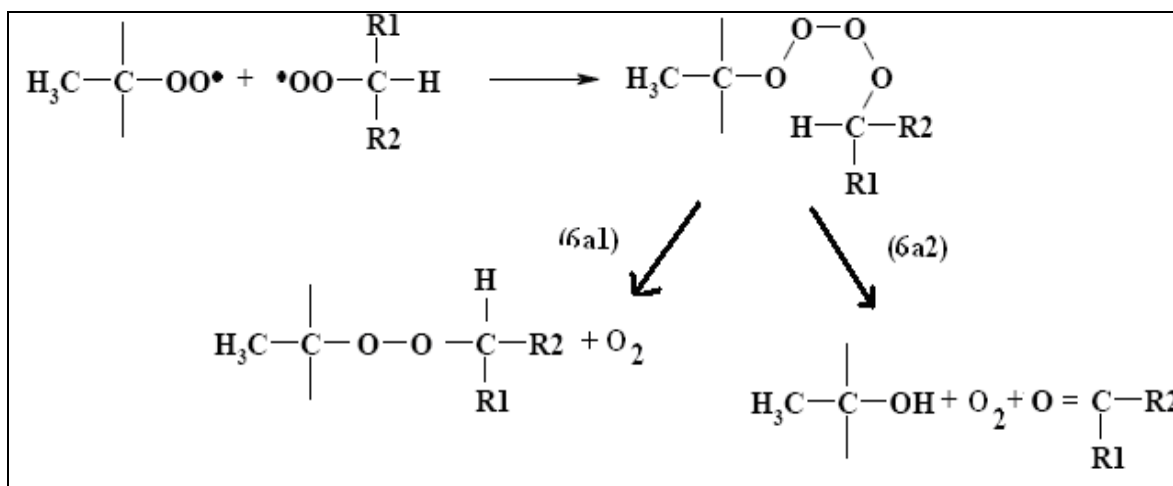


Figure I.10: Terminaison d'après Philippart [54] pour un substrat PP.

Ces réactions confirment donc un mécanisme ayant pour intermédiaire un tétraoxyde POOOOP, composé très instable dont la décomposition par le mécanisme de Russel [55] conduit à un carbonyle et un alcool (réaction (6a2)). La recombinaison dans la cage prédominerait à haute température [55]. L'énergie d'activation de la réaction (6a2) serait de l'ordre de 17 kJ.mol^{-1} [56] et serait supérieure à l'énergie d'activation de la réaction (6a1) [56]. A notre connaissance, aucune donnée cinétique sur la réaction (6a1) ne nous est donnée dans la littérature. On peut toute fois préciser par déduction qu'elle serait située entre 0 et 17 kJ.mol^{-1} .

En résumé, le schéma standard a été employé par différents auteurs pour décrire les grandes tendances du vieillissement thermique du PP à l'état solide (Philippart) et à l'état fondu (El'darov). Le raffinement de certaines de ces réactions (en particulier de terminaison) permet d'expliquer la formation d'un certain nombre de produits d'oxydation : carbonyles (Philippart et El'darov), alcools (Philippart et El'darov) et ponts peroxydes POOP (Philippart).

4) Les Composés Organiques Volatils (COV)

La formation des composés organiques volatils (COV), qui émanent du polymère dès les tous premiers actes d'oxydation, n'est pas encore clairement explicitée. Leur concentration pouvant atteindre des valeurs non négligeables à haute température, ils peuvent être la source de nombreux défauts (porosité) dans un procédé exempt de pression tel que le rotomoulage.

Pendant longtemps, l'absence de techniques appropriées a été un frein à la détection des produits volatils [57-61]. Toutefois, l'ingéniosité de certains a permis de les mettre en évidence. On cite par exemple «l'ampoule» de Philippart et al. [62, 63] dans le cas de la photo-oxydation du polypropylène, le réacteur annulaire de Kiryushkin et al. [64] et le PMT (Photo counting photoMultiplier Tube) de Celina et al. [65] dans le cas du vieillissement thermo-oxydant du PP à température modérée.

Ces appareils ne sont pas adaptés au suivi direct des concentrations de COV qui émanent des polymères au cours de leur mise en œuvre. En général, l'échantillon est dégradé à forte conversion dans une enceinte hermétique, de manière à accumuler les COV, puis le gaz est analysé à l'aide d'un détecteur. Dans ces conditions opératoires, on ne peut pas avoir accès aux premiers actes de dégradation, ce qui pose un réel problème pour l'interprétation. Le [tableau I.1](#) décrit les COV détectés pendant différents vieillissements :

Auteurs	Condition vieillissement	Matériaux	Technique d'analyse	Résultat qualitatif	Résultat quantitatif
Philippart	photo-oxydation	PP	Ampoule + MS	acétone CO CO2 méthanol acide formique acide acétique eau	34,4 mol/kg / / 6,9 mol/kg / 23,2 mol/kg /
Kiryushkin	thermo-oxydation 10 mg 130°C 750 torr	PP	Réacteur annulaire	acétone CO CO2 eau	/ / / /
Céline	thermo-oxydation 10 mg 150°C	PP	PMT	formaldéhyde acide acétique	/ /
Barabas	thremo-oxydation 120, 130, 140°C 760 torr	PP	GPC	acétone acétaldéhyde méthyle acroléine méthyle éthyle cétone méthyle propyle cétone 2, 4 diméthyle furane	2,5 mmol/mol (50min à 140°C)

Tableau I.1: Présentation des différents COV détectés en photo et thermo-oxydation du PP. MS : Mass Spectrometer ; PMT : Photo counting photoMultiplier Tube ; GPC : Gas Phase Chromatography.

En conditions isothermes, l'acétone et l'acétaldéhyde [64-66] ont été détectés en tant que produits volatils majeurs durant la dégradation thermique du polypropylène à température modérée (typiquement, à 130 et 140°C). Par ailleurs, le formaldéhyde [64] ainsi que la méthyle acroléine [66] ont aussi été décelés pendant le vieillissement du PP à 130 et 140 °C. Hoff et al. [67] ont détecté 47 autres composés organiques volatils (dont ceux cités précédemment) durant le vieillissement thermo-oxydant du PP entre 120 et 280 °C. L'acétone, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et la méthyle acroléine sont les composés majoritaires qui émanent du polymère (pour un vieillissement thermo-oxydant entre 120 et 280 °C). Par ailleurs, les matériaux stabilisés thermiquement dégagent les mêmes composés volatils tant que le polymère ne contient pas plus de 1 % en masse de stabilisants thermiques [67]. Chien et Kiang [68] ainsi que Hoff et Jacobsson [67] décrivent leurs mécanismes de formation.

D'un point de vue quantitatif, les seules données de la littérature sont exprimées en pourcentage. Par exemple, Hayashi et al. [69] chiffrent la conversion du PP en produits volatils à près de 90 % de la masse initiale durant un vieillissement isotherme à 250 °C (au bout de 20 min). 93,6-96,2 % [70] du polyéthylène (à 420 °C, temps inconnu), 96,1-99,1 % du PP (à 380 °C, temps inconnu) et plus de 99,1 % du polystyrène (à 350 °C, temps inconnu) sont convertis en COV dont le dioxyde

de carbone [54, 62-64, 66], le monoxyde de carbone [54, 62-64, 66, 71] et l'eau [54, 62-64, 66].

La détection des *COV* pendant la dégradation thermique à température variable et à haute température a aussi fait l'objet de recherches. Dans ces conditions, les températures de vieillissement s'étalent entre 600 et 1600 °C. L'objectif ici a été d'analyser les substances toxiques (d'un point de vue environnemental) qui émanent des polyoléfines lors de leur pyrolyse. Au cours de leur mise en œuvre (à température variable), les polymères dégageraient les mêmes substances [72] mais à une plus faible concentration. Entre 200 et 300 °C par exemple, l'acétaldéhyde et le formaldéhyde [72, 73] ont été détectés en tant que principaux *COV* se dégageant du PET durant son extrusion.

Finalement, avec des moyens simples, Philippart et al. [62] détectent qualitativement les mêmes composés en photo-oxydation que Zimmermann [72] ou Villain [73] en thermo-oxydation.

Mais, si nous ne sommes pas aujourd'hui capables de mesurer directement les faibles concentrations en *COV* qui émanent des polymères durant leur mise en œuvre, nous avons une idée des mécanismes de formation [62, 63, 67, 68, 74] correspondants (en tout cas, pour les *COV* majoritaires). Par exemple, la formation de l'acétone a été mise en évidence dans le cas de la photo-oxydation du PP. Elle est attribuée à la décomposition intramoléculaire de cétones (par le mécanisme de Norrish II (noté N II) [75] ci-dessous).

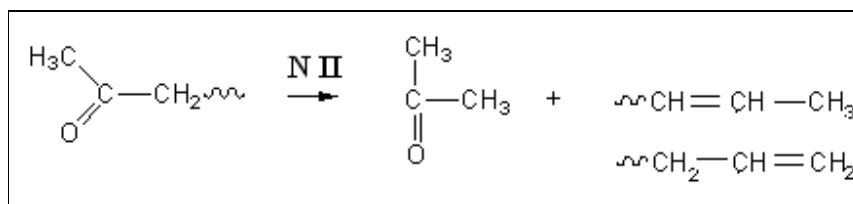


Figure I.11: Mécanismes de formation de l'acétone pour un substrat PP (mécanisme de Norrish II, (N II)).

Si à cette échelle, nous ne sommes pas capables de quantifier avec précision les évolutions de concentrations des *COV* au cours des vieillissements, nous avons les moyens techniques pour estimer directement les modifications moléculaires, macromoléculaires et macroscopiques engendrées par l'oxydation.

III.III Principales modifications engendrées par l'oxydation

Dans la littérature, on observe l'évolution de plusieurs grandeurs chimiques, physiques et mécaniques. On cite par exemple la formation des groupements carbonyles [57, 76-78], la perte de masse [79-81] ou le changement de la viscosité [82-84] et donc de la masse molaire moyenne en poids ou en nombre. Dans le cadre du rotomoulage, on a vu précédemment que la déformation à la rupture est le critère mécanique le plus pertinent [19] pour suivre les modifications engendrées par la dégradation thermique. Ces différents points amènent à la discussion aux trois échelles de modifications engendrées par une exposition thermique prolongée des polymères.

1) Modifications Moléculaires (carbonyles et pertes de masse)

Au cours du vieillissement thermique, la cible est le motif monomère. C'est pourquoi de nombreux travaux se sont attachés à la détermination et à la quantification des différentes espèces chimiques issues de la dégradation du polymère. Plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées. On peut citer la spectrophotométrie fluorescente [85] ou encore le XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) [86]. Nagasawa et al. [87] ont été les premiers à utiliser la spectrophotométrie InfraRouge (IR) pour le suivi du vieillissement thermique de films en poly(acrylonitrile-co-styrene). Depuis, cette technique reste la plus qualitative [88, 89] pour le suivi des changements structuraux au cours des vieillissements des polymères.

Les fonctions carbonyles et hydroxyles sont les entités chimiques qui apparaissent et évoluent au cours du vieillissement. Elles apparaissent en IR à des absorbances respectives de 1720 et 3400 cm^{-1} [90, 91]. Grâce à la loi de Beer-Lambert et des coefficients d'extinction molaire ε correspondants, la concentration de ces fonctions est quantifiable. La [figure I.12](#) montre les évolutions de concentrations en fonctions carbonyles, notées $[CO]$, pendant le vieillissement isotherme de films en polypropylène de 500 μm d'épaisseur pour différentes températures [89] :

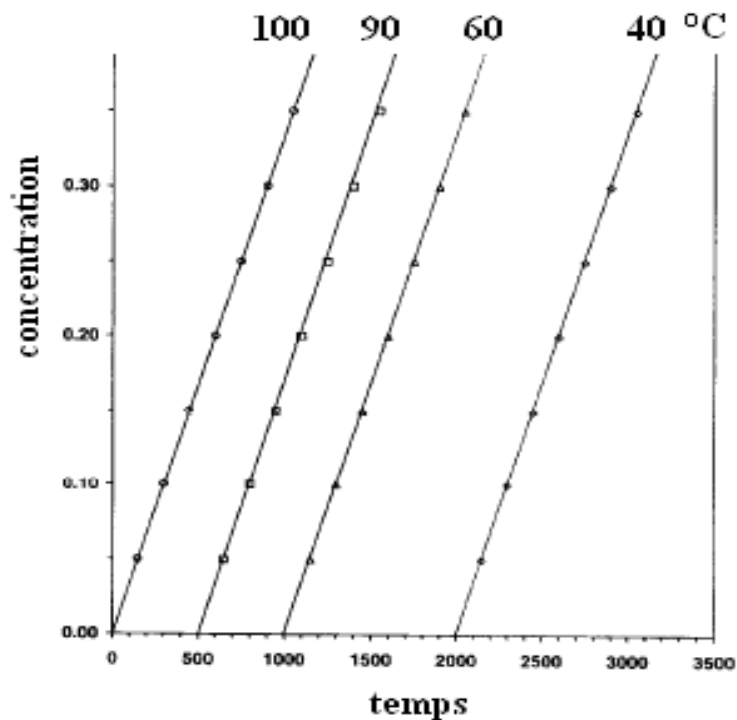


Figure I.12: Evolutions des [CO] durant le vieillissement thermique d'un film PP de 500 μm d'épaisseur [89] sous air (à différentes températures à l'état solide 40, 60, 90 et 100 °C).

Plus la température augmente, plus le temps d'induction diminue. On note par ailleurs que la vitesse maximale ne dépend pas de la température. Il est surprenant d'avoir une énergie d'activation correspondante nulle.

Les modifications structurales jouent cependant un rôle indirect dans la fragilisation du polymère. Par contre, les coupures de chaînes sont directement impliquées.

2) Modifications Macromoléculaires (M_w , M_n)

Un environnement oxydant peut entraîner deux types de modifications à l'échelle macromoléculaire :

- Des coupures statistiques de chaînes
- Des réticulations (création, à terme, d'un réseau tridimensionnel)

Ces deux modifications ont une influence importante sur le comportement mécanique (à l'échelle

macroscopique) du matériau. Dans le cas des thermoplastiques et plus particulièrement du PP, le nombre d'actes de réticulation x est négligeable devant le nombre de coupures de chaînes s [92]. C'est pourquoi on dit que les coupures de chaînes jouent un rôle primordial dans la fragilisation que peut subir le polymère dans un environnement oxydant. Dans ce cas, on trouve $s \gg 4x$ [92] avec $x \approx 0$.

Le nombre de coupures de chaînes s , à l'instant t , est donné par la relation suivante :

$$s(t) = \frac{1}{M_n(t)} - \frac{1}{M_{n0}} \quad (5)$$

M_{n0} étant la masse molaire moyenne en nombre initiale ; $M_n(t)$ la masse molaire moyenne en nombre à l'instant t . M_n est reliée à la masse molaire moyenne en poids M_w par la relation suivante :

$$M_{wt} = M_{nt} * I_{pt} \quad (6)$$

où I_{pt} représente l'indice de polydispersité (souvent supposé proche de 2 et donc constant en première approche) à l'instant t .

D'une manière générale (si $x \neq 0$), la réticulation et les coupures de chaînes sont liées à la masse molaire par les relations de Saito :

$$s(t) - x(t) = \frac{1}{M_n(t)} - \frac{1}{M_{n0}} \quad (7a)$$

et

$$\frac{s(t)}{2} - 2x(t) = \frac{1}{M_w(t)} - \frac{1}{M_{w0}} \quad [92] \quad (7b)$$

Néanmoins, les coupures de chaînes ne sont pas directement mesurables. Il existe d'autres méthodes plus directes pour mesurer les propriétés macromoléculaires. A partir de la viscosité au plateau Newtonien η_0 et dans un régime enchevêtré ($\alpha = 3,4$), la loi d'échelle (équation 8) permet d'estimer, à une constante K près, la masse molaire moyenne en poids M_{wt} du polymère.

$$\eta_0(t) = K * M_{wt}^{3,4} \quad [93] \quad (8)$$

A 210 °C par exemple, $K = 1,072 \cdot 10^{-15}$ unités S.I [94] (polypropylène isotactique).

En rotomoulage, la masse molaire moyenne en poids M_{wt} doit être supérieure mais proche de la

valeur critique M_F correspondant au seuil d'enchevêtrement [50]. Si elle est inférieure, le polymère, à l'état fondu, est trop fluide. Les déformations plastiques responsables de la ténacité élevée du matériau sont trop faibles et la pièce est fragile. Si elle est supérieure à M_F , le polymère est très visqueux et empêche un bon écoulement de la matière.

La transition ductile-fragile est souvent mise en évidence à partir des courbes $G_{Ic}-M_{wt}$ ou ϵ_r-M_{wt} . Dans ces courbes, G_{Ic} est le taux de restitution d'énergie critique en mode I et ϵ_r est la déformation à la rupture.

Fayolle et al. [95] ont établi un M_F de l'ordre de $70 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le polyéthylène et de l'ordre de $200 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le polypropylène isotactique.

3) Modifications Macroscopiques (ϵ_r et propriétés mécaniques)

La fragilisation des pièces mises en œuvre résulte directement des modifications du comportement mécanique du matériau. Il a été montré que la déformation à la rupture est la propriété mécanique la plus sensible au vieillissement thermique. La [figure I.13](#) présente les résultats de travaux de Fayolle [95] dans le cas du vieillissement thermique du PP à l'état solide :

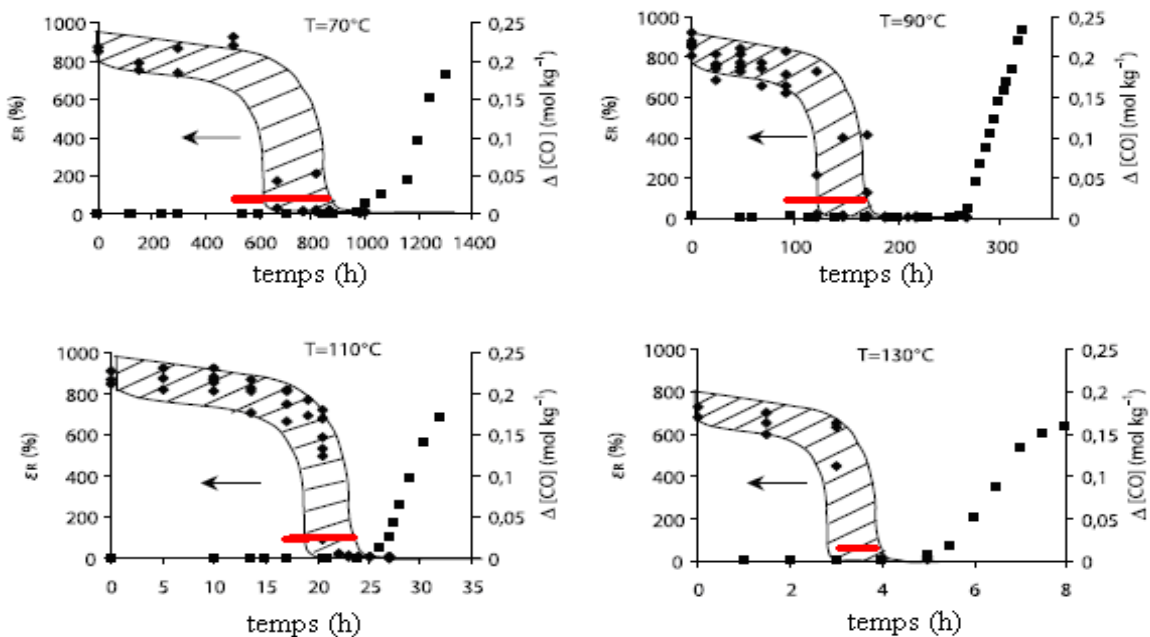


Figure I.13: Evolution des déformations à la rupture et $[\text{CO}]$ à 70, 90, 110 et 130 °C [95].

On constate que la fragilisation apparaît pour des concentrations $[CO]$ faibles, quasiment indétectables par les analyses IR ($\Delta[CO] < 0,01 \text{ mol.kg}^{-1}$). On note aussi que, plus la température augmente, plus la fragilisation apparaît tôt. A 130 °C, par exemple, il faut 3 h pour fragiliser l'échantillon. La déformation à la rupture est quasiment divisée par deux par rapport à celle d'un échantillon non vieilli ($\varepsilon_r = 700 \%$). On imagine qu'à plus haute température, il faudra beaucoup moins de temps (de l'ordre de la minute) au PP pour se fragiliser.

Cependant, toutes ces modifications moléculaires, macromoléculaires et macroscopiques engendrées par la dégradation thermique ont été quantifiées sur des échantillons minces (une centaine de micromètres d'épaisseur). Or, les pièces rotomoulées sont épaisses (de l'ordre du millimètre). Comment tenir compte alors de ces modifications dans l'épaisseur d'une pièce rotomoulée?

Pour répondre à cette question, il est nécessaire de connaître la diffusion de l'oxygène dans une pièce épaisse à l'état fondu.

III.IV Diffusion de l'oxygène dans une pièce épaisse

L'oxygène pénètre dans un polymère «sans obstacle» à l'état fondu [35]. Toutes les chaînes se dégradent alors à la même enseigne. Ceci a été montré par El'darov [35] en extrusion pour des pièces de faibles épaisseurs. Par contre, en rotomoulage, les épaisseurs sont plus importantes et comme Oliveira et al. [2] l'ont décrit, les pièces présentent un gradient de propriétés moléculaires, macromoléculaires et a priori macroscopiques entre la surface en contact avec l'air interne et celle en contact avec le moule. Ceci confirmerait l'hétérogénéité de l'oxydation dans une pièce rotomoulée.

1) A l'état solide

Dans le cas des pièces épaisses [96] à l'état solide, la vitesse maximale d'oxydation r_s , ainsi que la distribution des produits d'oxydation sont une fonction de l'épaisseur L . La [figure I.14](#) présente l'allure de la courbe correspondante :

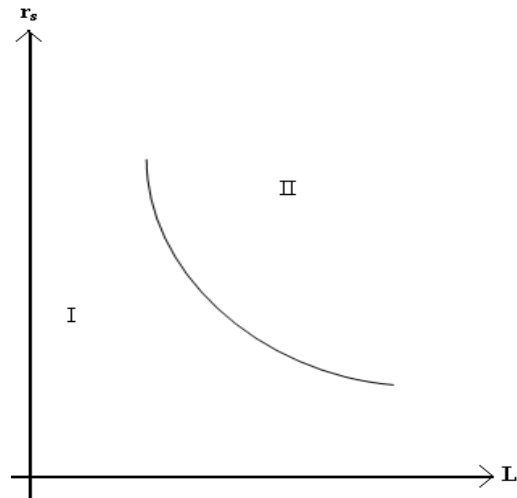


Figure I.14: Les deux régimes cinétiques d'oxydation thermique des polymères semi-cristallins [96].

Celle-ci présente deux domaines distincts :

- Domaine I : pour de faibles épaisseurs d'échantillon, la cinétique d'oxydation n'est pas contrôlée par la diffusion. L'oxydation est homogène dans l'épaisseur L . Les distributions de concentration des carbonyles ont la forme suivante :

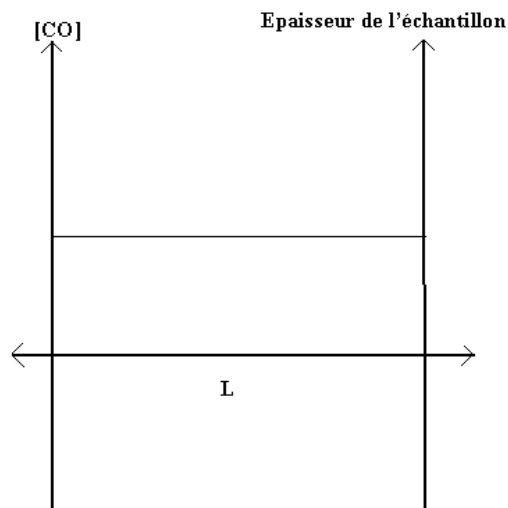


Figure I.15: Distribution «homogène» de la concentration des carbonyles.

- Domaine II : Pour d'importantes épaisseurs d'échantillon, la cinétique d'oxydation est contrôlée par la diffusion. Des gradients d'oxydation apparaissent (figure I.16). Les surfaces en contact avec l'oxygène de l'air connaissent un état de dégradation avancé par rapport au cœur de l'échantillon. Cette tendance s'accroît avec des épaisseurs plus importantes. Une structure couche oxydée/cœur (intact) apparaît progressivement.

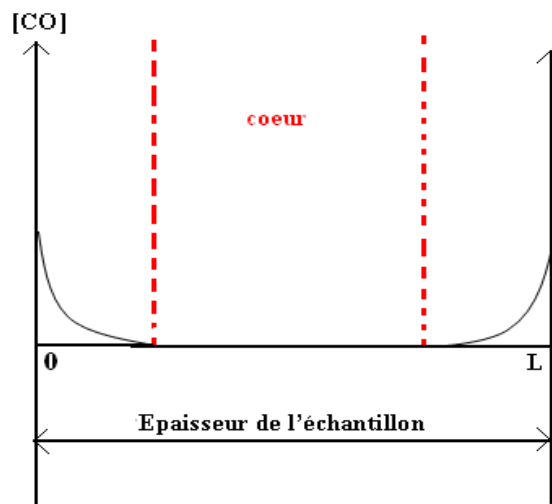


Figure I.16: Distribution «hétérogène» de la concentration des carbonyles.

2) A l'état fondu

A l'état fondu, il est connu [35, 96] que la distribution de la concentration des carbonyles est homogène. En d'autre terme, la cinétique d'oxydation à l'état fondu ne serait pas contrôlée par la diffusion. Pourtant, en rotomoulage, certains auteurs ont mis clairement en évidence un gradient de concentration des espèces formées au cours de l'oxydation entre les deux surfaces opposées. On se pose alors les questions suivantes : Peut-on parler de couche oxydée «stationnaire» ou plutôt «évolutive» au cours du temps à l'état fondu ? Quelle serait alors l'épaisseur de ces «pseudo couches oxydées» après une opération de mise en œuvre ? Est-ce que le gradient serait plus ou moins marqué à l'échelle macromoléculaire ou macroscopique ?

Boss et al. [97] ont étudié la couche oxydée à l'état fondu d'un échantillon épais en PP. L'épaisseur de cette couche a été estimée à 0,6 mm. Stuetz et al. [98] ont qualifié à leur tour une couche oxydée un peu plus grande que celle établie par Boss et al [97]. Celles-ci ont cependant

été établies pour des pièces pyrolysées (conditions de vieillissements extrêmes).

L'avancée de l'oxydation dans le volume dépend à la fois des paramètres cinétiques des réactions mises en jeu et de la capacité de l'oxygène à pénétrer jusqu'aux sites sensibles. Pour prendre en compte ce dernier point dans le cadre du rotomoulage, des études sur la diffusion de l'oxygène dans le volume des pièces en formation sont nécessaires.

Par ailleurs, la littérature nous indique les lois de diffusion des espèces dans un échantillon épais [99-104] (à l'état solide). La plupart de ces auteurs ont utilisé la seconde loi de Fick présentée ci-dessous (dans un cas unidirectionnel et instationnaire) et une cinétique d'ordre 1 ($r_s = k [O_2]$) pour calculer la concentration d'oxygène au temps t dans une tranche élémentaire située à la profondeur x dans l'épaisseur de la pièce :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - k[O_2] \quad (9)$$

avec D le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'échantillon [105] qui est exprimé en $m^2.s^{-1}$ et k la constante cinétique de la réaction d'oxydation supposée d'ordre 1.

A l'époque, l'enjeu était de déterminer les épaisseurs des couches oxydées. On peut modéliser aujourd'hui la couche oxydée L_k (à l'état solide), correspondant à la limite entre oxydation homogène et oxydation hétérogène par l'expression ci-dessous :

$$L_k = \left(\frac{D}{k}\right)^{\frac{1}{2}} \quad [105] \quad (10)$$

III.V Synthèse

Les mécanismes de dégradation thermique des polymères ne sont pas clairement identifiés aux températures de mise en œuvre. Dans la littérature, ceux-ci sont proposés soit aux températures modérées (où le polymère est à l'état solide), soit aux très hautes températures (correspondant au domaine de la pyrolyse). Entre ces deux domaines, peu de modèles existent. On peut citer celui développé par El'darov et al. [35] lors de la dégradation thermique du PE en extrusion (sous air,

T). On pourrait appliquer leur modèle en rotomoulage puisque les deux domaines de températures sont assez proches l'un de l'autre. Cependant, les *COV*, essentiels dans le domaine de températures étudié, ont été négligés. En plus, seule l'échelle macromoléculaire a été étudiée. Or, plus le nombre de critères de vérification est élevé, plus la validité du modèle, tiré du schéma réactionnel, est avérée. Par contre, ces auteurs établissent des profils originaux de M_w le long de la vis. Indirectement, la concentration d'oxygène dans l'épaisseur d'un échantillon fondu est prise en considération. En extrusion, comme en rotomoulage, la cinétique de dégradation est contrôlée par la diffusion dans le polymère fondu.

La compréhension des mécanismes de dégradation thermique des polyoléfines au cours de leur mise en œuvre est complexe. Une analyse rigoureuse des *COV* qui émanent du polymère apporterait d'amples informations. De plus, la connaissance de la diffusion de l'oxygène dans un échantillon épais à l'état fondu est cruciale pour déterminer les distributions moléculaires, macromoléculaires et macroscopiques engendrées.

On sera confronté à un niveau de complexité supplémentaire en présence d'additifs. En effet, les polymères utilisés dans la fabrication des pièces sont rarement «purs». Il existe toujours plusieurs stabilisants thermiques ou antioxydants dans le polymère pour retarder la dégradation durant la mise en œuvre. En rotomoulage, on utilise souvent un mélange d'antioxydants phénoliques et de phosphites organiques. Le paragraphe suivant décrit les mécanismes mis en jeu ainsi que leur cinétique de consommation.

IV Stabilisation thermique des polymères

Nous avons vu précédemment que les polymères sont confrontés à des températures assez élevées pendant leur mise en œuvre. Cet environnement oxydant peut alors engendrer des modifications. Ces modifications conduisent notamment à la formation d'espèces absorbant dans le visible et donc à une coloration, plus ou moins importante, selon le procédé et le cycle thermique. En rotomoulage, les cycles thermiques sont les plus longs [50] et les polymères sont confrontés à de hautes températures pendant longtemps. Autant dire que ce procédé offre les conditions de mise en œuvre les plus agressives [50]. L'ajout d'additifs retardant l'avancée de la dégradation est

donc plus que nécessaire pour les matériaux rotomoulables. Il existe différentes natures de ces entités chimiques nommées antioxygènes ou antioxydants. Nous allons détailler ci-dessous leur nature, les avantages et les défauts de chacun avant de discuter des meilleurs moyens de lutte à adopter contre la dégradation thermique du polymère au cours du rotomoulage. Notons, dès à présent, que l'efficacité d'un antioxydant dépend à la fois de :

- sa réactivité (fonction chimique) ;
- sa diffusivité (taille de la molécule) ;
- et sa volatilité (En effet, celui-ci ne doit pas diffuser trop vite hors de la pièce et s'évaporer aux températures de mise en œuvre).

IV.I Stabilisants thermiques des polymères

Il existe deux familles d'antioxydants thermiques, couramment employés dans l'industrie, qui ont fait l'objet d'une littérature abondante depuis le début des années 60 [40, 42, 106, 107] :

1) Les interrupteurs de chaîne

Les antioxydants «interrupteurs de chaîne» sont capables d'augmenter la vitesse de terminaison (c'est-à-dire d'interrompre efficacement la réaction de propagation (3)). Si l'on exclut, en première approche, les radicaux libres (de type nitroxyl) surtout utilisés comme antioxydants «photo» ou «radiochimiques», les «interrupteurs de chaîne» les plus courants sont les donneurs d'hydrogène. Il s'agit de phénols encombrés ou d'amines aromatiques secondaires. Ils sont particulièrement efficaces dans les conditions d'utilisation (à température ambiante) à long terme [107]. Ils contiennent un (ou plusieurs) hydrogène(s) plus labile(s) que ceux d'un substrat polymère (PH). C'est pourquoi ils sont notés AH. A titre d'exemple, dans le cas des phénols encombrés, l'énergie de dissociation de la liaison A–H est de l'ordre de 335–355 kJ.mol⁻¹ [108-110], alors que l'énergie de dissociation de la liaison P–H (des polyoléfines) est de l'ordre de 380–395 kJ.mol⁻¹. Cette famille d'antioxydants va donc céder plus facilement un hydrogène à un radical peroxy PO_2^\bullet . En première approximation, son mécanisme d'action peut s'écrire [40, 106, 107] :



Notons que le radical A^\bullet ainsi formé, de même que le radical B^\bullet formé par isomérisation du radical A^\bullet (dans le cas des phénols encombrés), est peu réactif. On peut donc considérer, en première approximation, qu'il s'agit d'une espèce stable, incapable d'amorcer de nouvelles chaînes d'oxydation, même si la réalité est parfois sensiblement plus complexe [111, 112].

Un certain nombre d'auteurs se sont intéressés aux antioxydants phénoliques. Pourtant, peu de données cinétiques existent sur la réaction (72). On trouve par exemple une seule valeur d'énergie d'activation (E_a) dans la littérature. D'après Gol'dberg et al [113], elle serait de 20,5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [113].

Les antioxydants phénoliques sont rarement utilisés seuls. Ils sont souvent associés à d'autres antioxydants avec lesquels ils vont avoir des effets de synergie, par exemple les décomposeurs d'hydroperoxydes (sulfures ou phosphites organiques).

2) Les antioxydants préventifs

Les antioxydants préventifs sont capables de réduire la vitesse d'amorçage (c'est-à-dire de diminuer les vitesses des réactions (1a) et (1b)). Ils sont donc utilisés pour empêcher le démarrage de l'oxydation. Les antioxydants préventifs les plus courants sont des décomposeurs de POOH par voie non radicalaire. Dans les polyoléfines, il s'agit en général de sulfures organiques du type thio-di-propionate (DLTDP ou DSTDP) ou de phosphites organiques. Ces derniers sont réputés efficaces à haute température et dans les conditions de mise en œuvre (typiquement quand $T > 200 \text{ }^\circ\text{C}$), alors que les sulfures sont plutôt efficaces dans les conditions d'utilisation (à température ambiante) à long terme [107]. En première approximation, le mécanisme d'action de cette famille d'antioxydants peut s'écrire [40, 106, 107] :



où Dec désigne un antioxydant préventif (de type sulfure ou phosphite organique).

Parmi les décomposeurs d'hydroperoxydes, on retrouve principalement les phosphites mais il en

existe d'autres natures chimiques différentes telles que les thioesters.

A notre connaissance, la littérature ne nous renseigne pas sur les paramètres cinétiques de la réaction (71). On sait néanmoins qu'elle est en compétition avec les décompositions uni et bimoléculaires des groupes POOH [114].

3) Autres stabilisants thermiques

De même que les phosphites, plusieurs autres natures d'entités chimiques ont été utilisées comme stabilisants pour lutter contre la dégradation thermique des polymères. On peut citer par exemple les amines encombrées (HAS) [115, 116], les thiosemicarbazides (TSC) [117], ou encore plus surprenant la lignine [118], une structure chimique naturelle issue des plantes, proche des phénols.

IV.II Les mélanges synergiques

Les mélanges synergiques employés dans la mise en œuvre des polymères sont souvent constitués d'un interrupteur de chaîne de type phénolique nommé aussi stabilisant thermique primaire et d'un décomposeur d'hydroperoxydes appelé stabilisant thermique secondaire. L'action combinée de ces deux types de stabilisants augmente significativement [119, 120] la stabilité thermique du polymère pendant la mise en œuvre. Jusqu'à une date récente, cette synergie était interprétée en termes d'interactions chimiques entre les stabilisants et leurs sous-produits, par exemple :

- La régénération du phénol par réaction du sulfure avec les produits de réaction du phénol [121] ;
- Ou plus simplement, par le fait que le sulfure réduit l'hydroperoxyde résultant d'un acte de stabilisation par le phénol [122].

Cependant, dernièrement, une analyse cinétique a montré que l'effet synergique proviendrait du fait que les deux familles d'antioxydants agissent à deux stades distincts et complémentaires de la réaction en chaîne [123]. En d'autres termes, il s'agirait d'un simple effet cinétique.

Synthèse sur l'étude bibliographique

Le rotomoulage est un procédé qui présente de nombreux avantages par rapport aux autres procédés conventionnels de mise en œuvre des thermoplastiques. Toutefois, il a un inconvénient majeur. Excepté le fait que seuls le polyéthylène, le polypropylène et les polyamides sont les polymères actuellement mise en œuvre par rotomoulage, les temps de cycle sont longs.

Pour diminuer ce temps, une voie logique est de favoriser les hautes températures. Or, dans ces conditions, les rotomouleurs sont confrontés à une dégradation thermique, a priori hétérogène (structure cœur/peau), qui peut engendrer une fragilisation des pièces. Ils [1, 2] proposent alors d'étudier la cinétique de thermo-oxydation du polymère dans les conditions thermiques du procédé afin d'optimiser le cycle thermique.

D'une manière empirique, cette étude consisterait à comparer la résistance à la dégradation de différents polymères (stabilisés thermiquement) pour un cycle thermique donné. Ce challenge s'annonce difficile et relativement lourd à relever car il existe près de dix huit antioxydants [124] sans compter toutes les combinaisons de stabilisants (différents pourcentages, combinaisons de 2 ou 3 antioxydants, etc...).

Afin d'argumenter rapidement quant à l'efficacité d'un système stabilisant, la simulation apparaît comme la meilleure solution. Dans ce cas, la connaissance théorique des étapes de transformation, des mécanismes de thermo-oxydation et de stabilisation des polymères est cruciale.

Dans le cas du transfert thermique (qui révèle des étapes de transformation), nous sommes proches de la réalité physique. Aujourd'hui, le challenge est de simuler les pseudos paliers de fusion et de cristallisation. Tcharkhtchi et al. [30] proposent d'adapter la méthode enthalpique. En sommant le palier de fusion de chaque couche élémentaire de la pièce en formation, on obtiendrait un pseudo palier de fusion final dans le diagramme T-t. Le pseudo palier de cristallisation pourrait aussi être estimé par la même approche.

Dans le cas des mécanismes de thermo-oxydation, nous sommes un peu plus éloignés de la réalité physique. En effet, le schéma standard, base de la modélisation chimique, a été principalement

développé pour le vieillissement isotherme à température modérée (état solide). Dans le cas particulier du vieillissement thermique à température variable et à l'état fondu, la littérature est, de loin, moins abondante. Dans ces conditions, un point essentiel serait de détailler la formation des produits volatils dans le schéma réactionnel. Mais, à ce jour, à notre connaissance, aucun auteur ne les a encore intégrés au schéma réactionnel. Pourtant, la littérature nous indique leur nature chimique ainsi que leur mécanisme de formation (pour les composés majoritaires).

Afin d'étudier la stabilité thermique des polymères au cours de leur mise en œuvre par rotomoulage, l'élaboration et le couplage des deux modèles (thermique et chimique) est indispensable.

Dans un premier temps, le travail consistera donc à développer le modèle thermique. Si la simulation est réaliste, elle permettra d'avoir un outil capable d'estimer localement, au niveau du moule, dans les différentes couches de polymère en formation, au niveau du four et de l'air interne, la température en chaque instant du cycle thermique.

Dans un second temps, le travail visera à développer un modèle chimique de dégradation thermique. L'objectif sera de présenter un schéma réactionnel englobant l'ensemble des mécanismes mis en jeu pendant la thermo-oxydation du polymère aux températures de mise en œuvre par rotomoulage. Aussi, les *COV* seront considérés.

Une complexité supplémentaire sera la prise en compte des réactions de stabilisation. En effet, les polymères rotomoulables sont rarement «purs», et il existe toujours plusieurs antioxydants dans le matériau.

Nous couplerons par la suite les deux modèles (thermique et chimique étendu aux stabilisants) afin de prédire la dégradation thermique des pièces dans les conditions de mise en œuvre par rotomoulage et tenter de répondre précisément à la question suivante : Le système de stabilisation (IRGANOX 1010 + IRGAFOS 168) du PP, que nous allons étudier, est-il réellement adapté pour le rotomoulage ? Jusqu'à quel point ? Ou dans quelle mesure ? S'il ne l'est pas, quelles solutions seraient à envisager pour se prémunir de la dégradation ?

Chapitre 2 : Matériaux, Méthodes et Caractérisation physico-chimique initiale.

I Matériaux

I.I Choix du polymère

Afin de répondre aux questions posées précédemment, nous avons sélectionné un polymère. Notre choix s'est fait entre les trois polymères suivants :

- Le polyéthylène PE
- Le polypropylène PP
- Les polyamides PA

A l'heure actuelle, 90 % des pièces rotomoulées sont en PE. La plupart des articles de la littérature lui sont d'ailleurs dédiés. Afin d'innover, nous avons écarté le PE de la sélection. Les PA n'ont pas été considérés non plus à cause de leur domaine de rotomoulabilité restreint [2]. Au final, nous avons opté pour le PP. D'ailleurs, il est plus sensible à l'oxydation que le PE.

I.II Les polypropylènes étudiés

Le travail a été réalisé sur deux polypropylènes industriels. Le premier, noté *PPt*, a été fourni par la société ICOPOLYMERS. Sa référence est le *PPT040/RM* (cf. [Fiche technique *PPt*: Annexe 1](#)). Le second, noté *PPS*, provient de la société SOLVAY. Ces deux matériaux se présentent sous la forme de poudres de couleur blanche. Le *PPt* est stabilisé thermiquement. Il est directement employé pour le rotomoulage. Le *PPs* est dit «pur», c'est-à-dire non stabilisé thermiquement. Il n'est pas rotomoulable. Il est vendu comme matériau «de base» par PRIEX RESINS, une des rares entreprises à commercialiser des grades de PP greffés qui servent de liant entre deux polymères dans les pièces multicouches. Leurs principales propriétés physico-chimiques seront détaillées ultérieurement dans ce chapitre.

I.III Échantillonnage

Les échantillons que nous allons étudier se présentent sous la forme de :

- poudre blanche pour les caractérisations physico-chimiques ;
- films microtomés de 40 ± 2 μm d'épaisseur à partir d'éprouvettes injectées de $4\pm 0,1$ mm d'épaisseur (**cf. Condition d'injection : Annexe 2**) pour les vieillissements isothermes en étuve ventilée ;
- films microtomés de 40 ± 2 μm d'épaisseur et plaques découpées à partir de pièces rotomoulées. Dans ce cas, les conditions opératoires seront précisées avant chaque essai.

II Méthodes

Les essais de vieillissement seront effectués dans des études ventilées. Il s'agira :

- De vieillissements thermiques en conditions isothermes à des températures élevées (supérieures à la température de fusion du polypropylène).
- De vieillissements thermiques à température variable avec différentes rampes de chauffe jusqu'à des températures élevées (toujours supérieures à la température de fusion du polymère).

Pour le vieillissement des films issus d'éprouvettes injectées, les échantillons seront placés sur une pastille KBr (transparent en spectrophotométrie InfraRouge) pour éviter qu'ils ne s'écoulent dans les enceintes de vieillissement.

Les principales caractéristiques physico-chimiques des matériaux et leur évolution au cours du vieillissement thermique seront relevées avec une instrumentation classique de laboratoire. On cite, par exemple, la calorimétrie différentielle à balayage ou la spectrophotométrie InfraRouge. Au cours de ce paragraphe, nous allons présenter brièvement ces outils, leur principe de fonctionnement et leur utilité dans notre étude.

Par ailleurs, les caractéristiques physico-chimiques étudiées seront classées suivant deux catégories d'échelle :

- L'échelle moléculaire
- L'échelle macromoléculaire

II.1 A l'échelle moléculaire

1) Spectrophotométrie infrarouge (IR)

Caractérisation initiale et suivi du vieillissement

L'analyse spectrophotométrique infrarouge permet de distinguer les bandes caractéristiques des principales fonctions chimiques d'un matériau. A un spectre donné correspond un matériau. Il s'agit d'un outil indispensable au suivi des modifications chimiques induites au cours d'une oxydation thermique. Les principales modifications se situent :

- Entre 3700 et 3000 cm^{-1} , bande assez large caractéristique des vibrations de valence des liaisons hydroxyles O-H de divers produits d'oxydation : hydroperoxydes, alcools, acides carboxyliques, etc...
- Entre 1850 et 1650 cm^{-1} , bande plus étroite liée aux vibrations des liaisons carbonyles C=O de divers produits d'oxydation : aldéhydes, cétones, acides, esters, etc...

Outil

L'appareil, utilisé au laboratoire, est un spectrophotomètre IR à Transformée de Fourier de la marque BRUKER de référence IFS 28. Tous les spectres infrarouges, qui seront présentés ultérieurement, ont été effectués en mode «transmission». Le domaine spectral étudié s'étale de 4000 à 400 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} . Trente deux balayages par mesure ont été effectués pour chaque analyse afin de minimiser le bruit de fond. Le logiciel OPUS est l'interface graphique qui permet de traiter les données.

2) Cartographie infrarouge (MIR)

La microspectrophotométrie IR permet de réaliser des cartographies reflétant la distribution

spatiale des produits d'oxydation dans un échantillon épais. Le faisceau incident est focalisé, par l'intermédiaire d'une table motorisée et d'un microscope, sur un point de l'échantillon. La taille de la zone analysée est de l'ordre de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. Un balayage s'en suit selon le pas et la direction souhaités. Les mesures par cartographie infrarouge ont été réalisées avec la même résolution que lors des essais de spectrophotométrie IR.

3) Spectrophotométrie ultraviolette (UV)

Caractérisation initiale et suivi du vieillissement

La spectrophotométrie ultraviolette (UV) permet de relever des informations sur la présence d'éventuels additifs, et plus particulièrement des antioxydants dans les polymères. A chaque nombre d'onde correspond en effet une nature chimique spécifique. Dans notre cas, elle aidera à connaître la cinétique de consommation des stabilisants au cours du vieillissement. Néanmoins, les polymères industriels sont constitués de systèmes antioxydants de plus en plus complexes avec des mélanges synergiques de deux ou trois stabilisants. Il s'avérera difficile de quantifier par cette technique le rôle de chacun au cours du vieillissement. C'est pourquoi nous nous sommes contentés d'identifier les fonctions chimiques du système d'antioxydants (du *PPI*) utilisé dans cette étude.

Outil

Les spectres ultraviolets ont été réalisés sur un spectrophotomètre UV de la marque PERKIN ELMER, modèle Lambda 5. Ils ont été enregistrés en mode Absorbance avec une longueur d'onde s'étalant de 200 à 400 nm.

4) Spectrométrie de masse (MS - FTICR Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance)

Principe

Cette nouvelle technique [125, 126] mesure la fréquence cyclotronique des ions pour en déduire leur masse. Les ions sont piégés pendant des durées importantes et sont manipulés en utilisant des champs électriques et magnétiques.

Les principes physiques de la mesure sont ceux du mouvement d'une particule chargée dans un champ magnétique uniforme : une particule chargée subit une force lorsque sa trajectoire est perpendiculaire à la direction du champ magnétique. La trajectoire de cette particule chargée (un

ion dans notre cas) devient circulaire et tourne autour du champ magnétique, tant qu'elle ne rencontre aucun obstacle. La fréquence cyclotronique ω_c est la fréquence caractéristique du mouvement circulaire et uniforme d'un ion de masse m donné dans un champ magnétique B .

Cette fréquence ne dépend que de la valeur du champ magnétique et du rapport masse sur charge de l'ion q , par la formule suivante:

$$\omega_c = \frac{qB}{m} \quad (11)$$

avec les unités suivantes : $[\text{rad.s}^{-1}] = [\text{Coulomb}] \cdot [\text{Tesla}] \cdot [\text{kg}]^{-1}$

Suivi du vieillissement

Cette technique permet de qualifier et quantifier les produits volatils qui émanent du polymère durant la thermo-oxydation en conditions isothermes.

Outil

Le FTICR-MS fait partie d'une nouvelle génération de techniques très précises capable de mesurer des concentrations de l'ordre du ppm (partie par million). La [figure II.1](#) présente schématiquement l'appareil de la société ALYXAN :

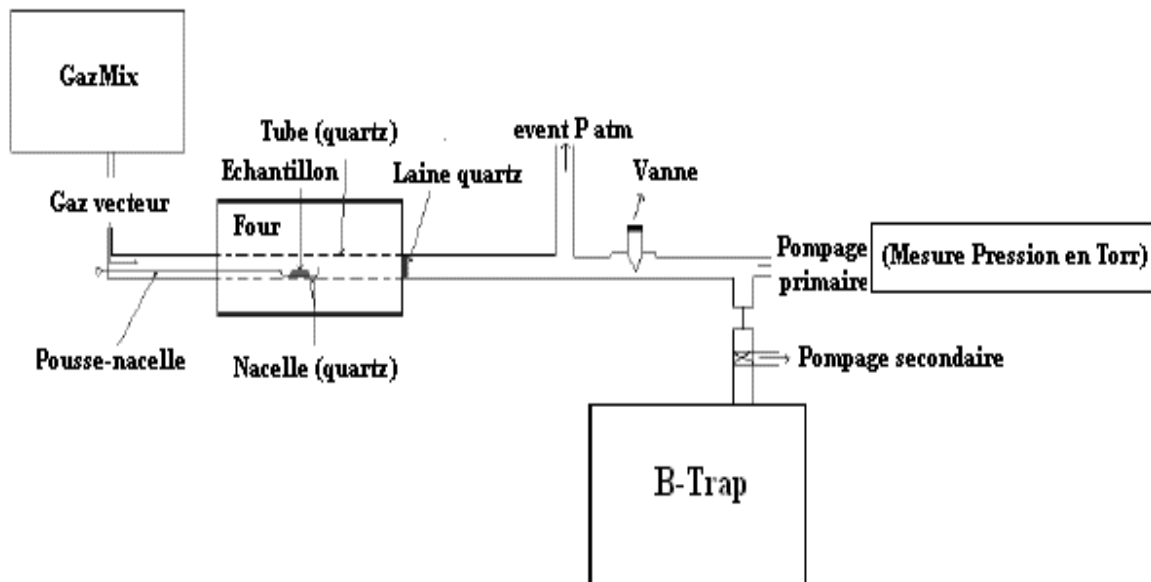


Figure II.1 : Schéma du dispositif mis au point et développé par ALYXAN pour l'analyse des gaz pendant l'oxydation isotherme des polymères.

Un échantillon de PP (sous la forme de film) est placé dans une nacelle en quartz. L'ensemble est ensuite déposé dans un four chauffé à la température d'essai. Les composés organiques volatils (COV) qui se dégagent durant les réactions sont accompagnés par un gaz vecteur vers le B-trap (détecteur). Le B-trap est constitué d'un spectre de masse qui enregistre un nombre important de masses (m/z 15-150) toutes les quatre secondes. Le spectre obtenu nous renseignera sur l'ordre d'apparition des composés, leur nature ainsi que leur proportion.

II.II A l'échelle macromoléculaire

1) Rhéométrie à l'état fondu

Caractérisation initiale

La rhéologie permet de mesurer la viscosité newtonienne, noté η , d'un matériau à différentes températures et aussi indirectement, à une constante K près, la masse molaire moyenne en poids, notée M_w , des matériaux polymériques. La loi d'échelle (équation 8) permet de relier ces deux grandeurs.

Outil

Les essais rhéologiques ont été réalisés à l'aide d'un rhéomètre plan-plan de la marque ARES RHEOMETRICS. Des plateaux de 25 mm de diamètre ont été utilisés avec une distance entre plateaux de 1 mm. La déformation maximale a été fixée à 10 % pour maximiser les valeurs de couple lors des essais et ainsi la sensibilité de la mesure par l'appareil. Les mesures de couple ont d'ailleurs été effectuées par l'intermédiaire d'un capteur 2STDK. Les mesures de viscosité ont été réalisées sur la poudre à différentes températures au dessus de la fusion pour rester à l'état fondu et sous azote pour éviter toute évolution du polymère pendant l'essai pour des vitesses de sollicitation variant de 100 à 0,01 rad.s^{-1} . Les courbes présentent un plateau newtonien pour $\omega < 1 \text{ rad.s}^{-1}$. La valeur de la viscosité newtonienne correspondante η a été extrapolée aux plus basses fréquences.

2) Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

Principe

La chromatographie d'exclusion stérique (CES) conduit à un fractionnement des macromolécules selon leur taille. Elle consiste à éluer une solution d'espèces chimiques de masses moléculaires différentes dans une colonne contenant des grains poreux (appelé le gel). La séparation est réalisée en faisant pénétrer les chaînes dans les différents pores du gel. La taille des pores étant proportionnelle à la masse moléculaire des chaînes, un fractionnement des espèces est obtenu au cours du temps par ordre décroissant des masses molaires.

Caractérisation initiale

La CES permet de mesurer directement la masse molaire moyenne en poids M_w , la masse molaire moyenne en nombre M_n ainsi que l'indice de polydispersité IP des polymères. La mesure directe de ces deux propriétés macromoléculaires est le principal avantage du CES. Cette technique a été privilégiée pour la caractérisation physico-chimique initiale.

Outil

Les analyses, par chromatographie d'exclusion stérique à haute température, ont été effectuées sur un ensemble WATERS GPCV2000 équipé d'une pompe, d'un détecteur réfractométrique et d'un détecteur viscosimétrique. L'ensemble est thermostaté à 150 °C. Un PC pilote l'ensemble et traite les résultats au moyen du logiciel Millennium version 4.00 de chez WATERS CORPORATION. Le jeu de colonnes utilisé comprend une pré-colonne (Styragel Guard Column 4,6x30 mm) suivie de trois colonnes, hautes températures, montées en série (Styragel HT6E Mixed bed, 10 µm, 7,8 mm I.D.x300 mm)) dont la gamme de masse est de 500 à 7000000 (en équivalent polystyrène (PS)). La phase mobile est du TCB à 150 °C à un débit de 1 ml.min⁻¹. Le solvant est stabilisé par du Butylhydroxytoluol à raison de 0,72 g.l⁻¹. Les échantillons sont injectés par une boucle de 100 µl. Les étalonnages des détecteurs réfractométrique et viscosimétrique ont été réalisés avec des standards en PS couvrant la gamme de masse de 500 à 7 000 000. La combinaison d'un détecteur réfractométrique et d'un détecteur viscosimétrique permet de réaliser une méthode d'étalonnage universelle. Celle-ci donne accès aux masses molaires moyennes exactes de polymères d'architectures ou de compositions chimiques différentes de ceux utilisés pour l'étalonnage.

3) Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Principe

L'analyse thermique englobe toute une série de techniques de caractérisation des matériaux. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une de ces techniques. Elle permet de relever la température de transition vitreuse, notée T_g , la température de fusion T_f et la température de cristallisation T_c des matériaux semi-cristallins. Son principe de fonctionnement est simple. Un porte creuset, contenant à la fois un échantillon à analyser et une référence, est chauffé. Lorsque les thermocouples, placés sous chaque creuset, mesurent une différence de température, une quantité de chaleur est apportée au creuset le moins chaud pour compenser cette différence. Le flux de chaleur est alors enregistré puis représenté en fonction de la température pour obtenir le thermogramme.

Caractérisation initiale

Le thermogramme de nos échantillons a été analysé pour déterminer les températures de transition vitreuse (T_g), de fusion (T_f) et de cristallisation (T_c) de nos échantillons. De plus, les thermogrammes nous renseignent sur les enthalpies de fusion (ΔH_f) et de cristallisation (ΔH_c) afin de calculer le taux de cristallinité (X_c) d'un polymère semi-cristallin. En effet, pour un matériau semi-cristallin :

$$X_c = 100 \frac{\Delta H_f(\text{échantillon})}{\Delta H_f(\text{matériau } 100\% \text{ cristallin})} \quad (12)$$

Par ailleurs, ce taux de cristallinité peut être suivi au cours du vieillissement des semi-cristallins pour donner des indications sur la conversion de la phase amorphe en phase cristalline.

Outil

Les essais de DSC ont été réalisés sur l'analyseur enthalpique différentiel Q10, version 9 de la marque TA INSTRUMENT. Les données ont été traitées avec l'interface graphique Universal Analysis 2000.

4) Analyse ThermoGravimétrie (TGA)

Principe

La gravimétrie ou l'analyse thermogravimétrique permet de mesurer l'évolution de la masse d'un échantillon dans une enceinte parfaitement contrôlée en température et en ambiance de gaz au cours d'un processus thermique quelconque. Des paliers isothermes ou des cycles thermiques sont programmés à l'aide d'un logiciel et l'évolution de la masse au cours du temps d'exposition est enregistrée sur un PC.

Outil

Les essais de perte de masse ont été effectués sur un appareil TG 209 Cell de NETZCH équipé d'une thermobalance. Les données ont été traitées avec l'interface graphique de TA INSTRUMENT.

II.IV Synthèse

Pour mener à terme le projet, nous avons à notre disposition une multitude de techniques qui seront utilisées tout au long de l'étude. Pour éviter toute confusion dans le travail effectué, le [tableau II.1](#) rappelle le protocole et les différents outils utilisés :

techniques	caractérisation initiale	vieillessement des films	vieillessement de pièces épaisses
Spectro IR	O	O	O
Cartographie IR	N	N	O
Spectro UV	O	N	O
FTICR-MS	N	O	N
rhéologie à l'état fondu	O	N	O
CES	O	N	N
DSC	O	N	N
ATG	N	O	N

Tableau II.1: Description du travail à effectuer. O = Oui, N = Non.

A présent, nous allons caractériser les propriétés physico-chimiques initiales des matériaux reçus. Rappelons que le polypropylène stabilisé est noté *PPt*, tandis que le «pur» est appelé *PPs*.

III. Caractéristiques physico-chimiques initiales

Le *PPt* est un polypropylène translucide sous forme de poudre dont la granulométrie moyenne se

situé aux environs de 200 μm . La [figure II.2](#) présente la distribution granulométrique de cette poudre déterminée à partir de 300 g de matière :

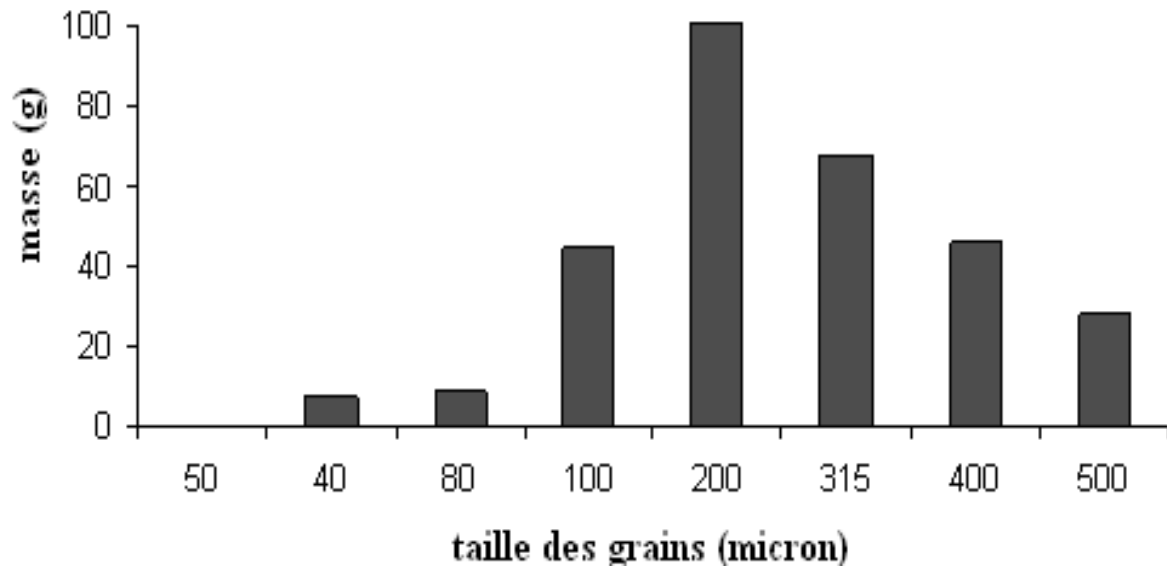


Figure II.2: Distribution granulométrique de la poudre PPt ($m_0 = 300$ g). 7 tamis ont été employés : 40, 80, 100, 200, 315, 400 et 500 μm .

Bien que non stabilisé, le PPs se présente tout de même sous forme de poudre. La distribution granulométrique n'a pas été réalisée sur ce second matériau mais le diamètre moyen se situe autour de 700 μm .

III.1 Spectrophotométrie infrarouge (IR)

Les [figures II.3 et II.4](#) présentent les spectres obtenus en IR sur des films pressés (à partir des poudres) à 200 $^{\circ}\text{C}$ pendant 10 secondes.

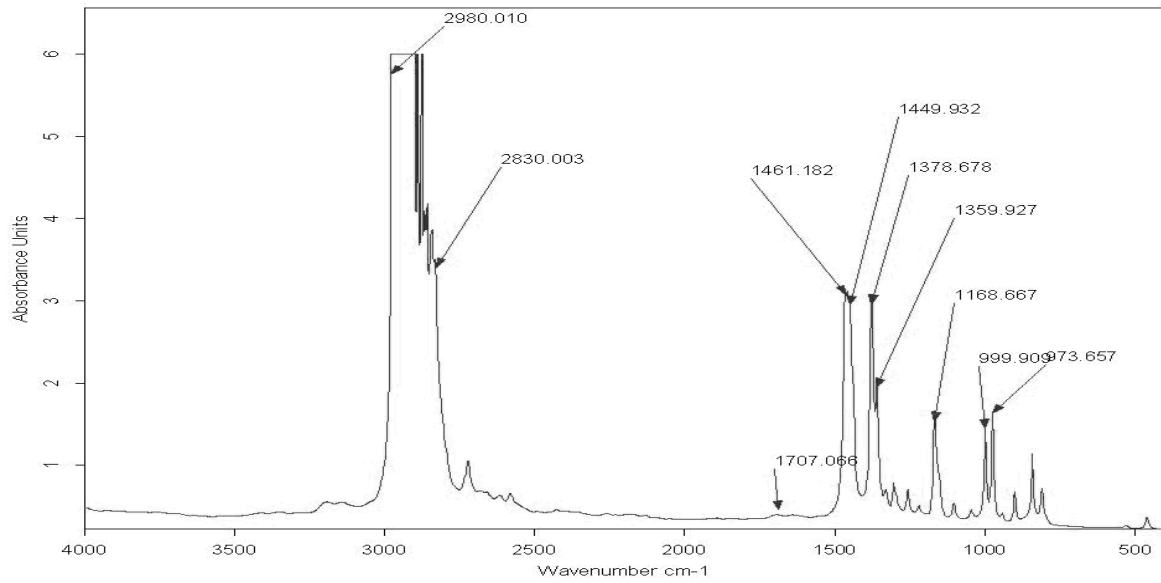


Figure II.3: Spectre IR obtenu pour un film de PPs pressé à 200 °C pendant 10 s.

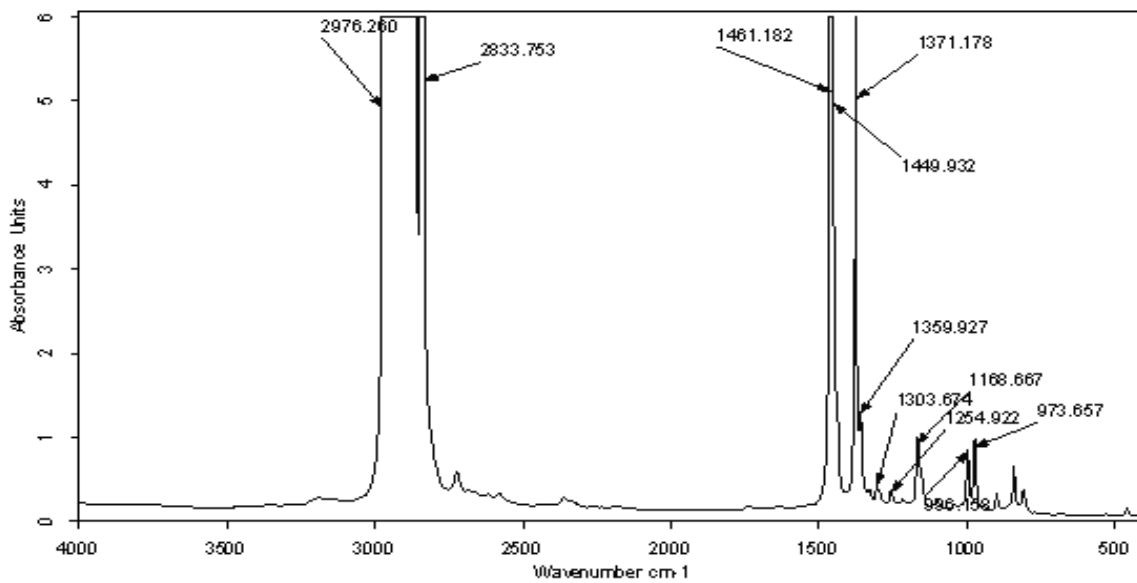


Figure II.4: Spectre IR obtenu pour un film de PPT pressé à 200 °C pendant 10 s.

Sur ces spectres, on note que les matériaux sont bien du PP. Leurs bandes IR caractéristiques sont présentées au [tableau II.2](#) :

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	attribution des fonctions
2980 à 2830 (massif)	v(as) C-H et v(s) de -CH ₃ , -CH ₂ -, -CH-(as) C-H
1461 à 1449 (doublet)	δ _{as} C-H de -CH ₃ , -CH ₂ - (cisaillement)
1377-1360 (doublet)	δ _s C-H de -CH ₃ -
1304 à 1102	δ C-H de -CH ₂ -
1167	δ C-H de -CH ₃ isolé

Tableau II.2: Attribution des principales bandes IR du PP.

III.II Spectrophotométrie ultra-violette (UV)

Les spectres UV présentés sur les figures II.5 et II.6 ont été obtenus sur les mêmes films analysés en IR. L'objectif était ici d'identifier la nature chimique des stabilisants (fonction principale) présents dans nos matériaux.

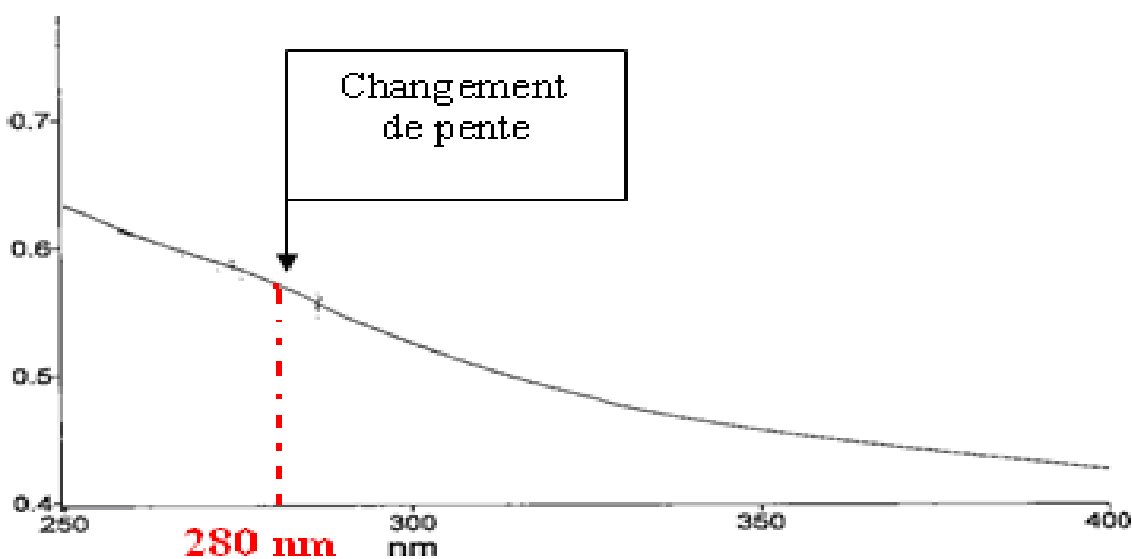


Figure II.5: Spectre UV obtenu pour un film de PPs pressé à 200 °C pendant 10 s.

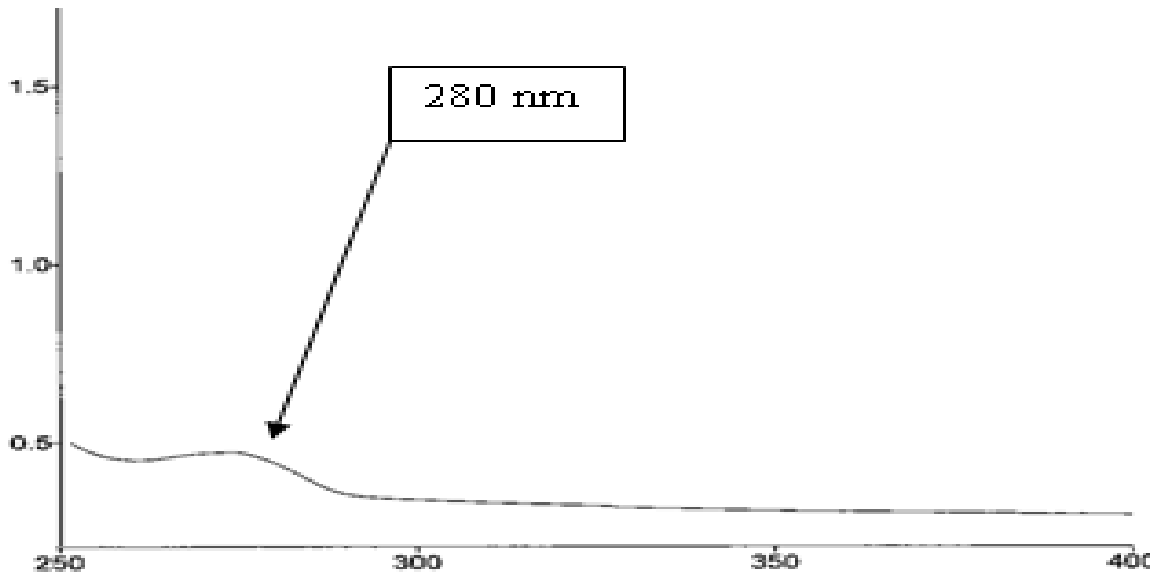


Figure II.6: Spectre UV obtenu pour un film de PPt pressé à 200 °C pendant 10 s.

On note un pic à 280 nm sur le spectre UV du PPt. Celui-ci indique la présence d'un noyau phénolique dans le matériau. Ce pic est moins marqué sur le PPs. On note, tout de même, un changement de pente de la ligne de base vers 280 nm indiquant des traces d'antioxydants phénoliques dans le matériau. Malgré ce résultat, le PPs sera considéré «pur». En effet, les essais de TIO (Temps d'Induction à l'Oxydation, voir un peu plus tard), obtenus en DSC selon la norme D 3895-04 montreront que les effets de ces traces d'antioxydants sur la cinétique d'oxydation sont pratiquement négligeables. Pour des raisons de confidentialité, nous ne pouvons pas divulguer la quantité de stabilisant ajouté au polymère de base pour produire le PPt. Par contre, nous pouvons affirmer que le PPt est constitué d'un **mélange** synergique classique d'**IRGAFOS 168** et d'**IRGANOX 1010** (correspondant à la bande UV caractéristique des phénols à 280 nm).

III.III Rhéométrie à l'état fondu

La rhéométrie permet de mesurer la viscosité d'un matériau à haute température à l'état fondu. On impose une déformation de torsion de 10 % et on mesure le couple résultant pour faire revenir l'appareillage du rhéomètre à sa position initiale à une fréquence donnée. Le travail a été effectué sous azote avec des plateaux de 25 mm de diamètre. Au préalable, un balayage en déformation a été effectué à 210 °C et à une fréquence de 1 rad.s⁻¹ pour connaître la déformation à appliquer (10

%) et se placer ainsi dans le domaine Newtonien. Le «gap» (épaisseur de matière analysée entre les plateaux du rhéomètre) est de 1mm.

La [figure II.7](#) présente le logarithme népérien de la viscosité newtonienne en fonction de l'inverse de la température pour nos deux matériaux :

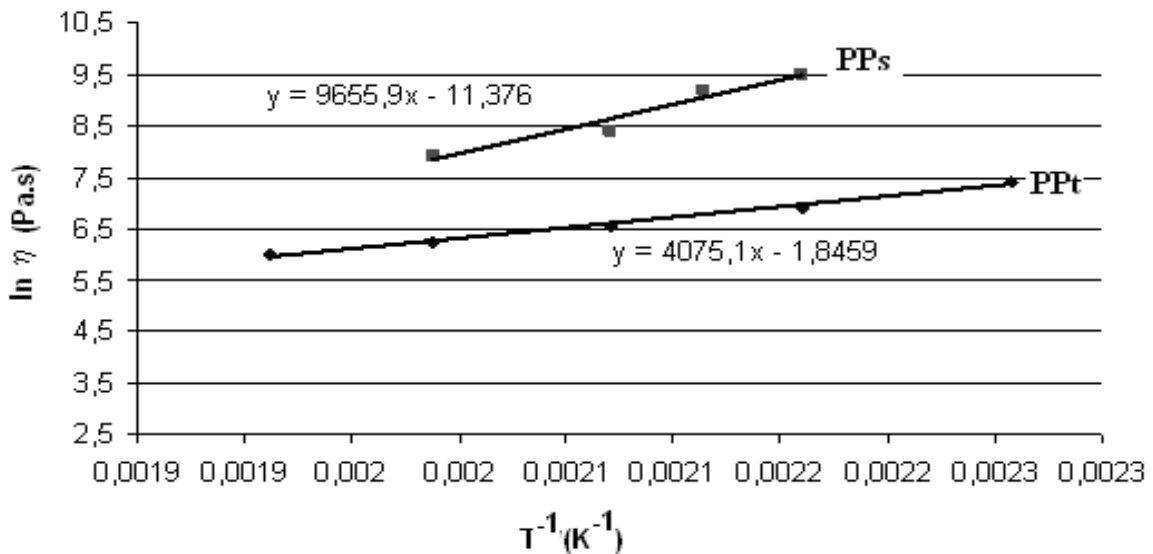


Figure II.7: Variation de la viscosité en fonction de la température pour les 2 matériaux étudiés.

On note que :

- A une température donnée, la viscosité du PPs est plus élevée que celle du PPt. A priori, le PPt présente une fluidité plus intéressante que le PPs pour le rotomoulage. Le PPt serait ainsi plus facile à mettre en œuvre.
- Les courbes obtenues, pour les deux matériaux, sont des droites. La viscosité η suit alors la loi d'Arrhenius :

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_a}{R T}\right) \quad (13)$$

avec A le facteur pré-exponentiel et E_a l'énergie d'activation.

On obtient ainsi une E_a de **34 kJ.mol⁻¹** et **80 kJ.mol⁻¹** respectivement pour le PPt et le PPs. Ceci confirme un meilleur écoulement du PPt.

- A 210 °C, le plateau Newtonien est atteint pour une large gamme de fréquence (de 10^{-2} à 1 rad.s^{-1}). La masse molaire moyenne en poids M_w a alors été déduite à partir de la loi d'échelle (équation 9). On obtient ainsi une valeur de M_w de **295 kg.mol⁻¹** pour le *PPs* et de **180 kg.mol⁻¹** pour le *PPt*. La valeur de K choisie pour ce calcul est de $1,072.10^{-15} \text{ mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [94] (à 210 °C).

Cette valeur de K étant sujette à discussion dans la littérature, nous avons analysé nos échantillons par chromatographie d'exclusion stérique pour vérifier les masses molaires de nos poudres.

III.IV Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES)

Les chromatogrammes ont été obtenus directement sur les poudres reçues. Même si elle est plus coûteuse, la CES fournit des résultats plus précis que la rhéométrie et une information supplémentaire : la masse molaire moyenne en nombre M_n ou l'indice de polydispersité PD . Le [tableau II.3](#) récapitule les résultats (M_n , M_w et PD) :

	Mn	Mw	PD
PPS 1	27 000	296 000	10,9
PPS 2	27 000	287 000	10,8
PPT 1	41 000	191000	4,6
PPT 2	40 000	186 000	4,6

Tableau II.3: Résultats obtenus pour deux échantillons de PPs et PPT injectés.

On vérifie ainsi que les résultats de rhéologie sont proches de ceux obtenus par CES. Finalement, la valeur de la constante K à 210 °C semble raisonnable. On note de plus une masse molaire en poids plus élevée mais un indice de polydispersité plus élevé, pour le *PPs* que pour le *PPt*. On imagine que les petites masses vont lubrifier les grandes et ainsi, conduire à une viscosité au plateau plus petite que prévue pour faciliter la mise en œuvre, tout en permettant de conserver des valeurs de T_f , X_c , G_{1c} et ε_r élevées.

III.V Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les thermogrammes présentés sur les figures II.8 et II.9 ont été obtenus par DSC à partir du programme thermique suivant (réalisé sous azote sur quelques dizaines de mg de poudre) :

- Un chauffage de -50 à 250 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C.min⁻¹ ;
- Une isotherme à 250 °C pendant 10 min ;
- Un refroidissement de 250 °C à 20 °C à une vitesse de refroidissement de 20 °C.min⁻¹.

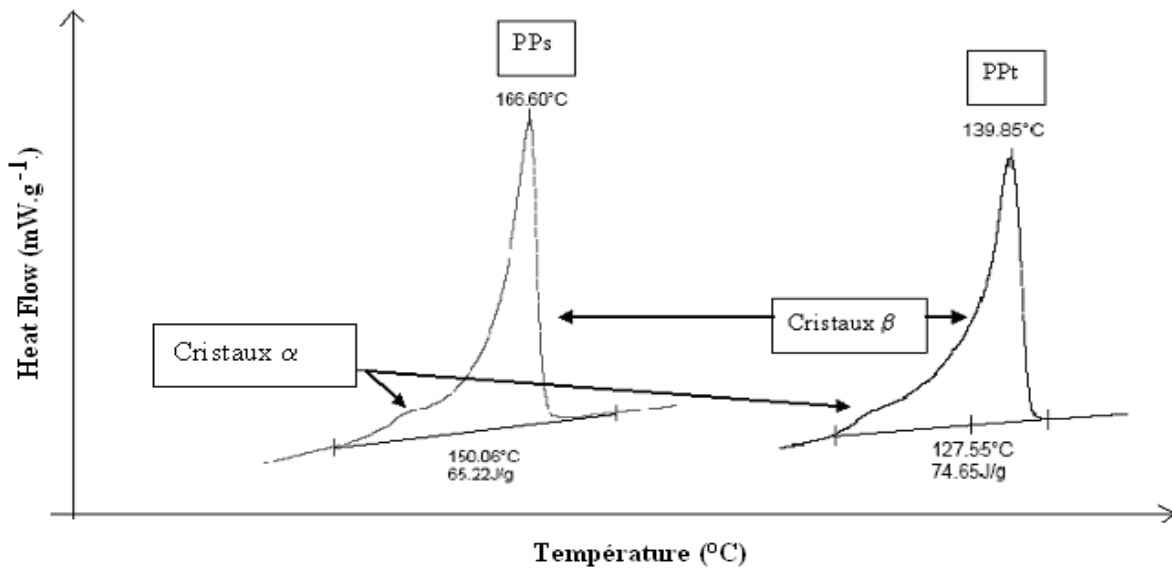


Figure II. 8: Thermogrammes du PPs et du PPt obtenus lors du chauffage.

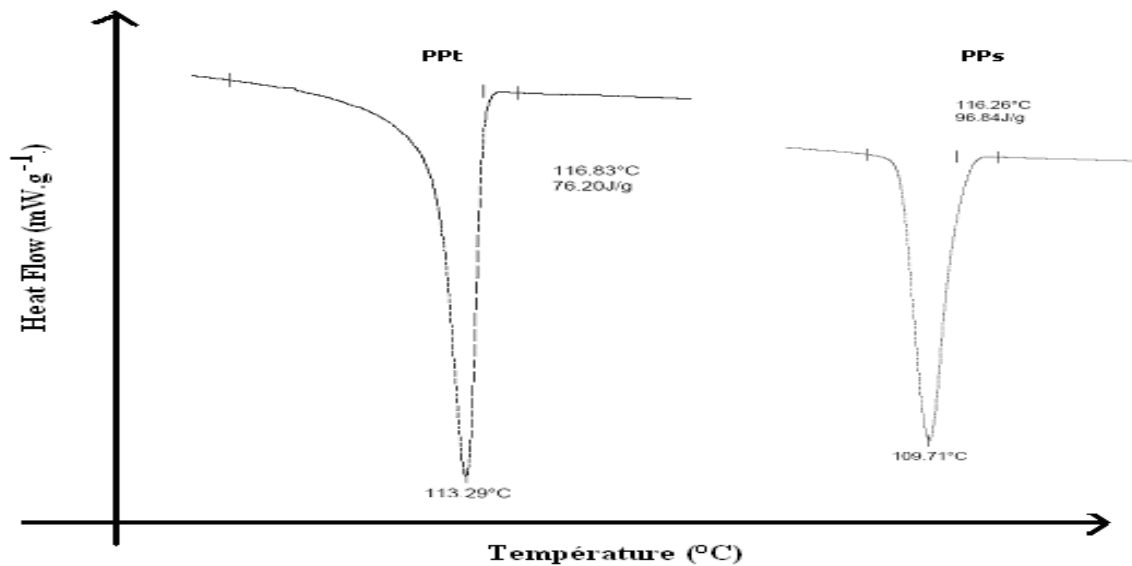


Figure II.9: Thermogramme du PPs et du PPt obtenus lors du refroidissement.

Les thermogrammes obtenus permettent de relever un certain nombre de données, telles que :

- La température de fusion : **167 °C** pour le *PPs* et **140 °C** pour le *PPt* avec une vitesse de chauffe de 10 °C.min⁻¹.
- L'enthalpie de fusion : **65 J.g⁻¹** pour le premier et **75 J.g⁻¹** pour le second.
- Les températures de cristallisation sensiblement identiques: **110 °C** pour le *PPs* et **113 °C** pour le *PPt*.
- L'enthalpie de cristallisation : **97 J.g⁻¹** pour le *PPs* et **76 J.g⁻¹** pour le *PPt*.

Pendant la chauffe, on note deux formes de cristaux qui fusionnent à deux températures différentes. D'après la littérature, la première structure correspondrait à une forme monoclinique α caractérisée par Natta et al. en 1956. La seconde structure serait la forme hexagonale β . A partir des thermogrammes obtenus et de la loi de Gibbs-Thomson ci-dessous, nous avons alors estimé l'épaisseur moyenne des lamelles cristallines L_c .

$$T_f = T_{f0} \left(1 - \frac{2\sigma}{\Delta H_{f0} \rho_C L_C} \right) \quad (14)$$

Soit

$$L_C = \frac{2 T_{f0} \sigma}{\rho_C \Delta H_{f0}} \left(\frac{1}{T_{f0} - T_f} \right) \quad (15)$$

avec $T_{f0} = 459 \text{ K}$, $\sigma = 3.10^{-2} \text{ J.m}^{-2}$, $\rho_c = 946000 \text{ g.m}^{-3}$, $\Delta H_{f0} = 209 \text{ J.g}^{-1}$.

Les résultats obtenus sont rapportés dans le [tableau II.4](#) :

Polymère	L_c (nm)
PP _s	7,3
PP _t	3

Tableau II.4: Epaisseur des lamelles cristallines des deux PP étudiés.

Etant donné que la taille moyenne des cristaux du *PPs* est plus grande que celle du *PPt*, il est compréhensible que l'enthalpie de fusion du *PPs* soit plus élevée.

III.VI Synthèse

En résumé, les principales caractéristiques physico-chimiques du *PPs* et *PPt* sont rappelées dans les tableaux II.5 et II.6 (où M_w représente la masse molaire moyenne en poids, T_f est la température de fusion et T_c la température de cristallisation):

Propriétés	Technique (conditions)	Valeurs	Unité
M_w	CES	290	kg.mol ⁻¹
T_f	DSC (N ₂ , 10 °C.min ⁻¹)	167	°C
T_c	DSC (N ₂ , 10 °C.min ⁻¹)	110	°C

Tableau II.5: Principales caractéristiques physico-chimiques du *PPs*.

Propriétés	Technique (conditions)	Valeurs	Unité
M_w	CES	190	Kg.mol ⁻¹
T_f	DSC (N ₂ , 10 °C.min ⁻¹)	140	°C
T_c	DSC (N ₂ , 10 °C.min ⁻¹)	113	°C

Tableau II.6: Principales caractéristiques physico-chimiques du *PPt*.

Le *PPt* est un PP métallocène, sa température de fusion avoisine les 140 °C (mesurée en DSC pour une vitesse de chauffe de 10 °C.min⁻¹). Elle est moins élevée que celle du *PPs* synthétisé plus classiquement par un procédé Ziegler-Natta (167 °C). De plus, le *PPt* est stabilisé thermiquement. Selon les données du fournisseur, il s'agit d'un mélange synergique d'un phosphite organique, l'IRGAFOS 168, non détectable en UV, et d'un phénol, l'IRGANOX 1010. Ce matériau semble a priori apte à être rotomoulé à des températures élevées et pour des temps assez longs. Cependant, sa M_w est anormalement basse. Par rapport aux travaux de Fayolle [94], le *PPt* a une masse molaire moyenne en poids inférieure à la masse molaire critique du polypropylène (M_F) estimée aux environs de 200 kg.mol⁻¹. Dans ces conditions, il devrait être déjà fragile avant mise en œuvre. Pourtant, il est commercialisé et les pièces rotomoulées

trouvent leur application dans les luminaires, ameublements et certains types de réservoirs. Par contre, le *PPs* est un polypropylène isotactique non stabilisé. Il est par conséquent non rotomoulable. De plus, sa viscosité importante à haute température ne permettrait pas un bon écoulement. Cependant, pour la compréhension des mécanismes de dégradation thermique, le *PPs* servira de matériau de référence.

Ainsi, on pourra mieux comprendre le mode de stabilisation qu'offrirait le mélange synergique d'antioxydants proposé dans le *PPt* contre la thermo-oxydation en rotomoulage.

A ces caractéristiques présentées dans les [tableaux II.5 et II.6](#) s'ajoutent les *TIO* (Temps d'induction à l'Oxydation) mesurés en DSC. La procédure de détermination du *TIO* des polymères par DSC est tirée de la norme D 3895-04. Elle est applicable aux polyoléfines stabilisées et non stabilisées. L'échantillon à tester (entre 5 et 10 mg) et la référence sont exposés, sur le porte-creuset, sous azote jusqu'à la température d'étude (en condition dynamique). Lorsque cette température est atteinte, le milieu bascule sous oxygène. Nous avons rapporté dans les [tableaux II.7 et II.8](#) les différents *TIO* obtenus aux différentes températures :

Température °C	T en k	TIO s
150	423	5100
160	433	1554
170	443	324
180	453	180
190	463	90
200	473	20

Tableau II.7: Temps d'induction à l'oxydation du PPs à différentes températures ($T > T_g$).

Température °C	T en k	TIO s
150	423	107400
160	433	29640
170	443	5890
180	453	2400
190	463	360
200	473	59
210	483	44
220	493	32
230	503	20

Tableau II.8: Temps d'induction à l'oxydation du PPt à différentes températures ($T > T_g$).

La [figure II.10](#) indique que le stabilisant retarde l'oxydation, mais en deçà d'une température critique.

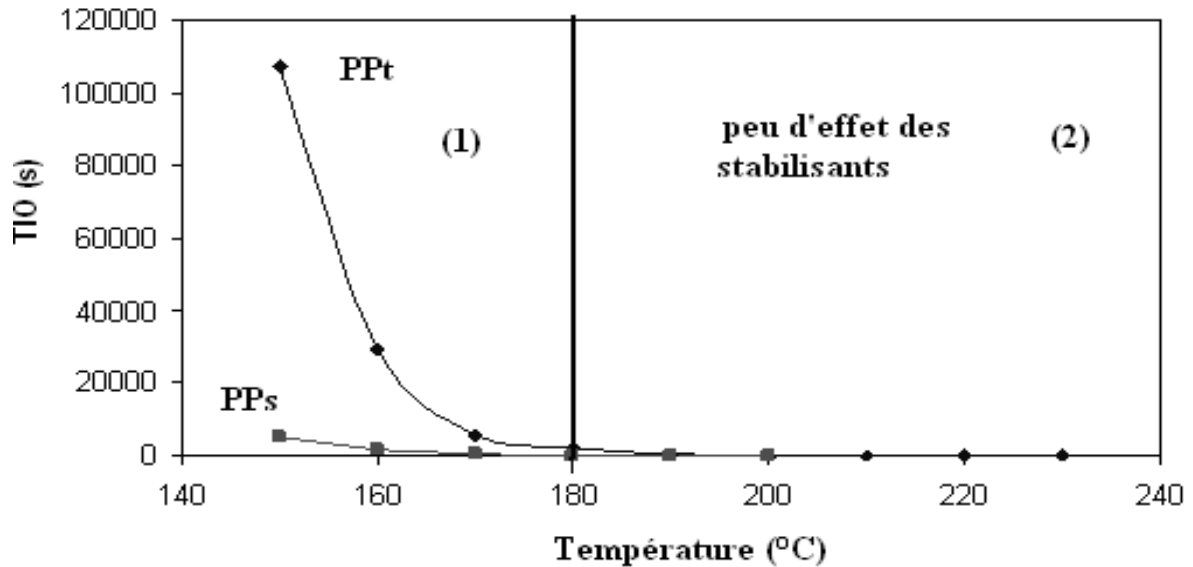


Figure II.10: Comparaison des TIO du PPs et du PPt. (1) Entre 140 et 180 °C, les stabilisants jouent un rôle. (2) Pour $T > 180$ °C, les stabilisants sont peu actifs.

On note pourtant que pour des températures supérieures à 190 °C, le mélange de stabilisants n'a plus d'effet notable contre la thermo-oxydation. Ceci est inquiétant, en particulier quand on s'aperçoit, sur le diagramme T-t du rotomoulage, que le polypropylène reste plus de 16 min au dessus de cette température. Des essais de vieillissements seront réalisés pour tenter d'éclaircir ce point.

Nous avons représenté sur la [figure II.11](#) le graphe d'Arrhenius du *TIO* afin de déterminer l'énergie d'activation du processus ainsi que le facteur pré-exponentiel :

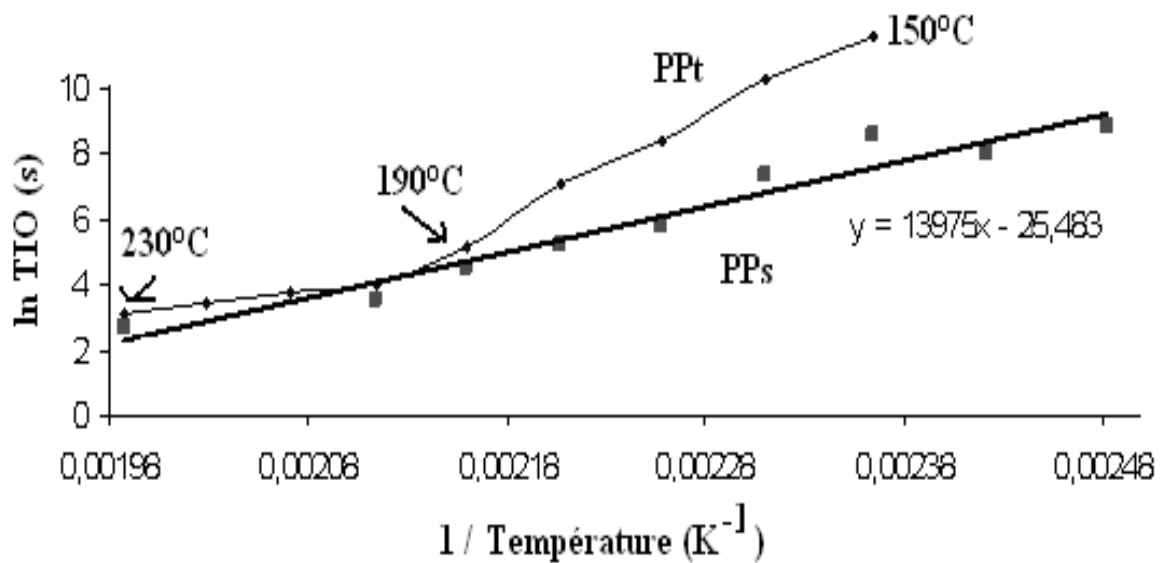


Figure II.11: Graphe d'Arrhenius du TIO du PPs et du PPt à haute température.

La courbe obtenue pour le PPs est donc une droite et suit la loi d'Arrhenius. On peut en déduire une énergie d'activation de **116 kJ.mol⁻¹** (proche des résultats de la littérature, 120 kJ.mol⁻¹ pour des $T > 90$ °C) ainsi qu'un facteur pré-exponentiel TIO_0 de **$8,5 \cdot 10^{-12}$ s⁻¹**. On remarque aussi qu'il n'y a pas de discontinuité dans le domaine de températures étudié.

Par contre, la courbe obtenue avec le PPt présente une rupture de pente. Deux régimes semblent donc amorcer l'oxydation thermique. Dans un premier domaine de températures comprises entre 230 et 190 °C, la courbe obtenue peut être assimilée à une droite dont les caractéristiques sont quasiment celles obtenus avec le PPs, conformément aux remarques précédentes. Les stabilisants semblent ne plus agir dans cette gamme de température. Pour des températures inférieures à 190 °C, un second régime apparaît. La pente est beaucoup plus importante. Par conséquent, l'énergie d'activation est plus grande. Après calcul, on trouve une énergie d'activation de 238 kJ.mol⁻¹ et un facteur pré-exponentiel deux fois supérieurs à celui du premier régime.

Des essais de vieillissement seront réalisés pour interpréter ces données.

Chapitre 3 : Outils «Thermique» et «Chimique»

I Outil thermique

A partir des équations de transfert que nous avons établi (équations 16 à 28), nous allons tenter de simuler la réalité physique du transfert thermique en rotomoulage. Nous comparerons notamment les résultats numériques (au niveau de l'air interne) aux diagrammes T-t observés expérimentalement pour différentes conditions opératoires. Au préalable, la géométrie, les hypothèses, les conditions aux limites, la discrétisation et la méthode de résolution seront décrites.

I.1 Modélisation numérique et Résolution

1) Géométrie

En première approximation, une rotomouleuse peut être schématisée de la manière suivante {avec ces principaux paramètres : T_{four} = température du four ; $x = 0$ = four ; x_{am} = surface externe du moule ; x_{mp} = interface moule/polymère ; x_{pa} = interface polymère/air interne ; $x = L$ = centre du moule ; T_a = température de l'air interne ($T_a < T_{four}$)} :

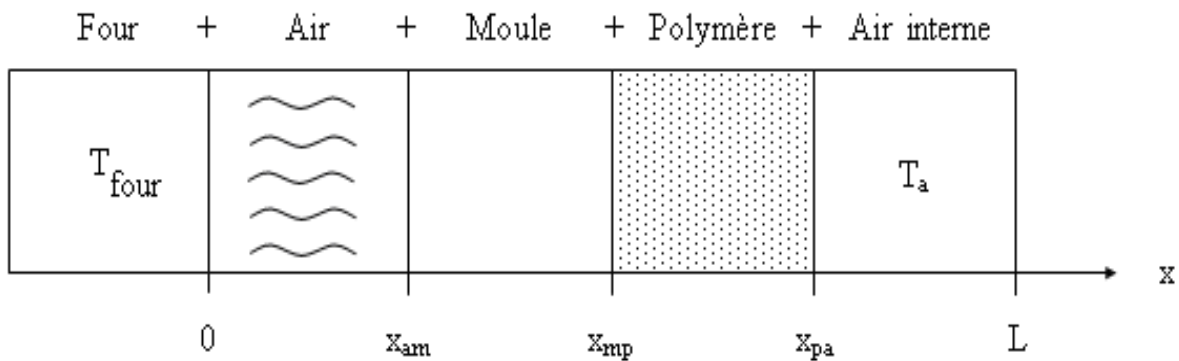
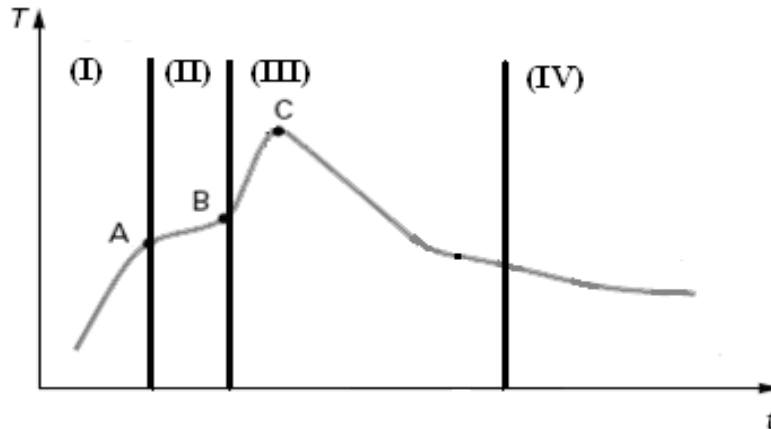


Figure III.1: Description simplifiée d'une rotomouleuse.

L'épaisseur de la pièce est donnée par : $e_p = x_{pa} - x_{mp}$. L'épaisseur du moule est donnée par : $e_m = x_{mp} - x_{am}$. Pour un moule sphérique, le diamètre intérieur d_m est donné par : $d_m = 2(L - x_{mp})$.

Les transferts thermiques ont lieu dans ces différents constituants (four, air, moule, polymère, air interne) de la rotomouleuse et aux interfaces entre ces constituants. D'après le diagramme T-t ci-dessous, on distingue quatre cas d'étude dans le transfert thermique en rotomoulage (I, II, III, IV).



On constate les différents transferts thermiques suivants :

(I) Lorsque le polymère est à l'état solide :

- (i) Entre l'air provenant du four et la surface externe du moule
- (ii) Dans l'épaisseur du moule
- (iii) Entre la surface interne du moule et le polymère solide
- (iv) Entre la surface interne du moule et l'air interne

(II) Pendant la fusion progressive du polymère :

- (i) Entre l'air provenant du four et la surface externe du moule
- (ii) Dans l'épaisseur du moule
- (iii) Entre la surface interne du moule et la couche externe du polymère fondu
- (iv) Dans le polymère fondu
- (v) Entre la couche interne du polymère fondu et le polymère solide
- (vi) Entre la couche interne du polymère fondu et l'air interne

(III) Lorsque le polymère est totalement à l'état fondu :

- (i) Entre l'air provenant du four et la surface externe du moule

- (ii) Dans l'épaisseur du moule
- (iii) Entre la surface interne du moule et la couche externe du polymère fondu
- (iv) Dans le polymère fondu
- (v) Entre la couche interne du polymère fondu et l'air interne

(IV) Lorsque la pièce est à l'état solide :

- (i) Entre l'air provenant du four et la surface externe du moule
- (ii) Dans l'épaisseur du moule
- (iii) Entre la surface interne du moule et la couche externe du polymère solide
- (iv) Dans le polymère solide
- (v) Entre la couche interne du polymère solide et l'air interne

Simuler la réalité physique du transfert thermique en rotomoulage consiste à considérer l'ensemble des équations dans les cas (I), (II) et (III) et (IV).

2) Equations de transfert, équations de continuité et conditions aux limites

D'après la forme générale des lois de conservation, les différentes relations mathématiques s'écrivent dans le cas d'un régime instationnaire 1D de la manière suivante:

1) Le four constitue la seule source de chaleur. A tout instant t , on a :

$$T(x = 0, t) = T_{four} \quad (16)$$

2) Le moule n'est pas en contact avec le four. Il est séparé du four d'une distance $d = x_{am}$. La convection assure le transfert de chaleur de la surface externe du four vers la surface externe du moule :

$$-k_m \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x_{am}, t} = h_{fa} [T(x_{am}, t) - T(0, t)] \quad (17)$$

où k_m est la conductivité thermique du moule et h_{fa} le coefficient de convection dans l'air externe.

3) La conduction assure le transfert thermique dans le moule :

$$k_m \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \rho_m C_m \frac{\partial T}{\partial t} \quad (18)$$

où ρ_m et C_m sont respectivement la densité et la capacité calorifique du moule.

4) La continuité du transfert thermique entre la surface interne du moule et :

- le polymère solide s'écrit :

$$-k_m \times \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x_{mp},t} = -k_{ps} \times \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x_{mp},t} \quad (19a)$$

où k_{ps} représente la conductivité thermique du polymère solide.

- la couche externe du polymère fondu s'écrit :

$$-k_m \times \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x_{mp},t} = -k_{pl} \times \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x_{mp},t} \quad (19b)$$

où k_{pl} représente la conductivité thermique du polymère fondu.

- l'air interne s'écrit :

$$-k_m \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=x_{mp},t} = h_{pa} [T(x = x_{mp} + \Delta x, t) - T(x_{mp}, t)] \quad (19c)$$

où h_{pa} est le coefficient de convection dans l'air interne.

En d'autre terme, on émet l'hypothèse qu'à $x = x_{mp}$ le flux de chaleur provenant du moule est égal au flux de chaleur qui diffuse dans l'air interne (par convection), dans le polymère solide (par conduction) et dans la couche externe du polymère fondu (par conduction).

5) Une représentation mathématique non empirique du transfert thermique dans le polymère peut être :

$$(1 - \varepsilon)\rho_p \frac{\partial(C_p T)}{\partial t} + \Delta H = \frac{\partial}{\partial x} (k_p \frac{\partial T}{\partial x}) \quad (20)$$

ε étant la fraction volumique de vide dans le polymère. C'est, sans aucun doute, le paramètre le plus difficile à évaluer. En première approche, nous la supposons nulle, c'est-à-dire que nous

considérons que les différentes couches de polymère fondu s'empilent les unes sur les autres sans emprisonner d'air au niveau des interfaces.

ΔH est l'enthalpie de changement d'état du polymère. Elle prend les valeurs suivantes :

- $\Delta H = + H_F$ au passage de la fusion (pour $T(x, t) = T_F$) ;
- $\Delta H = - H_C$ au passage de la cristallisation (pour $T(x, t) = T_C$) ;
- $\Delta H = 0$ partout ailleurs (pour $T(x, t) \neq T_F$ et T_C).

ρ_p et C_p sont respectivement la densité et la capacité calorifique du polymère.

6) La convection assure le transfert thermique à l'interface couche interne du polymère fondu et air interne :

$$-k_{pl} \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=x_{pa}, t} = h_{pa} [T(x = x_{pa} + \Delta x, t) - T(x_{pa}, t)] \quad (21)$$

c'est-à-dire que le flux de chaleur provenant du polymère fondu est égal au flux de chaleur qui diffuse dans l'air interne (par convection).

7) Rappelons que le problème que l'on doit résoudre présente un axe de symétrie au centre du moule (en $x = L$). On a donc posé la condition aux limites suivante [31] :

$$h_{pa} [T(x = L - \Delta x, t) - T(x = L, t)] = \frac{m_a C_{pa}}{A_{pa}} dT_L \quad (22)$$

où m_a , C_{pa} et A_{pa} représente respectivement la masse, la capacité calorifique et l'aire de l'air interne (dans le moule). Dans un moule sphérique, on a :

$$A_{pa} = 4\pi R^2$$

$$m_a = V_a \rho_a = \frac{4}{3} \pi R^3 \rho_a$$

avec $R = \frac{d_m}{2}$ et ρ_a la masse volumique de l'air interne.

8) L'initialisation de la température est décrite par :

$$\forall x, T(x, t=0) = T_{\text{ambiante}} = 25 \text{ }^\circ\text{C} \quad (23)$$

3) La méthode enthalpique

a) Théorie couche par couche

Pour décrire les changements de phase, nous avons noté dans le premier chapitre que la méthode enthalpique s'adaptait au rotomoulage. En fait, cette méthode permet d'utiliser une seule équation pour décrire les phénomènes thermiques dans les deux phases (polymère liquide et poudre solide), et permet, ainsi, de s'affranchir du calcul des conditions aux limites au niveau de l'interface liquide/solide. Si l'on part de l'hypothèse que la fusion de la pièce en formation ne se produit pas à une température constante, la variation de l'enthalpie en fonction de la température peut être schématisée comme sur la [figure III.2](#) (Les principaux paramètres sont : $T_{F,i}$ = température de début de fusion de la couche élémentaire i ; $T_{F,i+1}$ = température de début de fusion de la couche élémentaire $(i + 1)$; L' = chaleur latente de fusion ; ρ_{ps} = masse volumique du polymère solide).

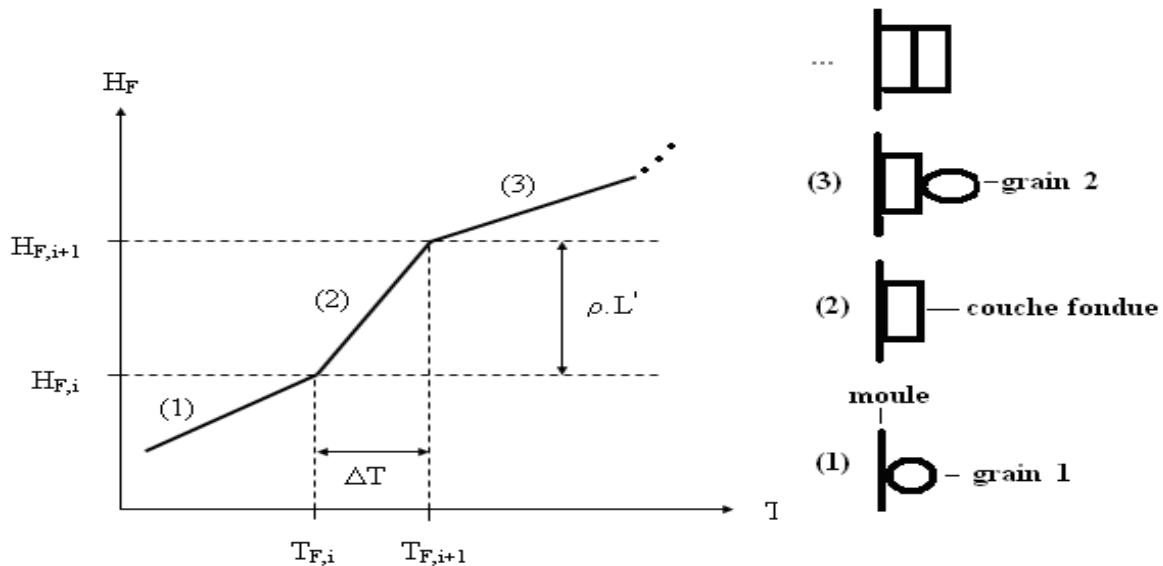


Figure III.2: Loi d'évolution de l'enthalpie de fusion en fonction de la température (à gauche). Scénario couche par couche de la fusion des grains (à droite).

Considérons alors deux tranches élémentaires successives (tranches i et $(i + 1)$) dans la pièce en cours de formation. La fonction $H_F = f(T)$ est constituée de trois droites :

a) Dans le domaine (1), tant que la température n'a pas atteint la température de fusion de la couche i (soit $T < T_{F,i}$), on a :

$$H_F(T) = \rho_{ps} C_{ps} (T - T_0) + H_0 \quad (24)$$

où ρ_{ps} et C_{ps} sont respectivement la masse volumique et la chaleur spécifique du polymère solide et H_0 est la valeur de référence de l'enthalpie à la température de référence ($T = T_0 = 298$ K).

b) Dans le domaine (2), la température a atteint la température de fusion de la couche i mais pas encore celle de la couche $(i + 1)$ (soit $T_{F,i} < T < T_{F,i+1}$). On considère une variation linéaire de l'enthalpie en fonction de la température :

$$H_F(T) = \frac{\rho_{ps} L'}{\Delta T} (T - T_{F,i}) + H_{F,i} \quad (25)$$

où L' est la chaleur latente de fusion et $H_{F,i}$ la valeur de l'enthalpie de fusion de la couche i .

$$\Delta T = T_{F,i+1} - T_{F,i}$$

c) Dans le domaine (3), la température a atteint la température de fusion de la couche $(i + 1)$ (soit $T_{F,i+1} < T$) :

$$H_F(T) = \rho_{pl} C_{pl} (T - T_{F,i+1}) + H_{F,i+1} \quad (26)$$

où ρ_{pl} et C_{pl} sont respectivement la masse volumique et la chaleur spécifique du polymère liquide. $H_{F,i+1}$ est la valeur de l'enthalpie de fusion de la couche $(i + 1)$.

b) Détermination des paramètres du polymère à l'état solide et à l'état liquide

Pour le calcul, il faut déterminer les différentes relations entre les propriétés à l'état solide s et l'état liquide l .

- Concernant la densité, nous avons émis l'hypothèse suivante : $\rho_{ps} = \rho_{pl} = \rho_p$. D'ailleurs, leurs valeurs sont relativement proches. En effet, la densité du polymère à l'état fondu ρ_{pl} correspond à la densité de la phase amorphe. Or, la densité, ρ_T , à la température T est

décrite par :

$$\rho_T = \frac{\rho_{298}}{1 + \alpha_L (T - 298)}$$

Avec ρ_{298} la densité du polymère solide à 298K. Soit, $\rho_{298} = \rho_{ps} = 854 \text{ g.L}^{-1}$ [127] et α_L le coefficient de dilatation volumique de la phase amorphe à l'ambiante ($\alpha_L = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ [128]). On obtient à 200 °C par exemple, une densité du polymère fondu ρ_{pl} de $832 \text{ g.L}^{-1} \approx \rho_{ps}$.

- La capacité calorifique C_p et la conductivité thermique k_p du polymère sont des fonctions linéaires de la température T [29]. Généralement, les expressions de chaque paramètre sont exprimées mathématiquement [29] par :

$$C_p(T) = \frac{C_{pl} - C_{ps}}{T_F - T_0}(T - T_0) + C_{ps} \quad (27)$$

$$k_p(T) = \frac{k_{pl} - k_{ps}}{T_F - T_0}(T - T_0) + k_{ps} \quad (28)$$

avec $C_{pl} = \text{constante}$; $C_{ps} = \text{constante}$; $k_{pl} = \text{constante}$; $k_{ps} = \text{constante}$.

La méthode enthalpique a ainsi été appliquée avec succès [30] dans le cas d'une pièce de relativement forte épaisseur ($e_p = 3 \text{ mm}$) discrétisée en 30 couches élémentaires de $100 \mu\text{m}$. La résolution du modèle constitué des équations 16 à 28 reste relativement lourde. Pour alléger le calcul, nous allons considérer 50 couches élémentaires de $40 \mu\text{m}$. Soit une épaisseur totale e_p de 2 mm.

4) Hypothèses

Les hypothèses de départ vont être les suivantes (en plus de celles citées précédemment) :

- Le moule est sphérique (répartition homogène de la chaleur) ;
- Le rayon de courbure du moule est bien supérieur à l'épaisseur du moule et du polymère ($R \gg e_m$ et $R \gg e_p$) ;
- La propagation de la chaleur est unidirectionnelle (suivant x) ;
- L'épaisseur de la couche de polymère qui se dépose sur la paroi interne du moule est homogène ($40 \mu\text{m}$) ;
- La conductivité thermique du moule k_m , la chaleur spécifique du moule C_m et la densité du moule ρ_m ne dépendent pas de la température ;

- La conductivité thermique du polymère solide k_{ps} , la conductivité thermique du polymère liquide k_{pl} , la chaleur spécifique du polymère solide C_{ps} , la chaleur spécifique du polymère liquide C_{pl} , la densité du polymère liquide ρ_{pl} et la densité du polymère solide ρ_{ps} ne dépendent pas de la température.

5) Discrétisation des équations

Les équations 16 à 28 sont discrétisées dans l'espace unidirectionnel par un schéma implicite d'Euler d'ordre 1. Le domaine spatial, de longueur L , est divisé en N éléments de taille h_x , soit :

$$h_x = \frac{L}{N}$$

La température est évaluée dans chacun des N nœuds. La position de chaque nœud est décrite par :

$x_i = ih_x, i \in [1, \dots, N]$. Le temps est aussi discrétisé linéairement, $t_k = k\Delta t, k \in [0, \dots, t_{cycle}]$.

Ci-dessous est présenté un exemple de discrétisation : l'équation de la conduction dans le moule (équation 18). Celle-ci s'écrit, en différences finies, de la manière suivante : (en utilisant un schéma implicite décentré en aval) :

$$A \times \frac{T_{i+1}^k - 2T_i^k + T_{i-1}^k}{\Delta x^2} = \frac{T_i^k - T_i^{k-1}}{\Delta t}$$

$$\forall i, \forall k \text{ avec } A = \rho_m^{-1} * C_m^{-1} * l * k_m$$

Après calcul, on obtient :

$$-r \times T_{i-1}^k + (1 + 2 \times r) T_i^k - r T_{i+1}^k = T_i^{k-1} \quad (29)$$

$$\text{avec } r = A \frac{\Delta t}{\Delta x^2}$$

La discrétisation des équations aux interfaces est traitée de la même façon. Considérons l'équation 17 par exemple, après calcul, la forme discrétisée s'écrit :

$$-k_m \frac{T_2^k - T_3^k}{\Delta x} = h_{fa} [T_2^k - T_1^k] \text{ (Schéma implicite décentré en amont)}$$

En d'autres termes, on émet l'hypothèse que le flux de chaleur provenant du four est égal au flux

de chaleur diffusant dans le moule (par conduction).

6) Résolution matricielle

L'expression matricielle de l'équation précédente (équation 29) est présentée ci-dessous. Chaque ligne de la matrice décrit le comportement thermique de chaque couche élémentaire ($\forall k$) :

$$\begin{pmatrix} 1+2r & -r & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -r & 1+2r & -r & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -r & 1+2r & -r & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & -r & 1+2r & -r \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -r & 1+2r \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} T_1^k \\ T_2^k \\ T_3^k \\ \cdot \\ T_{N-2}^k \\ T_{N-1}^k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_1^{k-1} + r \times T_0^k \\ T_2^{k-1} \\ T_3^{k-1} \\ \cdot \\ T_{N-2}^{k-1} \\ T_{N-1}^{k-1} + r \times T_N^{k-1} \end{pmatrix}$$

D'un point de vue ensembliste, la structure matricielle présente l'allure suivante :

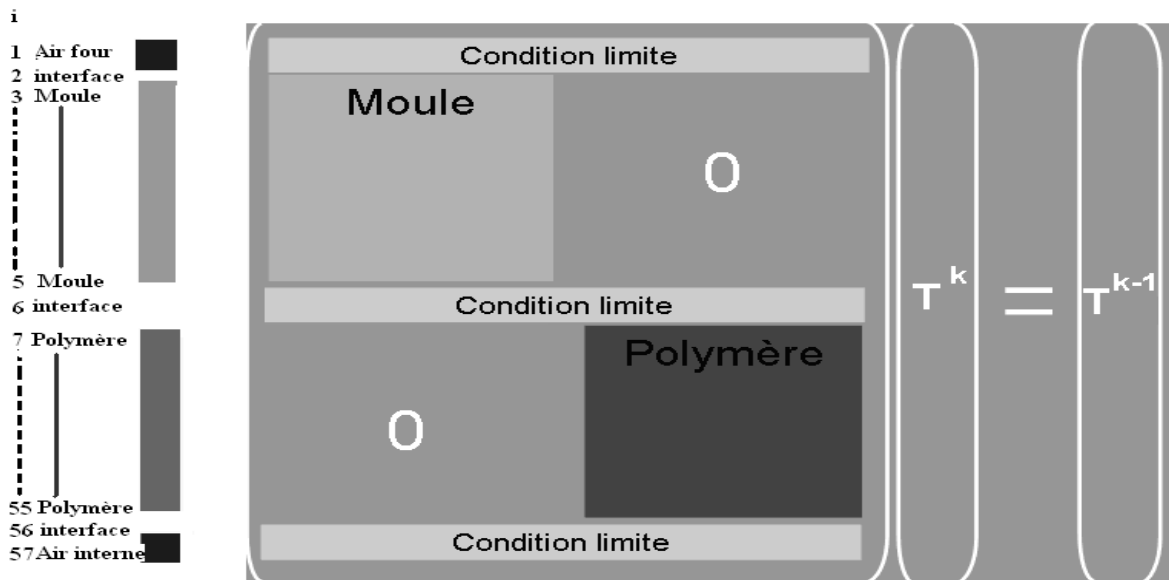


Figure III.3: Ecriture matricielle du problème thermique dans le cas général.

A titre d'exemple, en $i = 1$, on retrouve la convection de l'air provenant du four vers la paroi externe du moule. En $i = 2$, on est à l'interface four/paroi externe du moule. Quelque soit $i = j/2$;

6], la conduction assure le transfert thermique dans le moule. En $i = 6$, on est à l'interface paroi interne du moule/polymère. Pour $i =]6 ; 56[$, on a le transfert thermique dans chaque couche du polymère. En $i = 56$, on est à l'interface polymère/air interne. Enfin, pour $i =]56 ; 57=NF$, la convection assure le transfert thermique du polymère vers l'air interne.

Après discrétisation, le système matriciel à résoudre s'écrit :

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{ccccccc|cccc}
 1 & 0 & & & & & & 0 & & & & \\
 h_{fa} r_1 & r_{2a} & 0 & & & & & 0 & & & & \\
 0 & -r & r_2 & -r & 0 & & & 0 & & & & \\
 0 & 0 & -r & r_2 & -r & 0 & & 0 & & & & \\
 0 & 0 & 0 & -r & r_2 & -r & 0 & 0 & & & & \\
 0 & & & & 0 & r_{4a} - h_{pa} & 0 & 0 & & & & \\
 0 & & & & 0 & -r_3 & r_4 & -r_3 & 0 & & & \\
 0 & & & & 0 & -r_3 & r_4 & -r_3 & 0 & & & \\
 \vdots & & & & \vdots & & & & & & & \\
 \vdots & & & & \vdots & & & & & & & \\
 0 & & & & 0 & -r_3 & r_4 & -r_3 & 0 & & 0 & \\
 0 & & & & 0 & & & & 0 & r_5 & r_7 & -h_{pa} \\
 0 & & & & 0 & & & & 0 & 1 & r_9 &
 \end{array} \\
 \mathbf{MR} \\
 \mathbf{T}_1^k \\
 \vdots \\
 \mathbf{T}_N^k \\
 \mathbf{SM} \\
 \mathbf{T}_{four} \\
 0 \\
 \mathbf{T}_3^{k-1} \\
 \vdots \\
 \mathbf{T}_7^{k-1} \\
 \mathbf{T}_8^{k-1} \\
 \vdots \\
 \mathbf{T}_{54}^{k-1} \\
 \mathbf{T}_{55}^{k-1} \\
 0 \\
 \mathbf{T}_{57}^{k-1}
 \end{array}$$

Figure III.4: Ecriture matricielle du problème thermique en rotomoulage.

$$\begin{aligned}
 \text{Avec } r_1 &= -\frac{k_m}{pasm} - h_{fa} ; & r_{2a} &= \frac{k_m}{pasm} ; & r &= \frac{k_m \Delta t}{\rho_m C_{pm} pasm^2} ; & r_2 &= 1 + 2r ; \\
 r_{4a} &= \frac{k_{ps}}{pasp} + h_{pa} ; & r_3 &= \frac{k_p \Delta t}{\rho_p C_p pasp^2} ; & r_4 &= 1 + 2r_3 ; & r_5 &= \frac{k_{pl}}{pasp} ; & r_7 &= h_{pa} - \frac{k_{pl}}{pasp} \\
 r_9 &= -1 - \frac{m_a C_{pa}}{A_{pa} h_{pa} \Delta t} ; & r_8 &= 1 + r_9
 \end{aligned}$$

Le vecteur température, au temps t , est calculé en multipliant la matrice SM par l'inverse de la matrice MR .

Ensuite, la méthode enthalpique permet de représenter les paliers de changement d'état de chaque couche en formation. Les résultats numériques, issus du modèle thermique vont être calculés à l'aide du logiciel commercial *Matlab*. Avant de les présenter, les paramètres des différents composants de la rotomouleuse vont être déterminés expérimentalement ou à partir d'une compilation de la littérature.

I.II Paramètres du modèle thermique et résultats expérimentaux

1) Détermination des paramètres du modèle

a) Paramètres du polymère

Les principales caractéristiques de la poudre de polymère et du polymère fondu sont données respectivement aux [tableaux III.1 et III.2](#) :

Propriétés	Source (conditions)	Valeurs	Unité
ρ_{ps}	Fiche technique	854	kg.m ⁻³
k_{ps}	(25 °C) [129]	0,2	W.m ⁻¹ .K ⁻¹
C_{ps}	DSC (N ₂ , 10 °C.min ⁻¹) (à 25 °C)	500	J.kg ⁻¹ .K ⁻¹

Tableau III.1: Principales caractéristiques du PPt solide.

Propriétés	Source (conditions)	Valeurs	Unité
ρ_{pl}	Fiche technique	854	kg.m ⁻³
k_{pl}	(150 °C) [30]	0,42	W.m ⁻¹ .K ⁻¹
C_{pl}	DSC (N ₂ , 10 °C.min ⁻¹) (à 150 °C)	1000	J.kg ⁻¹ .K ⁻¹

Tableau III.2: Principales caractéristiques du PPt fondu.

Concernant les valeurs de conductivité thermique, on note un problème. En effet, on devrait obtenir $k_{ps} > k_{pl}$ [130]. En fait, comme l'affirment Tcharkhtchi et al [30], les paramètres de leur simulation n'ont aucune réalité physique et en particulier les conductivités thermiques. Une compilation dans la littérature [130-135] montre que k_{pl} est comprise entre 0,15 et 0,16 W.m⁻¹.K⁻¹.

La [figure III.5](#) établit les différentes conductivités thermiques compilées dans la littérature en fonction de la température :

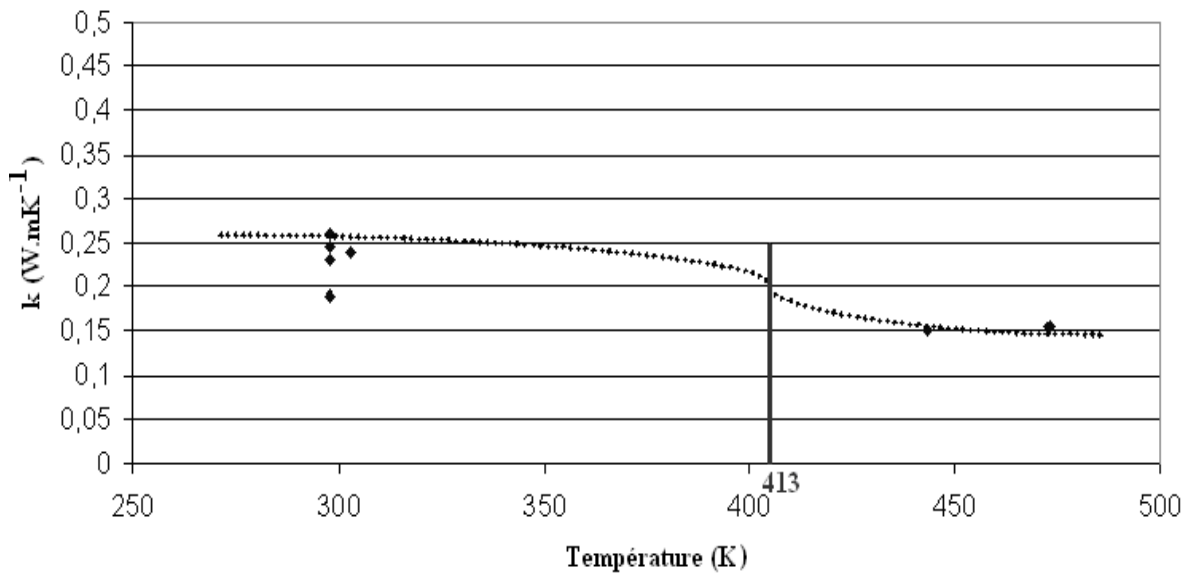


Figure III.5: Compilation des valeurs de conductivité thermique du PP de la littérature.

La [figure III.5](#) confirme l'hypothèse, faite précédemment, que les conductivités thermiques solide et liquide sont constantes. Soit $k_{pl} = 0,15 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $k_{ps} = 0,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

La chaleur spécifique ayant été mesurée expérimentalement, ses expressions, à l'état fondu et solide sont établies. Par ailleurs, celles-ci sont proches de celles données dans la littérature [131].

b) Paramètres du moule

Concernant les propriétés du moule, nous avons considéré les caractéristiques générales de l'aluminium. Ces paramètres, qui vont être pris en compte dans le modèle, sont rapportés au [tableau III.3](#) :

Propriétés	Source	Valeurs	Unité
ρ_m	Littérature [136]	2700	Kg.m ⁻³
k_m	Littérature [137]	218	W.m ⁻¹ .K ⁻¹
C_m	Littérature [137]	950	J.kg ⁻¹ .K ⁻¹

Tableau III.3: Principales caractéristiques du moule en Aluminium.

c) Paramètres de l'air externe et de l'air interne

Les coefficients de convection de l'air externe (compris entre le four et le moule) et de l'air interne (situé au centre du moule) sont donnés au tableau III.4. La capacité calorifique C_{pa} et la masse volumique ρ_a de l'air interne y sont données également :

Propriétés	Source	Valeurs	Unité
h_{fa}	Littérature [27]	25	W.m ⁻² .K ⁻¹
h_{pa}	Littérature [27]	5	W.m ⁻² .K ⁻¹
ρ_a	Littérature [28]	1	kg.m ⁻³
C_{pa}	Littérature [28]	1010	J.kg ⁻¹ .K ⁻¹

Tableau III.4: Principales caractéristiques de l'air.

L'ensemble des paramètres du modèle ont été développés ci-dessus. Les résultats numériques vont alors être comparés aux résultats expérimentaux présentés ci-dessous.

2) Résultats expérimentaux

Trois pièces en *PPT* de géométrie cylindrique, d'une épaisseur $e_p = 2$ mm, ont été rotomoulées dans un moule en aluminium d'épaisseur $e_m = 5$ mm et de diamètre intérieur $d_m = 78$ mm, à l'aide d'une rotomouleuse STP LAB 40 munie d'un four électrique maintenu à une température constante de $T_{four} = 300$ °C. Les différentes conditions opératoires sont récapitulées au tableau III.5. Elles ne diffèrent que par le temps de chauffe. Tous les autres paramètres : le temps de refroidissement à l'air, les vitesses de rotation autour de l'axe principal (axe 1) et de l'axe secondaire (axe 2) restent identiques.

N° de pièce	Temps de chauffage (min)	Temps de refroidissement à l'air libre (min)	Vitesse de rotation autour de l'axe 1 (rpm)	Vitesse de rotation autour de l'axe 2 (rpm)
1	20	20	9,6	4
2	25	20	9,6	4
3	30	20	9,6	4

Tableau III.5: Conditions opératoires de rotomoulage.

Au cours de la mise en œuvre, la température de l'air interne (au centre du moule) T_a a été mesurée à l'aide d'un thermocouple. La figure III.6 présente les thermogrammes obtenus pour les trois conditions opératoires étudiées.

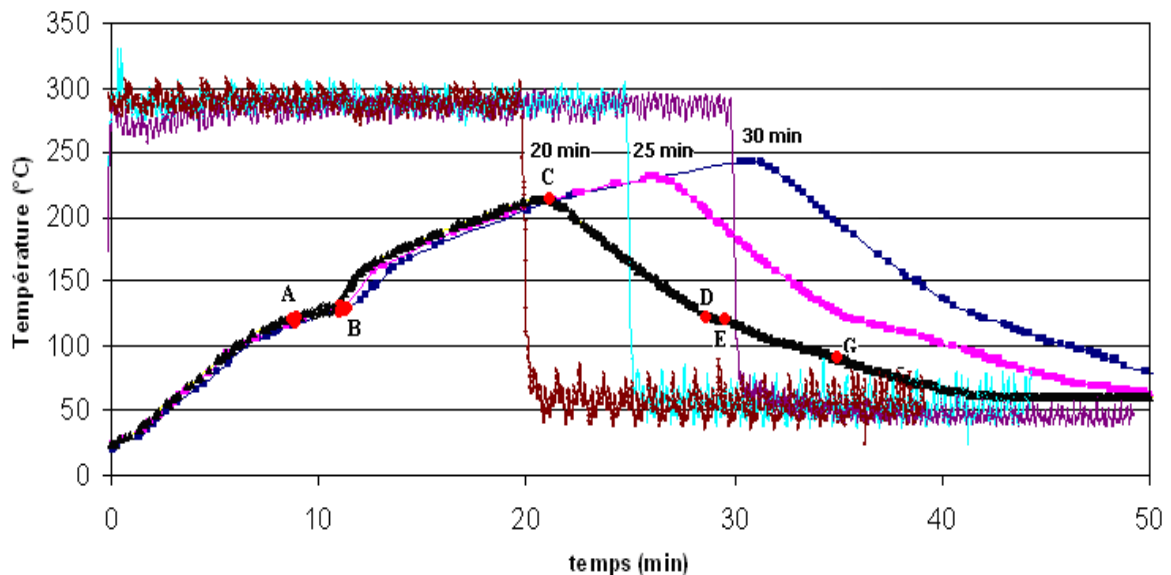


Figure III.6: Evolution de la température T_a pour les trois conditions opératoires choisies. Les différents temps de chauffe sont mentionnés sur les courbes. Les principales étapes du procédé sont indiquées par des lettres (voir le texte).

En parcourant les diagrammes T-t depuis les basses vers les hautes températures, on relève six principales étapes (par exemple, pour un temps de chauffe de 20 min) :

- 1) Jusqu' au point A, le moule reste «froid». La poudre est à l'état solide. Avant son début de fusion (en A), la poudre laisse passer la totalité du flux de chaleur (provenant du four) jusqu'à l'air interne. La température de l'air interne augmente quasi-linéairement avec le temps.
- 2) Au point A, la température atteint la température de fusion T_f des grains de poudre en contact

avec la surface du moule. Une première couche élémentaire de polymère fondu adhère au moule. La fusion étant une transition endothermique, la vitesse de chauffe de l'air interne diminue.

3) Au point B, la poudre de polymère est totalement fondue. La température de l'air interne augmente rapidement jusqu'au point C. La température maximale est judicieusement choisie afin d'obtenir une fluidité suffisante pour former un liquide homogène, tout en minimisant les risques de dégradation thermique. Dans cette étude, nous avons choisi de ne pas dépasser la température maximale de 250 °C, température au-delà de laquelle les risques de thermolyse des polymères hydrocarbonés deviennent importants. A titre d'exemple, la température maximale de l'air interne est de 215 °C pour 20 min de chauffage, et de 250 °C pour 30 min, avec un four maintenu à la température de 300 °C.

4) Au point C, le chauffage est arrêté. Le moule en rotation est transféré dans le compartiment «froid» de la rotomouleuse. La température de l'air interne du moule diminue quasi-linéairement avec le temps jusqu'au point D.

5) Au point D, la cristallisation du polymère débute (T_C). La cristallisation étant une transition exothermique, la vitesse de refroidissement diminue.

6) Au point E, la cristallisation cesse. Au point G, la pièce est démoulée. Notons que le temps de cycle est de 41 min pour 25 min de chauffage avec un four maintenu à la température de 300 °C, c'est-à-dire loin des 100 min obtenues par Liu et Fu [19].

I.III Résultats numériques

1) Simulation de T_{four}

La [figure III.7](#) compare l'évolution de la température mesurée expérimentalement au niveau du four T_{four} et celle calculée par le modèle thermique :

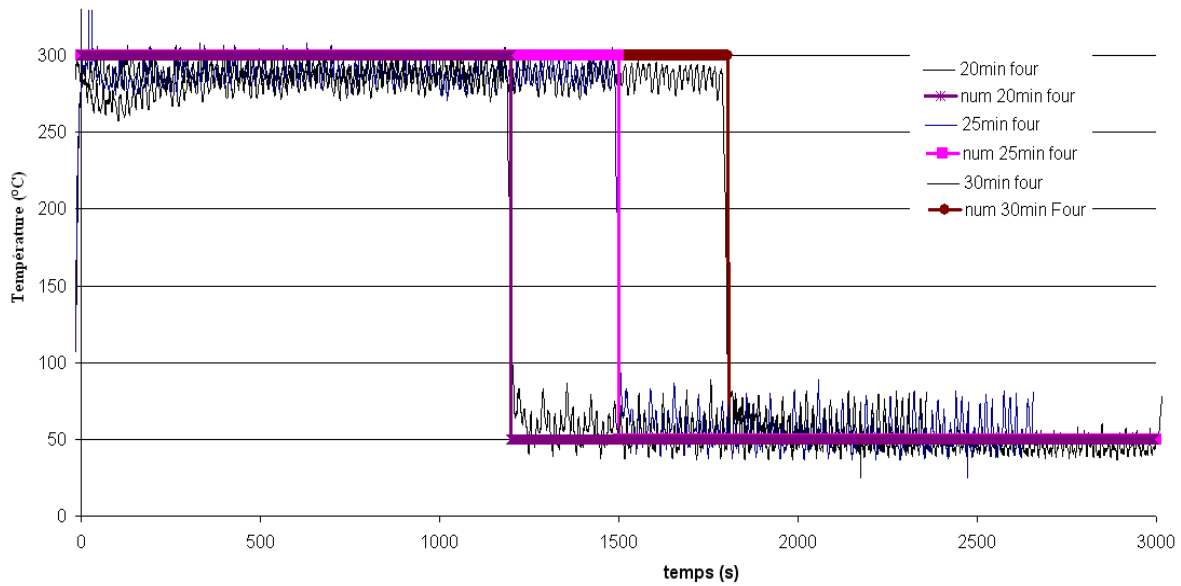


Figure III.7: Comparaison de l'évolution de la température mesurée au niveau du four avec celle prédite par le modèle thermique. $T_{four} = 300\text{ °C}$, $t_{chauffe} = 20, 25\text{ et }30\text{ min}$.

Le modèle prédit correctement la température du four au cours des trois cycles thermiques étudiés.

2) Simulation des pseudos paliers de fusion ($T_{four} = 300\text{ °C}$, $t_{chauffe} = 30\text{ min}$)

Tant que la température du grain en contact du moule n'a pas atteint la température de fusion, le changement d'état n'a pas lieu, le matériau est non fusible, $Su=0$ (Su correspond à la longueur du palier de fusion). La figure III.8 présente la température au niveau de l'interface paroi interne du moule et polymère :

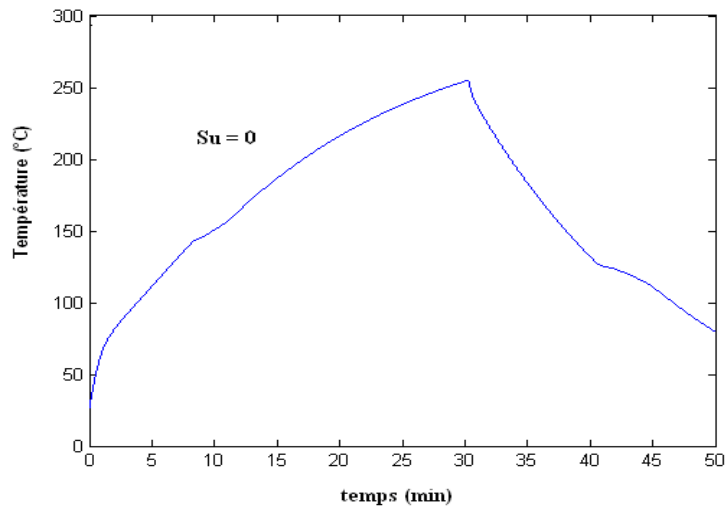


Figure III.8: Thermogramme local au niveau de l'interface paroi interne du moule et polymère.

Ensuite, lorsque la température du grain en contact avec le moule atteint la température de fusion, le grain fond pendant ΔT et forme un palier $Su1$. La figure III.9 décrit la fusion de la première couche de polymère :

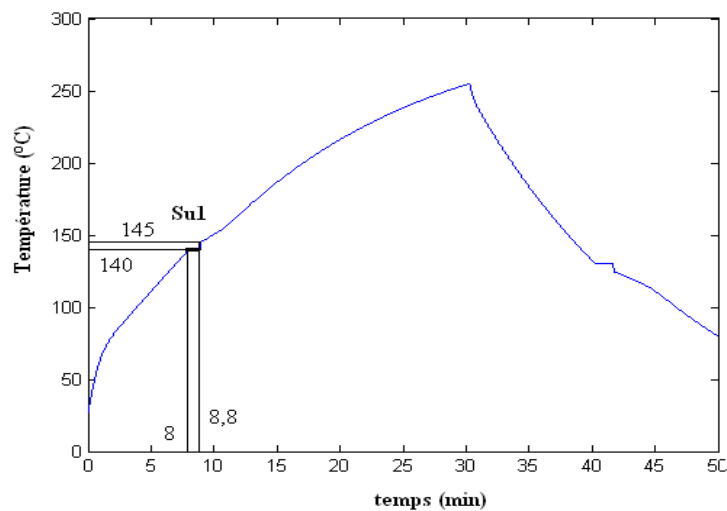


Figure III.9: Thermogramme local de la première couche de la pièce en formation.

Une fois fondue, la température augmente à nouveau. Le premier grain reste toujours fondu. Quand la température de fusion est atteinte au niveau du second grain, celui-ci fond à son tour pendant ΔT et forme un palier $Su2$.

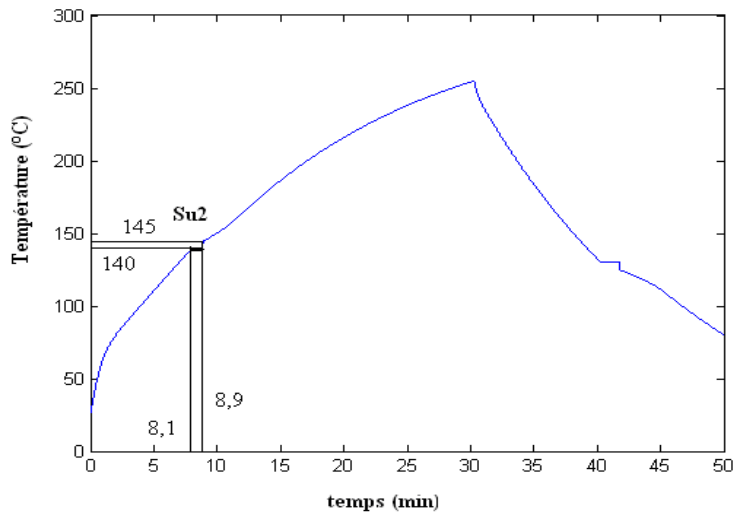


Figure III.10: Thermogramme local de la deuxième couche de la pièce en formation.

On ne se rend pas compte nettement de la différence entre les deux paliers des figures III.9 et III.10 mais comme l'indiquent les temps de fusion, le décalage est réel. Nous avons à ce moment une pièce de 80 μm d'épaisseur. Pour atteindre 2 mm, il reste 48 couches supplémentaires ($40 \times 48 = 1920 \mu\text{m}$). La figure III.11 présente la température du dernier grain au cours du cycle :

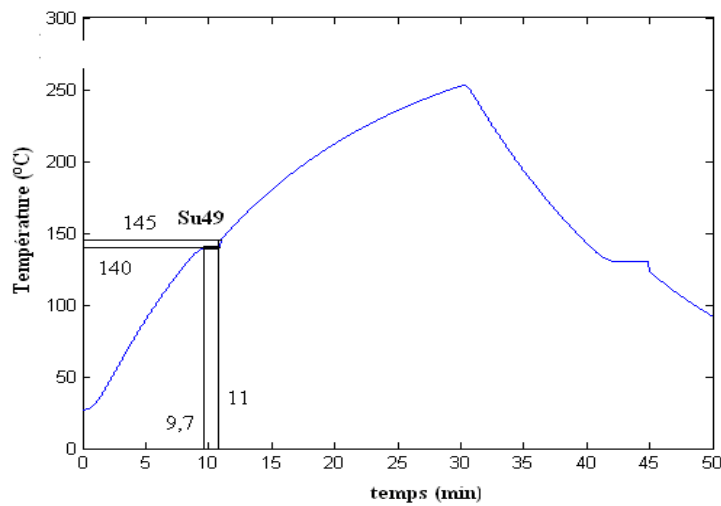


Figure III.11: Thermogramme local de la dernière couche de la pièce en formation.

Conformément à la littérature, le gradient thermique est observé numériquement à l'aide de la méthode enthalpique. La figure III.12 montre ce gradient ($T_{four} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ et $t_{chauffe} = 30 \text{ min}$) :

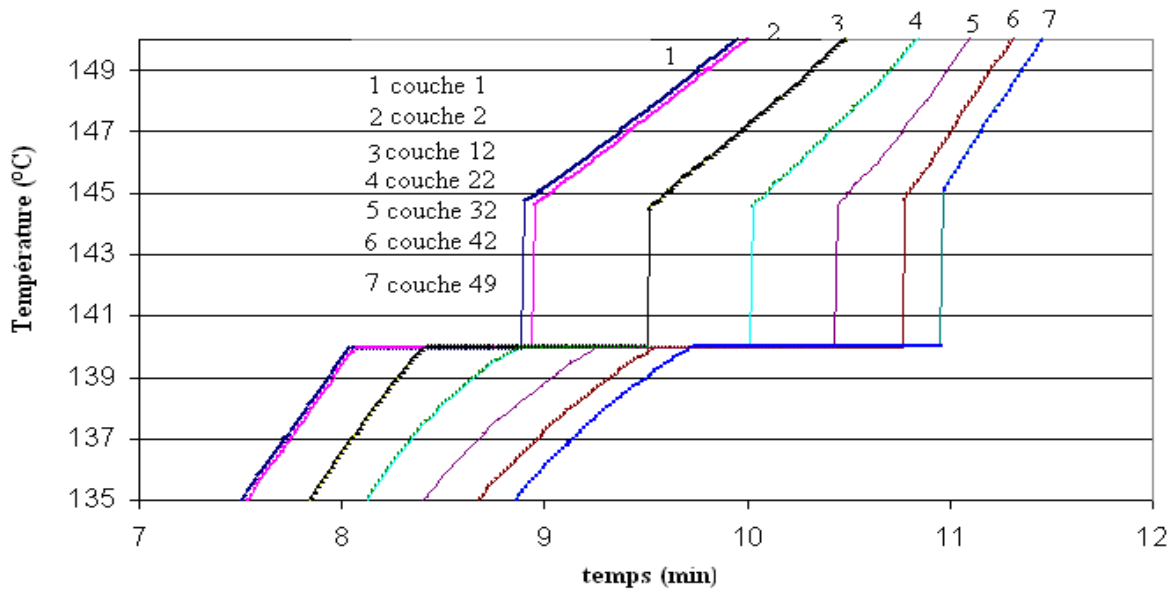


Figure III.12: Gradient thermique numérique pour une pièce de 2 mm d'épaisseur rotomoulée pendant 30 min à $T_{four} = 300 \text{ °C}$.

En sommant l'ensemble des contributions Su , on obtient le pseudo palier de fusion total du diagramme T-t (de l'air interne). La figure III.13 présente la température de l'air interne (diagramme T-t) au cours de ce cycle thermique ($T_{four} = 300 \text{ °C}$, $t_{chauffe} = 30 \text{ min}$) :

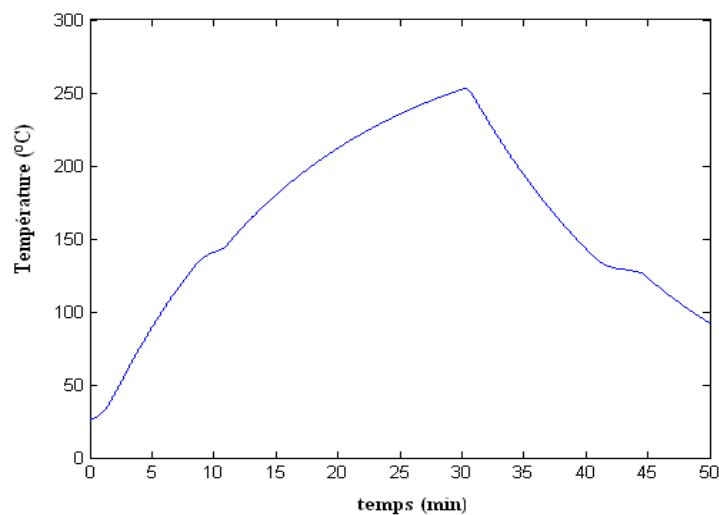


Figure III.13: Evolution de T_a pour la condition opératoire 3.

On observe d'ailleurs ce gradient thermique au niveau du polymère pour différentes conditions opératoires. Par exemple, la figure III.14 présente le gradient thermique calculé numériquement pour une pièce rotomoulée pendant 25min à $T_{four} = 300 \text{ °C}$ (les autres paramètres n'ayant pas été

modifiés) :

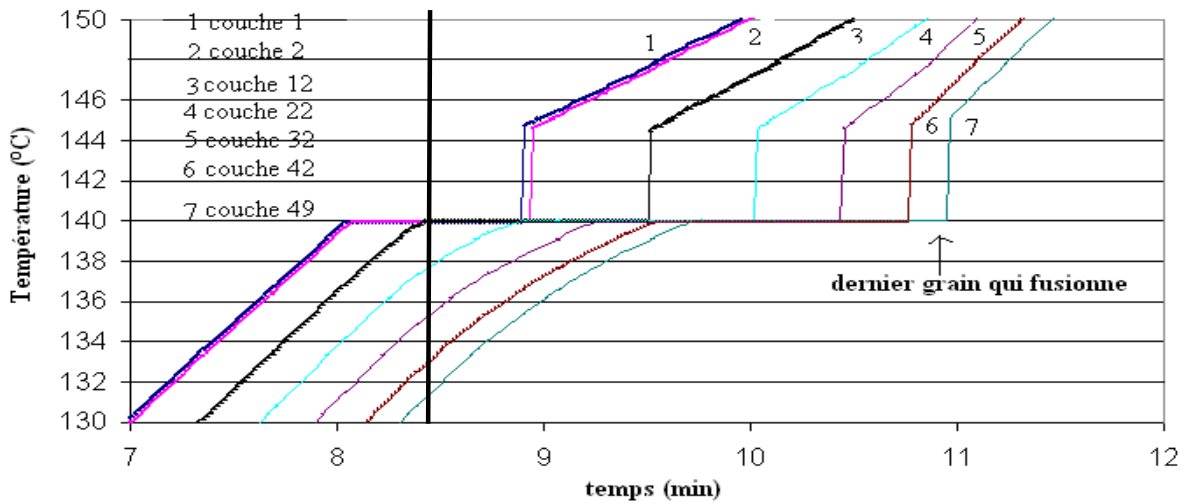


Figure III.14: Gradient thermique numérique pour une pièce de 2 mm rotomoulée pendant 25 min à $T_{four} = 300\text{ °C}$.

On observe correctement le gradient thermique à chaque couche de la pièce en formation. Si un grain (ζ) fond, le grain ($\zeta+1$) fond une fois la température de fusion atteinte. A un temps donné, on peut déduire la température de chaque couche de la pièce en formation. Par exemple, à $t = 8,5$ min, 13 couches ont fondu ou commencent à fondre si on considère l'interface moule/polymère comme la première couche de polymère. Les grains suivants (couches 13 à 49) ont une température inférieure à la fusion et sont solides. Toutefois leur température augmente. Si on considère la couche 49, il faudra attendre 1,2 min pour qu'il commence à fondre. La fusion dure 1,3 min. Plus la couche considérée est située profondément, plus le palier de fusion s'étend, ce qui témoigne d'une réalité physique. En fait, plus l'épaisseur du polymère augmente et plus il faut du temps au grain pour fondre à cause du caractère isolant du polymère fondu (couches élémentaires précédentes).

Les résultats présentés ci-dessous montrent l'efficacité de la méthode enthalpique dans le cas de la fusion. Un thermocouple a été placé au niveau du polymère en formation (en $x = 1,5$ mm) pour un four maintenu à 300 °C pendant 25 min. La figure III.15 compare les paliers de fusion expérimentaux et numériques pour deux épaisseurs : $e_p = 1,2$ et $1,6$ mm :

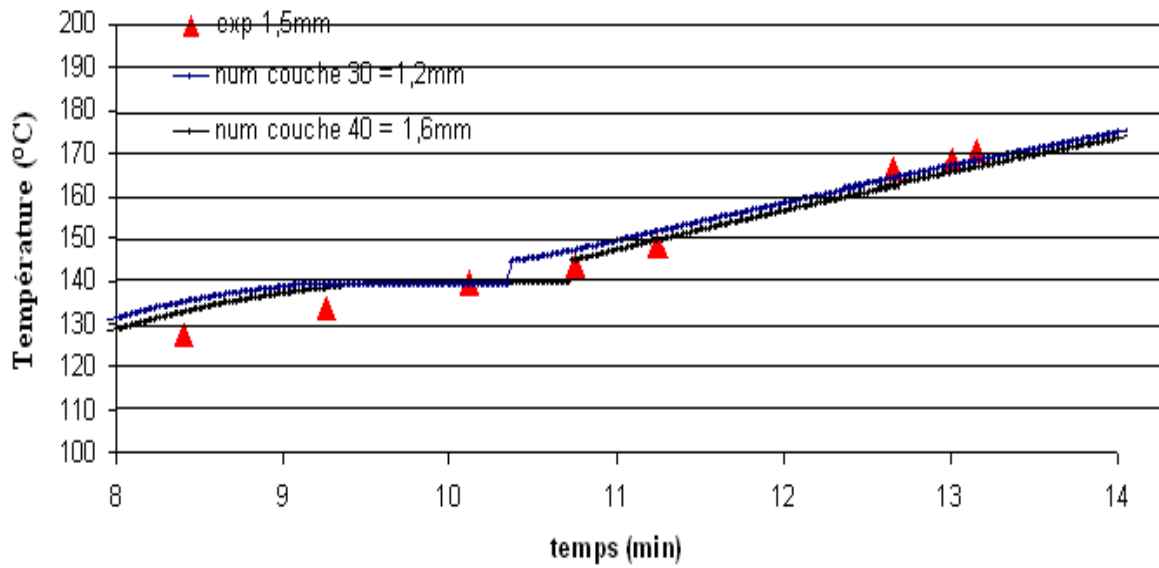


Figure III.15: Comparaison des gradients thermiques numérique et expérimental dans une pièce de 2 mm d'épaisseur rotomoulée pendant 25 min à $T_{four} = 300\text{ °C}$.

Cette méthode présente un avantage indéniable pour suivre la fusion d'une couche.

3) Simulation du diagramme T-t (Température de l'air interne)

La simulation, réalisée avec les paramètres «matériau», «moule» et «air» déterminés aux paragraphes précédents (dans les conditions 1 du [tableau III.5](#)), est rapportée [figure III.16](#). On observe un bon accord entre la théorie et l'expérience. Un grossissement de ce thermogramme est présenté [figure III.17](#). On constate que le pseudo palier de fusion est bien simulé par l'approche enthalpique.

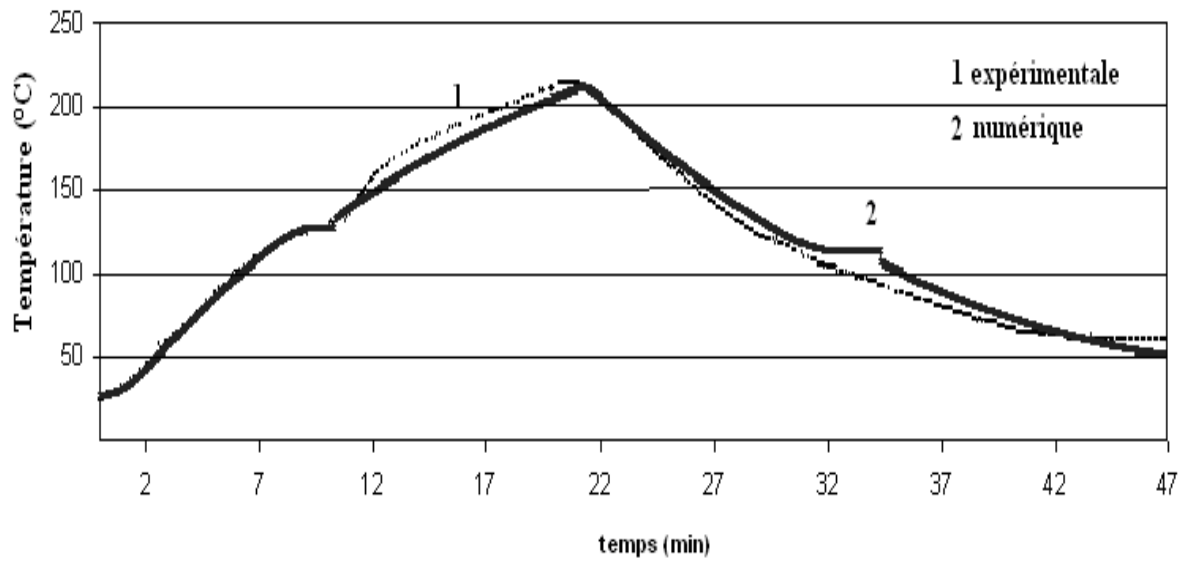


Figure III.16: Evolution de T_a pour la première condition opératoire choisie. Comparaison des courbes expérimentale et numérique.

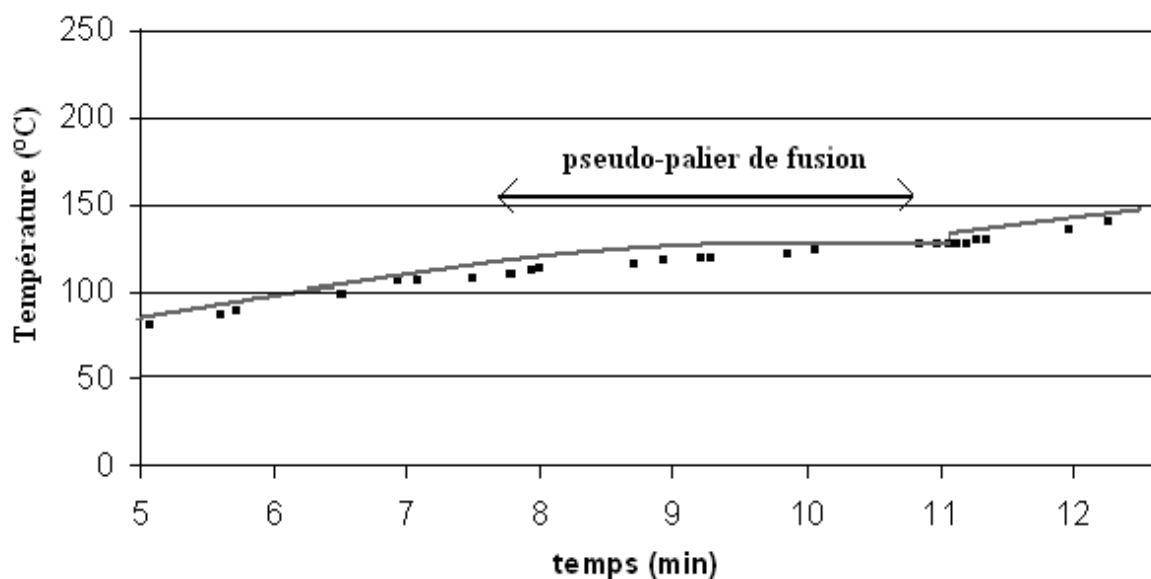


Figure III.17: Pseudo palier de fusion pour la première condition opératoire choisie. Comparaison entre courbes expérimentale (en pointillée) et numérique (continue).

En revanche, le pseudo palier de cristallisation n'est pas aussi bien décrit. Pour réduire cet écart, certains auteurs, comme Greco et Maffezzoli [32], ont proposé de simuler le pseudo palier de cristallisation avec un modèle plus phénoménologique, déduit des cinétiques de cristallisation déterminées par calorimétrie différentielle.

4) Sensibilité du modèle aux variations des paramètres

Le modèle simule correctement le transfert thermique en rotomoulage. Pour en être parfaitement convaincu, nous allons à présent étudier l'influence des paramètres opératoires sur le diagramme T-t.

a) Influence de h_{fa}

Le coefficient de transfert thermique h_{fa} est un paramètre ajustable, c'est une constante qu'il faut fixer. La figure III.18 présente le diagramme T-t pour différents coefficients de transfert thermique h_{fa} dans le cas d'un four maintenu à $T_{four} = 300\text{ °C}$ pendant $t_{chauffe} = 30\text{ min}$:

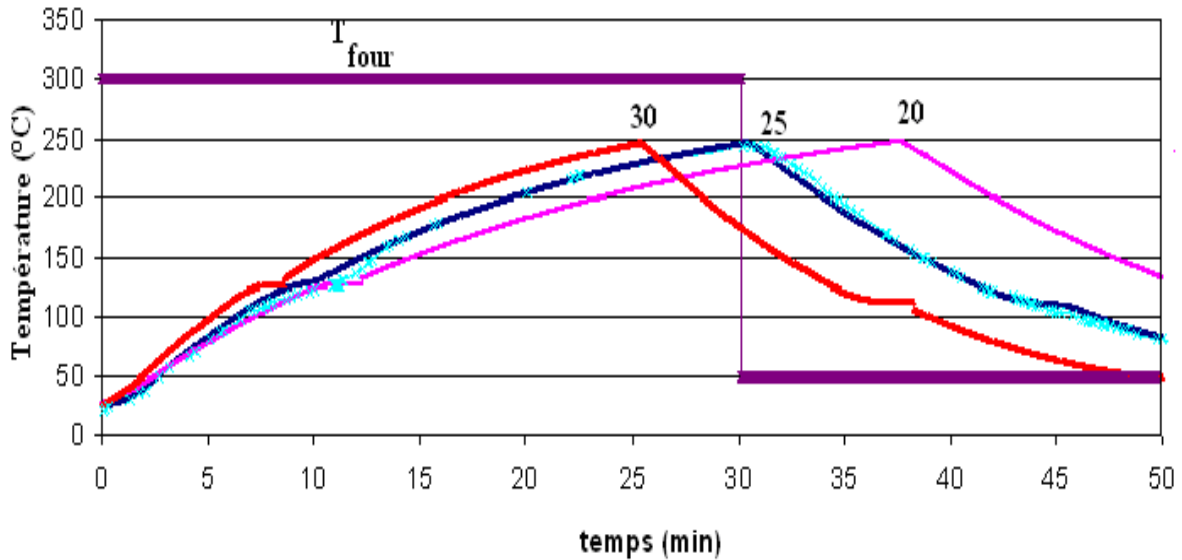


Figure III.18: Diagrammes T-t numériques obtenus pour les différents coefficients de transfert thermique h_{fa} indiqués ($h_{fa} = 20, 25$ et $30\text{ W.m}^2.\text{K}^{-1}$, $T_{four} = 300\text{ °C}$, $t_{chauffe} = 30\text{ min}$). Matériau PPt.

Plus h_{fa} est faible, plus vite est atteinte la température maximale. En d'autres termes, plus le coefficient est élevé, plus la quantité de chaleur, provenant du four, atteint rapidement par convection les parois externe du moule. Par conséquent, le polymère, qu'il soit à l'état solide ou liquide, est chauffé plus rapidement. Pour un h_{fa} égal à $20\text{ W.m}^2.\text{K}^{-1}$, l'air interne met environ 37 min avant d'attendre la température maximale. A titre de comparaison, un h_{fa} 1,5 fois plus grand permettrait d'économiser 12 min de cycle.

Le coefficient de convection de l'air, du four vers le moule, est un paramètre difficilement mesurable. Grâce aux résultats expérimentaux, on vérifie que sa valeur donnée dans la littérature présente un réel sens physique.

b) Influence de la nature du moule

Jusqu'à présent, le moule que nous avons utilisé était en aluminium. Pour vérifier la qualité de la simulation, nous avons aussi utilisé un moule plus classique en alliage ferreux et un autre moins classique en alliage de magnésium. Leurs caractéristiques sont rapportées aux [tableaux III.6 et III.7](#) :

Propriétés	Source	Moule en Fe	Moule en Mg	Unité
ρ_m	Littérature [136]	7870	1740	kg.m ⁻³
k_m	Littérature [137]	75	146	W.m ⁻¹ .K ⁻¹
C_m	Littérature [137]	500	1030	J.kg ⁻¹ .K ⁻¹

Tableau III.6: Principales caractéristiques des moules en alliage Ferreux et Magnésium.

La [figure III.19](#) présente les résultats numériques obtenus à partir de ces paramètres pour un four maintenu à $T_{four} = 300$ °C pendant $t_{chauffe} = 30$ min. De toute évidence, le choix d'un moule en aluminium est judicieux. D'une part, ces paramètres thermiques sont intermédiaires à ceux d'un alliage ferreux et d'un alliage en magnésium. D'autre part, son rapport qualité/prix est optimal.

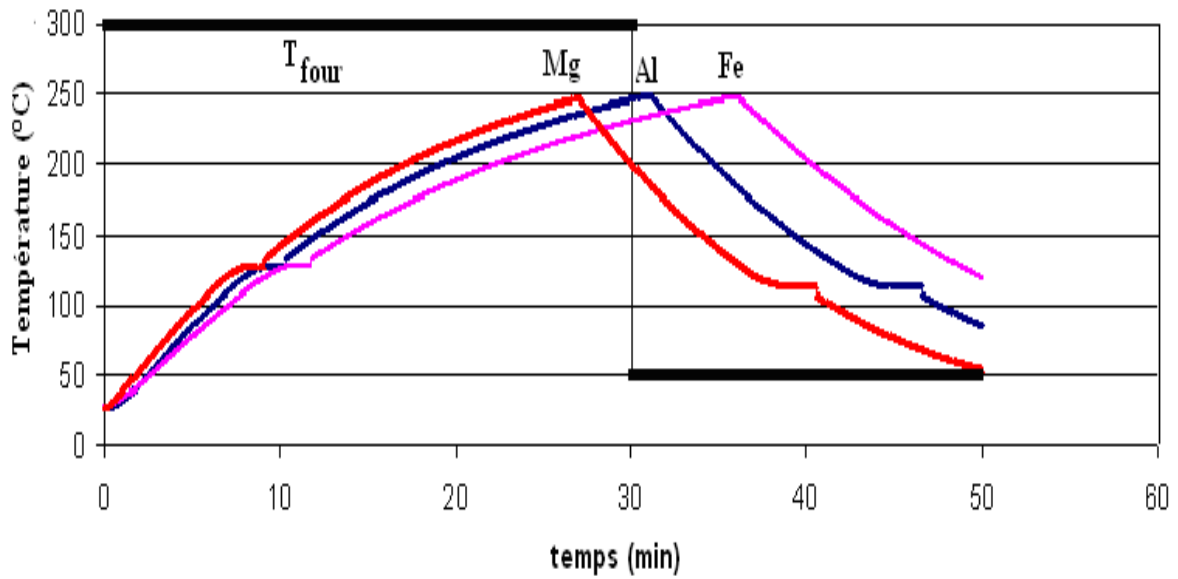


Figure III.19: Diagrammes T-t numériques obtenus pour différents matériaux composants le moule (Al Aluminium, Fe Fer, Mg Magnésium, $T_{four} = 300\text{ °C}$, $t_{chauffe} = 30\text{ min}$). Matériau PPt.

Pour montrer l'effet de la nature du moule sur le transfert thermique, on peut aussi comparer l'évolution de la température sur la surface interne du moule pour différentes natures de moules. La figure III.20 présente ces évolutions pour les trois moules étudiés (mêmes conditions opératoires, four maintenu à $T_{four} = 300\text{ °C}$ pendant $t_{chauffe} = 30\text{ min}$) :

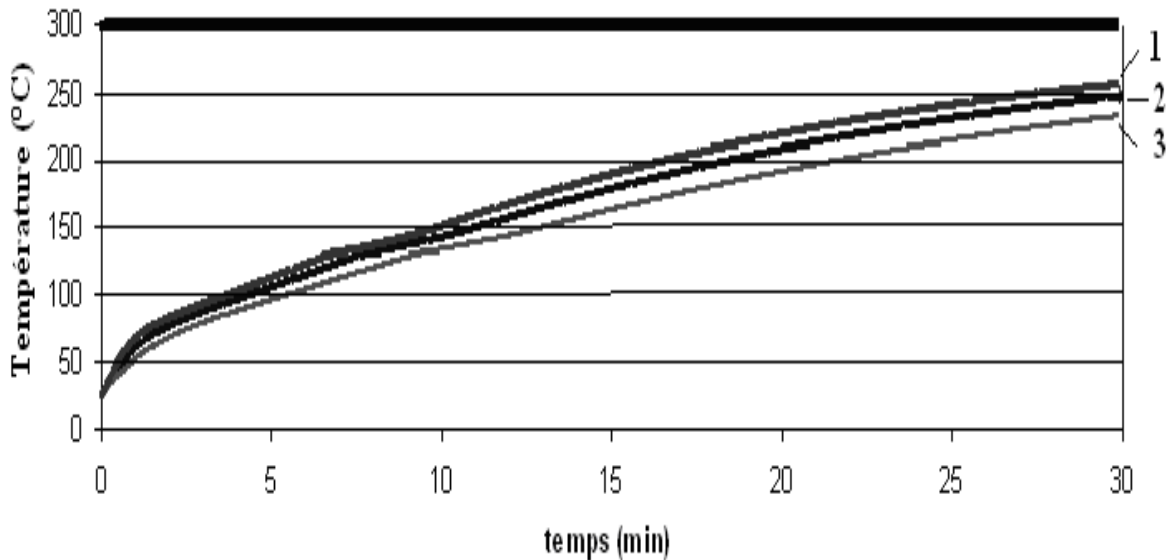


Figure III.20: Evolution de la température (pendant le chauffage) de la surface interne du moule pour différentes natures de moules (1 : Mg, 2 : Al, 3 : Fe, $T_{four} = 300\text{ °C}$, $t_{chauffe} = 30\text{ min}$).

On voit que l'alliage de magnésium conduit plus rapidement la chaleur vers la paroi interne du moule. Par exemple, à $t = 30$ min et $x = x_{mp}$, $T_{paroi\ interne}(\text{Magnésium}) = 253\text{ °C} > T_{paroi\ interne}(\text{Aluminium}) = 248\text{ °C} > T_{paroi\ interne}(\text{Ferreux}) = 230\text{ °C}$. Ceci confirme les remarques précédentes.

Pour valider la modélisation au niveau du moule, il aurait fallu comparer ces résultats numériques à des résultats expérimentaux mais ces derniers sont difficiles à obtenir avec les thermocouples actuels. Il est clair que, dans ce cas, la résistance de contact à l'interface moule/polymère joue un rôle décisif et mériterait une étude complète [29].

c) Influence de l'épaisseur du moule

Différentes épaisseurs de moule en Aluminium ont été introduites dans le modèle thermique. Les autres paramètres sont récapitulés au [tableau III.5](#). Dans ces expériences, le four est maintenu à 300 °C pendant 30 min. La [figure III.21](#) présente les résultats numériques obtenus avec un moule de 5, 10 et 15 mm d'épaisseur :

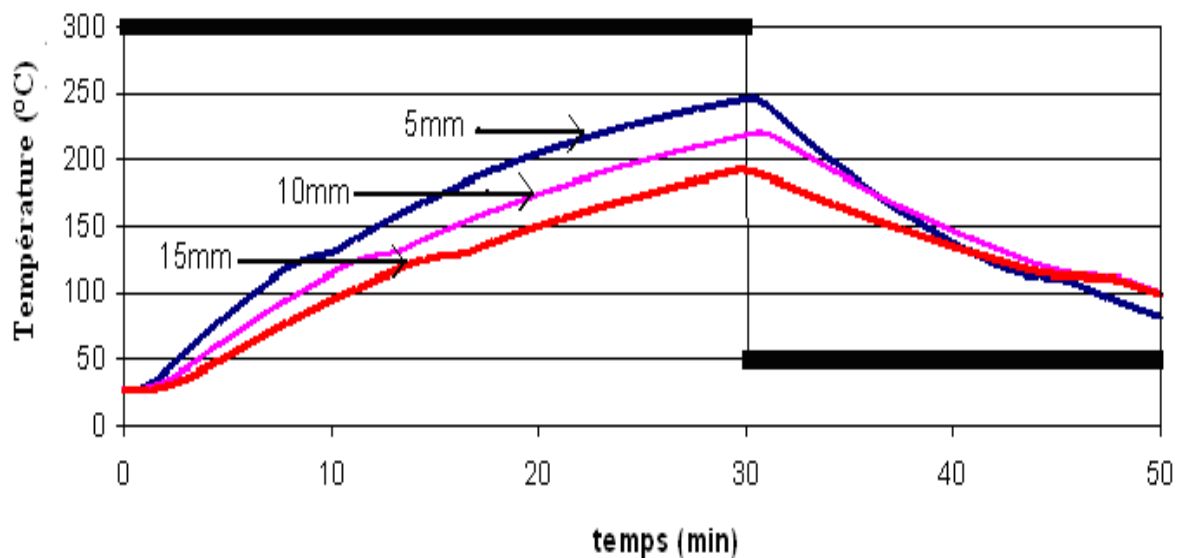


Figure III.21: Influence de l'épaisseur du moule (5, 10 et 15 mm d'épaisseur) sur l'évolution de T_a . ($T_{four} = 300\text{ °C}$, $t_{chauffe} = 30$ min).

Le modèle relate la réalité physique du transfert thermique. Plus l'épaisseur du moule diminue, plus l'air interne chauffe rapidement.

d) Influence de l'épaisseur de la pièce (et de la nature du polymère)

Une pièce de 4mm d'épaisseur a été rotomoulée dans les conditions données au [tableau III.5](#) ($T_{four} = 350 \text{ °C}$, $t_{chauffe} = 30 \text{ min}$). le polymère utilisé est un grade PP d'ICOPOLYMERS, noté PP070/RM, présentant une $H_f = 140 \text{ J.g}^{-1}$ et une T_f de 120 °C (mesurées par DSC avec une vitesse de chauffe de 10 °C.min^{-1}). La [figure III.22](#) compare les évolutions des températures numériques et expérimentales de l'air interne et du four pendant le rotomoulage :

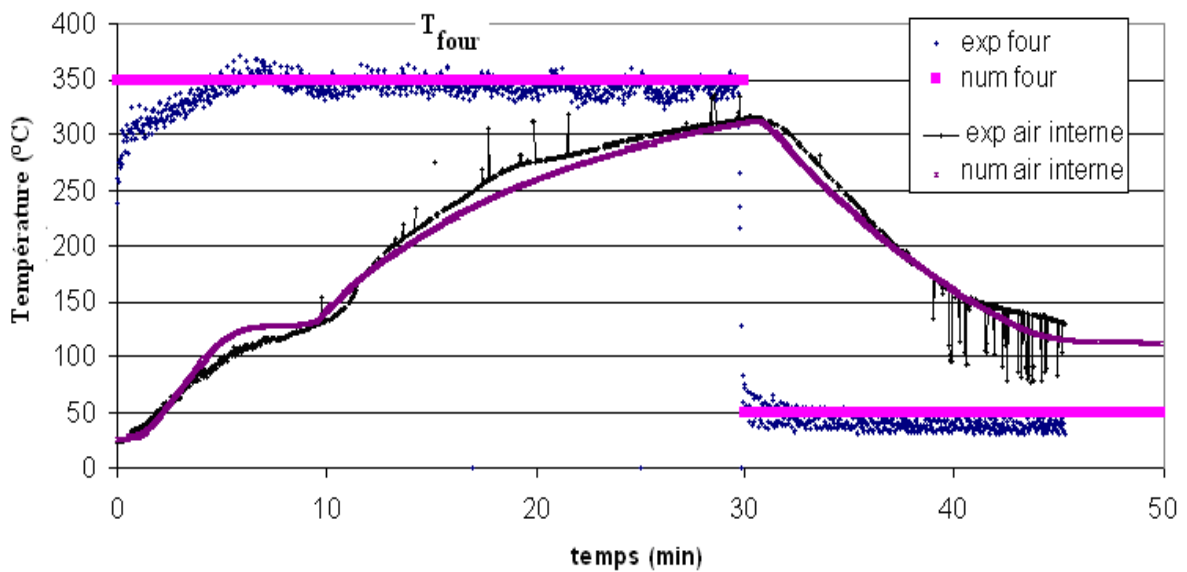


Figure III.22: Evolutions des températures numérique et expérimentale T_a , T_{four} pour un four maintenu à 350 °C pendant 30 min . Matériau PP070/RM.

Le modèle prédit correctement les évolutions de T_{four} et T_a mesurées expérimentalement.

e) Influence du temps de chauffe

La [figure III.23](#) compare les diagrammes T-t numériques et expérimentaux obtenus pour les trois conditions du [tableau III.5](#) :

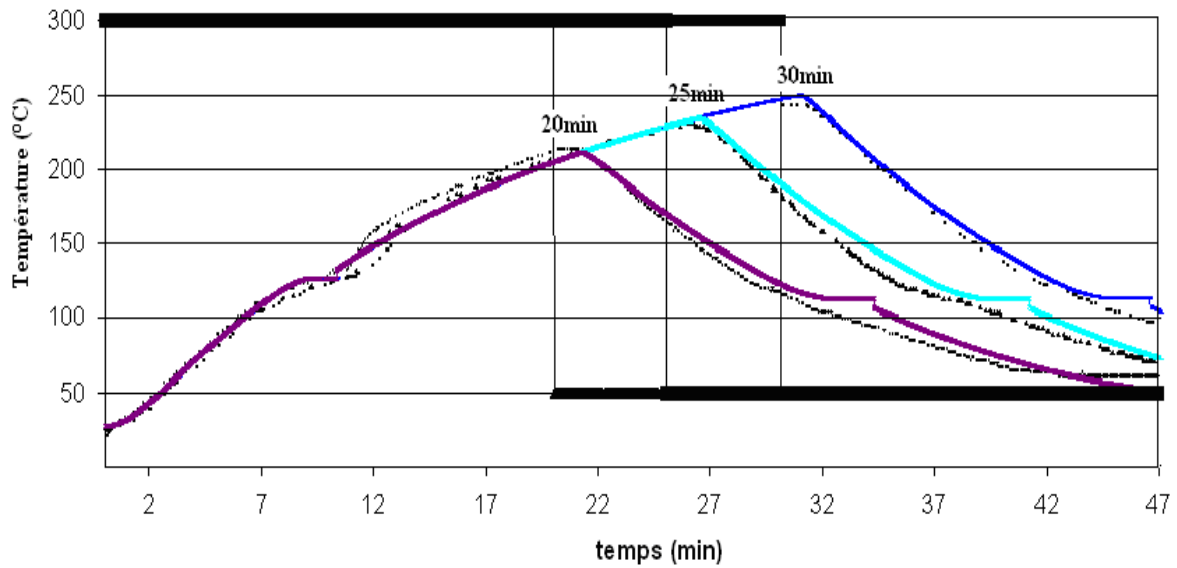


Figure III.23: Evolutions de T_a pour les trois conditions opératoires choisies (Tableau III.5). Comparaison des courbes expérimentales et numériques ($T_{four} = 300\text{ °C}$, $t_{chauffe} = 20, 25$ et 30 min). Matériau PPT.

Pour les trois conditions opératoires étudiées, où seul le temps de chauffe diffère, le modèle simule correctement l'évolution de la température de l'air interne. Seule la cinétique de cristallisation est mal représentée.

f) Influence de la température du four T_{four}

Trois pièces en PP070/RM de géométrie cylindrique et d'une épaisseur $e_p = 2$ mm, ont été rotomoulées pendant 45, 55 et 70 min de chauffage (à $T_{four} = 350\text{ °C}$) puis refroidies pendant 20 min. La figure III.24 présente les diagrammes T-t, ainsi que les températures du four obtenus dans ces conditions thermiques extrêmes (la T_a à 45 min de chauffage n'a pas été mesurée):

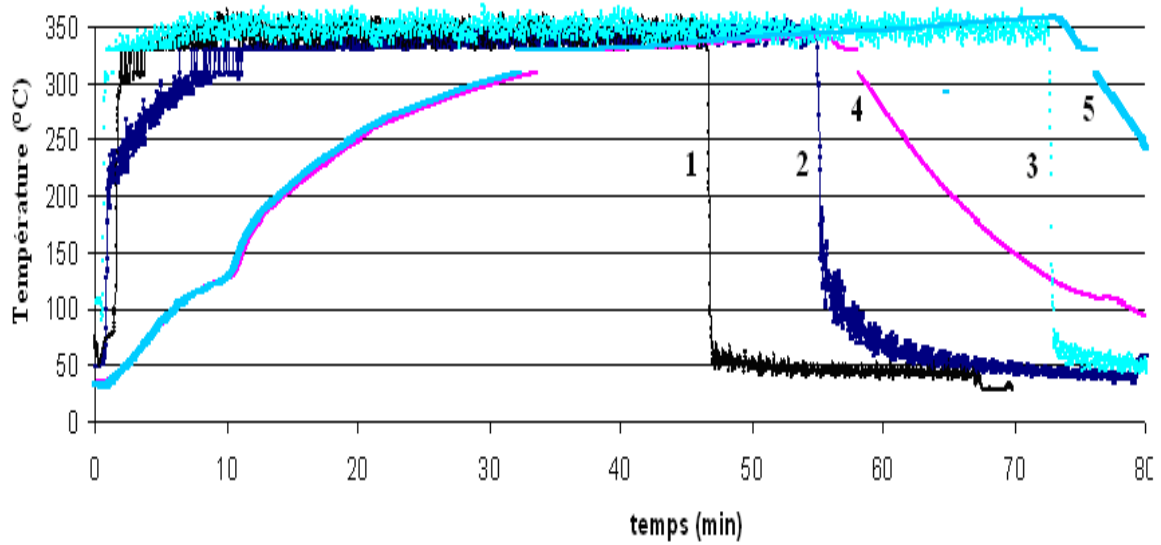


Figure III.24: Evolutions expérimentales des températures T_a et T_{four} pour un four maintenu à 350 °C pendant 45, 55 et 70 min (conditions extrêmes). Matériau PP070/RM. 1 : four exp 45 min, 2 : four exp 55 min, 3 : four exp 70 min, 4 : air interne exp 55 min, 5 : air interne exp 70 min.

L'air interne atteint la température de 345 °C en fin de chauffe. Nous avons alors simulé les diagrammes T-t correspondants. La figure III.25 présente le diagramme T-t (courbe 7), ainsi que l'évolution de T_{four} (courbe 4) correspondante, obtenus par le calcul pour 45 min de chauffage :

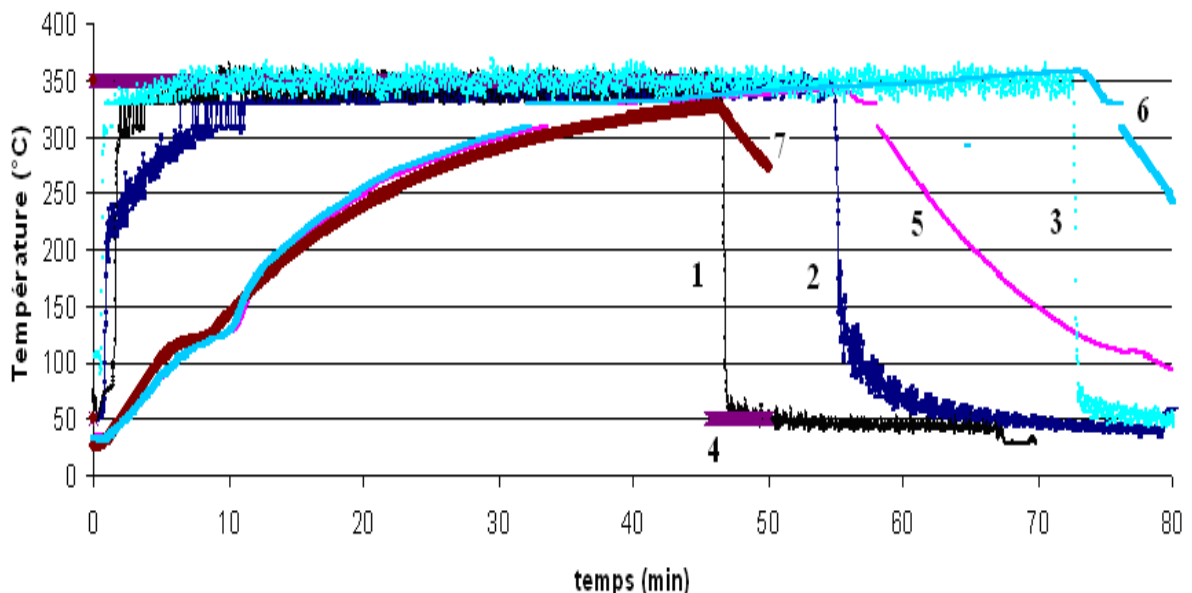


Figure III.25: Comparaison des T_a numériques et expérimentales ($T_{four} = 350\text{ °C}$, $t_{chauffe} = 45, 55$ et 70 min). Matériau PP070/RM. 1 : four exp 45 min, 2 : four exp 55 min, 3 : four exp 70 min, 4 : four num 45 min, 5 : air interne exp 55 min, 6 : air interne exp 70 min, 7 : air interne num 45 min.

Dans ces conditions opératoires extrêmes, les résultats sont en accord pour ce second grade PP. Cette fois-ci, la température de l'air interne T_a a été mesurée à l'aide du système *CORRECT TEMP* (mesures effectuées toutes les secondes).

La [figure III.26](#) compare les diagrammes T-t du *PPt* ($H_f = 74 \text{ J.g}^{-1}$) obtenus par le calcul pendant le rotomoulage pour différents temps de chauffe à $T_{four} = 300$ et 350 °C :

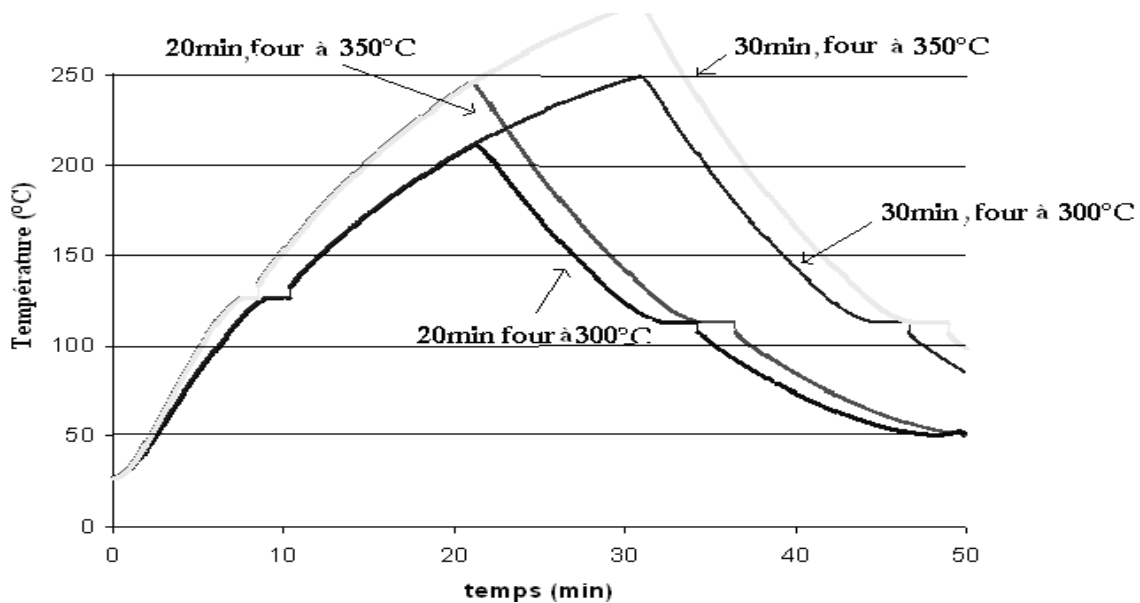


Figure III.26: Diagrammes T-t numériques. Influence de T_{four} . Les conditions opératoires choisies sont 20 et 30 min à $T_{four} = 350 \text{ °C}$ puis 20 et 30 min à $T_{four} = 300 \text{ °C}$. Matériau PPt.

On note une température au pic, aussi appelée PIAT, plus élevée pour une plus grande T_{four} et un même temps de chauffe. Par exemple, pour une T_{four} de 300 °C , la PIAT est de 215 °C alors qu'à 350 °C , elle est de 275 °C . En effet, plus le four est chaud, plus le moule conduit rapidement la chaleur vers le mélange air interne/poudre. Le modèle décrit correctement ce comportement.

Dans l'optique de diminuer le temps de cycle, il serait préférable d'opter pour une température de consigne de 350 °C et une durée de chauffage de 20 min au lieu de 300 °C de consigne et 30 min de chauffage. Cependant, dans ces conditions thermiques extrêmes, la dégradation des pièces seraient favorisée. Il faudra vérifier, à l'aide du second outil, qu'on se trouve bien en dessous du plafond de dégradation thermique avant de retenir ces conditions opératoires.

I.IV Conclusion

Cette première partie a été essentiellement consacrée au développement du modèle thermique permettant de suivre l'évolution locale de la température en différentes zones de la rotomouleuse.

D'abord, un modèle a été dérivé des mécanismes de transfert thermique pour simuler les gradients thermiques qui se développent dans une pièce en formation au cours d'une opération de mise en œuvre par rotomoulage, les changements de phase (fusion et cristallisation) étant simulés à l'aide de la méthode enthalpique.

Ensuite, les résultats numériques, issus de ce modèle, ont été comparés aux résultats expérimentaux. Celui-ci reproduit fidèlement l'évolution de la température du four, dans la pièce polymère en formation, de l'air interne (au centre du moule) et décrit de manière satisfaisante certaines caractéristiques importantes, comme l'existence de pseudo paliers de fusion et de cristallisation.

De plus, il reproduit les diagrammes T-t dans diverses conditions de mise en œuvre (influence de la température du four, de la nature du moule, de l'épaisseur du moule, de la nature du polymère, etc...). On peut donc raisonnablement considérer qu'il a été validé avec succès pour des pièces de géométries simples.

En y ajoutant une base de données relativement exhaustive (propriétés thermiques des différents moules, propriétés thermiques des différents polymères rotomoulables, etc...), cet outil pourrait constituer un instrument plus pratique, pour le rotomouleur, que les systèmes *ROTOLOG* ou *CORRECT TEMP* qui demandent une mise en place délicate.

Après avoir développé l'outil chimique, les deux modèles seront couplés pour prédire localement la dégradation. Une simplification importante, qui permettra de réduire le temps de calcul, sera de considérer la température de l'air interne dans toute l'épaisseur de la pièce en formation. En effet, après la fusion totale des grains ($t = 11$ min, voir [figure III.27](#)), et avant le début de la cristallisation ($t = 46$ min, voir [figure III.27](#)), on note que la température de l'air interne («couche 57», voir [figure III.27](#)) est très proche de la température des différentes couches de polymère en formation (notamment de la «couche 7» qui change d'état en premier et de la «couche 55» qui

change d'état en dernier).

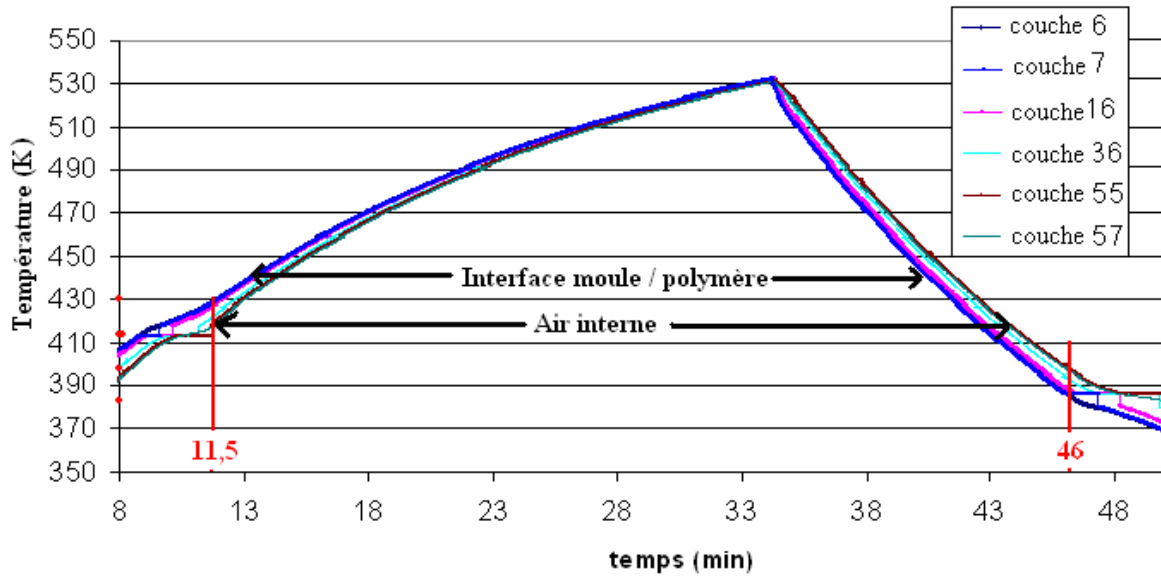


Figure III.27: Evolutions de T_a , $T_{x=xmp}$, T_{16} , T_{36} et T_{55} . $T_{four} = 300\text{ °C}$, $t_{chauffe} = 35\text{ min}$.

Il sera alors licite de considérer, en première approximation, la température de l'air interne dans toute l'épaisseur de la pièce. Cette simplification sera prise en considération dans le calcul de la cinétique de thermo-oxydation du polymère en rotomoulage.

II Outil chimique

Le polypropylène (PP) est un polymère relativement instable thermiquement. A titre d'exemple, en absence de stabilisants (et de tout autre adjuvant réactif), son temps d'induction (à l'oxydation) est de l'ordre de 31 s à 200 °C, 15 min à 150 °C et 19 h à 100 °C dans l'air atmosphérique [138, 139]. Ce temps est donc largement inférieur (6 à 7 fois plus faible) à celui d'un autre polymère hydrocarboné, réputé plus stable : le polyéthylène (PE) [140].

Ainsi, dans la littérature du dernier demi-siècle, le vieillissement thermique du PP a été largement étudié, mais essentiellement à l'état solide, typiquement entre 40 et 150 °C [48, 97, 141, 142]. Dans ce domaine de températures, le mécanisme d'oxydation est relativement bien élucidé : il s'agit d'une réaction radicalaire en chaîne ramifiée, amorcée par son principal produit de propagation : le groupe hydroperoxyde POOH [143].

Les modèles cinétiques dérivés de ce mécanisme ont été validés avec succès dans de larges domaines de température et de pression partielle d'oxygène [114, 144].

Ces modèles montrent, d'une part, que la forte auto-accélération de l'oxydation, au terme de la période d'induction, est la conséquence directe du caractère en «boucle fermé» du mécanisme. Ils montrent, d'autre part, que la relative instabilité du PP par rapport au PE résulte de la combinaison de deux facteurs :

- i) La présence d'un atome d'hydrogène (H) plus labile dans l'unité monomère. En effet, l'énergie de dissociation de la liaison C–H d'un groupe méthyne est de 380 kJ.mol^{-1} , alors qu'elle est de 393 kJ.mol^{-1} pour celle d'un méthylène ;
- ii) La plus faible réactivité des radicaux peroxy (PO_2^\bullet). En effet, on sait depuis longtemps que la réactivité de ces derniers varie dans l'ordre suivant : radicaux tertiaires \gg radicaux secondaires $>$ radicaux primaires [145].

A ce jour, le seul point de désaccord, entre les différentes équipes de recherche spécialistes de cinétique chimique à l'état solide, concerne le mode de propagation de la réaction en chaîne : l'oxydation se propage-t-elle principalement par voie intermoléculaire (étape de propagation faisant intervenir deux sites réactifs appartenant à deux chaînes de polymère distinctes) [143] ou plutôt principalement par voie intramoléculaire (étape faisant intervenir deux sites sur une même chaîne) [146] ? Le débat reste entièrement ouvert.

Curieusement, on recense peu de papiers dédiés au vieillissement thermique du PP à l'état fondu, malgré la relative simplicité de la structure à étudier (absence de phase cristalline) et un engouement croissant, au cours de ces vingt dernières années, pour les études sur la dégradation thermique des polymères dans leurs conditions de mise en œuvre ou de recyclage mécanique [147].

Afin de proposer un schéma réactionnel du mécanisme de thermo-oxydation dans les conditions du rotomoulage, il est nécessaire de réaliser en premier lieu des vieillissements thermiques de réacteurs plus simples et dans des conditions opératoires parfaitement contrôlées. Les

paragraphe ci-dessous vont permettre de proposer un schéma réactionnel de vieillissement du PP à l'état fondu.

II.1 Résultats expérimentaux

Conformément à la méthode décrite dans le second chapitre, des essais de vieillissement à 190, 200 et 230 °C (± 1 °C) ont été effectués sur des films de 40 μm d'épaisseur. Les figures IV.1 et IV.2 présentent les spectres IR obtenus pour différents temps de vieillissement à 200 °C:

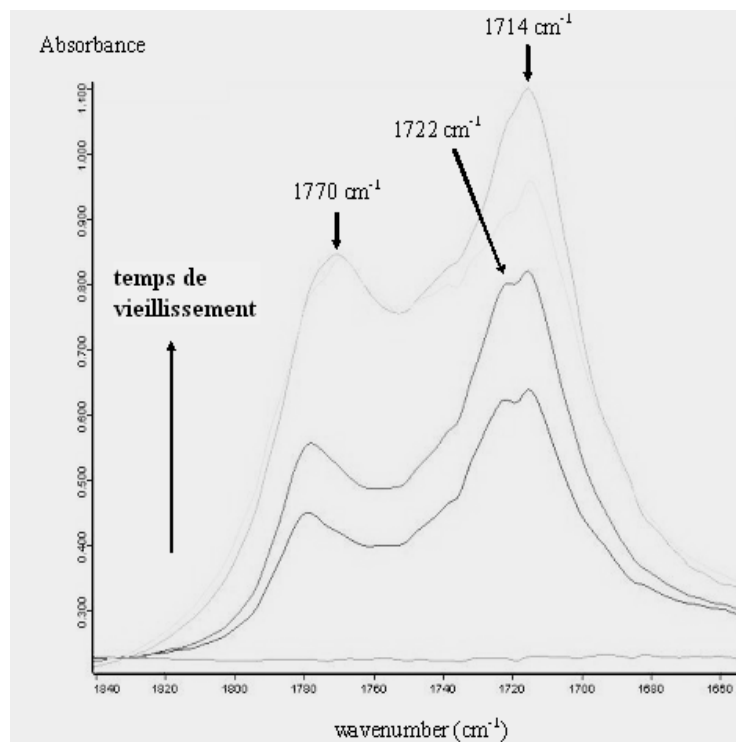


Figure IV.1: Evolution des carbonyles d'un film PP non stabilisé de 40 μm d'épaisseur vieilli sous air atmosphérique à 200 °C et pendant différents temps de vieillissement ($t = 0, 10, 20$ et 30 min).

L'oxydation du PP conduit à plusieurs produits carbonylés [148] :

- Les acides carboxyliques, sous forme liée, détectables à 1714 cm^{-1}
- Les cétones méthylées à 1722 cm^{-1}
- Les γ -lactones, issues de la décomposition bimoléculaire d'un hydroperoxyde tertiaire et d'un hydroperoxyde secondaire, détectables à 1770 cm^{-1} .

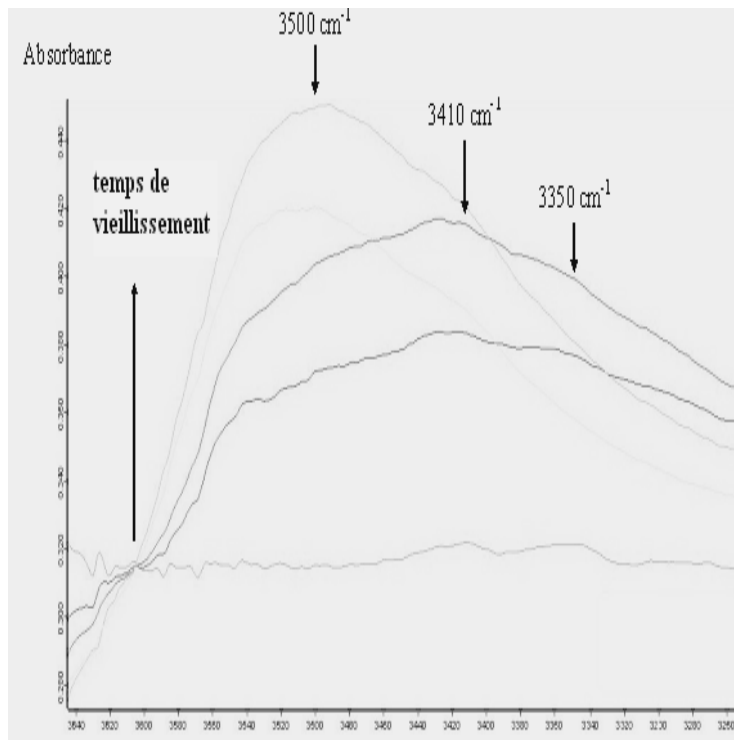


Figure IV.2: Evolution des OH d'un film PP non stabilisé de 40 µm d'épaisseur vieilli sous air atmosphérique à 200 °C et pendant différents temps de vieillissement (t = 0, 10, 20 et 30 min).

On note que les bandes des groupements hydroxyles n'apparaissent pas à la même longueur d'onde (figure IV.2), contrairement à la bande des groupements carbonyles (figure IV.1). On s'aperçoit en effet que la bande est composée de plusieurs maximums situés à 3410, 3415 et 3500 cm^{-1} . L'absorbance mesurée en IR résulte ainsi de la somme de plusieurs contributions, relative aux fonctions hydroxyles des hydroperoxydes, alcools, acides carboxyliques et autres molécules contenant des -OH. De plus, la bande d'absorption du groupement hydroxyle est sensible à l'humidité environnante. Malheureusement, aucune précaution n'a été prise pour prévenir de l'absorption d'eau par l'échantillon avant chaque essai. Toutes ces contraintes ne permettent pas d'obtenir des résultats expérimentaux corrects. L'évolution des groupements hydroxyles pendant le vieillissement ne sera donc pas traitée par la suite.

On estime à partir de ces spectres, de la loi de Beer-Lambert et des coefficients d'extinction molaires respectives l'évolution des concentrations en groupements carbonyles et hydroxyles pendant le vieillissement. Par exemple, la concentration en carbonyle $[x]$ est donnée par :

$$[X] = \frac{DO}{L\varepsilon} \quad (30)$$

où DO est l'absorbance mesurée, L est l'épaisseur de l'échantillon (en cm) et ε le coefficient d'extinction molaire de l'espèce chimique considérée X avec $\varepsilon_{\text{carbonyles}} = 200 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ [149] et $\varepsilon_{\text{hydroxyles}} = 70 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ [150].

La figure IV.3 indique l'évolution de la concentration des groupements hydroxyles obtenue grâce aux mesures d'absorbance et la loi de Beer-Lambert sur deux films de $40 \mu\text{m}$ vieillissés à $200 \text{ }^\circ\text{C}$. On note que l'IR est reproductible.

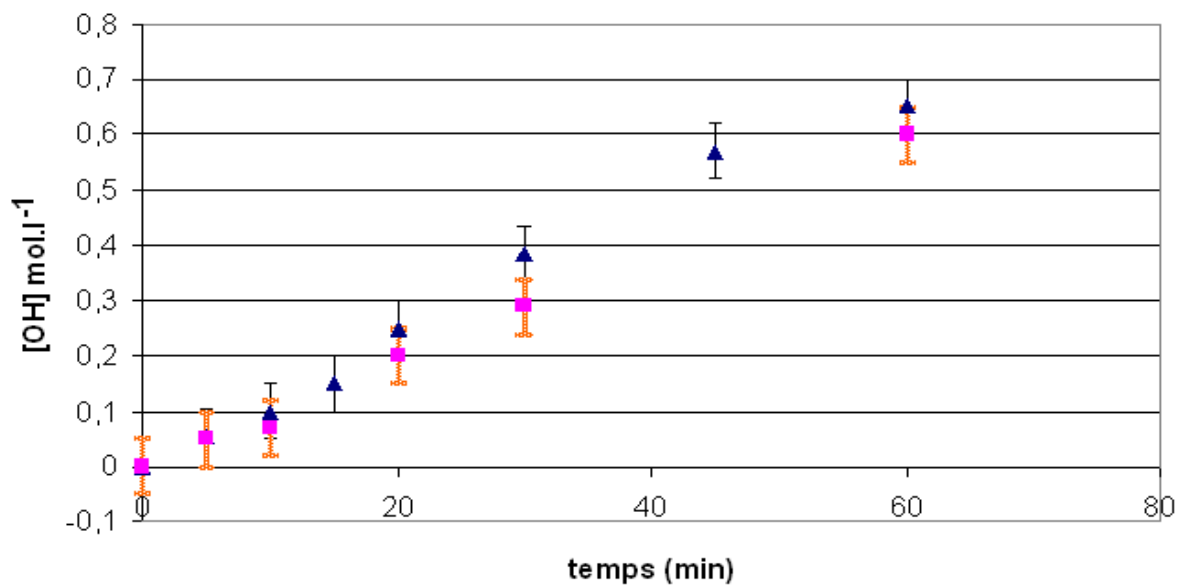


Figure IV.3: Evolution des $[OH]$ sur deux films de $40 \mu\text{m}$ d'épaisseur vieillissés sous air atmosphérique à $200 \text{ }^\circ\text{C}$ et pendant différents temps de vieillissement ($t = 0, 5, 10, 15, 20, 30, 50$ et 60 min).

La figure IV.4 présente les évolutions des groupements carbonyles, noté $[CO]$, pour trois températures de vieillissement (conditions isothermes) :

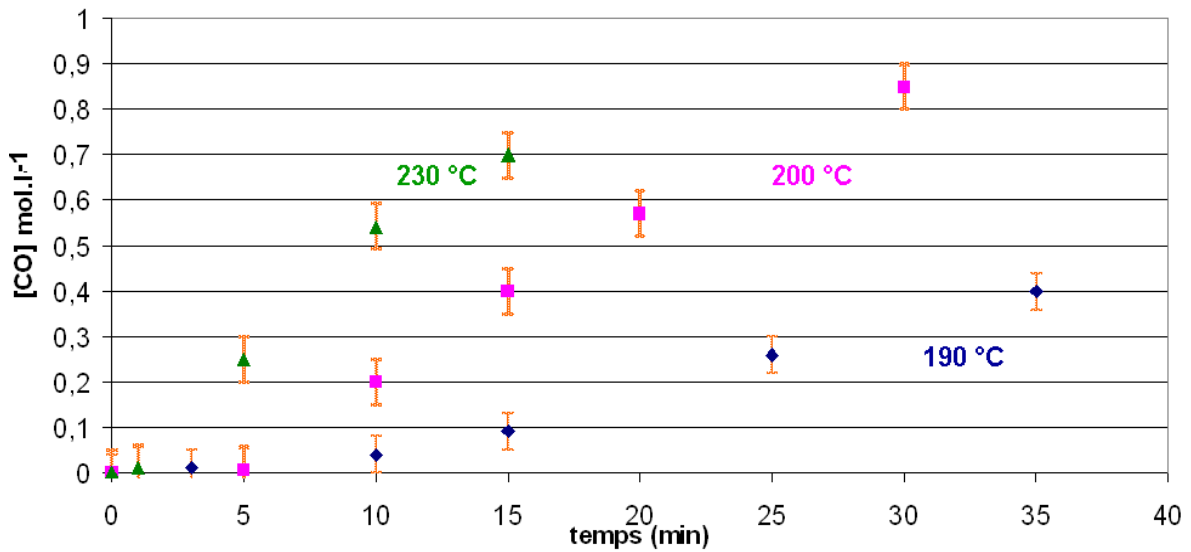


Figure IV.4: Evolutions des carbonyles pendant le vieillissement thermique de films PP de 40 μm d'épaisseur exposés à 190, 200 et 230 °C (conditions isothermes).

D'autres films ont été placés en ATG dans les mêmes conditions de vieillissement. Les changements massiques ont été suivies à 190, 200 et 230 °C ± 1 °C dans l'air atmosphérique avec le programme thermique suivant :

- Montée rapide sous azote jusqu'à la température de vieillissement. Vitesse de chauffe : 50 °C.min⁻¹.
- Isotherme d'une minute à cette même température pour stabiliser la température, toujours sous azote.
- Arrêt de l'azote et passage sous air atmosphérique pendant 30 min.

La masse de l'échantillon est mesurée en continue en fonction du temps de vieillissement. La figure IV.5 présente l'évolution des masses de l'échantillon pour les trois températures d'essais :

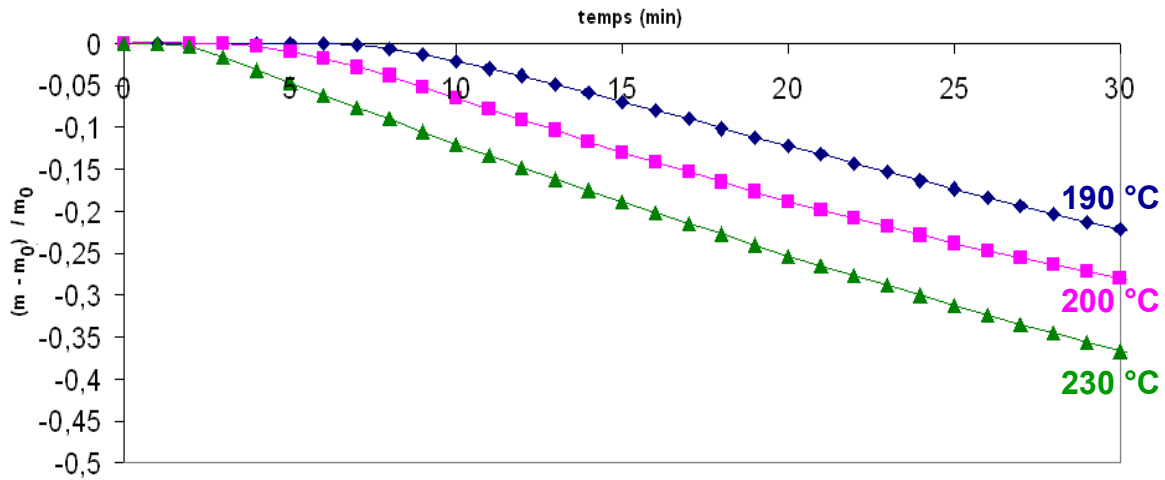


Figure IV.5: Variations de masse pendant le vieillissement thermique de films PP de 40 μm d'épaisseur exposés à 190, 200 et 230 $^{\circ}\text{C}$ (isotherme).

Toutes les courbes cinétiques montrent une période d'induction. Conformément aux résultats de la littérature, l'action directe de l'oxygène avec le polymère est négligeable à ces températures. La décomposition des hydroperoxydes prédomine l'amorçage de la thermo-oxydation du PP. A 200 $^{\circ}\text{C}$, le temps d'induction déduit des figures IV.4 et IV.5 est de 5 min. Le protocole d'étude prouve que les conditions de vieillissement dans les deux cas sont identiques.

II.II Comparaison avec le dernier modèle présenté dans la littérature

Nous avons comparé les résultats expérimentaux obtenus précédemment avec les résultats numériques issus d'un modèle présenté récemment dans la littérature [114]. Le schéma réactionnel de la thermo-oxydation du PP s'écrivait de la manière suivante:



A partir de celui-ci, le système d'équations différentielles à résoudre est le suivant :

$$\begin{aligned} \frac{d[P\bullet]}{dt} = & 2k_{1u}[POOH] + k_{1b}[POOH]^2 - k_2[P\bullet][O_2] + k_3[POO\bullet][PH] \\ & - 2k_4[P\bullet]^2 - k_5[P\bullet][POO\bullet] \end{aligned} \quad (31)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[POO\bullet]}{dt} = & k_{1b}[POOH]^2 + k_2[P\bullet][O_2] - k_3[POO\bullet][PH] \\ & - k_5[P\bullet][POO\bullet] - 2k_6[POO\bullet]^2 \end{aligned} \quad (32)$$

$$\frac{d[POOH]}{dt} = -k_{1u}[POOH] - 2k_{1b}[POOH]^2 + k_3[POO\bullet][PH] \quad (33)$$

$$\frac{d[PH]}{dt} = -\gamma_{1u}k_{1u}[POOH] - \gamma_{1b}k_{1b}[POOH]^2 + k_3[POO\bullet][PH] \quad (34)$$

$$\frac{\partial[O_2]}{\partial t} = D_{O_2} \frac{\partial[O_2]}{\partial x^2} - k_2[P\bullet][O_2] + k_6[POO\bullet]^2 \quad (35)$$

$$\text{avec } [O_2] = C_S = S_{O_2}P_{O_2} \text{ (loi d'Henry)} \quad (36)$$

D_{O_2} , le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le polymère (en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

S_{O_2} , le coefficient de solubilité de l'oxygène dans le polymère (en $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$).

k_x , la constante cinétique de vitesse de l'acte élémentaire x (en $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ sauf k_{1u} en s^{-1}).

$[X]$, la concentration de l'espèce x (en $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

γ_{1u} et γ_{1b} , les rendements de consommation du substrat PH et γ_{CO} le rendement de formation des carbonyles (sans unités).

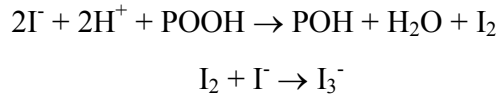
$$\text{et } \frac{d[P=O]}{dt} = \gamma_{CO}k_{1u}[POOH] + \gamma_{CO}k_{1b}[POOH]^2 \quad (37)$$

Nous avons alors utilisé le solveur *ODE23S* de *Matlab* pour résoudre le système d'équations 31 à 37. Avant de lancer le calcul, nous avons mesuré ou déterminé théoriquement les principaux paramètres du modèle :

1 Concentration initiale des hydroperoxydes $[POOH]_0$

Tobolsky et al. [151] propose un titrage iodométrique pour mesurer $[POOH]_0$. Le principe du dosage est détaillé ci-dessous :

La réaction entre I^- et les liaisons O-O du POOH (dans un milieu acide) s'écrit:



Le I_3^- produit au cours de la réaction est stoechiométriquement égale à la quantité de POOH consommé. Sachant que I_3^- absorbent en spectrophotométrie ultraviolette à 355 nm, on déduit $[POOH]_0$ avec la loi suivante :

$$[POOH]_0 = 4000 \frac{DO_{355}}{m_0} \quad (38)$$

où m_0 est la masse de polymère employée pour l'analyse et DO_{355} la densité optique mesurée en UV à 355 nm. Soit, $[POOH]_0 = 1,07 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ dans notre échantillon.

2 Concentration initiale du substrat $[PH]_0$

Elle est déterminée à partir de la structure théorique du PP. Dans le cas du PPs,

$$[PH]_0 = 1/m$$

où m est la masse molaire du monomère. Soit, $m = 42 \text{ g.mol}^{-1}$, on obtient finalement $[PH]_0 = 23,8 \text{ mol.kg}^{-1}$. Soit, $[PH]_0 = 20,3 \text{ mol.l}^{-1}$ pour une densité ρ du PP fondu de 854 g.l^{-1} à $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

3 Paramètres cinétiques de chaque étape élémentaire

Le [tableau IV.1](#) donne les énergies d'activation et les facteurs pré-exponentiels de chaque étape réactionnelle :

Energie d'activation	Valeur	Unité	Facteur pré-exponentiel	Valeur	Unité
E _{1u}	135	kJ.mol ⁻¹	k _{1u0}	1,2 10 ¹¹	s ⁻¹
E _{1b}	100	kJ.mol ⁻¹	k _{1b0}	1,9 10 ¹²	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹
E ₂	5	kJ.mol ⁻¹	k ₂₀	5,3 10 ⁷	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹
E ₃	60	kJ.mol ⁻¹	k ₃₀	9,8 10 ⁷	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹
E ₄	0	kJ.mol ⁻¹	k ₄₀	9,7 10 ⁹	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹
E ₅	0	kJ.mol ⁻¹	k ₅₀	2,6 10 ⁹	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹
E ₆	60	kJ.mol ⁻¹	k ₆₀	7,9 10 ¹¹	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹
D	40	kJ.mol ⁻¹	D ₀	2,3 10 ⁻⁴	m ² .s ⁻¹

Tableau IV.1: Paramètres cinétiques utilisés dans la simulation de la cinétique d'oxydation thermique du PP.

Le [tableau IV.2](#) récapitule les constantes cinétiques estimées à partir du [tableau IV.1](#) pour un vieillissement à 200 °C :

Constante cinétique	Valeur	Unité
k _{1u}	1,45.10 ⁻⁴	s ⁻¹
k _{1b}	17,45	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹
k ₂	1,5.10 ⁷	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹
k ₃	23	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹
k ₄	9,7.10 ⁹	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹
k ₅	2,6.10 ⁹	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹
k ₆	1,9.10 ⁵	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹

Tableau IV.2: Paramètres cinétiques obtenus à 200 °C.

La [figure IV.6](#) compare les résultats numériques et expérimentaux des évolutions de [CO] à 200 °C pour un rendement γ_{CO} de 30 % :

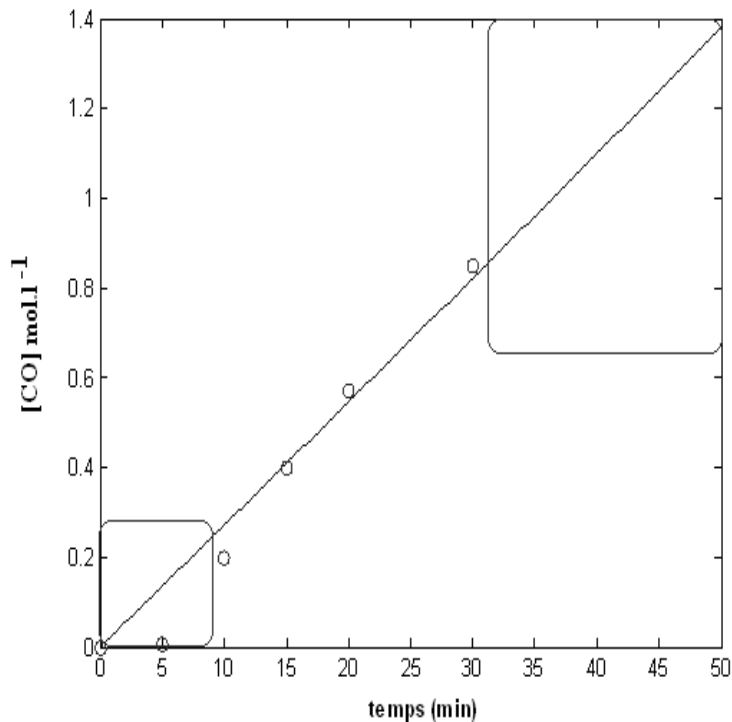


Figure IV.6: Evolutions des $[CO]$ pendant le vieillissement thermique de films PP de $40 \mu\text{m}$ d'épaisseur exposés $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (conditions isothermes). Comparaison entre résultats numériques (ligne continue) et expérimentaux (points). $\gamma_{CO} = 0,3$.

On note que le modèle ne décrit pas les principales caractéristiques de la thermo-oxydation :

- Le calcul montre qu'à $200 \text{ }^\circ\text{C}$, le temps d'induction est quasiment nul. Or, on mesure pourtant expérimentalement un $TIO_{200 \text{ }^\circ\text{C}}$ de 5 min (figures IV.4 et IV.5). Etant donné que la fragilisation apparaît à des concentrations faibles de carbonyles (figure I.12), ce modèle ne serait pas approprié pour prédire le comportement mécanique des films PP aux faibles temps de vieillissement.
- $[CO]$ augmente linéairement avec le temps de vieillissement sans jamais marquer de changement de pente. Ces résultats sont contraires aux observations expérimentales (forte auto-accélération aux faibles taux de conversion et fort auto-ralentissement aux forts taux de conversion).

Par conséquent, ce modèle n'est pas applicable dans la gamme de température qui nous intéresse. A ces températures, on a vu que le schéma réactionnel doit tenir compte de l'émission d'une grande quantité de COV .

Le paragraphe suivant décrit les modifications qui seront apportées au schéma réactionnel précédent pour mieux décrire le comportement à l'état fondu.

II.III Modification du schéma réactionnel

Les étapes élémentaires d'amorçage et de terminaison doivent faire apparaître des composés volatils. En effet,

- On a vu précédemment que la décomposition des hydroperoxydes mène à la formation de radicaux PO^\bullet . Un point particulier de ces radicaux est qu'ils peuvent :
 - Réagir avec l'hydrogène labile du carbone tertiaire pour former un alcool. Le mécanisme s'écrit alors:

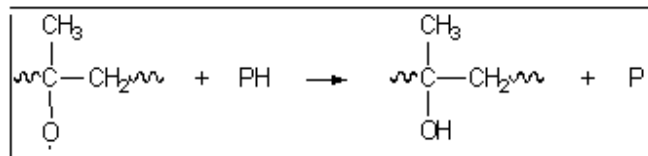


Figure IV.7: Réaction du radical PO^\bullet avec le substrat PH.

- ou se recombiner par coupure β pour former une cétone :

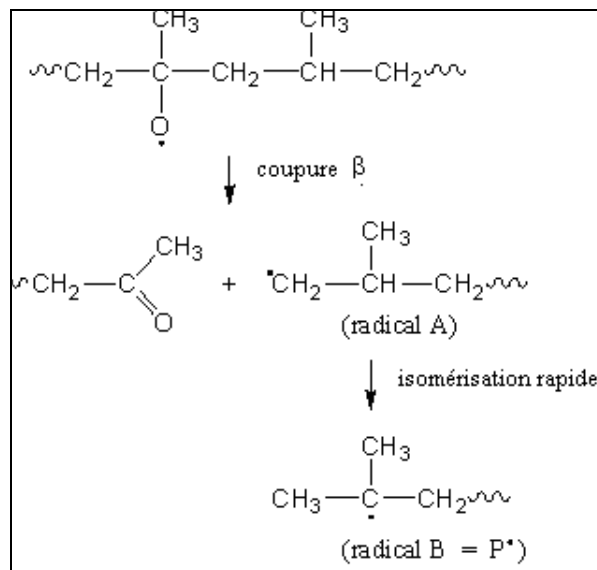
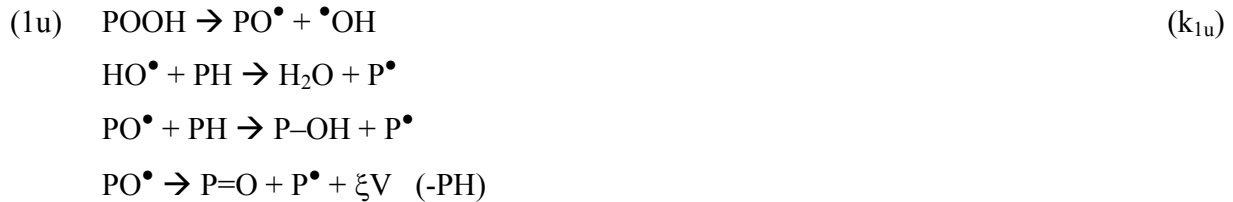


Figure IV.8: Recombinaison du radical PO^\bullet par coupure β .

La décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes s'écrit dans ce cas :



où V englobe tous les COV se formant à partir du radical PO^\bullet avec un rendement ξ dans la réaction élémentaire concernée.

Au bilan, on écrit :

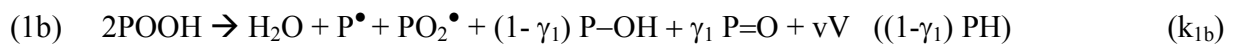


où γ_1 et ν sont respectivement les rendements en carbonyle P=O et en produit volatil V dans la réaction bilan.

De la même manière, la décomposition bimoléculaire s'écrit :



Soit, au bilan :



Il est licite d'écrire une équation bilan des réactions pour chaque décomposition en considérant k_{1u} en tant que constante de vitesse globale pour la décomposition unimoléculaire et k_{1b} pour la décomposition bimoléculaire. En effet, les radicaux PO^\bullet et HO^\bullet se stabilisent instantanément en P^\bullet . D'ailleurs, ils n'ont jamais pu être observés car leur durée de vie est trop brève.

De plus, il n'y a pas de raison que les radicaux PO_2^\bullet réagissent différemment dans les divers processus d'amorçage. Ils se forment alors avec la même concentration. Les taux de conversion γ_1 et ν prennent alors, en premier approche, une valeur indépendante du processus d'amorçage.

- On a vu précédemment que l'isomérisation du radical A conduit rapidement au radical B. On peut alors admettre que les étapes élémentaires de terminaison font intervenir uniquement les radicaux tertiaires suivants :

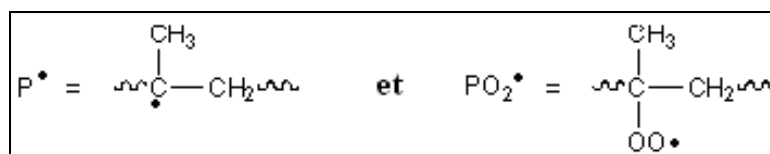


Figure IV.9: Radicaux tertiaires du substrat PP.

Les radicaux alkyles P^\bullet tertiaires peuvent soit:

-se coupler :

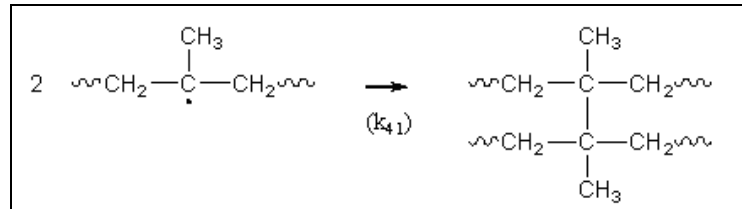


Figure IV.10: Couplage des radicaux alkyles.

-se dismuter :

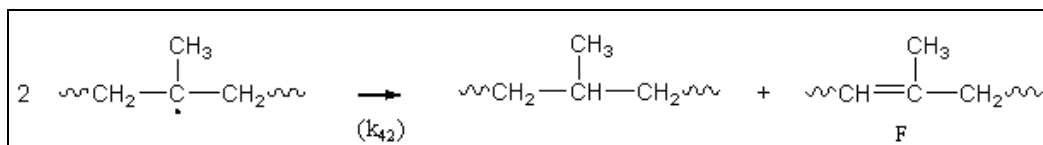


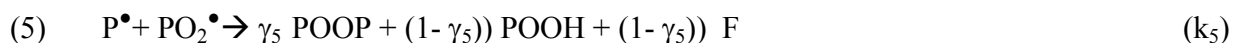
Figure IV.11: Dismutation des radicaux alkyles.

Dans ce cas, on écrit pour la première réaction de terminaison :



où γ_4 est le rendement en ponts alkyle-alkyle (P-P).

De la même manière, la réaction de terminaison entre le radical alkyle P^\bullet et le radical peroxy PO_2^\bullet s'écrit :



où γ_5 est le rendement en ponts peroxyde POOP.

Par contre, la réaction de terminaison entre deux radicaux peroxy PO_2^\bullet conduit uniquement au couplage en raison de la présence de méthyles en α des peroxyes :

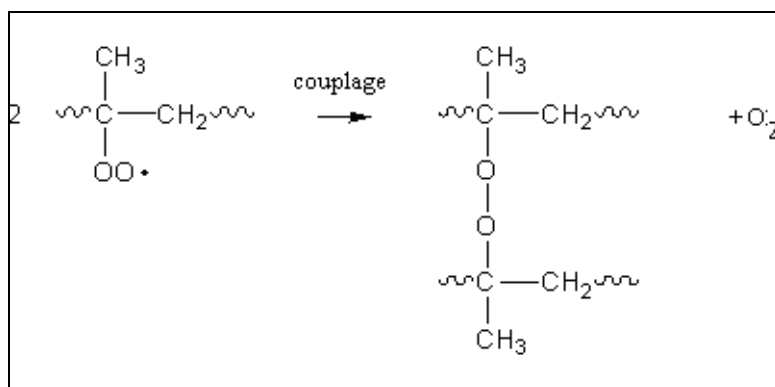
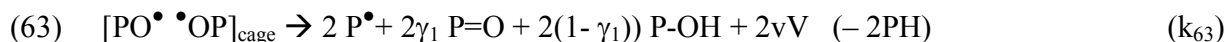


Figure IV.12: Couplage des radicaux peroxyes.

Toutefois, il a été montré récemment qu'une part importante des radicaux peroxyes peut participer à des combinaisons non-terminantes [54] et ainsi, générer une grande quantité de produits volatils. Une écriture plus réaliste des combinaisons bimoléculaires des radicaux peroxyes serait :



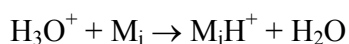
Le nouveau schéma réactionnel tient compte des produits volatils V qui émanent du polymère au cours des réactions élémentaires. Une question qui se pose, à ce stade, concerne la nature chimique de ces COV . Pour répondre à cette question, des analyses de détection de COV ont été réalisées.

II.IV Les Composés Organiques Volatils (COV)

Jusqu'à présent, la plupart des modèles cinétiques étaient considérés comme des «systèmes fermés» où seule l'eau se dégage des actes élémentaires. Cependant, lorsque le polymère perd une masse importante, d'autres éléments sont libérés en aussi grande quantité. Dans la littérature, ces éléments prennent la désignation de *COV* pour Composés Organiques Volatils. Ceux-ci sont des gaz de diverses natures. Des études, en collaboration avec ALYXAN et l'Université d'Orsay, ont permis de relever la nature chimique des principaux *COV* qui émanent du PP au cours de vieillissement thermique en conditions isothermes. Le paragraphe, ci-dessous, décrit les données détectées par le B-trap.

1) Analyse des données

Chaque spectre de masse obtenu par le B-trap contient des pics correspondants aux réactions des ions H_3O^+ avec les molécules M_i présentes dans l'atmosphère de la cellule contenant l'échantillon. Les produits de ces réactions sont des éléments chimiques notés M_iH^+ . La quantification des M_iH^+ est effectuée à partir d'une analyse cinétique des différentes réactions. Pour des temps de réaction très courts, les réactions secondaires sont négligeables devant la protonation primaire. Partant de ce principe, la concentration en élément $[M_i]$ dans la cellule, à un instant t du vieillissement, est déterminée à partir de l'abondance des ions H_3O^+ , des éléments M_iH^+ et de la constante de vitesse k_i relative à la réaction de protonation primaire suivante:



La concentration en H_3O^+ obéit alors à l'équation cinétique suivante :

$$d[H_3O^+]/dt = - [H_3O^+] S$$

avec $S = \sum k_i[M_i]$ la somme de tous les termes $k_i[M_i]$ correspondant à l'ensemble des réactions de protonation primaire.

$$\text{Soit, } d[M_iH^+]/dt = k_i[M_i][H_3O^+]$$

Étant donné que seul H_3O^+ est présent initialement, la concentration totale des ions H_3O^+ dans la cellule est constante et égale à la valeur initiale $[H_3O^+]_0$.

Dès lors, $(H_3O^+) = [H_3O^+] / [H_3O^+]_0$

(H_3O^+) est le taux relatif d'ions H_3O^+ , normalisé à la somme de l'ensemble des ions présents initialement. La résolution des équations différentielles mène alors après intégration aux relations ci-dessous :

$$\ln(H_3O^+) = -S t$$

$$(M_i H^+) = (k_i [M_i] / S) (1 - e^{-S t})$$

En multipliant les deux termes, on trouve :

$$-\ln(H_3O^+) \times (M_i H^+) = k_i [M_i] t (1 - (H_3O^+))$$

Soit,

$$[M_i] = \{-\ln(H_3O^+) \times (M_i H^+)\} / \{k_i t (1 - (H_3O^+))\}$$

On sait aussi que la concentration X_i de l'élément M_i dépend à la fois de la pression partielle P_i et de la pression totale de la cellule P_{cell} qui est directement mesurée sur l'appareillage. A partir de la loi des gaz parfait, on sait que P_i est proportionnelle à $[M_i]$ et la température T .

$$\text{Soit, } X_i = P_i / P_{cell} = R T [M_i] / P_{cell}$$

Le gaz neutre introduit pour balayer les éléments présents est à une température de 300 K. Du fait que le pompage est continu, on admettra que la température du gaz dans la cellule est chauffé à 80 °C. Avec cette hypothèse, nous obtenons la relation finale suivante :

$$X_i (\text{ppm}) = 3.15 \times 10^{-11} \times [M_i] (\text{cm}^{-3}) / P_{cell} (\text{torr})$$

Le nombre total N_i d'un élément M_i émis au cours du vieillissement de l'échantillon est déterminé à partir de la relation ci-dessous :

$$N_i = \int dn_i = \int_0^t C_i(t) F dt$$

Dans cette expression, $C_i(t)$ (mol.l^{-1}) est la concentration instantanée de M_i dans le gaz porteur, F est le débit volumique de ce gaz.

En admettant que l'élément considéré n'est pas transformé par le gaz vecteur, la concentration X_i de chaque COV est constante. La concentration C_i est proportionnelle à la concentration $[M_i]$ mesurée dans la cellule et la pression au niveau du pompage primaire :

$$C_i = 10^3 [M_i] P_{flow} / N_A P_{cell} = 10^3 P_{flow} X_i / (N_A RT)$$

Dans nos expériences, la pression P_{flow} a été ajustée à 1 bar. Dès lors, la quantité de chaque COV émis à l'instant t est déterminée directement à partir de l'intégration des courbes $X_i(t)$, de la mesure de la pression P_{cell} et le débit de gaz F :

$$N_i(t) = 10^3 F P_{flow} (\int_0^t X_i(t) dt) / (N_A RT) \quad (39)$$

La concentration totale de chaque COV émis durant le vieillissement thermique de l'échantillon est donnée directement par le plateau final de la courbe $N_i(t)$.

2) Nature chimique des émissions

Un film PPs de 2 mg et de 40 μm d'épaisseur a été introduit dans un four préchauffé à 230 °C. Le gaz vecteur, avec un débit de 74 ml.min⁻¹ accompagne les produits gazeux qui émanent de la cellule contenant l'échantillon. Après quelques secondes de vieillissement, le B-trap reçoit principalement quatre signaux. Ceux-ci correspondent au formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acétone et la méthyle acroléine. Leurs caractéristiques sont présentées dans le [tableau IV.3](#):

Composé	Masse du composé (u)	Formule	Constante cinétique (référence) ^a	Température de fusion (°C)
Formaldéhyde	31,018	CH ₃ O ⁺	3,3 [152]	92
Acétaldéhyde	45,034	C ₂ H ₅ O ⁺	3,7 [153]	123,5
Acétone	59,050	C ₃ H ₇ O ⁺	3,9 [153]	94,6
Méthyle acroléine	71,050	C ₄ H ₇ O ⁺	3,8	98,7

a-Constante cinétique de réaction du composé concerné avec H₃O⁺, en 10⁻⁹ molécules⁻¹. cm³.s⁻¹

Tableau IV.3: Principaux produits détectés par le B-trap et leurs principales caractéristiques.

En plus de ces composés, d'autres molécules minoritaires (en nombre) ont été détectées. Toutefois, celles-ci représentent moins de 10 % du signal de l'acétone qui reste le composé le plus présent. On retrouve par exemple des C₆H₁₂, l'acide acétique et des acides carboxyliques. La [figure IV.13](#) présente l'évolution du signal des quatre composés majoritaires en fonction du temps de vieillissement :

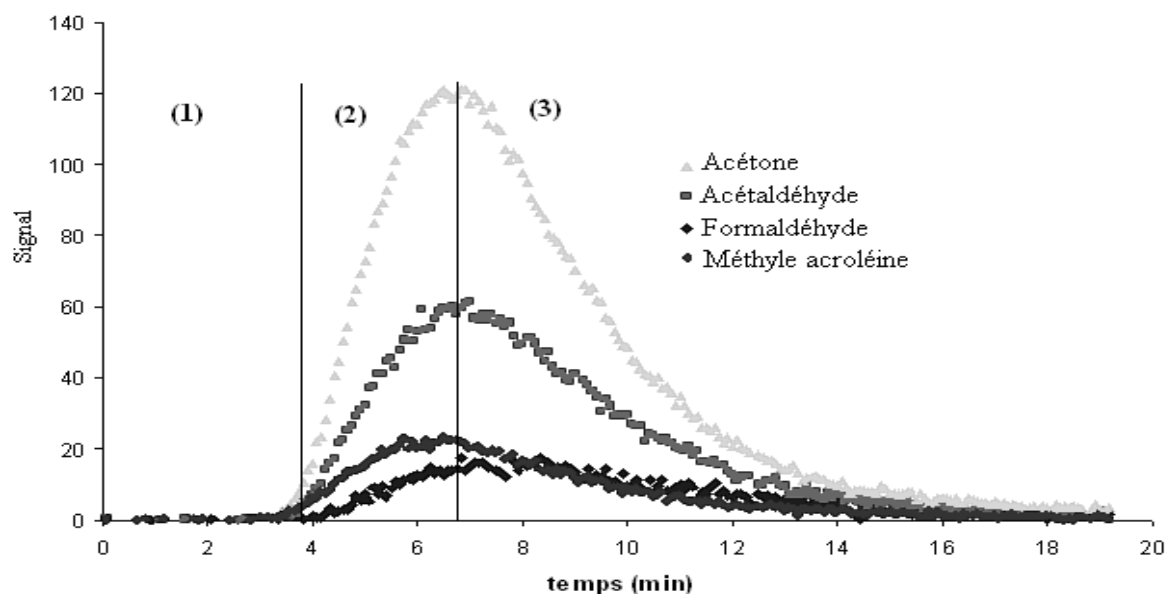


Figure IV.13: Evolution des signaux détectés en fonction du temps de vieillissement. Essai effectué à 230 °C (isotherme).

Trois étapes successives apparaissent clairement sur la [figure IV.13](#) :

- (1) pour $t < 180$ s : aucun *COV* n'est détecté. Ce domaine englobe à la fois le transfert de gaz du compartiment contenant le polymère au détecteur et une partie du temps d'induction de l'oxydation.
- (2) $t = 180-400$ s : augmentation rapide des concentrations en *COV* qui conduit à un maximum de *COV* à 400 s.
- (3) $t = 400-800$ s : diminution progressive des *COV* jusqu'à l'arrêt total des émissions.

On note que le signal de l'acétone est le plus important à 230 °C. Ces profils ont été détectés pour une masse d'échantillon initiale relativement faible (2 mg). Nous avons alors mené une étude avec des masses plus importantes (toujours sur des films de 40 μm d'épaisseur). La [figure IV.14](#) présente les évolutions de concentrations des quatre principaux *COV* se dégageant du PPs à 230 °C en fonction de la masse initiale d'échantillon :

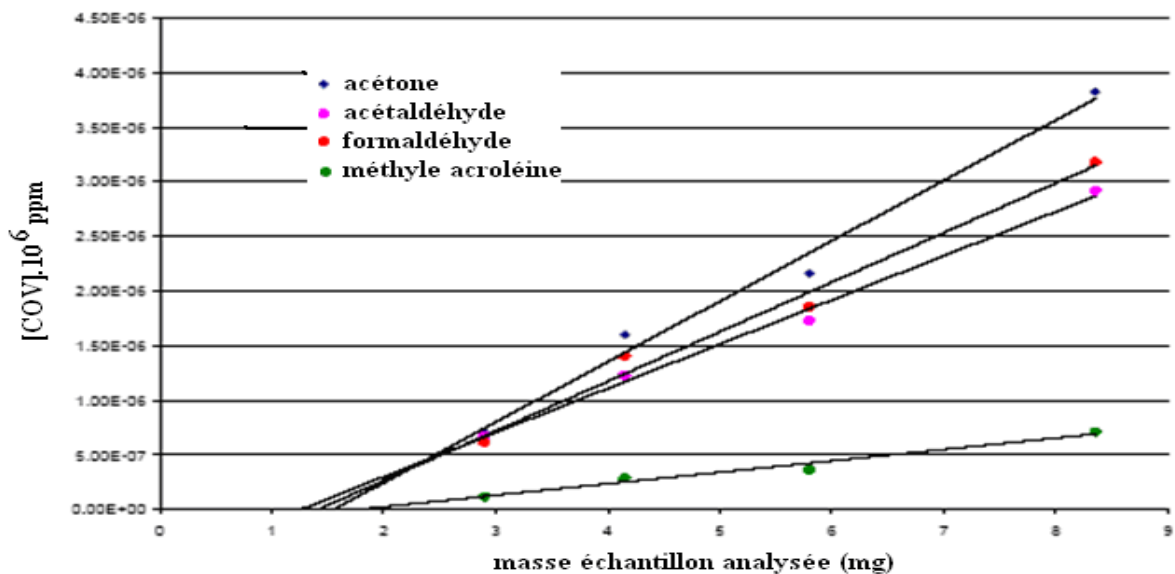


Figure IV.14: Dépendance de $[COV]$ émis avec la masse initiale de l'échantillon. $T = 230\text{ °C}$. Air atmosphérique.

Nous constatons que plus la masse initiale du film est importante et plus les concentrations des COV augmentent. Plus la masse initiale augmente et plus l'acétone est majoritaire. Ces résultats établissent que l'acétone est le produit volatil majoritaire se dégageant du PP durant le vieillissement isotherme à 230 °C . En première approche, le modèle cinétique tiendra compte uniquement de l'acétone en tant que produit volatil V .

3) Quantité totale de COV émis à plus haute température

A 256 °C , des analyses ont montré que l'acétone n'est plus l'unique produit majoritaire formé au cours du vieillissement thermique du PP, en particulier pour de faibles masses d'échantillon. La figure IV.15 présente l'évolution des concentrations des quatre principaux COV en fonction du temps de vieillissement ($T = 256\text{ °C}$) :

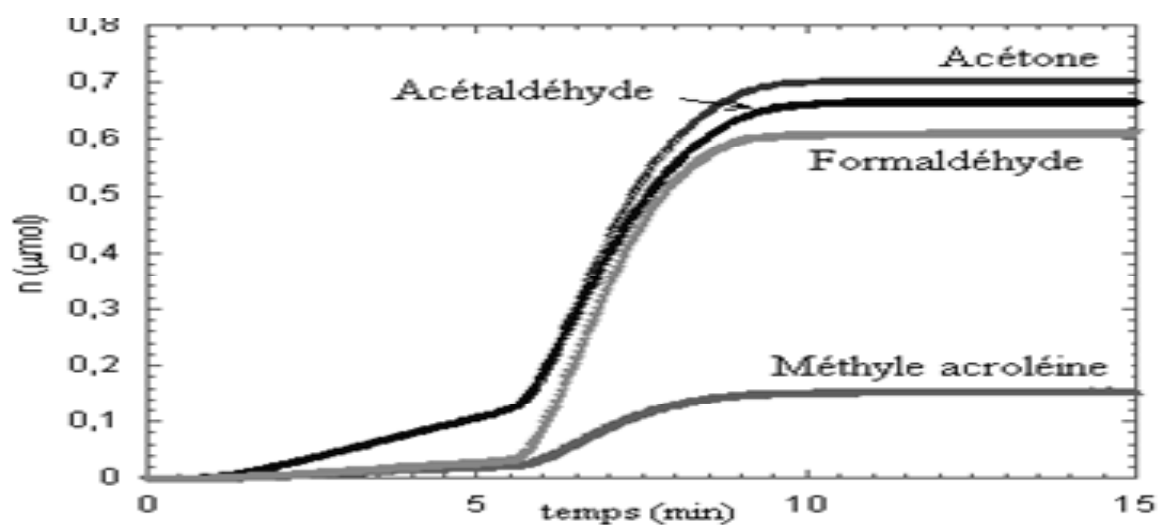


Figure IV.15: Profil des 4 COV qui émanent majoritairement du PP au cours de son vieillissement thermique à 256 °C. La masse initiale de l'échantillon est de 1,5 mg.

La quantité totale de chaque COV émis se distingue sur la figure IV.15 par la valeur aux plateaux de chaque courbe. En représentant le monomère constituant le polymère par C_nH_{2n} , avec une masse molaire de 14 g par mole de carbone, on remonte à la quantité de matière totale de carbone dans chaque échantillon : 1.5×10^{-4} mol. Pour chaque COV, la quantité totale émise est convertie en quantité de carbone et tracée en fonction de la quantité de carbone de l'échantillon. La figure IV.16 présente les résultats obtenus :

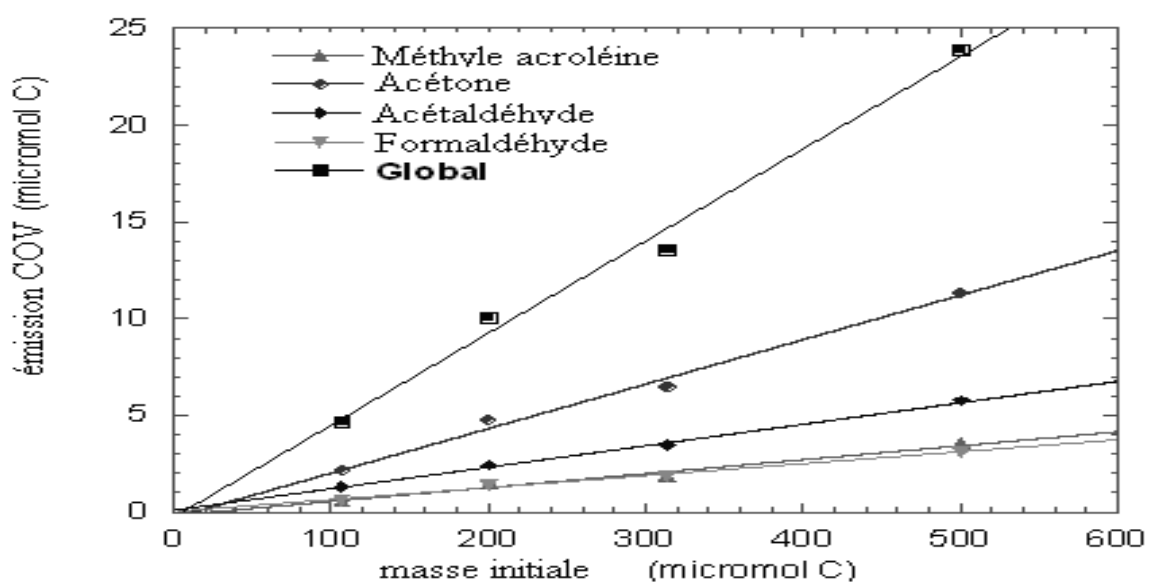


Figure IV.16: Dépendance de la quantité de chaque COV, exprimée en quantité de carbone, en fonction de la masse initiale de l'échantillon analysée.

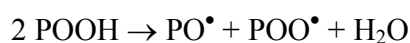
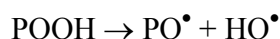
La quantité de carbone émis pour chaque *COV* est proportionnelle à la quantité de carbone dans l'échantillon. Le coefficient directeur correspondant est de 0,047. Ceci signifie qu'entre 4 et 5 % du monomère est converti en *COV*. Pourtant, en mesurant la masse de l'échantillon après chaque essai de vieillissement, on remarque une perte de masse entre 80 à 90 %. On en déduit que les carbones «manquants» font partie d'autres produits volatils non détectés par l'appareil tels que *CO* et *CO₂* [71].

4) Comparaison avec les valeurs rapportées dans la littérature

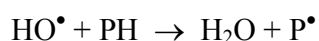
Tous les *COV* déterminés dans le paragraphe précédent ont déjà été détectés dans la littérature. Par contre, seul un groupe de recherche, à notre connaissance, a relevé l'ensemble de ces produits en même temps durant la thermo-oxydation du PP [67]. Nous observons d'ailleurs les mêmes résultats. La méthyle acroléine est moins abondante que les trois autres produits. Par contre, les résultats sont différents pour les trois autres. Aussi, d'autres *COV* majoritaires ont été détectés. On cite par exemple l'acide acétique. Toutefois, sa quantité est toujours faible par rapport à celle de l'acétone. Dans d'autres articles [66, 69], les auteurs affirment que les *COV* représentent 2 à 5 % de la masse initiale de l'échantillon. Nous avons obtenu les mêmes résultats.

5) Mécanisme probable de formation des *COV*

Nous avons vu dans la première partie du manuscrit que la décomposition des hydroperoxydes amorce la thermo-oxydation. On rappelle ci-dessous le schéma de leur décomposition :



Les radicaux HO^\bullet et PO^\bullet réagissent rapidement. Le radical hydroxyle HO^\bullet produit, selon le schéma ci-dessous, le radical alkyl P^\bullet en captant l'hydrogène le plus labile du polymère :



Rappelons que le radical alkoxy PO^\bullet réagit principalement avec l'hydrogène labile du polymère pour produire un alcool POH ou se recombiner par coupure β pour produire un carbonyle. Cette coupure β est schématisée ci-dessous dans le cas du PP:

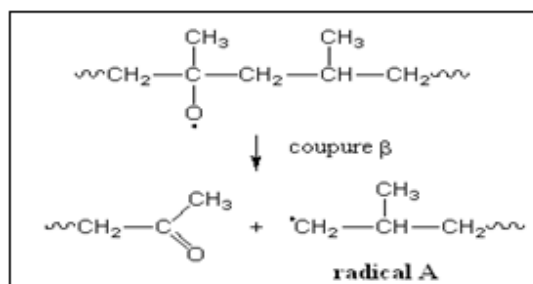


Figure IV.17: Coupure β du radical alkoxy d'un substrat PP.

Le radical primaire A (ci-dessous) s'isomérise ensuite rapidement pour former un radical tertiaire [154] (radical B). Après plusieurs autres étapes, dont une addition d' O_2 , le nouveau radical AO^\bullet conduit à l'acétone (par coupure β) ainsi qu'à un radical C (selon le mécanisme suivant) :

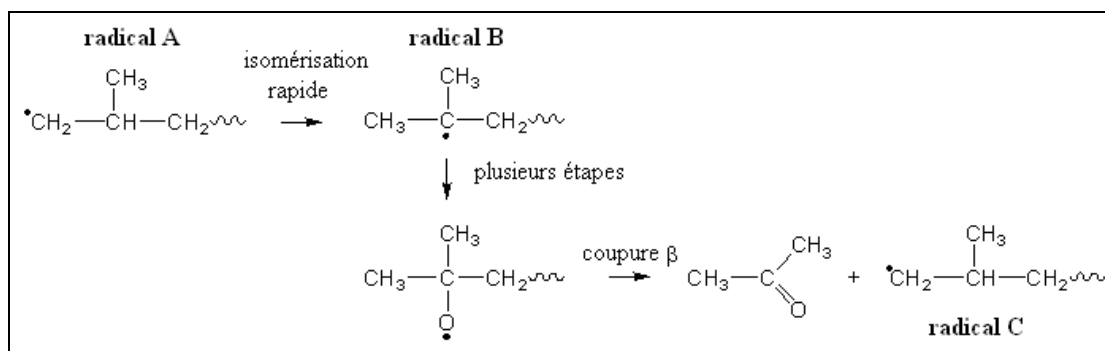


Figure IV.18: Mécanismes de formation de l'acétone.

Le radical C formé conduit après addition d' O_2 et plusieurs autres étapes (et une coupure β) au formaldéhyde. Le schéma ci-dessous illustre ces réactions :

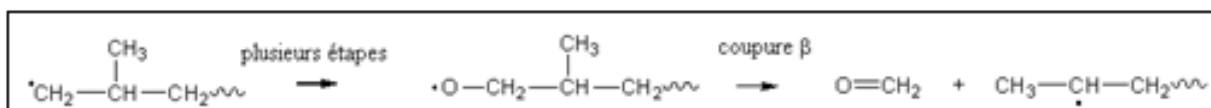


Figure IV.19: Mécanismes de formation du formaldéhyde.

Le radical secondaire résultant peut s'additionner à l'oxygène. Après plusieurs étapes, ce produit peut donner l'acétaldéhyde. L'illustration ci-dessous schématise les mécanismes des réactions correspondantes :

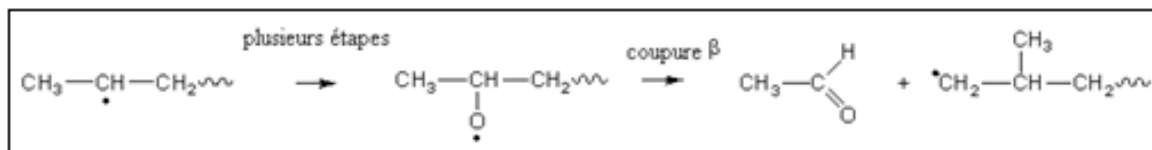


Figure IV.20: Mécanismes de formation de l'acétaldéhyde.

Les illustrations précédentes peuvent expliquer la formation de trois des quatre principaux *COV* détectés par le B-trap d'ALYXAN.

Le mécanisme de formation de la méthyle acroléine (*COV* minoritaire parmi les quatre principaux *COV*) est plus complexe à décrire. Une explication possible de sa formation impliquerait une série de réactions radicalaires en chaîne mettant en jeu une propagation intramoléculaire de l'oxydation et non pas une propagation intermoléculaire classique.

Cette hypothèse mériterait d'être vérifiée ultérieurement. La [figure IV.21](#) illustre l'éventuelle formation de la méthyle acroléine :

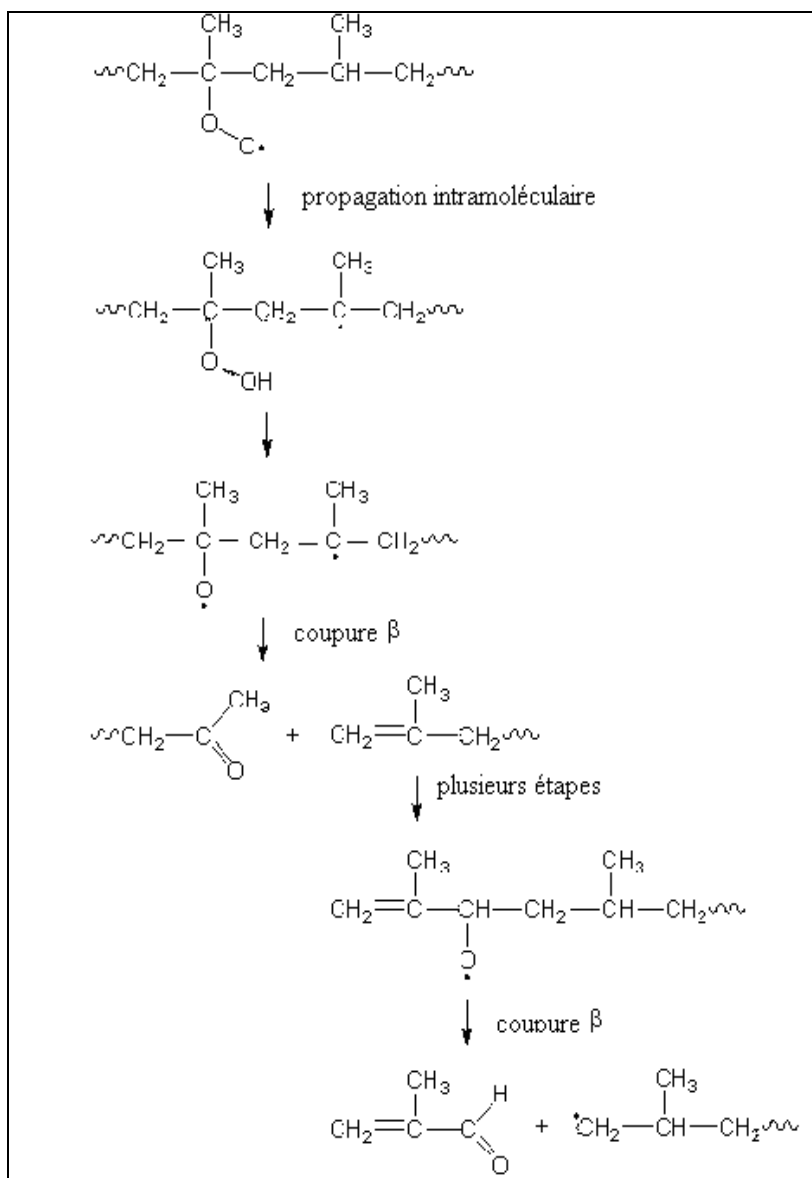


Figure IV.21: Mécanismes de formation de la méthyle acroléine.

Le schéma proposé conduit à la méthyle acroléine. Par contre, les deux conditions suivantes y sont nécessaires:

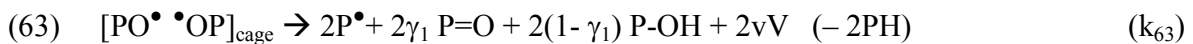
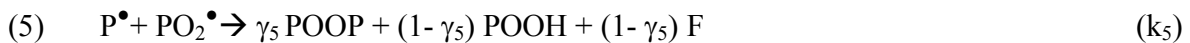
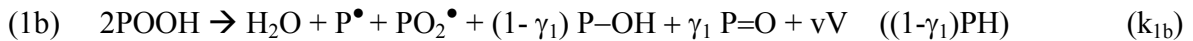
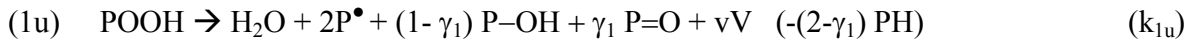
- La première coupure β est réalisable seulement si l'oxygène n'est pas en excès. Dans notre cas, le travail a été effectué dans l'air atmosphérique. De plus, il a été établi que l'oxygène se retrouve en excès dans le vieillissement du PP au delà d'une pression partielle de l'ordre du 1 MPa [155, 156].

- ii) La seconde coupure β serait probable seulement si le radical allylique alkoxy a été formé. Des études récentes sur les élastomères insaturés [157] ont clairement montré que les groupes CH allyliques sont très sensibles à l'oxydation, plus sensibles que les CH tertiaires.

Ainsi, la thermo-oxydation du PP apparaît comme une réaction radicalaire en chaîne complexe, mettant en jeu des radicaux alkyles primaires, secondaires et tertiaires, ainsi qu'une propagation intra et intermoléculaire. Cependant, la méthyle acroléine apparaît dans nos analyses comme minoritaire parmi les quatre principaux composés détectés. On peut alors admettre que la propagation intermoléculaire est majoritaire dans la gamme de températures qui nous intéresse.

II.V Schéma réactionnel de thermo-oxydation du PP à l'état fondu

Le nouveau schéma réactionnel de thermo-oxydation du PP à l'état fondu peut s'écrire de la manière suivante :



avec V = acétone.

Celui-ci tient compte de l'acétone, qui est le COV majoritaire émanant du polymère au cours de sa dégradation. La thermolyse n'est pas considérée dans ce domaine de températures. La [figure](#)

IV.22 nous indique qu'elle serait, a priori, négligeable : elle ne conduit pas à des modifications macromoléculaires (coupures de chaînes, réticulations) détectables par rhéométrie.

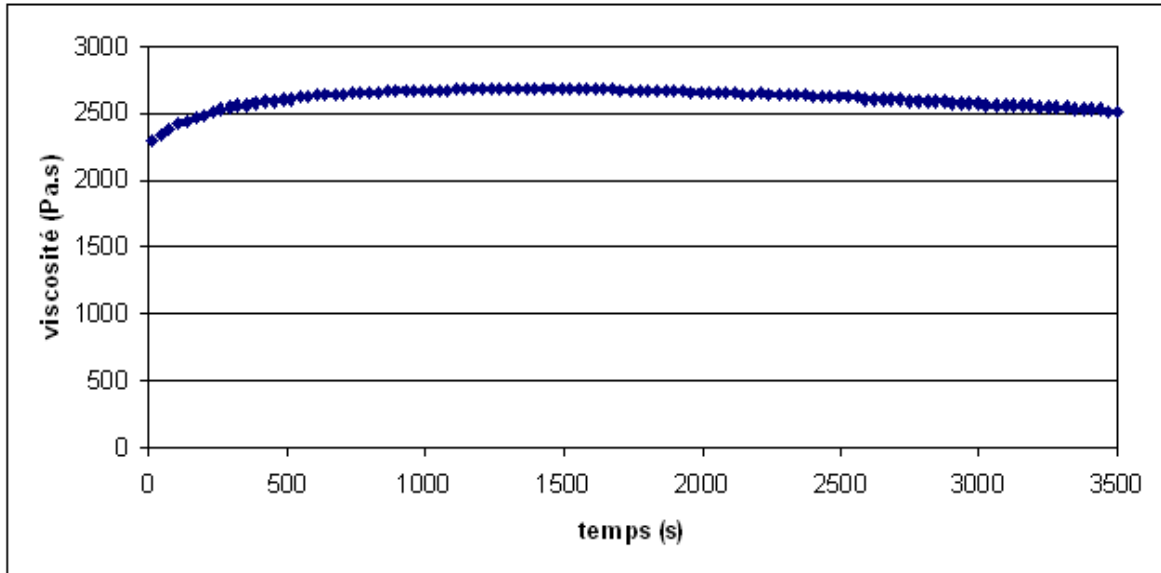


Figure IV.22 : Evolution de la viscosité d'un échantillon PPs. Température d'essai : 250 °C. Travail sous azote.

II.VI Modélisation cinétique

Ainsi, le nouveau modèle cinétique, issu du schéma réactionnel précédent, s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{d[P^\bullet]}{dt} = & 2k_{1u}f_{PH}[POOH] + k_{1b}f_{PH}[POOH]^2 - k_2[P^\bullet][O_2] + k_3[PO_2^\bullet][PH] \\ & - 2k_4[P^\bullet]^2 - k_5[P^\bullet][PO_2^\bullet] + 2k_{63}f_{PH}[PO^{\bullet\bullet}OP^\bullet] \end{aligned} \quad (40)$$

$$\frac{d[PO_2^\bullet]}{dt} = k_{1b}f_{PH}[POOH]^2 + k_2[P^\bullet][O_2] - k_3[PO_2^\bullet][PH] - k_5[P^\bullet][PO_2^\bullet] - 2k_{60}[PO_2^\bullet]^2 \quad (41)$$

$$\frac{d[POOH]}{dt} = -k_{1u}f_{PH}[POOH] - 2k_{1b}f_{PH}[POOH]^2 + k_3[PO_2^\bullet][PH] + (1 - \gamma_5)k_5[P^\bullet][PO_2^\bullet] \quad (42)$$

$$\frac{d[\text{PO}^{\bullet\bullet}\text{OP}]}{dt} = k_{60}[\text{PO}_2^{\bullet}]^2 - (k_{61} + k_{63}f_{\text{PH}})[\text{PO}^{\bullet\bullet}\text{OP}] \quad (43)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{PH}]}{dt} = & -(2 - \gamma_1 + n_{\text{PH}} \cdot v)k_{1u}f_{\text{PH}}[\text{POOH}] - (1 - \gamma_1 + n_{\text{PH}} \cdot v)k_{1b}f_{\text{PH}}[\text{POOH}]^2 \\ & - k_3[\text{PO}_2^{\bullet}][\text{PH}] + (1 - \gamma_4)k_4[\text{P}^{\bullet}]^2 - 2 \cdot (1 + n_{\text{PH}} \cdot v)k_{63}f_{\text{PH}}[\text{PO}^{\bullet\bullet}\text{OP}] \end{aligned} \quad (44)$$

$$\frac{\partial[\text{O}_2]}{\partial t} = D_{\text{O}_2} \frac{\partial^2[\text{O}_2]}{\partial x^2} - k_2[\text{P}^{\bullet}][\text{O}_2] + k_{60}[\text{PO}_2^{\bullet}]^2 \quad (45)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{P}=\text{O}]}{dt} = & (\gamma_1 - n_{\text{CO}} \cdot v)k_{1u}f_{\text{PH}}[\text{POOH}] + (\gamma_1 - n_{\text{CO}} \cdot v)k_{1b}f_{\text{PH}}[\text{POOH}]^2 \\ & + 2 \cdot (\gamma_1 - n_{\text{CO}} \cdot v)k_{63}f_{\text{PH}}[\text{PO}^{\bullet\bullet}\text{OP}] \end{aligned} \quad (46)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{P}-\text{OH}]}{dt} = & -(\gamma_1 + n_{\text{OH}} \cdot v)k_{1u}f_{\text{PH}}[\text{POOH}] - (1 + \gamma_1 + n_{\text{OH}} \cdot v)k_{1b}f_{\text{PH}}[\text{POOH}]^2 + k_3[\text{PH}][\text{PO}_2^{\bullet}] \\ & + (1 - \gamma_5)k_5[\text{P}^{\bullet}][\text{PO}_2^{\bullet}] + 2(1 - \gamma_1 - n_{\text{OH}} \cdot v)k_{63}f_{\text{PH}}[\text{PO}^{\bullet\bullet}\text{OP}] \end{aligned} \quad (47)$$

Les évolutions de masse sont déterminées à partir du bilan entre la prise de masse, due à la consommation d'oxygène, et la perte de masse due à l'émission des produits volatils.

Mathématiquement, ce bilan s'écrit :

$$\frac{1}{m_0} \frac{dm}{dt} = + \frac{32}{\rho_T} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} - \frac{18}{\rho_T} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} - \frac{M_V}{\rho_T} \frac{d[V]}{dt} \quad (48)$$

Soit,

$$\begin{aligned} \frac{1}{m_0} \frac{dm}{dt} = & \frac{32}{\rho_T} (k_i[\text{PH}][\text{O}_2] + k_2[\text{O}_2][\text{P}^{\bullet}] - k_{60}[\text{PO}_2^{\bullet}]^2) \\ & - \frac{18}{\rho_T} (k_{1u}f_{\text{PH}}[\text{POOH}] + k_{1b}f_{\text{PH}}[\text{POOH}]^2) \\ & - v \cdot \frac{M_V}{\rho_T} (k_{1u}f_{\text{PH}}[\text{POOH}] + k_{1b}f_{\text{PH}}[\text{POOH}]^2 + 2 \cdot k_{63}f_{\text{PH}}[\text{PO}^{\bullet\bullet}\text{OP}]) \end{aligned} \quad (49)$$

Dans ces équations :

- γ_1 est le rendement en carbonyles ;
- γ_4 et γ_5 sont respectivement les rendements en ponts alkyle-alkyle et peroxydes POOP ;

- ν est rendement en produits volatils ;
- M_V est la masse molaire du produit volatil majoritaire, ici l'acétone ;
- n_{CO} , n_{OH} et n_{PH} sont respectivement les nombres de cétone, de groupes hydroxyles et de méthynes dans le composé volatil ;
- f_{PH} est une fonction mathématique introduite dans le système afin d'éviter que la concentration en substrat devienne négative [158]. En premier lieu, une fonction hyperbolique a été choisie pour définir f_{PH} :

$$f_{PH} = \frac{[PH]}{[PH] + \varepsilon} \quad \text{avec } \varepsilon = 10^{-2} \ll 1.$$

Cette fonction ne modifie pas le calcul avant un taux de conversion de PH de 99 %.

Le même solveur *ODE23S* de *Matlab* a été utilisé pour résoudre le système d'équations 40 à 49 avec les conditions aux limites suivantes :

- Dans l'épaisseur, quelque soit x , quand $t = 0$:
 $[P] = [PO_2^\bullet] = [PO^\bullet \bullet OP] = 0 \text{ mol.l}^{-1}$;
 $[POOH] = [POOH]_0 = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$;
 $[PH] = [PH]_0$;
 $[O_2] = [O_2]_0 = P_{O_2} \times S$ (Loi d'Henry), P_{O_2} est la pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère et S le coefficient de solubilité de l'oxygène dans le polymère.
- Sur la surface en contact avec l'oxygène de l'air (à $x = L$), quand $t > 0$:
 $[O_2] = [O_2]_S = P_{O_2} \times S$ (Loi d'Henry)
- Sur la surface opposée, celle en contact avec le moule, quand $t > 0$: la concentration d'oxygène à l'interface polymère-aluminium est nulle.

Le système constitué des équations 40 à 45 donne accès à la distribution spatiale dans l'épaisseur des concentrations des produits primaires ($[P^\bullet]$, $[PO_2^\bullet]$, $[POOH]$, $[PO^\bullet \bullet OP]_{\text{cage}}$, $[PH]$ et $[O_2]$) et de leur évolution en fonction du temps de vieillissement. Les équations 46 et 49 donnent accès à la distribution de la concentration $[CO]$ et les pertes de masse $\Delta m/m_0$. Au final, en faisant l'hypothèse que l'épaisseur du film ne varie pas, les évolutions de la concentration $[CO]$ et les pertes de masse sont déterminées en additionnant la contribution de chaque couche élémentaire :

$$[y]_{\text{glob}}(t) = \frac{1}{2L} \int_{-L}^L [y](x, t) dx \quad (50)$$

où $[y] = [CO]$ ou $\Delta m/m_0$, et $2L$ est l'épaisseur de l'échantillon.

Sur les figures IV.23 et IV.24 sont comparés les résultats numériques et expérimentaux obtenus précédemment :

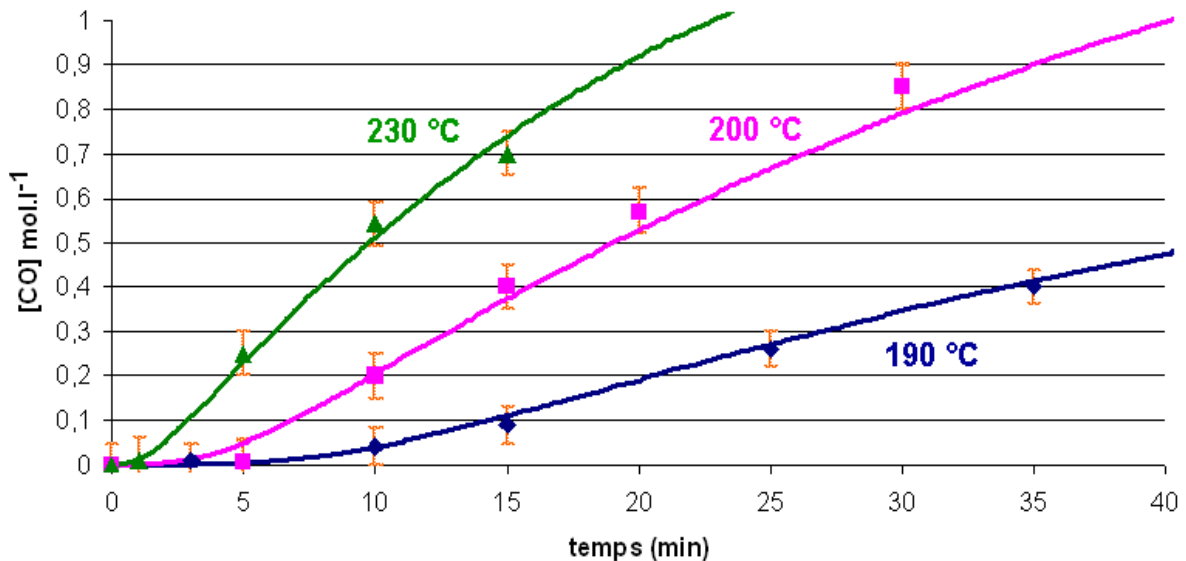


Figure IV.23: Evolutions de $[CO]$ pendant le vieillissement thermique de films PP de $40 \mu\text{m}$ d'épaisseur exposés à 190, 200 et 230 °C (conditions isothermes). Comparaison des résultats numériques (ligne continue) et expérimentaux (points).

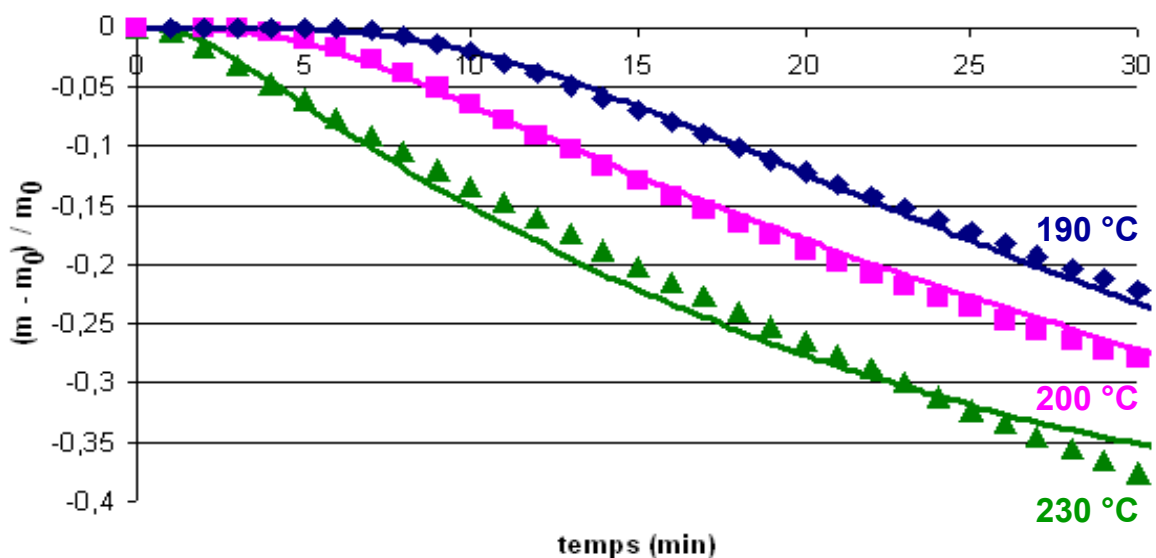


Figure IV.24: Variations de masse pendant le vieillissement thermique de films PP de $40 \mu\text{m}$ d'épaisseur exposés à 190, 200 et 230 °C (conditions isothermes). Comparaison des résultats numériques (ligne continue) et expérimentaux (points).

On note une bonne corrélation entre le modèle et l'expérience pour les trois températures étudiées. Le modèle cinétique décrit de manière satisfaisante la cinétique de thermo-oxydation du PP à l'état fondu et en particulier la période d'induction. Le [tableau IV.4](#) présente les paramètres du modèle à 200 °C :

Polymère	PP	PE	Unités
k_{1u}	1×10^{-3}	$2,8 \times 10^{-3}$	s^{-1}
k_{1b}	2×10^{-2}	$7,2 \times 10^{-3}$	$l.mol^{-1}.s^{-1}$
$[POOH]_C$	5×10^{-2}	$3,9 \times 10^{-1}$	$mol.l^{-1}$
k_2	10^8	10^8	$l.mol^{-1}.s^{-1}$
k_3	18	$1,3 \times 10^2$	$l.mol^{-1}.s^{-1}$
k_4	10^{10}	8×10^{11}	$l.mol^{-1}.s^{-1}$
k_5	10^9	$2,3 \times 10^{11}$	$l.mol^{-1}.s^{-1}$
k_{60}	2×10^8	$7,3 \times 10^{10}$	$l.mol^{-1}.s^{-1}$
k_{61}	5×10^6	2×10^6	s^{-1}
k_{63}	3×10^7	$2,4 \times 10^7$	s^{-1}
γ_1	95,7	17	%
ν	85	–	%
γ_4	16	50	%
γ_5	50	50	%

Tableau IV.4: Paramètres du nouveau modèle obtenus à 200 °C par méthode inverse. Comparaison avec les valeurs de la littérature dans le cas du PE [92].

Certains paramètres ont été fixés avant la simulation :

1) Les constantes cinétiques des réactions de propagation k_2 et k_3 . La réaction de l'oxygène avec les radicaux alkyles (II) est très rapide. La constante cinétique correspondante est très élevée: $k_2 = 10^8-10^9 \text{ l.mol}^{-1}.s^{-1}$, et son énergie d'activation $E_2 \approx 0$ [40]. Ainsi, la valeur $k_2 = 10^8 \text{ l.mol}^{-1}.s^{-1}$ a été choisie pour le PP à 200 °C. La constante cinétique de la réaction (III) dépend de l'énergie de dissociation E_D de la liaison C–H. Les paramètres cinétiques de la réaction correspondante ont été déterminés à partir des relations de Korcek pour les radicaux peroxytes tertiaires [51] :

$$E_3 = 0,55(E_D - 261,3) \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (51)$$

et $\text{Log}_{10}(k_3) = 15,4 - 4,79 \times 10^{-2} \times E_D \text{ l.mol}^{-1}.s^{-1}$. A 30 °C et en prenant une E_D de 380 kJ.mol⁻¹

pour les C–H tertiaires, nous obtenons:

$$k_3 = k_{30} \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) = 3,0 \times 10^8 \exp\left(-\frac{65500}{RT}\right) \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1} \quad (52)$$

Soit, une valeur de $k_3 \approx 18 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour le PP à 200 °C.

2) La concentration d'oxygène à l'équilibre $[O_2]_S$ et le coefficient de diffusion de l'oxygène D_{O_2} dans le PP fondu ont été déduits à partir des valeurs pour un PP semi-cristallin :

$$[O_2]_{S, \text{melt}} = \frac{[O_2]_{S, \text{semi-crist}}}{1 - X_C} \quad \text{et} \quad D_{O_2, \text{melt}} = \frac{D_{O_2, \text{semi-crist}}}{1 - X_C}$$

avec $[O_2]_{S, \text{semi-cristallin}} = 6,7 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ [159]; $D_{O_2, \text{semi-crist}} = 2,3 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{47700}{RT}\right) \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ [160] (53)

et $X_C = 50 \%$. Soit, $[O_2]_S \approx 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ et $D_{O_2} = 2,5 \times 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ pour le PP à 200 °C.

3) Le produit volatil majoritaire dans le domaine de température étudié est l'acétone. Soit : $M_V = 58 \text{ g.mol}^{-1}$, $n_{CO} = 1$, $n_{OH} = 0$ et $n_{PH} = 0$.

Les autres paramètres ont été déterminés par méthode inverse :

i) L'importance relative des décompositions uni et bimoléculaire des hydroperoxydes peut être appréciée à partir de la concentration critique d'hydroperoxyde $[POOH]_C$:

$$[POOH]_C = k_{1u} / k_{1b} = 5 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

La méthode inverse nous conduit à une $[POOH]_C$ 5 fois supérieures à la concentration initiale $[POOH]_0$, mais seulement 3 fois plus faible que la concentration maximale $[POOH]_S \approx 1,6 \times 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ obtenu dans le régime stationnaire. En d'autres termes, la décomposition bimoléculaire resterait toujours prédominante sur le régime unimoléculaire pour le PP à 200 °C. De plus, on trouve que les hydroperoxydes du PP sont 3 fois plus instables que ceux du PE à 200 °C: $k_{1b, PP} \approx 3 \times k_{1b, PE}$ à 200 °C. Ces résultats concordent avec ceux de la littérature à plus basse température. Par exemple, Reich et Stivala [42] ont obtenu la relation suivante entre la décomposition bimoléculaire des hydroperoxydes tertiaires (*terPOOH*) et des hydroperoxydes secondaires (*secPOOH*) [42] : $k_{1b, terPOOH} \approx 5-6 \times k_{1b, secPOOH}$ à 45–55 °C.

ii) Les constantes cinétiques des réactions de terminaison respectent la théorie : $k_4 > k_5 > k_{60}$. De plus, $k_{4, PE} \approx 80 \times k_{4, PP}$; $k_{5, PE} \approx 230 \times k_{5, PP}$ et $k_{60, PE} \approx 360 \times k_{60, PP}$. Ces résultats concordent encore une fois avec les résultats de la littérature. Howard a obtenu la classification suivante pour les

constantes cinétiques de terminaisons des radicaux peroxydes [145] : peroxyde tertiaire < peroxyde secondaire < peroxyde primaire.

iii) Par contre, nous n'avons pas obtenu de différence significative entre les constantes cinétiques k_{61} et k_{63} du PP et du PE [92]. Il semble donc que les étapes élémentaires correspondantes sont indépendantes de la structure du polymère.

iv) Le fait que γ_1 soit proche de l'unité signifie que le réarrangement des radicaux alkoxydes (par coupure β) est efficace à l'état fondu. On peut conclure que les groupements hydroxyles sont essentiellement des hydroperoxydes à 200 °C.

Les paramètres cinétiques obtenus à 190, 200 et 230 °C sont reportés sur le [tableau IV.5](#) :

Temperature	190 °C	200 °C	230 °C	Unité
k_{1u}	5×10^{-4}	1×10^{-3}	9×10^{-3}	s^{-1}
k_{1b}	6×10^{-3}	2×10^{-2}	4×10^{-2}	$l.mol^{-1}.s^{-1}$
$[POOH]_C$	$8,3 \times 10^{-2}$	5×10^{-2}	$2,3 \times 10^{-1}$	$mol.l^{-1}$
k_2	10^8	10^8	10^8	$l.mol^{-1}.s^{-1}$
k_3	12	18	47	$l.mol^{-1}.s^{-1}$
k_4	10^{10}	10^{10}	10^{10}	$l.mol^{-1}.s^{-1}$
k_5	10^9	10^9	10^9	$l.mol^{-1}.s^{-1}$
k_{60}	8×10^7	2×10^8	5×10^8	$l.mol^{-1}.s^{-1}$
k_{61}	$4,2 \times 10^6$	5×10^6	5×10^6	s^{-1}
k_{63}	5×10^7	3×10^7	8×10^7	s^{-1}
γ_1	90	95,7	99,9	%
V	84,7	85	88	%
γ_4	16	16	16	%
γ_5	50	50	50	%

Tableau IV.5: Paramètres de modélisation de la cinétique de thermo-oxydation du PP à 190, 200 et 230 °C.

II.VII Energies d'activation et facteurs pré-exponentiels

Les paramètres d'Arrhenius des différentes constantes élémentaires déduites du [tableau IV.5](#) sont reportés sur le [tableau IV.6](#). La [figure IV.25](#) présente les droites correspondantes dans le graphe d'Arrhenius :

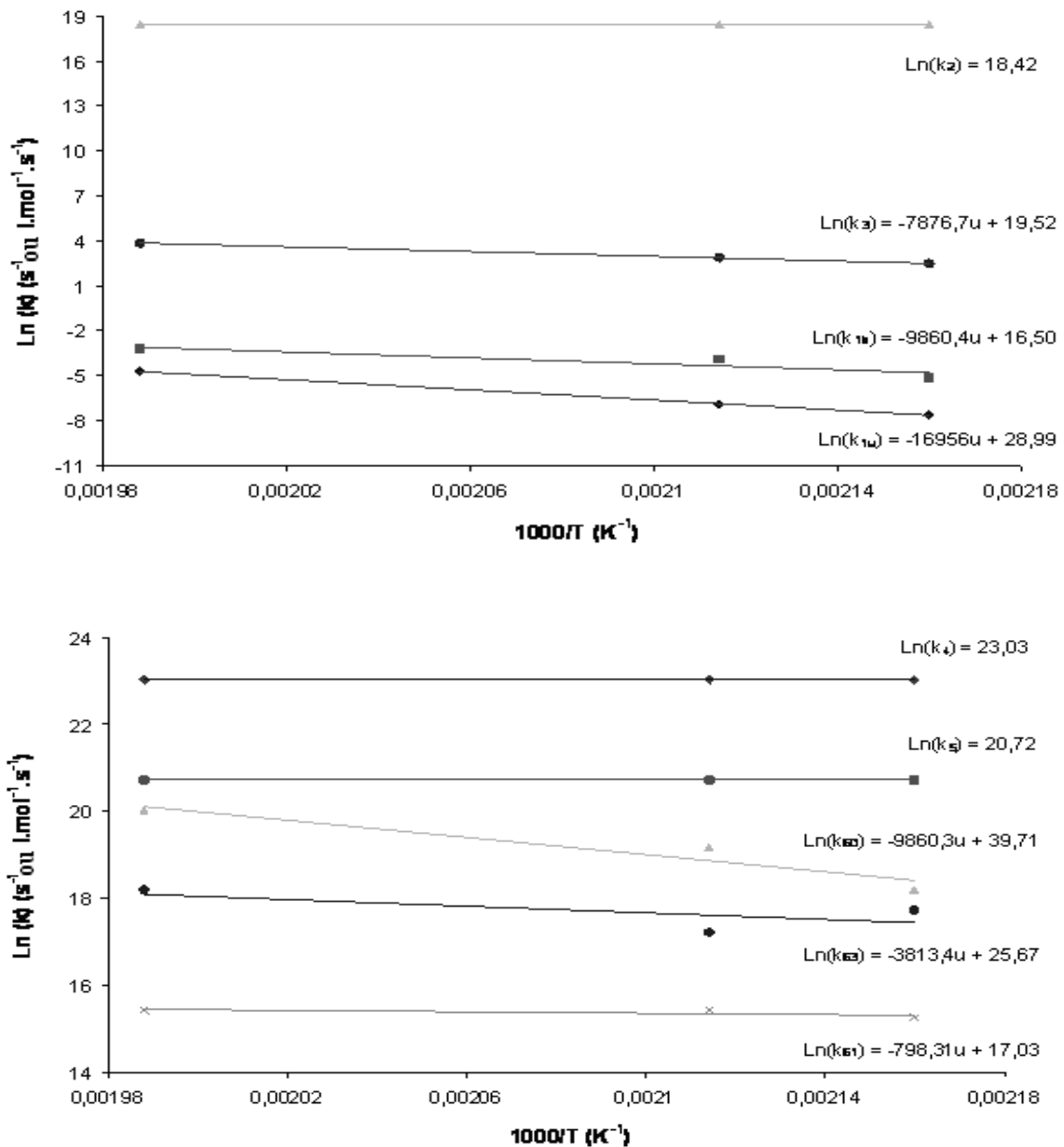


Figure IV.25: Estimation des paramètres d'Arrhenius de chaque constante de vitesse élémentaire du PP entre 170 et 250 °C. Au dessus : paramètres des constantes de vitesse d'amorçage et de propagation. En dessous : paramètres des constantes de vitesse de terminaison.

Paramètre	E_a (kJ.mol ⁻¹)	k_0 (s ⁻¹ ou l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)
k_{1u}	141	$3,9 \times 10^{12}$
k_{1b}	82	$1,5 \times 10^7$
k_2	0	10^8
k_3	65,5	3×10^8
k_4	0	10^{10}
k_5	0	10^9
k_{60}	82	$1,8 \times 10^{17}$
k_{61}	6,6	$2,5 \times 10^7$
k_{63}	31,7	$1,4 \times 10^{11}$

Tableau IV.6: Paramètres d'Arrhenius de chaque constante de vitesse.

Les ordres de grandeur des énergies d'activation E_a et des facteurs pré-exponentiels k_0 de chaque étape élémentaire correspondent à ceux donnés précédemment dans la littérature. Par exemple, les paramètres cinétiques des réactions de décomposition uni et bimoléculaire des hydroperoxydes suivent bien les inégalités suivantes :

- $E_{1u} > E_{1b}$
avec $E_{1u} \approx 120\text{--}140$ kJ.mol⁻¹ et $E_{1b} \approx 80\text{--}120$ kJ.mol⁻¹
- $k_{1u0} > k_{1b0}$
avec $k_{1u0} \approx 10^{11}\text{--}10^{13}$ s⁻¹ et $k_{1b0} \approx 10^9\text{--}10^{11}$ l.mol⁻¹.s⁻¹

De plus, les énergies d'activation des différentes étapes élémentaires respectent bien la hiérarchie ci-dessous :

- $E_{63} > E_{61} > E_5 \geq E_4$ avec $E_{63} \approx 20\text{--}50$ kJ.mol⁻¹, $E_{61} \approx 0\text{--}17$ kJ.mol⁻¹ et $E_5 \approx E_4 \approx 0$ kJ.mol⁻¹
- $k_{40} > k_{50}$ et $k_{630} \gg k_{610}$ avec $k_{40} \approx k_{50} \approx 10^8\text{--}10^{11}$ l.mol⁻¹.s⁻¹, $k_{630} \approx 10^9\text{--}10^{13}$ s⁻¹ et $k_{610} \approx 10^4\text{--}10^8$ s⁻¹

II.VIII Conclusion

L'objectif de notre étude était de créer un outil numérique pour simuler la cinétique de la thermo-oxydation du PP à l'état fondu, typiquement, pour des températures comprises entre 170 et 250 °C. Un modèle cinétique a été dérivé d'un schéma réactionnel dans lequel sont considérés les composés organiques volatils se dégageant du polymère. Les résultats numériques ont alors été comparés aux résultats expérimentaux de pertes de masse et d'évolutions des $[CO]$ à trois températures (190, 200 et 230 °C). Le modèle décrit correctement le vieillissement des films PP de 40 μm d'épaisseur (oxydation homogène). Les paramètres cinétiques ont été déterminés en utilisant une méthode inverse. Les résultats concordent avec ceux publiés récemment pour le PE. Finalement, le modèle cinétique construit à partir de résultats originaux de détection des COV a été validé pour le PP à l'état fondu.

Cependant, la validité de ce modèle est limitée par deux températures extrêmes :

- La température de fusion T_f du polymère : $T_f = 165$ °C. En dessous de T_f , le polymère est un semi-cristallin. Seule la phase amorphe est affectée par la dégradation. Il serait donc intéressant de regarder ultérieurement si le modèle est encore valable en dessous de cette limite, en faisant juste intervenir le pourcentage de phase amorphe dans les équations cinétiques.
- La température maximale de 250 °C. En effet, les mécanismes d'oxydation semblent changés à plus hautes températures. Nous avons noté notamment qu'à 256 °C, l'acétone était toujours le produit volatil majoritaire, mais que d'autres produits, en particulier d'acétaldéhyde et de formaldéhyde, se formaient en quantité comparable. Ainsi, au dessus de 250 °C, de nouveaux mécanismes seraient à considérer dans le schéma réactionnel. Des études supplémentaires, dans ce second domaine de températures, typiquement entre 250 et 350 °C, apporteraient d'amples informations sur la compréhension des mécanismes de propagation par voie inter ou intramoléculaire. Le couplage entre mesure expérimentale de $[COV]$ et modélisation chimique apporterait des éléments de réponse.

Étant donné que les questions environnementales sont d'actualité, les émissions des produits volatils du PP doivent être réduites au maximum, en raison de leur toxicité avérée.

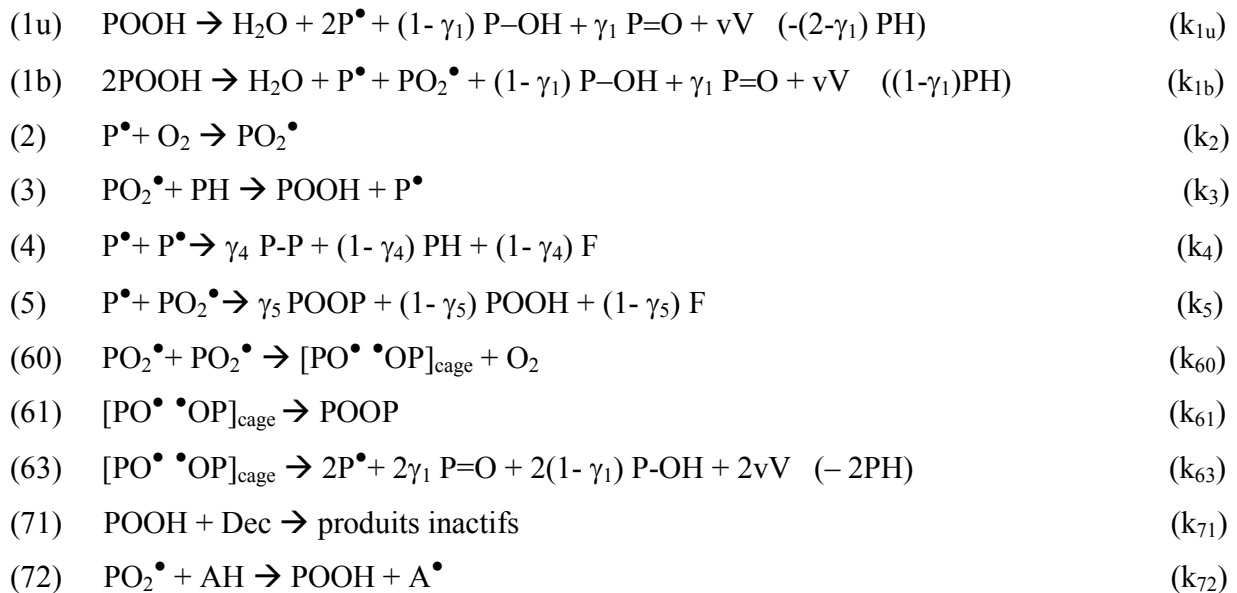
II.IX Prise en compte des antioxydants

Avant de réaliser le couplage, nous devons compléter le modèle de dégradation chimique.

1) Modèle étendu au PP stabilisé

En effet, les polymères industriels sont rarement utilisés purs. Ils contiennent des stabilisants (antioxydants, anti-UV) qui inhibent et retardent le processus d'oxydation. Si on veut considérer cette réalité, il faut prendre en compte le rôle de ces espèces chimiques dans le modèle. Nous allons donc tout d'abord introduire les réactions de stabilisation les plus communément admises dans le schéma d'oxydation thermique du PP. Ensuite, nous testerons le modèle chimique, étendu aux antioxydants, en conditions isothermes et à température variable, avant de le coupler au modèle thermique.

Le schéma réactionnel suivant, constitué des réactions élémentaires {(1u), (1b), (2), (3), (4), (5), (60), (61), (63), (71) et (72)}, sera utilisé dans cette partie afin de décrire le vieillissement thermique du PP stabilisé par un mélange synergique d'antioxydants :



On rappelle la géométrie et les conditions aux limites ci-dessous :

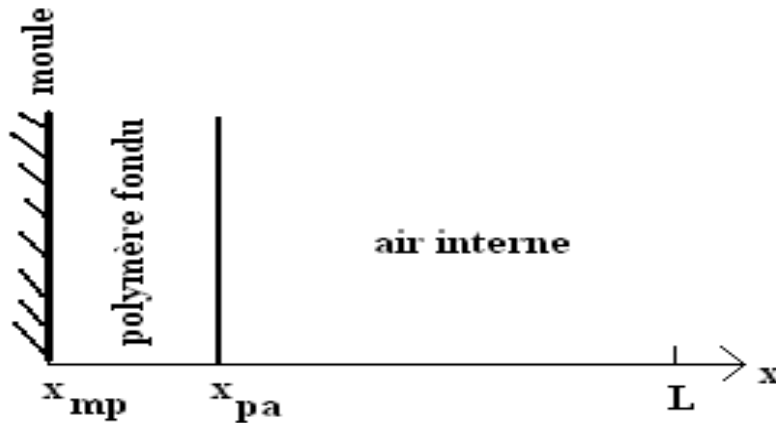


Figure IV.26: Géométrie du calcul.

• Dans toute l'épaisseur de l'échantillon (quelque soit $x \in]x_{mp}; x_{pa}[$), à $t = 0$:

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

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

$$[PH] = [PH]_0 = 20,3 \text{ mol.l}^{-1};$$

$$[O_2] = [O_2]_0 = P_{O_2} \times S; P_{O_2} = 0,2 \text{ bars et } S = 3,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1};$$

$[Dec] = [Dec]_0$ et $[AH] = [AH]_0$. Ces concentrations initiales en antioxydants sont déduites des fractions massiques respectives y_{AH} et y_{Dec} introduites dans le polymère :

$$[AH]_0 = f_{AH} \frac{1}{1 - X_C} \frac{M_{AH}}{d_{PP}} y_{AH} \quad (54)$$

avec $y_{AH} = \frac{m_{AH}}{m_{PP}}$

- m_{AH} et m_{PP} sont les masses respectives en AH et en PP mélangées ;
- M_{AH} est la masse molaire de AH ;
- d_{PP} est la densité du PP ;
- X_C est le taux de cristallinité ;
- f_{AH} est la fonctionnalité de AH (nombre de groupes réactifs par molécule de AH).

Pour le AH utilisé, $f_{AH} = 4$.

Soit, $[AH]_0 = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$. De la même manière, $[Dec]_0 = 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

- A l'interface polymère/air interne du moule (en $x = x_{pa}$), quand $t > 0$:

- $[O_2] = [O_2]_S = P_{O_2} \times S$ (Loi de Henry, la dissolution de l'oxygène à la surface interne de la pièce est instantanée. $[O_2]_S$ est la concentration d'oxygène à l'équilibre) ;

- $$D_{Dec} \frac{\partial^2 [Dec]}{\partial x^2} = -\beta_{Dec} [Dec] \qquad \text{et} \qquad D_{AH} \frac{\partial^2 [AH]}{\partial x^2} = -\beta_{AH} [AH]$$

(55)

(Loi de Billingham [141], les antioxydants s'évaporent de la surface du polymère avec une vitesse proportionnelle à leur concentration, β_{Dec} et β_{AH} étant les coefficients de traversée respectifs de l'interface polymère/air par les deux antioxydants).

- A l'interface moule/polymère (en $x = x_{mp}$), quand $t > 0$, Le flux des espèces moléculaires (oxygène, antioxydants Dec et AH) est nul. La surface interne du moule est imperméable aux gaz.

2) Méthode expérimentale

Pour valider la nouvelle version du modèle cinétique, étendu au PP stabilisé, des films minces, de 40 μm d'épaisseur, ont été prélevés au microtome sur des éprouvettes de PP injectées de forte épaisseur (4 mm), perpendiculairement aux surfaces des éprouvettes, pour subir un cycle thermique proche de celui observé au cours de la mise en œuvre par rotomoulage : c'est-à-dire un chauffage suivi d'un refroidissement à l'air atmosphérique. Les différentes conditions d'exposition des films sont indiquées au [tableau IV.7](#) et représentées sur la [figure IV.27](#).

N° du film	Température initiale	Vitesse de chauffe	Température maximale	Vitesse de refroidissement	Température finale	Atmosphère
	°C	°C.min ⁻¹	°C	°C.min ⁻¹	°C	
1	170	5	250	5	Ambiante	Air
2	170	10	250	10	Ambiante	Air

Tableau IV.7: Conditions d'exposition des films minces.

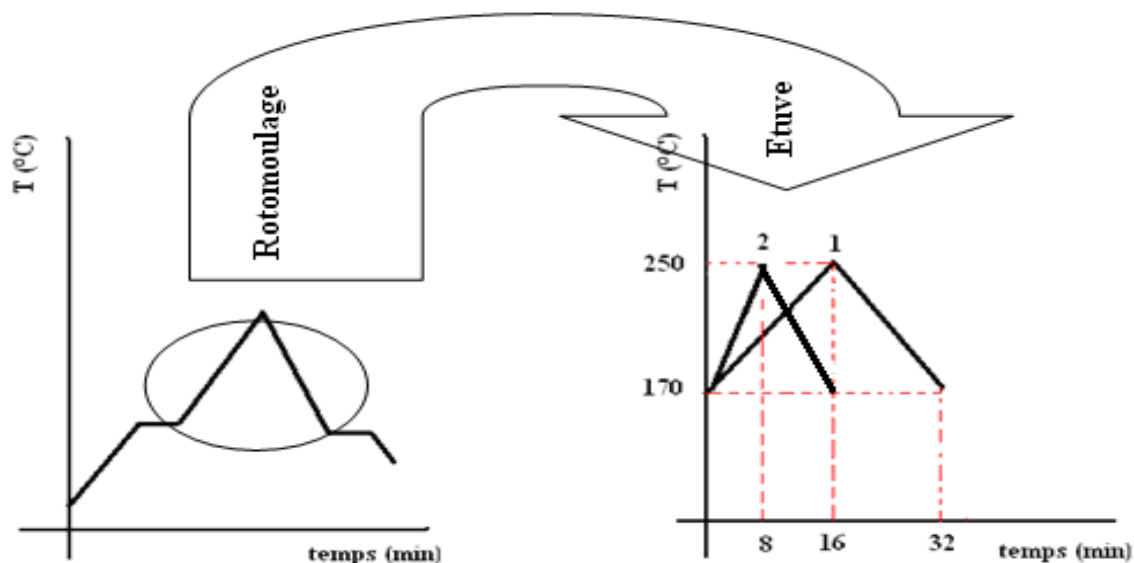


Figure IV.27: Représentation schématique du cycle thermique subit par les films 1 et 2.

Une partie des films a été placée sur des pastilles KBr et exposée dans des étuves ventilées. Ces films ont alors été retirés des étuves au cours du cycle thermique pour être analysés par un spectrophotomètre IR en mode transmission. Les autres films ont été placés sur le plateau d'une microbalance dans un four réglé en température et contrôlée en atmosphère. Leurs variations de masse ont été enregistrées en continu en fonction de la température et du temps d'exposition.

II.X Modélisation numérique de la cinétique de thermo-oxydation du *PPt* à température variable

1) Résultats expérimentaux

Les courbes d'accumulation des carbonyles et de variations de masse de films minces de PP obtenues pour les deux cycles thermiques étudiés (tableau IV.7) sont présentées respectivement sur les figures IV.28 et IV.29. Ces courbes appellent les commentaires suivants :

- Le mélange synergique d'antioxydants est loin d'être efficace. La période d'induction, c'est-à-dire la durée nécessaire pour consommer la totalité des antioxydants présents dans les films, est largement inférieure au temps de cycle d'une opération classique de mise en œuvre par rotomoulage (de l'ordre de 30 à 60 min).

- S'agissant de films minces (d'environ 40 μm d'épaisseur), on s'attend à observer une oxydation homogène dans toute l'épaisseur. Ainsi, ces résultats devraient nous permettre d'identifier les constantes de vitesse des réactions de stabilisation (k_{71} et k_{72}) tout en négligeant la diffusivité des espèces moléculaires (oxygène et antioxydants).

- La période d'induction est d'environ 12 min pour une vitesse de chauffe de 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et 6 min pour une vitesse de chauffe de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Elle est quasiment identique pour les courbes cinétiques d'accumulation des carbonyles et de variations de masse. Elle diminue quand la vitesse de chauffe augmente. Les hautes températures étant atteintes pour des expositions plus courtes avec une vitesse de chauffe de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, les hydroperoxydes se décomposent donc plus tôt. Dans les deux cas (quelque soit la vitesse de chauffe), il semblerait qu'il existe une température critique T_c pour laquelle la décomposition des hydroperoxydes s'emballe. Cette température marquerait le début de la forte auto-accélération de l'oxydation. Dans les deux cas (quelque soit la vitesse de chauffe), on remarque que la perte de masse des films à T_c (= 225 $^{\circ}\text{C}$) est de l'ordre de 14 %. Il s'agirait là d'une caractéristique intéressante de la dégradation du PP pendant sa mise en œuvre par rotomoulage. Dès que la perte de masse dépasse 14 %, on s'attend à ce que les propriétés mécaniques locales de la couche oxydée aient fortement varié. Evidemment, il ne s'agit là que d'un critère qualitatif purement empirique, une étude plus approfondie des relations structure/propriétés mécaniques, via les évolutions de masse molaire M_w , est indispensable.

- Une fois les antioxydants totalement consommés, l'oxydation conduit à des pertes de masses catastrophiques. Au terme des cycles thermiques, plus de 80 % de la masse initiale des films (soit environ 1,7 mg des 2 mg) s'est volatilisée. Ce résultat n'est pas surprenant, car nous avons montré précédemment, que l'oxydation du PP à haute température implique un processus de coupure de chaînes relativement efficace qui génère une grande quantité de produits volatils, et en particulier l'acétone.

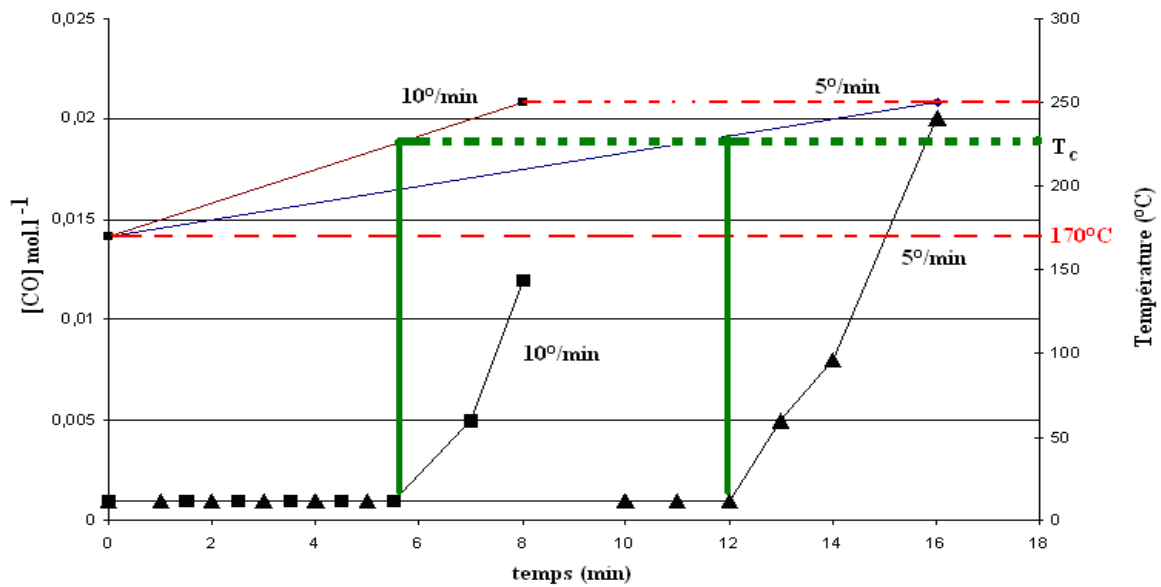


Figure IV.28: Evolution de [CO] de films minces exposés à deux cycles thermiques différents. Les différentes vitesses de chauffe sont mentionnées sur les courbes.

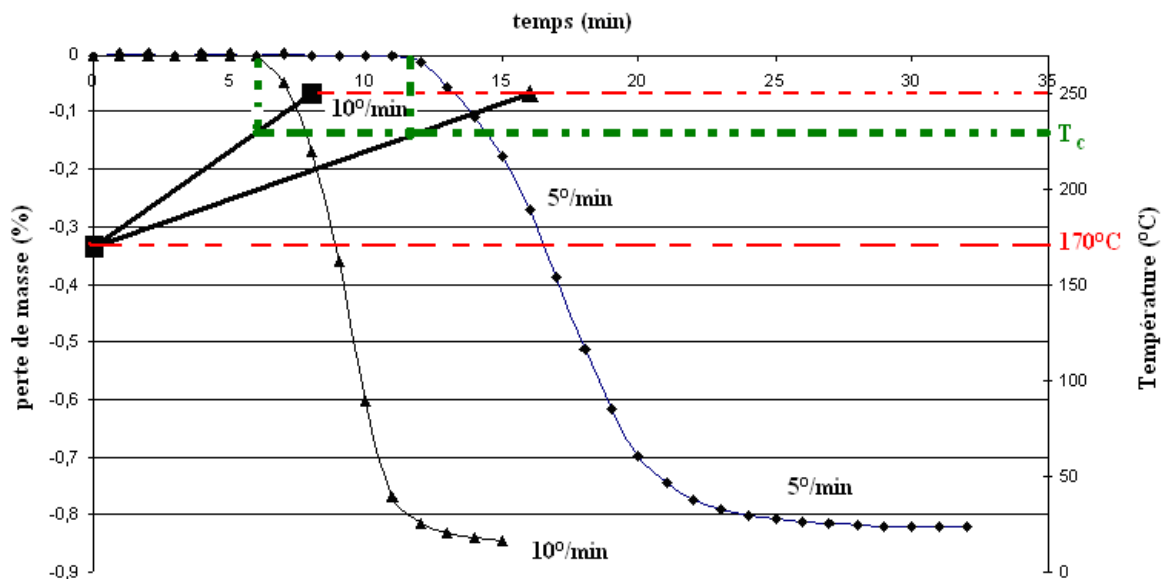


Figure IV.29: Variations de masse des films minces exposés à deux cycles thermiques différents. Les différentes vitesses de chauffe sont mentionnées sur les courbes.

2) Comparaison résultats expérimentaux et numériques

Nous avons comparé ces résultats expérimentaux aux résultats numériques issus du modèle. Les meilleures simulations sont rapportées sur les figures IV.30 et IV.31. On peut voir une adéquation entre les résultats numériques et expérimentaux.

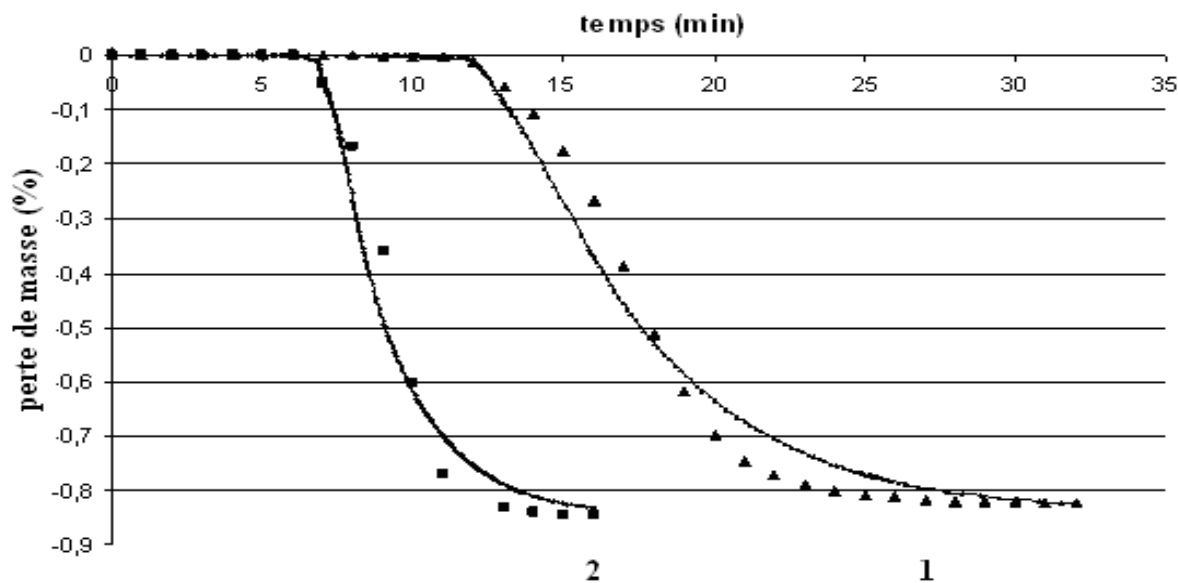


Figure IV.30: Comparaison des résultats numériques (lignes continues) et expérimentaux (points) de pertes de masse. $T_{initiale} = 170 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{finale} = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\blacktriangle V_c = 5 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_r = -5 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; $\blacksquare V_c = 10 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_r = -10 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). 1 : cycle thermique 1, 2 : cycle thermique 2.

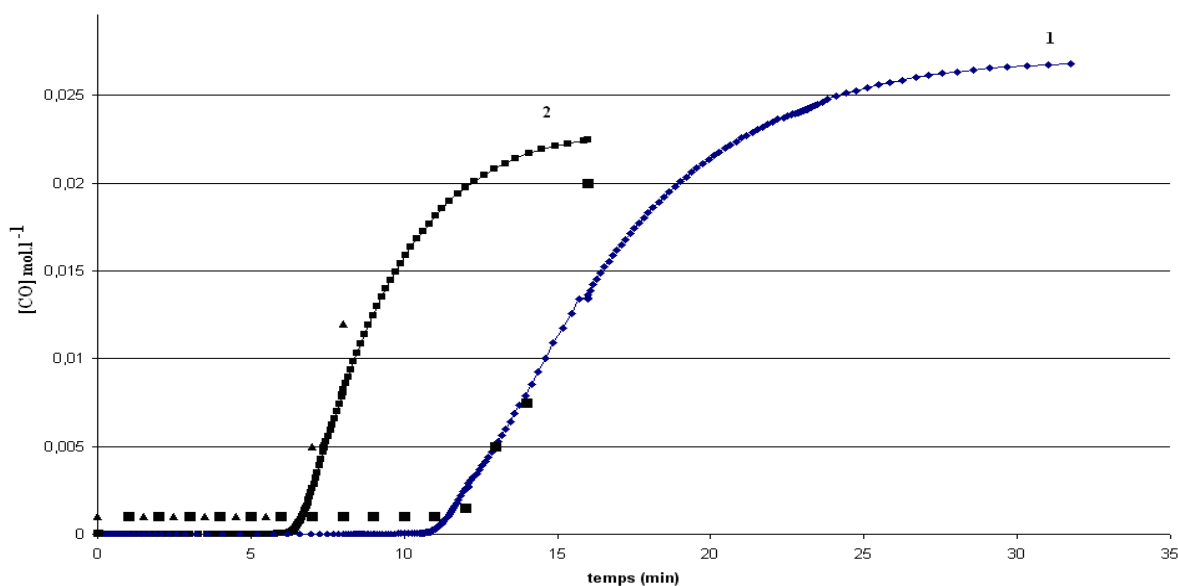


Figure IV.31: Comparaison des résultats numériques (lignes continues) et expérimentaux (points) de $[\text{CO}]$. $T_{initiale} = 170 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{finale} = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\bullet V_c = 10 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_r = -10 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; $\blacksquare V_c = 5 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_r = -5 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). 1 : cycle thermique 1, 2 : cycle thermique 2.

Tous les paramètres du modèle identifiés précédemment pour le PPs entre 170 et 250 °C restent valides ici. Il s'agit des constantes de vitesse k_{1u} , k_{1b} , k_2 , k_3 , k_4 , k_5 , k_{60} , k_{61} , et k_{63} , ainsi que de la concentration d'oxygène à l'équilibre $[O_2]_S$ et du coefficient de diffusion d'oxygène D_{O_2} . Les

valeurs de ces paramètres ont été conservées dans cette étude. Elles sont récapitulées dans le [tableau IV.8](#). Les coefficients de diffusion des antioxydants D_{Dec} et D_{AH} ont été compilés dans la littérature [161]. Leurs valeurs sont aussi précisées au [tableau IV.8](#). Les seuls paramètres qu'il restait à déterminer étaient les deux coefficients β_{Dec} et β_{AH} à l'interface polymère/air, et les deux constantes de vitesse des réactions de stabilisation k_{71} et k_{72} . En première approximation, nous avons considéré l'évaporation des stabilisants de la surface du polymère négligeable devant leur consommation par la réaction chimique, ce qui revient à poser : $\beta_{Dec} = \beta_{AH} \approx 0 \text{ s}^{-1}$. Il s'agit sans doute là d'une hypothèse assez grossière, compte tenu de la taille modérément grosse des molécules d'antioxydants (la masse molaire de l'IRGAFOS 168 est de 647 g.mol^{-1} , et celle de l'IRGANOX 1010 est de 1178 g.mol^{-1}) et des températures élevées étudiées (jusqu'à $250 \text{ }^\circ\text{C}$). Les deux constantes de vitesse k_{71} et k_{72} ont été déterminées par méthode inverse.

Paramètre	Energie d'activation (kJ.mol^{-1})	Facteur pré-exponentiel	Unité
k_{1a}	141	$3,9 \times 10^{12}$	s^{-1}
k_{1b}	82	$1,5 \times 10^7$	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_2	0	108	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_3	65,5	$3,0 \times 10^8$	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_4	0	10^{10}	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_5	0	10^9	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_{60}	82	$1,8 \times 10^{17}$	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_{61}	6,6	$2,5 \times 10^7$	s^{-1}
k_{63}	31,7	$1,4 \times 10^{11}$	s^{-1}
k_{71}	80	$1,2 \times 10^{10}$	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_{72}	20,5	$3,7 \times 10^7$	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
$[\text{O}_2]_s$	0	$1,3 \times 10^{-3}$	mol.l^{-1}
D_{O_2}	47,7	$4,6 \times 10^{-4}$	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D_{Dec}	94	$1,2 \times 10^3$	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D_{AH}	100	4,6	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$

Tableau IV.8: Paramètres utilisés pour la modélisation cinétique.

Soulignons que les paramètres de la loi d'Arrhenius des constantes de vitesse k_{71} et k_{72} semblent tout à fait réalistes :

- L'ordre de grandeur des facteurs pré-exponentiels ($10^7-10^{10} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) correspond bien à celui habituellement trouvé pour une réaction bimoléculaire ;
- L'énergie d'activation de k_{71} (80 kJ.mol^{-1}) est logiquement très proche de celle de k_{1b} (82 kJ.mol^{-1}) ;
- L'énergie d'activation de k_{72} ($20,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$) est logiquement inférieure à celle de k_3 ($65,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$) puisque les hydrogènes de l'IRGANOX 1010 sont beaucoup plus labiles (335 à 355 kJ.mol^{-1}) que ceux du groupe méthylène du PP (380 kJ.mol^{-1}).

3) Synthèse

Le modèle de dégradation chimique a donc été étendu aux PP stabilisés et validé à température variable à l'état fondu. Les nouveaux paramètres cinétiques (constantes de vitesse des réactions de stabilisation) ont été déterminés.

Chapitre 4 : Couplage thermique/chimique

Dans les chapitres précédents, nous avons développé séparément les deux outils numériques nécessaires pour prédire la dégradation du polymère au cours de sa mise en forme par rotomoulage :

- Un premier modèle de transfert thermique a donné accès à l'évolution locale de la température.
- Un second modèle de dégradation chimique a donné accès à la distribution des concentrations $[CO]$ et aux variations locales de la masse $\Delta m/m_0$.

Dans cette dernière partie, nous allons coupler ces deux outils afin de discuter de l'influence des conditions opératoires sur l'état de dégradation (en surface puis dans le volume) des pièces.

I Couplage thermique/chimique en surface

I.I Introduction

Pour valider le couplage entre le modèle thermique et le modèle cinétique, la couche superficielle de pièces en PP rotomoulées a été prélevée au microtome et analysée au spectrophotomètre IR en mode transmission. Rappelons que les conditions de mise en œuvre des pièces (température du four, temps de chauffe et de refroidissement, vitesses de rotation autour des deux axes de la machine, etc ...) ont déjà été détaillées au [tableau III.5](#). Ces conditions ne diffèrent que par le temps de chauffe.

I.II Comparaison du modèle thermique et des résultats expérimentaux

La [figure V.1](#) récapitule les évolutions de la température de l'air interne mesurées expérimentalement et celles calculées à partir du modèle thermique. On constate une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et le modèle thermique. Nous pouvons donc supposer que le modèle thermique est fiable pour être couplé avec le modèle cinétique d'oxydation au cours du rotomoulage.

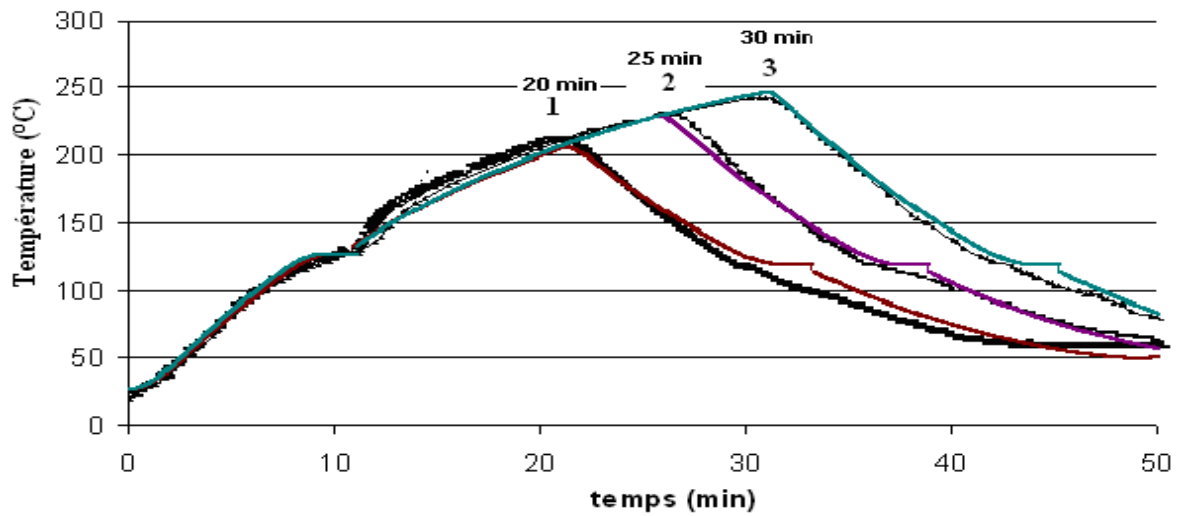


Figure V.1: Diagrammes T-t numériques et expérimentaux pour trois conditions opératoires. 1: Pièce n°=1, 2: Pièce n°=2, 3: Pièce n°=3. Le temps de chauffe est indiqué sur les courbes. $T_{four} = 300\text{ °C}$

I.III Comparaison du modèle cinétique et des variations de [CO] sur la surface interne des pièces

L'équation 45 a permis de calculer la concentration des espèces carbonyles dans la couche interne des pièces pour les conditions thermiques étudiées. Les résultats numériques ont été comparés aux résultats obtenus expérimentalement. Les simulations réalisées à partir des paramètres du tableau IV.8 sont rapportées sur la figure V.2 :

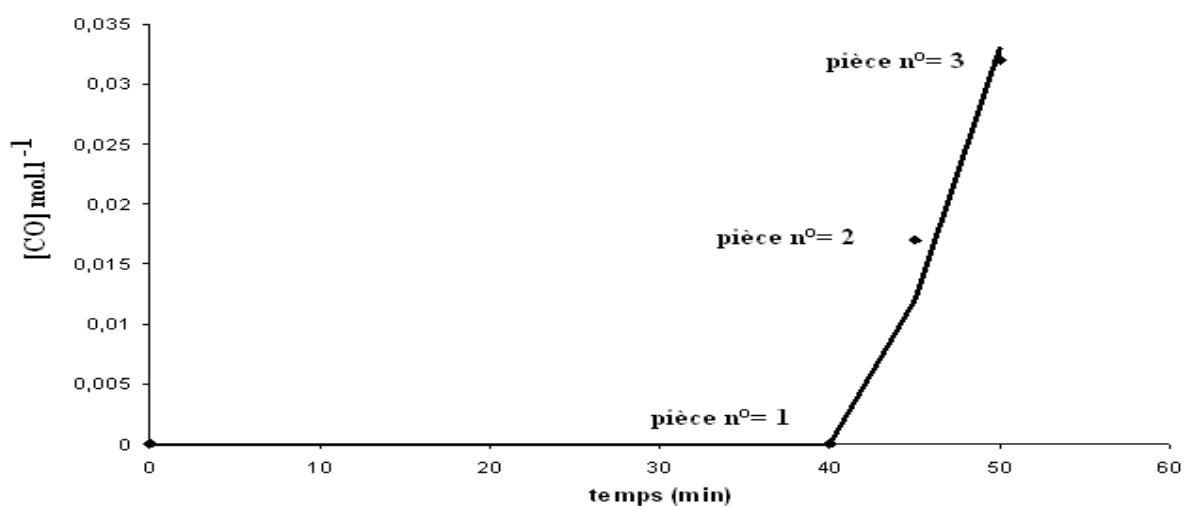


Figure V.2: Comparaison de [CO] expérimental (points) et [CO] numérique (ligne continue) dans la couche superficielle de la face interne des trois pièces rotomoulées.

On observe un accord satisfaisant entre la théorie et l'expérience. Le modèle prédit relativement bien la période d'induction et l'auto-accélération.

I.IV Comparaison du modèle cinétique et des variations de [AH] et [Dec]

La figure V.3 présente l'évolution des concentrations en phénol [AH] et en phosphite [Dec] pendant les trois cycles thermiques étudiés.

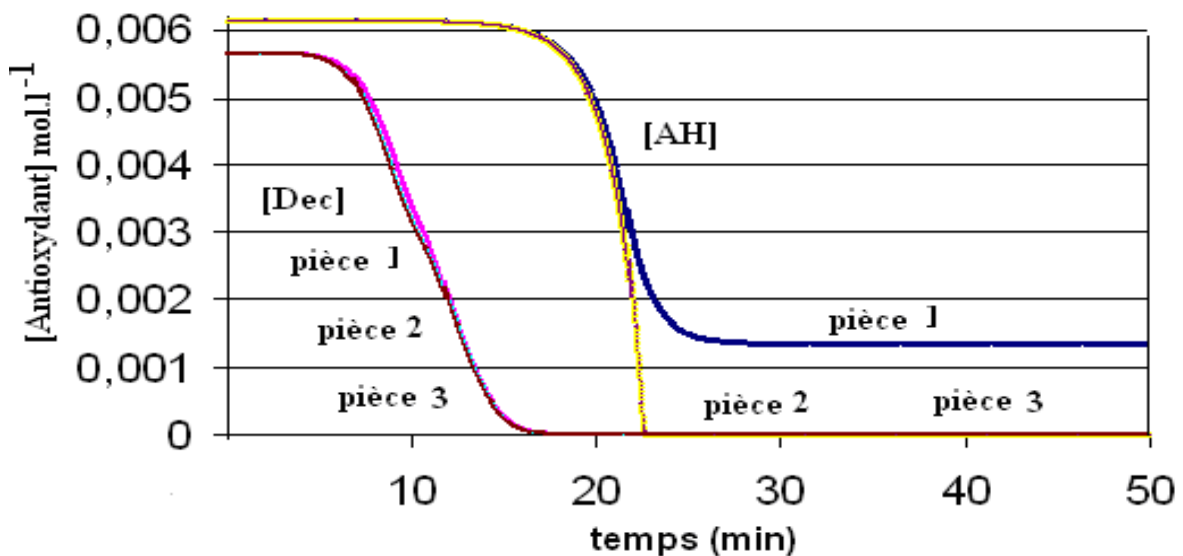


Figure V.3: Evolutions de [AH] et [Dec] numériques sur la surface interne des trois pièces rotomoulées.

Les cycles thermiques ne diffèrent que par le temps de chauffe, on observe, logiquement, les mêmes cinétiques de consommation des antioxydants pour les trois cycles thermiques étudiés.

Les phosphites sont totalement consommés au bout de 15 min de chauffage. Par contre, les phénols sont totalement consommés au bout de 22 min de chauffage, et donc, pendant les deux derniers cycles étudiés (25 et 30 min de chauffage). Pour le premier cycle (20 min de chauffage), il reste une concentration résiduelle de phénols dans la couche superficielle de la face interne de la pièce : environ un cinquième de la concentration initiale.

On note aussi la présence d'un temps d'induction, pour les deux antioxydants, correspondant à une température critique de début de consommation des antioxydants. Cette température critique

est une caractéristique intéressante, car elle donne une idée précise de l'efficacité de l'antioxydant. On trouve ici que $T_{c, Dec} = 172 \text{ °C} < T_{c, AH} = 215 \text{ °C}$, c'est-à-dire que le phénol est nettement plus efficace que le phosphite en rotomoulage. A titre de comparaison, $T_{c, AH} = 225 \text{ °C}$ [1] à 10 °C.min^{-1} et $T_{c, AH} = 215 \text{ °C}$ [1] à 5 °C.min^{-1} .

Par rapport au modèle proposé par Cramez et al. [1] pour simuler la dégradation thermique au cours du rotomoulage, notre modèle prend en compte les points supplémentaires suivants :

- Tout d'abord, les deux parties «chauffage» et «refroidissement» ont été considérées.
- De plus, celles-ci n'ont pas été assimilées à des droites mais aux conditions thermiques réelles du procédé.
- Pour finir, un système de stabilisant courant pour les PP utilisés en rotomoulage a été pris en compte. Dans notre cas, il s'agit d'un mélange d'IRGANOX 1010 et d'IRGAFOS 168.
- Par ailleurs, la cinétique de consommation des stabilisants est décrite à partir d'un schéma réactionnel réaliste aux températures de mise en œuvre par rotomoulage.

Ainsi, les différents résultats obtenus tiennent compte de la complexité des réactions évoquées par ces mêmes auteurs [2] quelques années plus tard. En suivant cette démarche, deux voies s'ouvrent à nous pour évaluer la stabilité thermique du PP au cours de sa mise en œuvre :

- L'étude de l'avancement de la dégradation dans la couche superficielle de la face interne des pièces en formation en fonction des conditions thermiques (influence de la température du four, du temps de chauffe, des vitesses de chauffe et de refroidissement, etc...);
- Soit, l'étude de la distribution des produits d'oxydation dans l'épaisseur des pièces.

La première approche ne va pas être détaillée dans ce manuscrit et nous allons tester, dans le paragraphe suivant, le modèle général dans le volume des pièces rotomoulées.

I.V Conclusion

Dans ce volet, le schéma mécanistique d'oxydation du PP pur à l'état fondu a été complété. Nous

y avons introduit les réactions de stabilisation les plus communément admises pour prendre en compte l'effet synergique d'un mélange classique d'antioxydants : un phosphite organique (l'IRGAFOS 168) allié à un phénol encombré (l'IRGANOX 1010).

Le nouveau modèle chimique, dérivé de ce nouveau mécanisme, décrit de manière satisfaisante la cinétique d'oxydation de PP stabilisé. Il simule relativement bien les courbes d'accumulation de groupes carbonyles et de variations de masse de films minces obtenues à température variable, entre 170 et 250 °C, dans l'air atmosphérique.

De plus, couplé avec le modèle thermique précédent, il permet de simuler correctement l'accumulation des carbonyles et la consommation des antioxydants sur la couche interne de pièces en PP réalisées par rotomoulage. Malgré ces succès apparents, le modèle ne peut pas être considéré comme totalement validé.

L'étape de validation à venir est la prédiction de l'intégralité des profils de dégradation (dans l'épaisseur) de pièces PP rotomoulées, et en particulier les profils de concentration des carbonyles, des antioxydants et des pertes de masse. Une fois cette étape effectuée, le modèle sera effectivement validé. Il pourra alors être utilisé pour déterminer les conditions opératoires optimales de fabrication des pièces rotomoulées.

II Couplage thermique/chimique dans le volume

II.1 Introduction

Nous allons maintenant étudier le vieillissement thermique dans le volume des pièces rotomoulées qui peuvent varier de 1 à 5 mm d'épaisseur. Les résultats numériques vont être comparés aux résultats expérimentaux présentés ci-dessous.

II.II Résultats expérimentaux

1) Les «pseudo couches oxydées» dans les pièces rotomoulées

Dans l'épaisseur, la distribution de la concentration des carbonyles devrait s'atténuer en fonction de la diffusion de l'oxygène dans la profondeur des pièces (depuis la surface en contact avec l'air interne jusqu'à la surface en contact avec le moule). De plus, et conformément aux résultats de Boss et al. [97], celle-ci devrait conduire à une couche oxydée ayant une épaisseur de l'ordre de 600 μm . Dans le contexte du rotomoulage, cette couche devrait être détectable pour des temps de vieillissement importants. Partant de ce principe, nous avons réalisé des cartographies IR (cf. II.I.2) dans l'épaisseur de pièces rotomoulées dans les conditions de mise en œuvre du [tableau III.5](#) (ou seul le temps de chauffe est modifié). La [figure VI.1](#) présente la variation de la concentration des $[CO]$ dans les pièces rotomoulées en fonction de la distance par rapport à la surface interne.

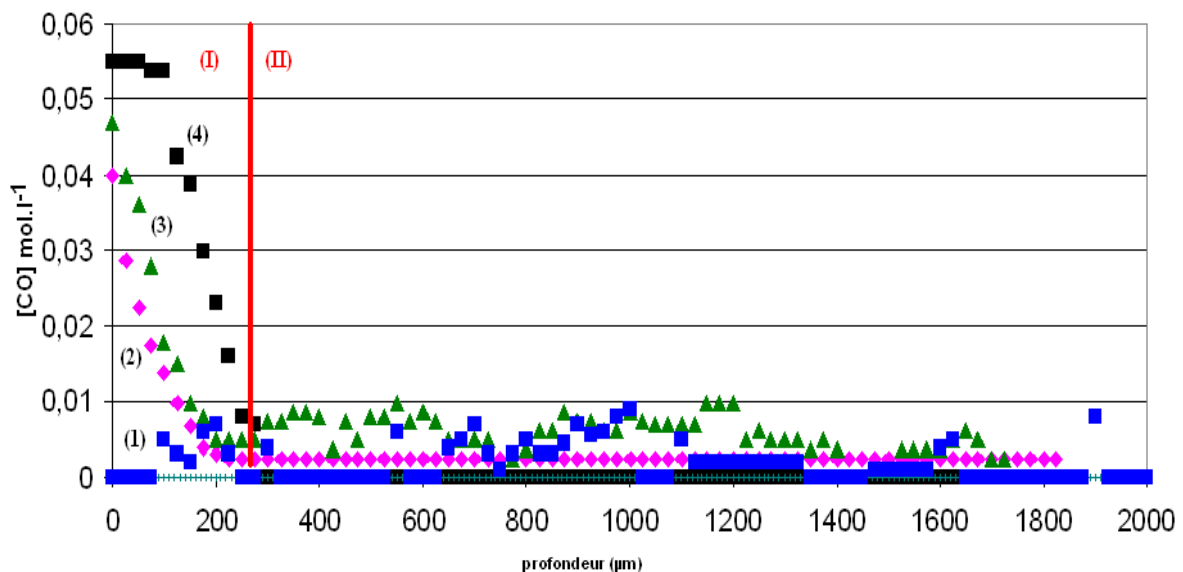


Figure VI.1: Distribution de la concentration des carbonyles dans l'épaisseur de la pièce pour 4 temps de chauffe. (1) $t_{chauffe} = 20 \text{ min}$, (2) $t_{chauffe} = 24 \text{ min}$, (3) $t_{chauffe} = 34 \text{ min}$ et (4) $t_{chauffe} = 45 \text{ min}$.

Toutes les courbes obtenues ont une allure similaire. Deux domaines se distinguent. Pour un temps de chauffe jusqu'à 45 min, on différencie :

- Un premier domaine (I) dans lequel la concentration des carbonyles est maximale dans la couche superficielle de la pièce et s'atténue fortement dans les couches plus profondes. Conformément à la littérature, dans ce domaine, la thermo-oxydation est contrôlée par la diffusion.
- Un second domaine (II) où la concentration des carbonyles est presque nulle mais pas complètement. Elle est de l'ordre du seuil de sensibilité de l'IR. Dans ce second domaine, la dégradation est négligeable. On soupçonne une faible pré-oxydation des grains de polymère à l'état solide/liquide pendant la coalescence. Il serait intéressant de réaliser des analyses avec des techniques plus sensibles que l'IR pour vérifier cette hypothèse. Ce second domaine (II) sera appelé cœur. Il est protégé par les couches superficielles oxydées.

La frontière entre les domaines (I) et (II) délimite l'épaisseur de la couche oxydée. On s'aperçoit sur la [figure VI.1](#) que l'épaisseur de la couche oxydée augmente quand le temps de chauffe augmente. On évalue son épaisseur à 300 μm pour des pièces rotomoulées avec un temps de chauffe jusqu'à 45 min ($T_{four} = 300\text{ }^\circ\text{C}$). Cette valeur est deux fois moins élevée que celle proposée par Boss et al. [97]. Dans ce cas, peut-on parler de couche oxydée en rotomoulage ? Et, plus généralement, le terme de «couche oxydée» a-t-il un réel sens physique pour un polymère à l'état fondu ?

A ce stade, deux hypothèses nous viennent à l'esprit pour expliquer l'absence de couche oxydée en rotomoulage. Ces deux hypothèses seront testées tour à tour par le modèle dans les paragraphes suivants.

1/ La dégradation est tellement rapide (rapide consommation du substrat dans la couche oxydée ($[PH] \rightarrow 0$), etc...) que l'oxygène et l'oxydation progressent sans cesse jusqu'au cœur des pièces.

Comme la consommation du substrat est prise en compte dans le modèle cinétique, ce dernier devrait donc rendre compte des résultats expérimentaux sans l'introduction d'hypothèse ou de paramètre ajustable supplémentaire.

2/ A l'état fondu, le coefficient de diffusion de l'oxygène est plus élevé que prévu. Rappelons que

ce coefficient a été calculé à partir de valeurs déterminées à l'état solide (typiquement entre 25 et 80 °C) en utilisant la loi d'Arrhenius et en faisant tendre le taux de cristallinité vers zéro.

Peut-il exister un écart important à la loi d'Arrhenius quand on passe de l'état solide à l'état liquide ? Sous quelle forme ? Un saut plus important que prévu du coefficient pré-exponentiel ? Ou également un changement de l'énergie d'activation ?

Ces changements éventuels ne sont pas pris en compte pour l'instant dans le modèle cinétique.

D'autres particularités de la dégradation du PP à l'état fondu vont être détaillées dans les sections suivantes.

a) Constat n° 1 : Diminution des épaisseurs

Tout d'abord, des mesures d'épaisseur ont été effectuées sur différentes pièces de masse initiale m_0 d'environ $200 \pm 0,1$ g rotomoulées avec un moule dit «Filet de Pêche» ou FDP. La [figure VI.2](#) présente les zones des pièces dans lesquelles ces mesures ont été réalisées :

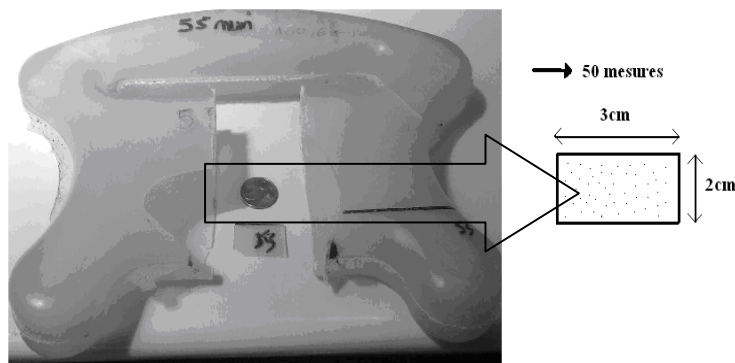


Figure VI.2: Zones des pièces rotomoulées où ont été effectuées les mesures d'épaisseur.

Les pièces ne présentent pas une épaisseur constante. La [figure VI.3](#) présente les épaisseurs maximales (*max*), minimales (*min*) mesurées ainsi que la moyenne (*moy*) calculée à partir des 50 mesures :

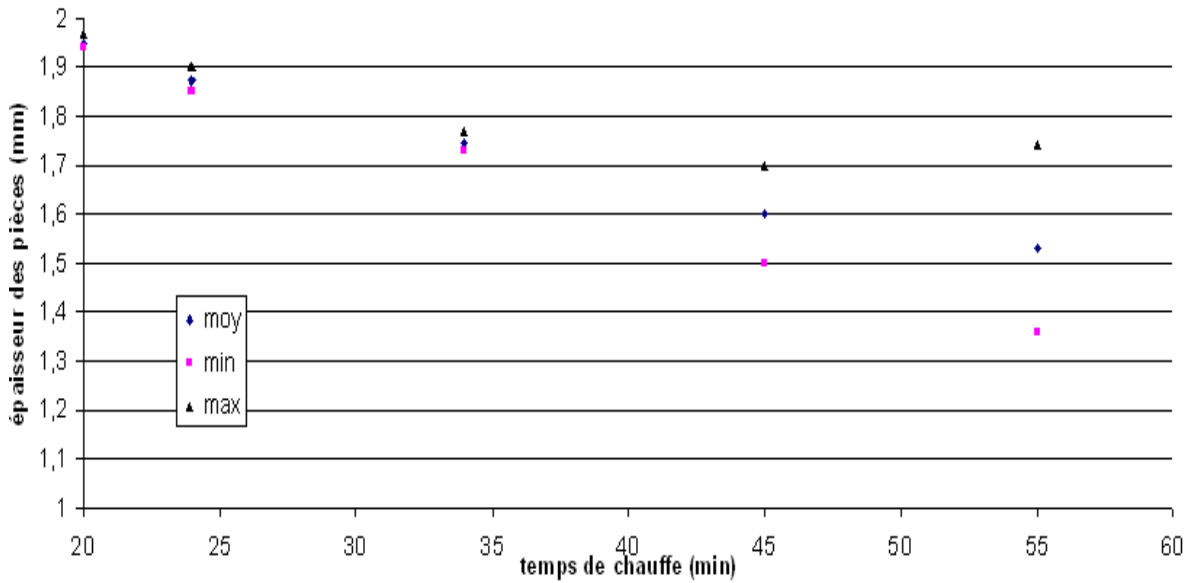


Figure VI.3: Dispersion des épaisseurs des pièces suivant le temps de chauffe. $m_0 = 200$ g, moule FDP.

On note que, plus le temps de chauffe augmente, plus la dispersion des épaisseurs est importante. D'ailleurs, pour un temps de chauffe maximal (55 min), deux épaisseurs coexistent quasiment dans la pièce. D'autres essais ont alors été réalisés avec le même moule pour confirmer cette tendance mais cette fois-ci avec une m_0 de l'ordre de $100 \pm 0,1$ g. La figure VI.4 présente les résultats obtenus :

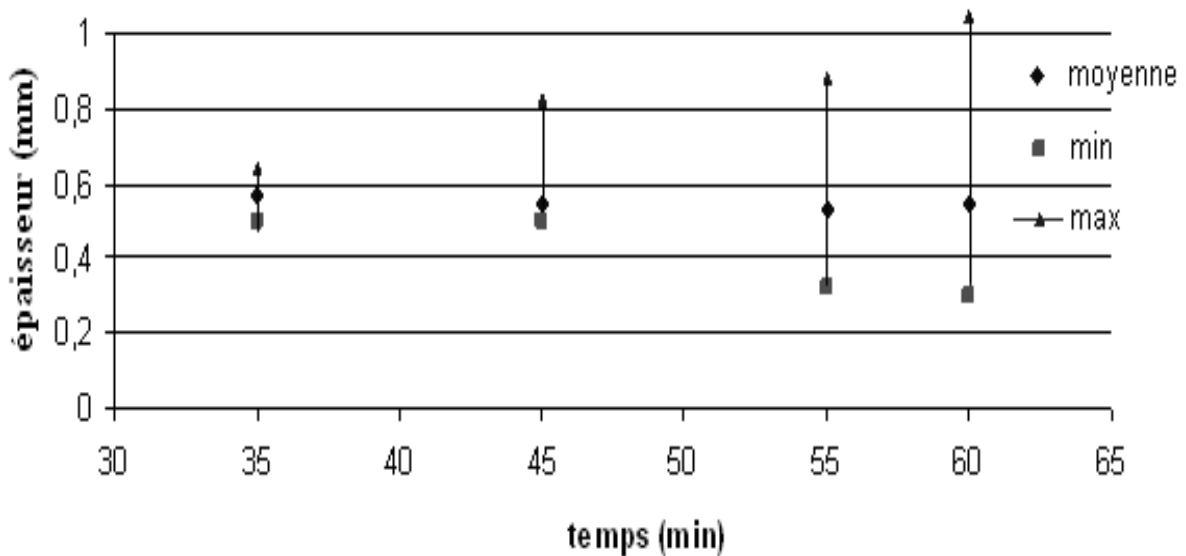


Figure VI.4: Dispersion des épaisseurs des pièces suivant le temps de chauffe. $m_0 = 100$ g, moule FDP.

On retrouve la tendance précédente. Alors que l'épaisseur moyenne reste quasiment identique, la répartition des épaisseurs est plus importante quand le temps de chauffe augmente.

Enfin, nous avons modifié la géométrie du moule. Un second moule de géométrie plus simple a été choisi. Celui-ci est dit «cylindrique», il s'agit en réalité d'un cylindre inscrit dans une sphère.

La [photo VI.1](#) montre ce moule cylindrique en aluminium :

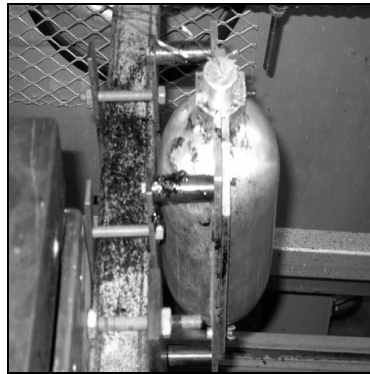


Photo VI.1: Moule cylindrique utilisé pour la fabrication du «liner» d'un réservoir à hydrogène.

On retrouve la tendance précédente pour ce second moule. La [figure VI.5](#) décrit l'influence du temps de chauffe sur les épaisseurs des pièces de m_0 de l'ordre de $60 \pm 0,1$ g.

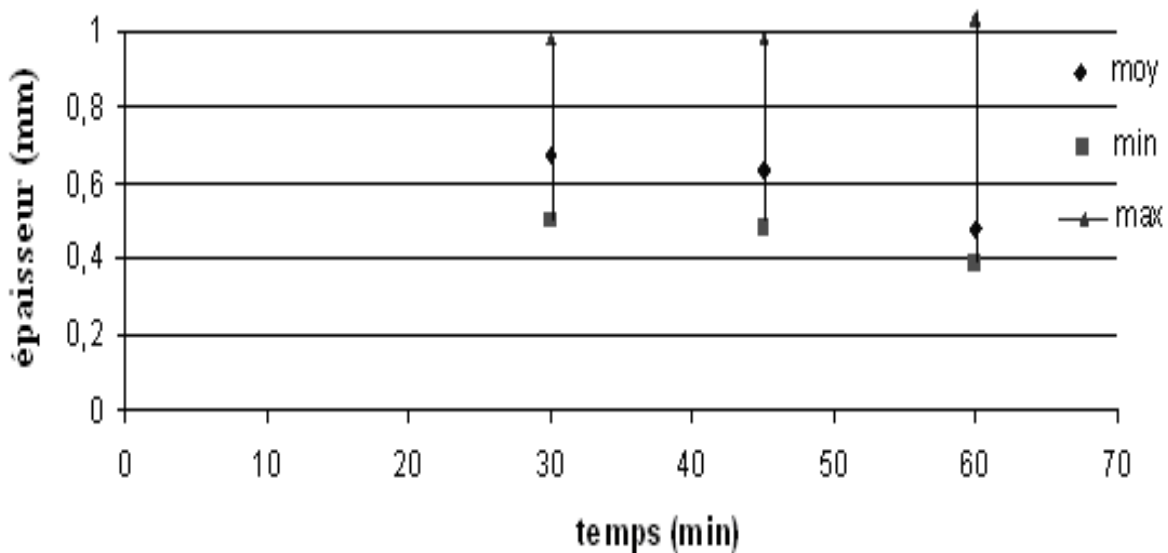


Figure VI.5: Dispersion des épaisseurs suivant le temps de chauffe. $m_0 = 60$ g, moule cylindrique.

D'une manière générale, en rotomoulage, plus l'épaisseur souhaitée est faible, plus la dispersion

des épaisseurs est grande. De plus, plus la géométrie du moule est complexe, plus l'écoulement de la matière est hétérogène. Pour finir, plus le temps de chauffe augmente, plus la dispersion des épaisseurs est importante.

Au final, il serait présomptueux d'affirmer que la diminution des épaisseurs de pièces dégradées est une conséquence directe de la dégradation thermique. Les causes peuvent être diverses. Les études sur le rotomoulage réactif ont montré par exemple que des flaques, des cascades et d'autres phénomènes d'écoulement sont les conséquences d'une fluidité (du polymère) plus ou moins importante [162]. La simulation des écoulements pendant le rotomoulage permettrait de distinguer la contribution de chacun.

b) Constat n° 2 : Pertes de masse

Des mesures de masse ont été effectuées après rotomoulage (à différents $t_{chauffe}$, $T_{four} = 300\text{ °C}$, $m_0 = 200\text{ g}$). La masse initiale m_0 et la masse finale m_f de chaque pièce rotomoulée ont été mesurées à l'aide d'une balance. La [figure VI.6](#) présente la perte de masse ($m_0 - m_f$) en fonction du temps de chauffe ($T_{four} = 300\text{ °C}$) :

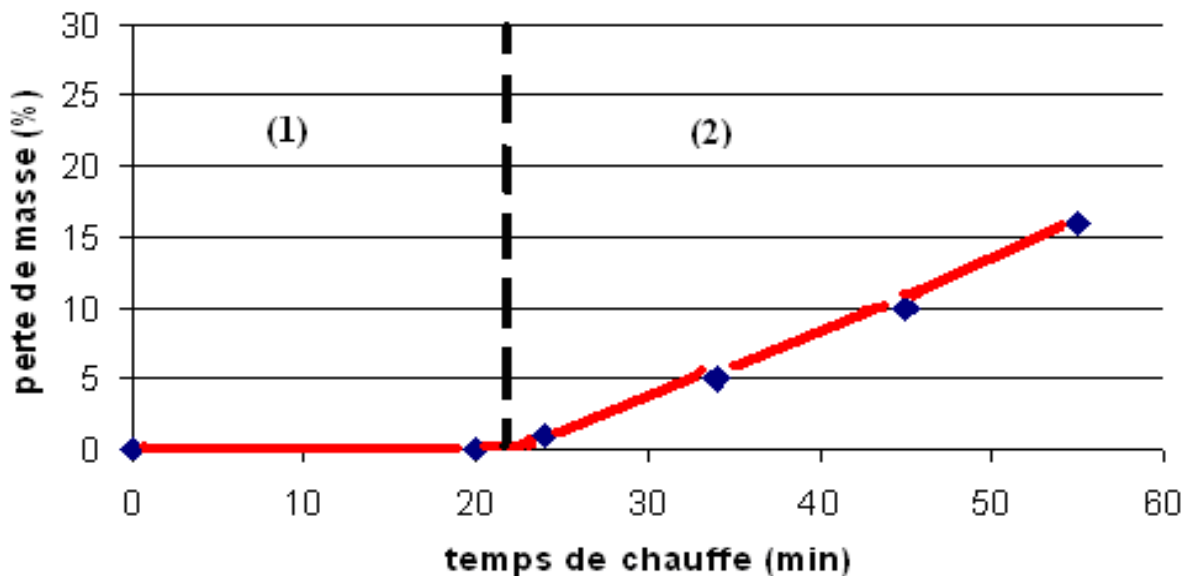


Figure VI.6: Perte de masse en fonction du temps de chauffe. Moule FDP, $e_p = 2\text{ mm}$, $m_0 = 200\text{ g}$, $T_{four} = 300\text{ °C}$.

On distingue deux domaines :

- (1) Dans ce premier domaine, aucune perte de masse significative n'est détectée. La dégradation est nulle.
- (2) Dans cette seconde partie, la dégradation thermique est notable. La pièce perd de la masse. D'ailleurs, plus le temps de chauffe augmente et plus la perte de masse est conséquente. La perte de masse dépasse 5 % après 35 min de chauffage ($T_{four} = 300 \text{ °C}$).

Ces deux domaines sont séparés par une frontière chimique correspondant au plafond de dégradation thermique des pièces. Le TIO mesuré à la frontière de ces deux domaines correspond dans le diagramme T-t à une température de 225 °C, c'est-à-dire à la température critique T_c détectée sur les évolutions de $[CO]$ (figure IV.28) et des variations de masse (figure IV.29) de films minces exposés à un chauffage puis à un refroidissement.

c) Synthèse

Il est évident que la dispersion des épaisseurs est à prendre en compte dans la simulation. Mais, comment l'intégrer sans un calcul d'écoulement du polymère. La masse reste alors le critère pertinent (car indépendante de l'écoulement). Nous avons tenté de simuler cette dernière avec le modèle.

II.III Résultats numériques

Dans ce paragraphe, les cinétiques numériques de perte de masse, après l'intégration du modèle thermique dans le modèle chimique, vont être comparées avec les résultats expérimentaux obtenus à partir des pièces rotomoulées.

1) Pertes de masse

Dans un premier temps, on a maintenu le four à 300 °C. La figure VI.7 compare les résultats numériques et expérimentaux des pertes de masse pour différents temps de chauffe ($T_{four} = 300 \text{ °C}$) :

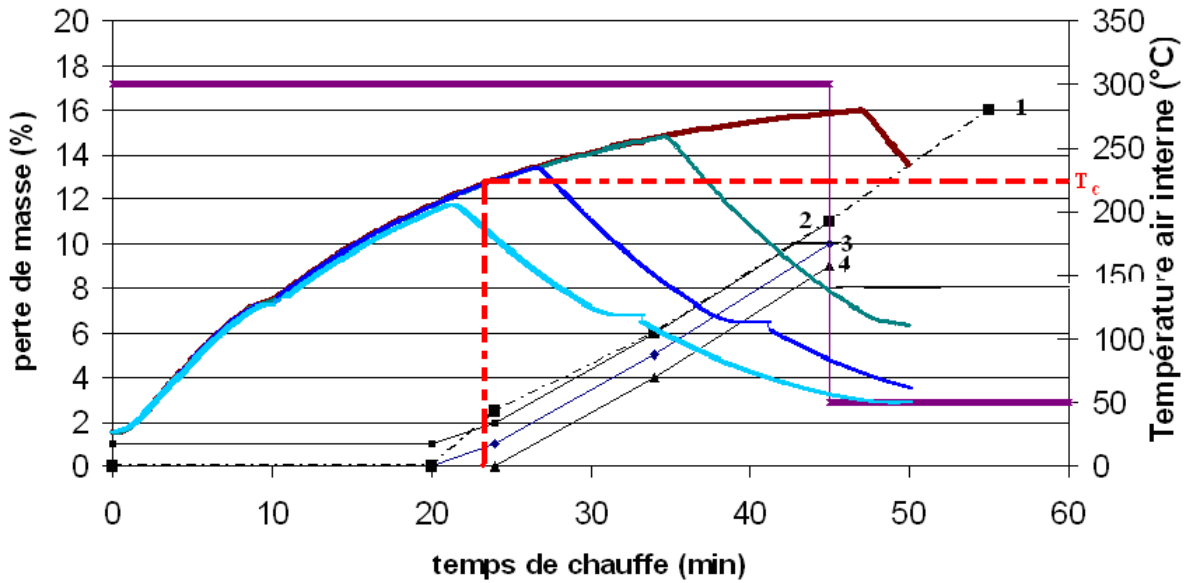


Figure VI.7: Comparaison des résultats numériques (pointillés) et expérimentaux (continus) de pertes de masse. (1) : Perte de masse numérique, (2) : perte de masse expérimentale + 1 %, (3) : perte de masse expérimentale, (4) : perte de masse expérimentale - 1 %. Moule FDP, $e_p = 2$ mm, $m_0 = 200$ g, $T_{four} = 300$ °C.

Le modèle numérique simule correctement les pertes de masse des pièces rotomoulées.

2) Concentration des carbonyles

Compte tenu des remarques précédentes, le modèle devrait simuler moins bien les distributions de $[CO]$ dans l'épaisseur. La figure VI.8 présente la distribution des carbonyles dans la profondeur des pièces pour différents $t_{chauffe}$ à $T_{four} = 300$ °C :

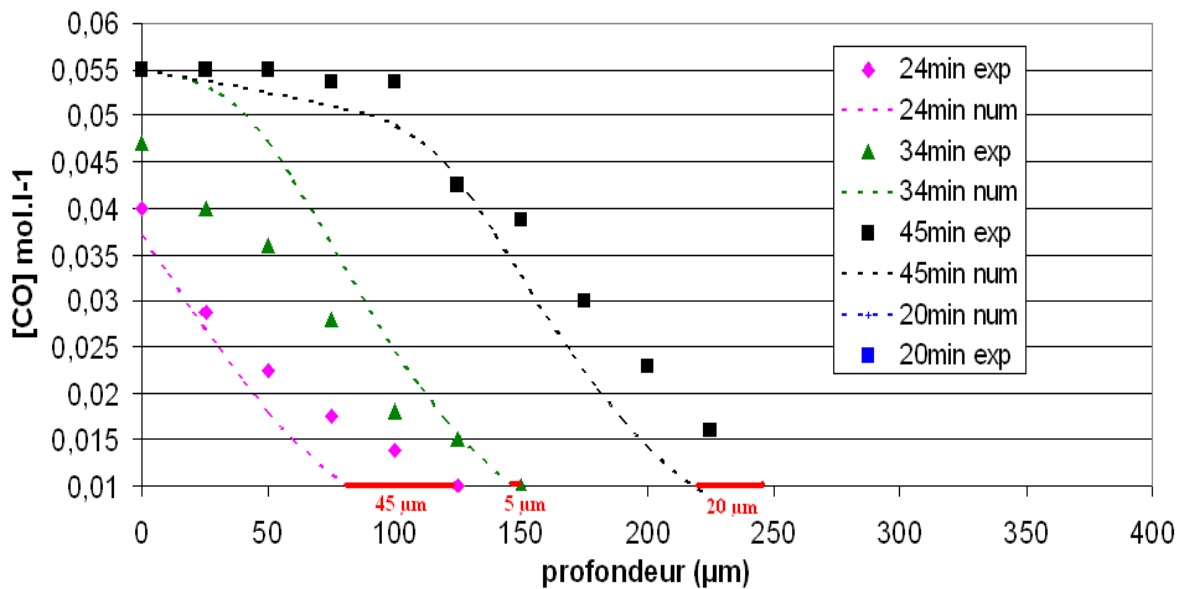
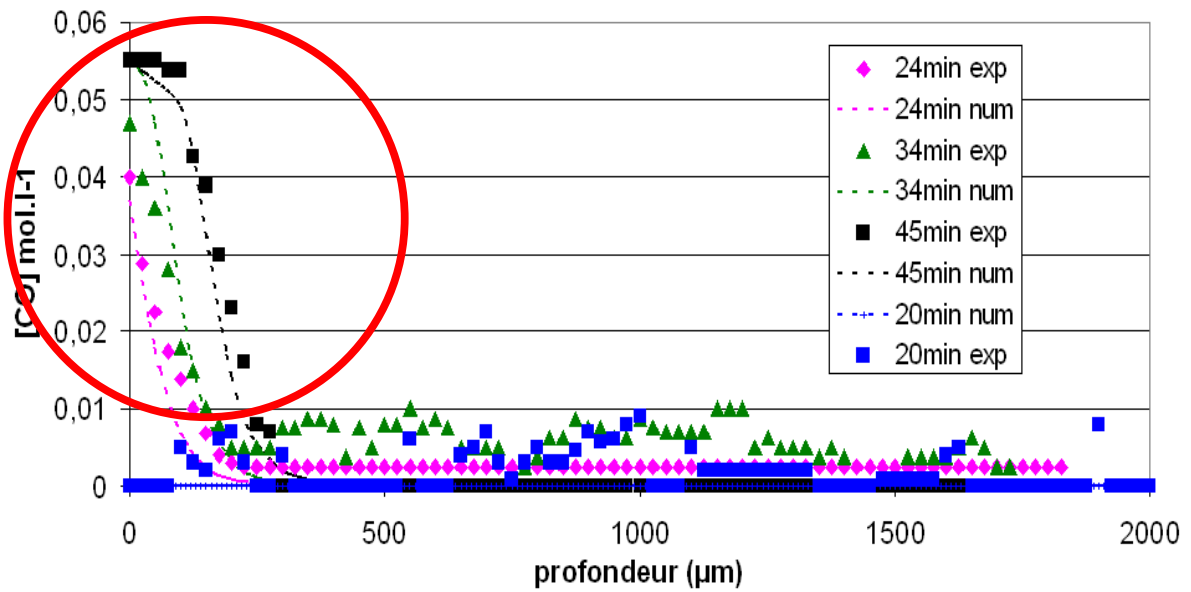


Figure VI.8: Comparaison des résultats numériques et expérimentaux des distributions des carbonyles. En bas, zoom du graphe supérieur. Moule FDP, $e_p = 2$ mm, $m_0 = 200$ g, $T_{four} = 300$ °C.

Celui-ci décrit convenablement les pseudos couches oxydées des pièces rotomoulées. L'écart maximum, entre les courbes numériques et expérimentales, est de 45 μm. On constate que, plus le temps de chauffe augmente, plus l'épaisseur de la pseudo couche oxydée est épaisse. Pour un temps de chauffe maximal de 55 min, la pseudo couche oxydée atteint une épaisseur de 350±45 μm.

En conclusion, le modèle décrit assez bien la dégradation thermique du PP au cours du procédé. Le [tableau VI.1](#) présente les valeurs des paramètres cinétiques utilisés pour la simulation :

Paramètre	Energie d'activation (kJ.mol ⁻¹)	Facteur pré-exponentiel	Unité
k _{1u}	141	3,9 × 10 ¹²	s ⁻¹
k _{1b}	82	1,5 × 10 ⁷	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹
k ₂	0	10 ⁸	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹
k ₃	65,5	3,0 × 10 ⁸	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹
k ₄	0	10 ¹⁰	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹
k ₅	0	10 ⁹	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹
k ₆₀	82	1,8 × 10 ¹⁷	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹
k ₆₁	6,6	2,5 × 10 ⁷	s ⁻¹
k ₆₃	31,7	1,4 × 10 ¹¹	s ⁻¹
k ₇₁	80	1,2 × 10 ¹⁰	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹
k ₇₂	20,5	3,7 × 10 ⁷	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹
[O ₂] _s	0	1,3 × 10 ⁻³	mol.l ⁻¹
D _{O2}	47,7	4,6 × 10⁻³	m ² .s ⁻¹
D _{Dec}	94	1,2 × 10 ³	m ² .s ⁻¹
D _{AH}	100	4,6	m ² .s ⁻¹
β _{AH}	–	10⁻⁵	s ⁻¹
β _{Dec}	–	10⁻⁵	s ⁻¹

Tableau VI.1: Paramètres utilisés pour la simulation. En gras figurent les paramètres qui ont été optimisés pendant ce dernier calcul.

En première approximation, nous avons considéré que l'évaporation des stabilisants de la surface du polymère était négligeable devant leur consommation par la réaction chimique (dans le cas de film mince), ce qui revenait à poser : $\beta_{Dec} = \beta_{AH} \approx 0 \text{ s}^{-1}$. Or, dans les conditions de mise en œuvre par rotomoulage, les volatils diffusent à travers la pièce en formation et s'évaporent de sa surface. Par méthode inverse, nous avons confirmé les valeurs de D_{AH} et D_{Dec} de la littérature et nous avons obtenu des valeurs de β_{Dec} et $\beta_{AH} \approx 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Jusqu'à présent, le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le polymère fondu a été extrapolé à partir des données obtenues à l'état solide [160]. A température variable, le facteur pré-exponentiel a été multiplié par dix pour reproduire les épaisseurs de couche oxydées (de $4,6 \cdot 10^{-4}$ à $4,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Le graphe d'Arrhenius du coefficient de diffusion de l'oxygène, calculé par méthode inverse, est présenté sur la [figure VI.9](#) et comparé aux valeurs de la littérature à l'état solide [160, 163-166].

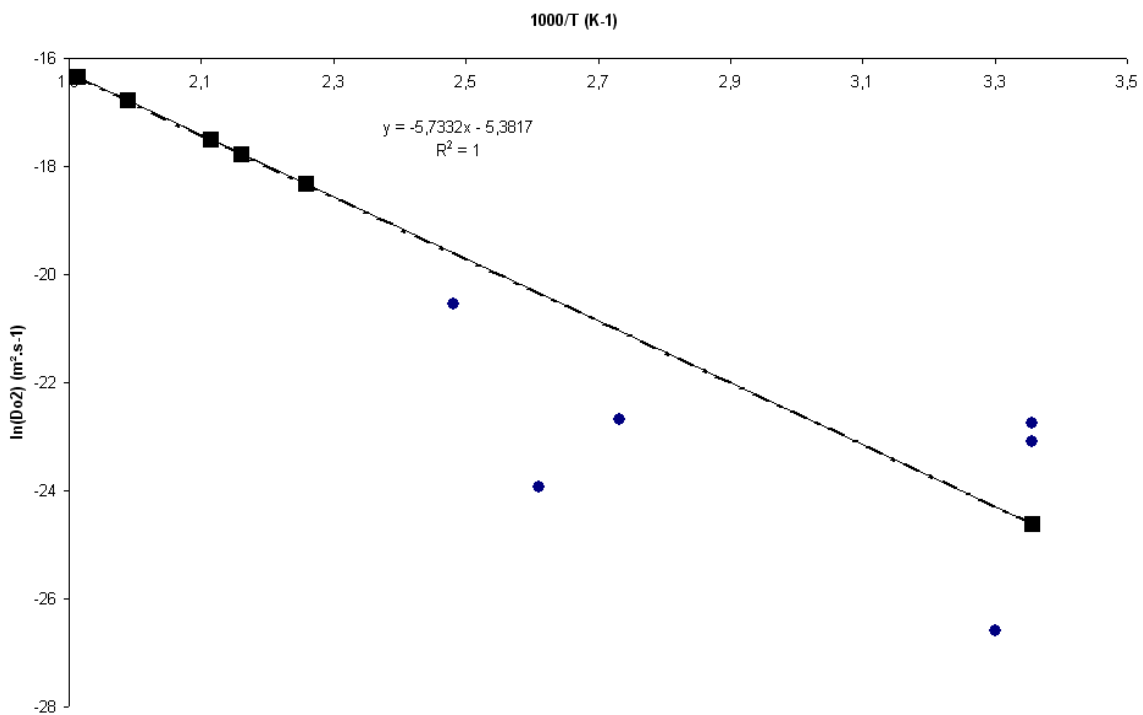


Figure VI.9: Graphe d'Arrhenius (état solide et état fondu) du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le polypropylène. De 25 à 250 °C. Points ■ : résultats numériques obtenus par méthode inverse à l'état fondu. Points ● : résultats expérimentaux de la littérature à l'état solide. Droite : Droite d'Arrhenius correspondante.

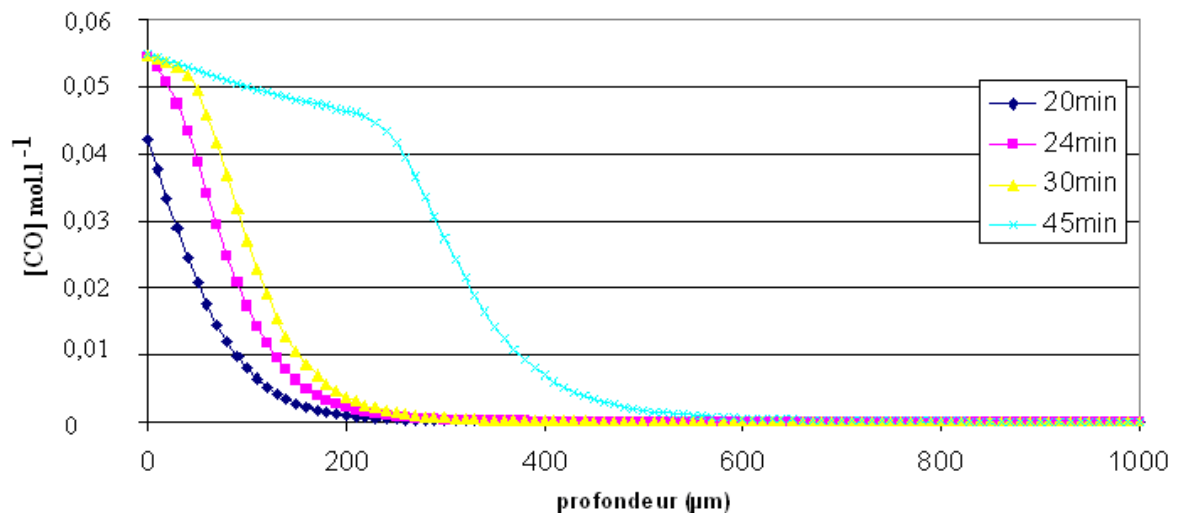
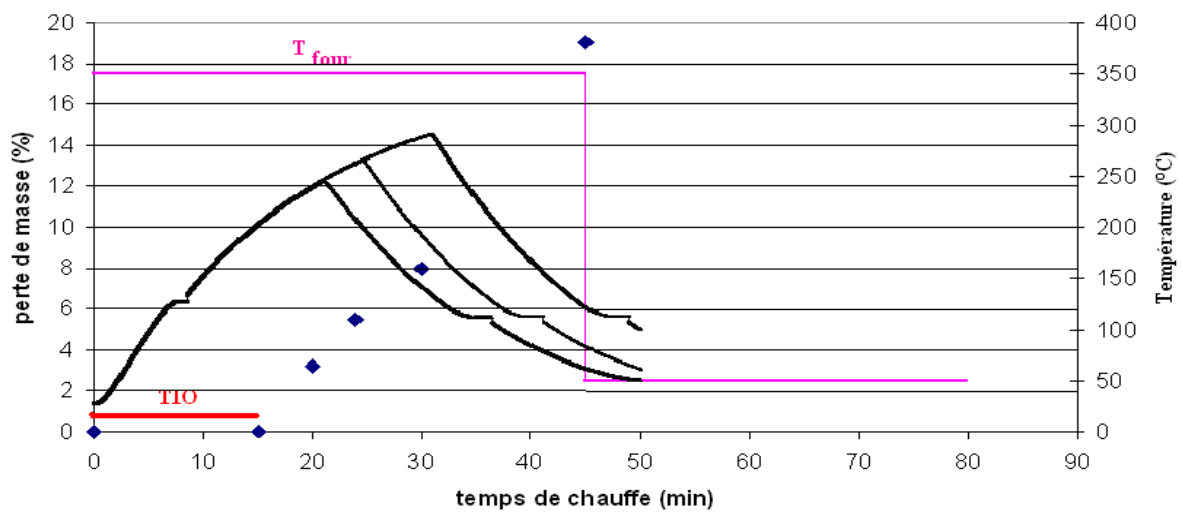
Le prolongement de la droite d'Arrhenius à basse température montre que les points correspondants ne sont pas éloignés des valeurs mesurées expérimentalement à l'ambiante [160, 163-166]. Compte tenu de la grande dispersion des résultats à température ambiante, on peut raisonnablement considérer que les nouvelles valeurs déterminées, à l'état fondu, sont relativement proches de la réalité.

On obtient alors une énergie d'activation et un facteur pré-exponentiel de $40,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et de $3,9 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement.

II.IV Optimisation

1) Influence de la température du four

La température du four a été modifiée dans ce paragraphe (les autres paramètres étant identiques). Les figures VI.10, VI.11 et VI.12 présentent les résultats numériques obtenus sur les évolutions des $[CO]$, des variations de masse et des évolutions de $[AH]$ au cours du rotomoulage d'une pièce de 2 mm d'épaisseur avec un four maintenu à 350 °C pendant différents temps de chauffe :



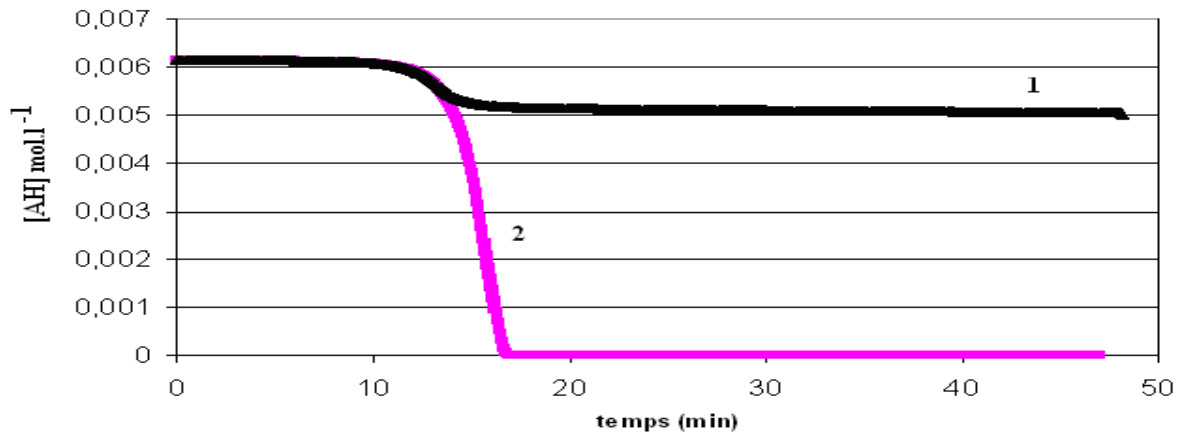


Figure VI.12: Evolutions de $[AH]$ numériques sur la surface interne de 2 pièces rotomoulées. $e_p = 2 \text{ mm}$, $m_0 = 200 \text{ g}$, $T_{four} = 350 \text{ °C}$. Pièce 1 : $t_{chauffe} = 14 \text{ min}$. Pièce 2 : $t_{chauffe} = 15 \text{ min}$.

Le cycle thermique est décalé vers les plus hautes températures. Dans ce cas, la dégradation apparaît plus tôt. En comparant les figures VI.10 et VI.7, on constate que le TIO est de 15 min pour $T_{four} = 350 \text{ °C}$ et 22 min pour $T_{four} = 300 \text{ °C}$. A 45 min de chauffage, la première pièce perd 11 % de sa masse initiale ($T_{four} = 300 \text{ °C}$) tandis que la seconde pièce perd quasiment le double (19 % à $T_{four} = 350 \text{ °C}$). Par ailleurs, l'épaisseur de la couche oxydée a quasiment doublée (300 μm à 45 min de chauffage pour $T_{four} = 300 \text{ °C}$ et 550 μm à 45 min de chauffage pour $T_{four} = 350 \text{ °C}$).

2) Influence de l'épaisseur du moule

Les figures VI.13, VI.14 et VI.15 confirment à nouveau que l'optimisation du cycle thermique repose sur la diminution de l'épaisseur du moule.

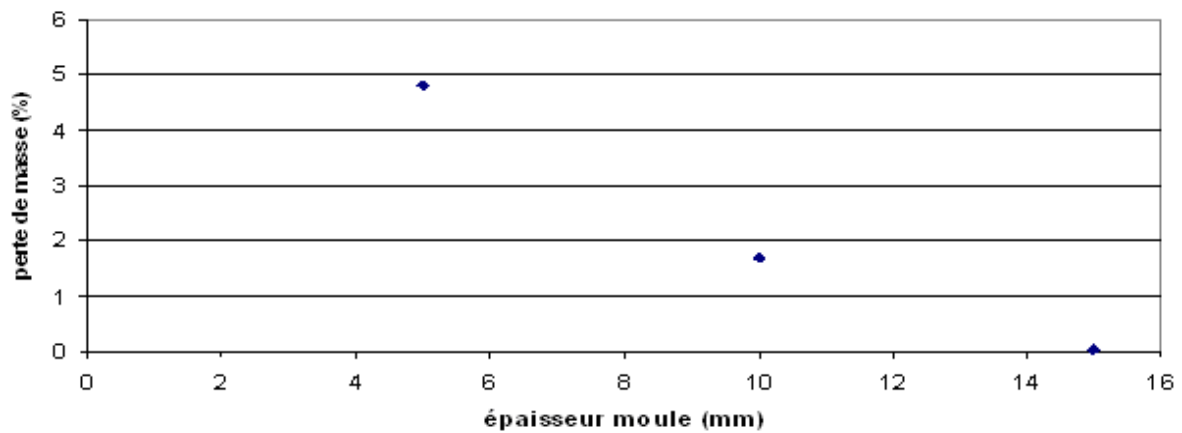


Figure VI.13: Résultats numériques de perte de masse. $e_m = 5, 10 \text{ et } 15 \text{ mm}$, $e_p = 2 \text{ mm}$, $m_0 = 200 \text{ g}$, $T_{four} = 300 \text{ °C}$.

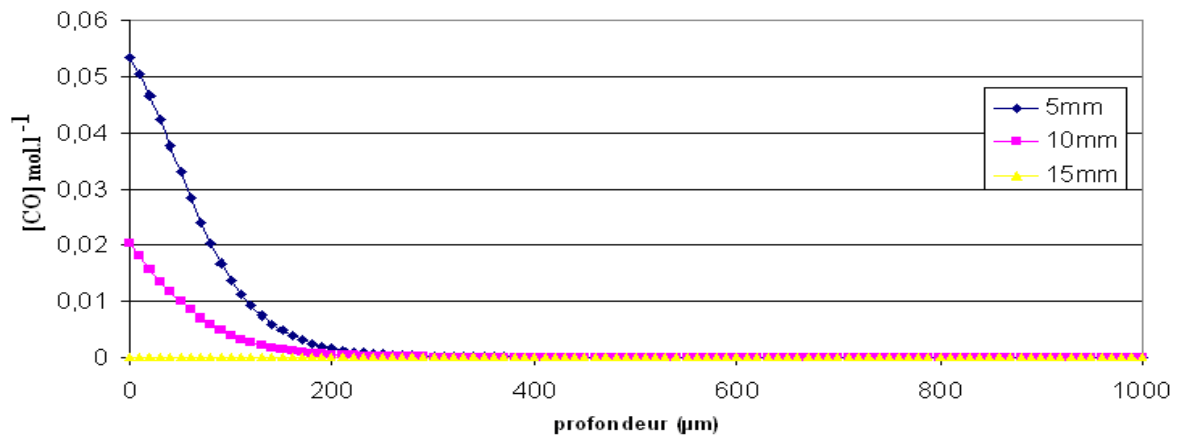


Figure VI.14: Résultats numériques des distributions des concentrations de carbonyles. $e_m = 5, 10$ et 15 mm, $e_p = 2$ mm, $m_0 = 200$ g, $T_{four} = 300$ °C.

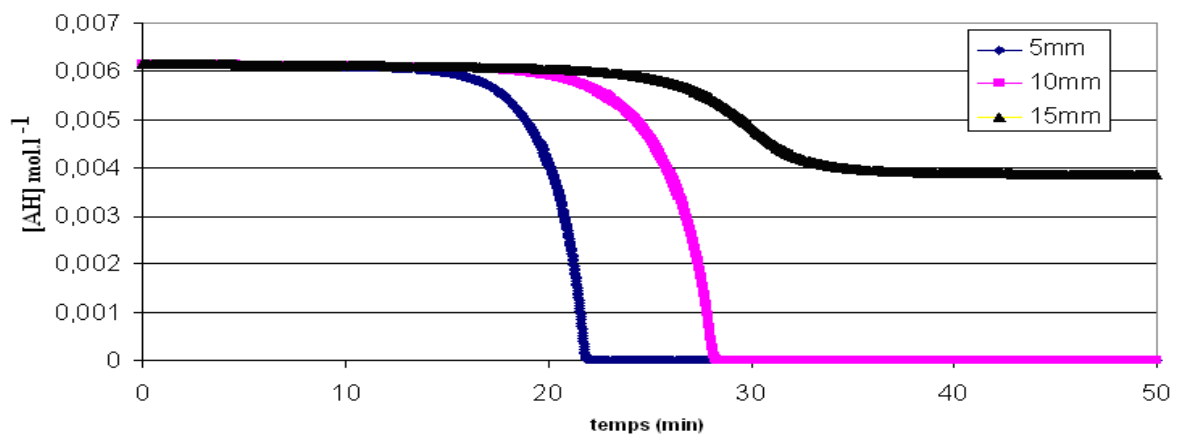


Figure VI.15: Evolutions de [AH] numériques sur la surface interne de 3 pièces rotomoulées. $e_m = 5, 10$ et 15 mm, $e_p = 2$ mm, $m_0 = 200$ g, $T_{four} = 300$ °C.

Plus son épaisseur diminue, plus l'air interne chauffe rapidement et plus les risques de dégradation sont importants (consommation des antioxydants) mais le temps de cycle est plus court.

3) Influence de l'épaisseur de la pièce

Diverses pièces, avec deux épaisseurs différentes (2 et 4 mm), ont été rotomoulées dans les mêmes conditions thermiques ($T_{four} = 300$ °C, différents $t_{chauffe}$). Les figures VI.16 et VI.17 présentent les résultats numériques obtenus sur les évolutions de [CO] et de perte de masse.

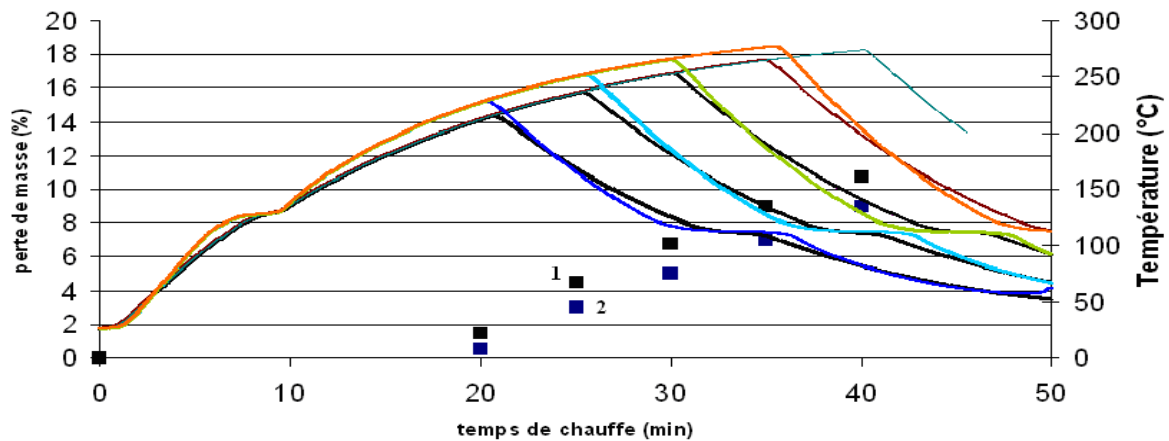


Figure VI.16: Résultats numériques de perte de masse. Nature = alliage Aluminium, $e_m = 10$ mm, $m_0 = 200$ g, $T_{four} = 300$ °C. 1 : $e_p = 4$ mm, 2 : $e_p = 2$ mm.

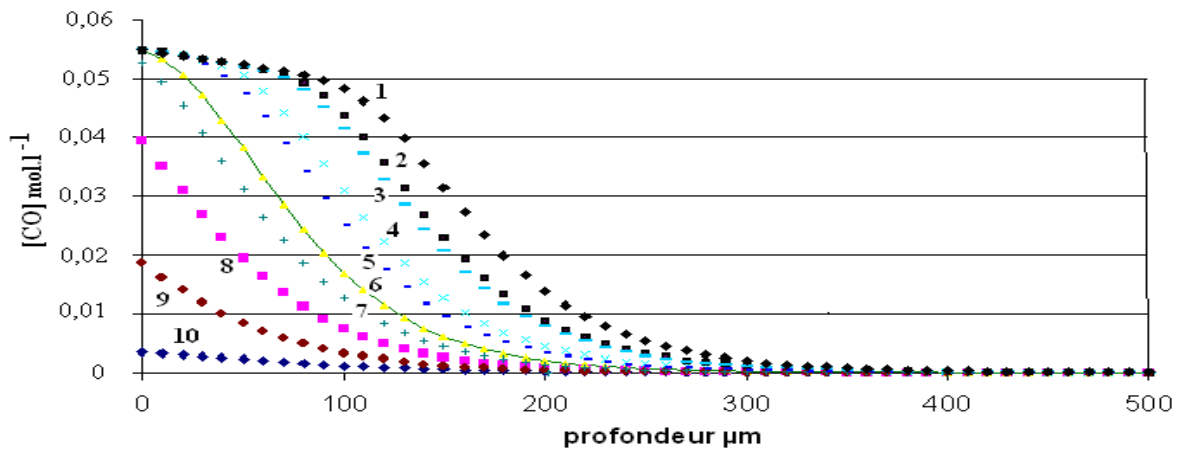


Figure VI.17: Résultats numériques de concentration des carbonyles. Nature = alliage Aluminium, $e_m = 10$ mm, $e_p = 2$ et 4 mm, $m_0 = 200$ g, $T_{four} = 300$ °C. 1 : $e_p = 4$ mm et $t_{chauffe} = 40$ min, 2 : $e_p = 2$ mm et $t_{chauffe} = 40$ min, 3 : $e_p = 4$ mm et $t_{chauffe} = 35$ min, 4 : $e_p = 2$ mm et $t_{chauffe} = 35$ min, 5 : $e_p = 4$ mm et $t_{chauffe} = 30$ min, 6 : $e_p = 2$ mm et $t_{chauffe} = 30$ min, 7 : $e_p = 4$ mm et $t_{chauffe} = 25$ min, 8 : $e_p = 2$ mm et $t_{chauffe} = 25$ min, 9 : $e_p = 4$ mm et $t_{chauffe} = 20$ min, 10 : $e_p = 2$ mm et $t_{chauffe} = 20$ min.

II.V Conclusion

Dans les conditions de mise en œuvre par rotomoulage, la perte de masse est le seul critère pertinent pour décrire l'avancement de la dégradation. Aussi, l'épaisseur finale des pièces est loin d'être un paramètre à examiner pour traduire la dégradation sauf si l'écoulement est pris en compte. L'hétérogénéité de l'épaisseur est due partiellement à la dégradation et à l'écoulement.

Toutefois, nous avons simulé la concentration des carbonyles, la consommation des antioxydants phénoliques, ainsi que la perte de masse dans l'épaisseur.

En premier lieu, le modèle a été validé dans des conditions normales de fabrication, c'est-à-dire dans des conditions où la dégradation n'est pas favorisée. Le modèle tient compte de la perte de masse finale observée expérimentalement ainsi que des profils de couches oxydées pour chaque temps de chauffe.

Dans un second temps, de plus hautes températures ont été considérées. Dans ce second domaine, la dégradation est hautement favorisée. Le modèle simule correctement la perte de masse. Par ailleurs, une couche oxydée de 550 μm a été obtenue pour un temps de chauffe de 55 min avec un four maintenu à 350 °C. Cette valeur est relativement proche de celle obtenue par Boss et al..

Conclusion Générale et perspectives

Nos travaux ont porté sur la stabilité thermique des polymères au cours du rotomoulage. Ce procédé a la particularité de présenter des cycles thermiques relativement longs qui contraignent les polymères à être stabilisés efficacement. Une compréhension précise des étapes de transformation, des mécanismes de thermo-oxydation et des mécanismes de stabilisation est alors nécessaire pour être en mesure de conclure quant à l'efficacité d'un mélange synergique de stabilisants aux températures de mise en œuvre.

Dans cette perspective, l'originalité de notre étude a été de développer simultanément un modèle thermique décrivant l'évolution de la température à différentes positions de la rotomouleuse et un modèle cinétique de dégradation thermique. Ainsi, les étapes de transformation, et les réactions radicalaires en chaîne de thermo-oxydation ont été étudiées et modélisées. Ces travaux confèrent à notre étude l'aspect multi-physique et multi-échelle nécessaire pour appréhender, par une approche mécanistique, le problème de la stabilité thermique des polymères au cours du rotomoulage.

Tout d'abord, la modélisation thermique a été faite en *ID*, avec une méthode en différences finies et un schéma implicite. Ce modèle, qui simule le transfert thermique prend en compte les échanges de chaleur par conduction et par convection ainsi que les phénomènes de fusion et de cristallisation du polymère via la méthode enthalpique. Les résultats de l'étude expérimentale ont permis de justifier certaines hypothèses et d'ajuster certains paramètres du modèle. Ainsi, la modélisation nous a permis de simuler le champ de température de chaque couche de la pièce en formation en fonction des conditions opératoires (influence du temps de chauffe $t_{chauffe}$, de la température du four T_{four} , de l'épaisseur de la pièce e_p , du polymère *PPt040/RM* et *PP070/RM*, etc...).

Dans un second temps, le travail a été orienté vers la modélisation chimique. Nous avons proposé un schéma réactionnel de thermo-oxydation du PP non stabilisé en conditions isothermes et à température variable aux températures de mise en œuvre. Des essais originaux ont permis de considérer l'acétone en tant que produit volatil majoritaire dans le schéma réactionnel. Ce modèle

décrit correctement les résultats expérimentaux (perte de masse et évolutions des concentrations des fonctions carbonyles) obtenus sur des films de $40 \pm 2 \mu\text{m}$ d'épaisseur issus d'éprouvettes injectées. Les paramètres de la loi d'Arrhenius pour les différentes constantes ont été déterminés en méthode inverse. Ils correspondent à ceux de la littérature. Le schéma réactionnel a ensuite été élargi au PP stabilisé par un IRGAFOS 168 allié à un IRGANOX 1010. Le modèle décrit correctement les résultats expérimentaux de perte de masse et d'évolution des concentrations des groupements carbonyles.

En couplant ces différentes approches, nous sommes désormais capables de prédire la dégradation thermique au cours de la mise en œuvre par rotomoulage. En effet, le modèle thermique nous permet de connaître l'histoire temps-température du polymère au niveau de l'air interne. En transposant ces données dans le modèle chimique, nous pouvons calculer trois paramètres, la perte de masse, la consommation des stabilisants et la concentration des groupements carbonyles dans l'épaisseur des pièces, le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le volume du polymère étant extrapolé de l'état solide à l'état liquide.

Finalement, le mélange synergique proposé pour le PP n'est que partiellement efficace. Les antioxydants phénoliques diffusent pendant 15 min ($T_{four} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$) dans le polymère pour interrompre la propagation et 5 min pour décomposer les hydroperoxydes. Au-delà, la cinétique de consommation de chacun est fortement accélérée et la dégradation couche par couche de la pièce en formation débute. Une première couche oxydée apparaît sur la surface interne. Si le chauffage est prolongé, l'épaisseur de la couche oxydée augmentera. Au temps de chauffe extrême (45 min de chauffage à $T_{four} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$), la couche oxydée atteint même une épaisseur de $550 \mu\text{m}$. Sur une pièce de géométrie simple et de 2 mm d'épaisseur, celle-ci représente un peu plus d'un quart de l'épaisseur finale souhaitée. Dans un four maintenu à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ et pour le même temps de chauffe, la couche oxydée est de $300 \mu\text{m}$.

L'optimisation du procédé passe donc par l'optimisation du cycle thermique via l'optimisation du plafond de dégradation thermique. En conséquence, si on veut optimiser le procédé, il faudra proposer un mélange d'antioxydants plus efficace : la période d'induction étant de 15 min à 350

°C et 22 min à 300°C. Pour répondre à ce besoin, le modèle, qui a été développé durant la thèse, est l'outil indispensable.

Sur le plan pratique, l'extension du modèle aux propriétés mécaniques semble être une prochaine étape nécessaire. En effet, il faudra faire correspondre la perte de masse et la distribution des concentrations des carbonyles avec les propriétés mécaniques.

De même, sur un plan théorique, certains points délicats ou incomplets de notre étude mériteraient d'être approfondis :

- Le transfert thermique devrait être développé en *2D* ou *3D* pour les géométries complexes (sans symétrie, épaisseur de moule variable, etc...) afin de connaître la température $T(x, y, \text{ ou } z)$ de chaque couche en formation.
- La cinétique de cristallisation devrait être introduite dans le modèle thermique pour représenter correctement le pseudo palier de cristallisation. Pour cela, notre modèle thermique devrait prendre en compte les travaux de Pérot [29].
- Compte tenu du décollement du polymère solidifié de la surface interne du moule (dû à son retrait), l'interface supplémentaire « air » entre la surface interne du moule et la couche externe du polymère solidifié serait à considérer dans le modèle thermique. Celle-ci permettrait de mieux décrire la partie refroidissement (autour de la cristallisation).
- Le modèle chimique devrait prendre en considération l'ensemble des produits volatils ainsi que leur mécanisme de formation pour être plus rigoureux, en particulier, aux plus hautes températures (entre 250 et 350 °C). Un nouveau modèle chimique considérant les mécanismes de formation de l'acétaldéhyde, du formaldéhyde et de la méthyle acroléine, qui sont les composés majoritaires après l'acétone, nous renseignera sur le schéma réactionnel probable de la thermo-oxydation du PP à ces températures.
- Etudier les coefficients de diffusion des espèces volatiles et de l'oxygène dans le polymère fondu sera intéressante pour comprendre l'avancée de la dégradation dans le volume de la pièce en formation. La diffusion moléculaire justifierait nos hypothèses.

- Etudier à la fois la présence éventuelle d'oxygène entre les grains pendant le chauffage [167] et sa diffusion dans le polymère pour prendre en compte d'éventuelles pré-oxydations locales.
- En rotomoulage, le polymère n'est pas stabilisé assez efficacement contre la dégradation thermique. Une autre solution consisterait à rotomouler sous atmosphère neutre (sous azote par exemple). Mais, si la dégradation thermique est négligeable dans ce cas, un vieillissement physique avec ou sans transfert de masse, causé par le gradient de température dans la pièce, ne serait pas à écarter.

En conclusion finale, notre étude a permis de développer une approche mécanistique nouvelle pour une meilleure compréhension du vieillissement thermique des polymères, à l'état fondu, en rotomoulage. Aussi, elle ouvre de nouvelles perspectives de recherche tant sur le plan fondamental qu'industriel.

Bibliographie

- [1] M. C. Cramez, M. J. Oliveira, R. J. Crawford: Optimisation of rotational moulding of polyethylene by predicting antioxidant consumption. *Polymer Degradation and Stability*, 75, 321-327, 2002.
- [2] M. J. Oliveira, G. Botelho: Degradation of polyamide 11 in rotational moulding. *Polymer Degradation and Stability*, 93, 139-146, 2008.
- [3] R. J. Crawford: Rotational molding technology, chapter 11, page 243. *Plastics design library*, J. Wiley & Sons Inc, New York, 1996.
- [4] D. Aramazotti: Rotational Moulding. *Plastics Products Design Handbook*, E. Miller, Marcel Dekker, New York, 1983.
- [5] I. Zonszain: Rotomoulage peu connu mais performant. *Plastiques Modernes et élastomères*, vol. 50, n° 9, 1998.
- [6] A. Tcharkhtchi: Rotomoulage de pièces en thermoplastiques. *Techniques de l'ingénieur*, AM 3 706, 2004.
- [7] R. J. Crawford: Recent advances in the manufacture of plastics products by rotomoulding. *Journal of Materials Processing Technology*, 56:263-271, 1996.
- [8] Flyer : La 4^{ème} conférence pan Européenne Conférence sur le moulage par rotation. Berlin 2006.
- [9] site internet de Plasticway.
[http://www.plasticway.com/plasticway/giprabcadhe.nsf/0/6f6abbf40512b5bfc1256b73005bee82/\\$FILE/Moussage.pdf](http://www.plasticway.com/plasticway/giprabcadhe.nsf/0/6f6abbf40512b5bfc1256b73005bee82/$FILE/Moussage.pdf).
- [10] A. Robert, R. J. Crawford, A. Tcharkhtchi et J. P. Trotignon : Influence de charges minérales dans le Rotomoulage de polyéthylène. SF2M, Journées d'Automne, p. 169, 1997.
- [11] A. Tcharkhtchi, J. BRIOT, R. J. Crawford, A. Robert and M. Kearns: Rotomoulage du polyéthylène chargé mica. *Matériaux et Techniques*, 9:37-43, 2001.
- [12] W. Yan, R. J. T. Lin, D. Bhattacharyya: Particulate reinforced rotationally moulded polyethylene composites – Mixing methods and mechanical properties. *Composites science and technology*, 66, 2080-2088, 2005.
- [13] F.G. Torres and C.L. Aragon: Final product testing of rotational moulded natural fibre-reinforced polyethylene. *Polymer testing*, 25, 568-577, 2006.
- [14] G. Liu, C. B. Paark, J. A. Lefas: Production of low density LLDPE foams in rotational moulding. *Polymer engineering and science*, 38, 1997-2009, 1998.
- [15] S. F. Bush, O. K. Ademosu: Low-density rotomoulded polymer foams. *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 263, 370-378, 2005.
- [16] site internet de l'AFR. <http://www.rotomoulage.org/>
- [17] D. V. Rosato, D. V. Rosato, M. V. Rosato: Rotational Molding. *Plastic product material and process selection handbook*, 428-438, 2004.
- [18] R. J. Crawford, P. J. Nugent: A new process control system for rotational moulding. *Plastics, Rubber and Composites Processing and Application*, 17, 23-31, 1992.
- [19] S. J. Liu, K. H. Fu: Effect of enhancing fins on the heating/cooling efficiency of rotational molding and the molded product qualities. *Polymer testing*, 27, 209-220, 2008.
- [20] Y. Li, J. C. Liang, W. Zhang, W. Qi, M. Su, C. D. Liu: Study on process and impact strength for a rotationally molded truck fender. *J. of Mat. Process. Technology*, 187-188, 492-496, 2007.
- [21] M. J. Oliveira, M. C. Cramez, C. B. Garcia, M. P. Kearns, E. Maziers: Effect of the processing conditions on the microstructure and properties of rotational molded polyamide 11. *J. of Applied Polymer Science*, 108, 939-946, 2008.
- [22] J. L. Throne: Some factors influencing cooling rates of rotationally molded parts. *Polym. Eng. Sci.*, 12, 335-339, 1972.
- [23] J. L. Throne: Rotational molding: heat transfer an update. *Polym. Eng. Sci.*, 16, 257, 1976.
- [24] D.W. Sun, R.J. Crawford: Computer simulation of rotational moulding heat transfer processes. *Plastic, Rubber and Composites Processing and Applications*, 19, 47-53, 1993.
- [25] P. Nugent: A study of heat transfer and process control in the rotational moulding of polymer powders. PhD thesis, the Queen's University of Belfast, 1990.
- [26] L. G. Olson, R. J. Crawford, M. Kearns, N. Geiger: Rotational molding of plastics: Comparaison of simulation and experimental results for an axisymmetric mold. *Polymer Engineering and Science*, 40, 1758-1764, 2000.
- [27] G. Gogos, L.G. Olson, X. Liu, V.R. Pasham: New models for rotational molding of plastics. *Polymer Engineering and Science*, 38, 1387-1398, 1998.
- [28] G. Gogos, L.G. Olson, X. Liu: Cycle time predictions for the rotational moulding process with and without mold/part separation. *Polymer Engineering and Science*, 39, 617-629, 1999.

- [29] E. Pérot: Optimisation et modélisation du procédé de rotomoulage. PhD thesis, INSA Lyon, 2006.
- [30] A. Tcharkhtchi, E. Pérot, F. Chinesta: Simulation of thermal phenomena on the interface molten polymer/powder polymer during rotational molding. *International Polymer Processing*, 19, 296-302, 2004.
- [31] Y. Zhou, A. C. Fernandez-Pello: An enthalpy temperature hybrid method for solving phase change problems and its application to polymer pyrolysis and ignition. *Comb. Theory Modelling*, 4, 477-493, 2000.
- [32] A. Greco, A. Maffezzoli: Simulation of heat transfer during rotational molding. *Advances in Polymer Technology*, 22, 271-279, 2003.
- [33] B. Wunderlich. *Macromolecular Physics*; Academic Press: New-York, 1976; Vol. 2.
- [34] P. F. La Mantia: Testing of a kinetics Equation of mechanical degradation. *Polymer Engineering and Science*, 27, 1713-1715, 1987.
- [35] E. G. El'darov, F. V. Mamedov, V. M. Gol'dberg, G. E. Zaikov: A kinetic model of polymer degradation during extrusion. *Polymer Degradation and Stability*, 51, 271-279, 1996.
- [36] J.L. Bolland, G. Gee: Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials III. Thermochemistry and mechanisms of olefins oxidation. *Trans. Faraday Soc.*, 42, 244-252, 1946.
- [37] J.L. Bolland & G. Gee: Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins. *Trans. Faraday Soc.*, 42, 236-243, 1946.
- [38] L. Achimsky: Etude cinétique de la thermo-oxydation du polypropylène. Thèse, Pierre et Marie Curie, 1996.
- [39] H.P. Frank: Some oxidation characteristics of polypropylene. *J. Polymer Science: Polymer Symp*, 57, 311-318, 1976.
- [40] Y. Kamiya, E. Niki: Oxidative degradation. Aspects of degradation and stabilization of polymers. Ed. H.H.G. Jellinek, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam Oxford New-York 1978, Chapitre 3, 79-147.
- [41] D. M. Brown, A. Fish: The extension to long-chain alkanes and to high temperatures of the hydroperoxyde chain mechanism of autooxidation. *Proc.Roy.Soc, A.*, 308, 547-568, 1969.
- [42] L. Reich, S. S. Stivala: Oxidation of simple hydrocarbons in the absence of inhibitors and accelerators. Autooxidation of hydrocarbons and polyolefins, kinetics and mechanisms, Ed. Marcel Dekker, INC., New-York 1969, Chapitre 2, 31-127.
- [43] X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu, X. Duteurtre: Vieillesse thermo-oxydant des polymères. Un pas vers la modélisation cinétique. Vieillesse et durabilité des matériaux, Lavoisier Tec&Doc, 65-98, 2003.
- [44] S. W. Benson: Kinetics of pyrolysis of alkyl hydroperoxides and their O-O bond dissociation energies. *J. Chem. Phys.*, 40, 1007-1013, 1964.
- [45] S. W. Benson: Effects of resonance and structure on the thermochemistry of organic peroxy radicals and the kinetics of combustion reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 972-979, 1965.
- [46] V. Stanett, R. B. Mesrobian. *Discussions Faraday Soc.*, 14, 9, 1953.
- [47] N. V. Zolotova, E. T. Denisov: Mechanism of propagation and degenerate chain branching in the oxidation of polypropylene and polyethylene. *J. Pol. Sc., Part A-1*, 9, 3311-3320, 1971.
- [48] S. Verdu, J. Verdu: A new kinetic model for polypropylene thermal oxidation at moderate temperature. *Macromolecules*, 30, 2262-2267, 1997.
- [49] E. Richaud, F. Farcas, P. Bartoloméo, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu: Effect of oxygen pressure on the oxidation kinetics of unstabilised polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 398-405, 2005.
- [50] A. Tcharkhtchi, J. Verdu: Structure-Processibility Relationships During Rotational Moulding of Plastics. *Advanced Engineering Materials*, 6, 983-992, 2004.
- [51] S. Korcek, J. B. H. Chenier, J. A. Howard, K. U. Ingold: Absolute rate constants for hydrocarbon auto-oxidation - Activation energies for propagation and the correlation of propagation rate constants. *Canadian Journal of Chemistry*, 50, 2285-2297, 1972.
- [52] J. A. Howard, K. U. Ingold: Absolute rate constants for hydrocarbon autooxidation. XI. The reaction of tertiary peroxy radicals. *Canadian Journal of Chemistry*, 46, 2655-2660, 1968.
- [53] J. R. Thomas: The self-reactions of t-butylperoxy radicals. *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 3935-3940, 1965.
- [54] J. L. Philippart, J. L. Gardette: Thermo-oxidation of isotactic polypropylene in $^{32}\text{O}_2$ - $^{36}\text{O}_2$: comparison of mechanisms of thermo- and photo-oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, 73, 185-187, 2001.
- [55] G. A. Russel. *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 1047, 1956.
- [56] D. L. Allara, T. Mill, D. G. Hendry, F. R. Mayo: Low temperature gas and liquid-phase oxidations of isobutane. *Adv. Chem. Series*, 76, 40-57, 1968.
- [57] M. Dzieciol, J. Trzeczynski: Volatile products of PET thermal degradation in nitrogen atmosphere. *Journal of Applied Polymer Science*, 77, 1894-1901, 1999.
- [58] M. Celina, D. K. Ottesen, K. T. Gillen, R. L. Clough: FTIR emission spectroscopy applied to polymer degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 58, 15-31, 1996.

- [59] S. H. Patel, M. Xanthos, Environmental issues in polymer processing: A review on volatile emissions and material/energy recovery options. *Advances in polymer technology*, 20, 22-41, 2001.
- [60] M. Hanke, N. J. Harrick: A new accessory for Infrared Emission Spectroscopy Measurements. *Appl. Spec.*, 40, 401-405, 1986.
- [61] J. A. McGuire, B. Wangmaneerat, T. M. Niemczyk, D. M. Haaland: Modifications to a commercial infrared emission apparatus to permit quantitative applications. *Appl. Spec.*, 46, 178-180, 1992.
- [62] J. L. Philippart, F. Posada, J. L. Gardette: Mass spectroscopy analysis of volatile photoproducts in photooxidation of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 49, 285-290, 1995.
- [63] S. Commereuc, D. Vaillant, J. L. Philippart, J. Lacoste, J. Lemaire, D. J. Carlsson: Photo and thermal decomposition of iPP hydroperoxydes. *Polymer Degradation and Stability*, 57, 175-182, 1997.
- [64] S. G. Kiryushkin, A. P. Mar'in, Y. A. Shlyapnikov: Annular reactor for chromatographic analysis of gases formed by thermal breakdown of polymers. *Polymer Science U.S.S.R.*, 22, 1570-1574, 1980.
- [65] M. Celina, R. L. Clough, G. D. Jones: Initiation of polymer degradation via transfer of infectious species. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 1036-1044, 1997.
- [66] K. Barabas, M. Iring, S. Laszlo-Hedvig, T. Kelen, F. Tudos: Study of the thermal oxidation of polyolefines-VIII. Volatile products of polypropylene thermal oxidation. *European polymer journal*, 14, 405-407, 1977.
- [67] A. Hoff, S. Jacobsson: Thermal oxidation of PP in the temperature range of 120-280°C. *J. Appl. Sci.*, 29, 465-480, 1984.
- [68] J. C. W. Chien, J. K. Y. Kiang: Polymer Reactions, 8. Oxidative pyrolysis of polypropylene. *Die Makromol. Chem.*, 181, 47-57, 1980.
- [69] J. I. Hayashi, T. Nakahara, K. Kusakabe, S. Morooka: Pyrolysis of polypropylene in the presence of oxygen. *Fuel Processing Technology*, 55, 265-275, 1998.
- [70] K. Murata, Y. Hirano, Y. Sakata, Md. Azhar Uddin: Basic study on a continuous flow reactor for thermal degradation of polymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 65, 71-90, 2002.
- [71] S. M. Thornberg, R. Bernstein, A. N. Irwin, D. K. Derzon, S. B. Klamo, R. L. Clough: The genesis of CO₂ and CO in the thermooxidative degradation of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 92, 94-102, 2007.
- [72] H. Zimmermann, N. Grassie: *Developments in Polymer Degradation*, Ed. Applied Science: London, 5, 1984.
- [73] F. Villain, J. Coudane: Titration of aldehydes present in poly(ethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, 52, 55-60, 1995.
- [74] S. Girois: Photo-oxydation du polypropylène: aspects cinétiques. Thèse, ENSAM, 1995.
- [75] D. J. Carlsson, D. Wiles. *Macromolecules*, 2, 587, 1969.
- [76] G. A. George, M. Celina, A. M. Vassallo, P. A. Cole-Clarke: Real-time analysis of the thermal oxidation of polyolefins by FT-IR emission. *Polymer Degradation and Stability*, 48, 199-210, 1995.
- [77] E. M. Hoang, N. S. Allen, C. M. Liauw, E. Fontan, P. Lafuente: The thermo-oxidative degradation of metallocene polyethylenes: Part 2: Thermal oxidation in the melt state. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 1363-1372, 2006.
- [78] C. Sinturel, J. Lemaire, J-L. Gardette: Photooxidation of fire retarded polypropylene II. Photooxidation mechanism. *European Polymer Journal*, 35, 1783-1790, 1999.
- [79] I. Ascar, G. S. Pozan, S. Ozgumus: Thermal oxidative degradation kinetics and thermal properties of PET modified with poly(lactic acid). *J. A. Polymer Science*, 109, 2747-2755, 2008.
- [80] F. Parres, R. Ballart, J. E. Crespo, J. Lopez: Effects of the injection molding Temperatures and pyrolysis cycles on the butadiene phase of high impact polystyrene. *J. A. Polymer Science*, 106, 1903-1908, 2007.
- [81] W. Camacho, S. Karlsson: Assessment of thermal and thermo-oxidative stability of multi-extruded recycled PP, HDPE and a blend thereof. *P. D. and Stability*, 78, 385-391, 2002.
- [82] D. R. Gregory, F. C. Wampler: Errors that result from thermal degradation during shear measurements on some molten polymers. *Polymer Engineering and Science*, 25, 362-366, 1985.
- [83] M. Van Duin, A. V. Machado, J. Covas: A look inside the extruder: Evolution of chemistry, morphology and rheology along the extruder axis during reactive processing and blending. *Macromol. Symp.*, 170, 29-39, 2001.
- [84] S. H. Pong, C. P. Lu, M. C. Wang, S. H. Chiu: Polypropylene degradation control during reactive extrusion. *J. A. Polymer S.*, 95, 280-289, 2004.
- [85] G. S. Beppard, N. S. Allen: *Comprehensive polymer Science*, 1, ed. G. Allen J.C. Bevington. Pergamon, Oxford, 499.
- [86] J. Peeling, G. Courval, M. S. Jazzar: ESCA and contact angle studies of the surface modification of PET film: Photooxidation and aging. *J. polymer Science*, 22, 419-429, 1984.
- [87] Y. Nagasawa, A. Ishitani: Application of Fourier transform infrared emission spectrometry to surface analysis. *Appl. Spectrosc.*, 38, 168-173, 1984.

- [88] A. Vassallo, L. S. K. Pang, P. A. Cole-Clarke, M. A. Wilson: Emission FTIR Study of C₆₀ thermal stability and oxidation. *J. AM. Chem. Soc.*, 113, 7820-7821, 1991.
- [89] F. Gugumus: Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state. Part 1. Experimental kinetics of functional group formation. *P. D. and Stability*, 52, 131-144, 1995.
- [90] L. Audouin, S. Girois, L. Achimsky, J. Verdu: Effect of temperature on the photooxidation of polypropylene films. *P. D. and Science*, 60, 137-143, 1996.
- [91] L. Achimsky, L. Audouin, J. Verdu, J. Rychly, L. Matisova-Rychla: On a transition at 80°C in polypropylene oxidation kinetics. *P. D. and Stability*, 58, 283-289, 1997.
- [92] N. Khelidj: Vieillessement d'isolants de câbles en polyéthylène en ambiance nucléaire. Thèse, ENSAM, 2006.
- [93] C. Carrot, P. Revenu, J. Guillet: Rheological behaviour of degraded PP melts: From MWD to dynamic moduli. *Journal of Applied Polymer Science*, 61, 1887-1897, 1996.
- [94] B. Fayolle: Fragilisation du polypropylène induite par oxydation. Thèse, ENSAM, 2001.
- [95] B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu: A critical molar mass separating the ductile and brittle regimes as revealed by thermal oxidation in polypropylene. *Polymer*, 45, 4323-4330, 2004.
- [96] L. Audouin, V. Langlois, J. Verdu: Role of oxygen diffusion in polymer ageing: kinetic and mechanical aspects. *Journal of Materials Science*, 29, 569-583, 1994.
- [97] C. R. Boss, J. C. W. Chien: Oxygen diffusion limitation in autoxidation of PP. *J. Polymer Science, A-1*, 1543-1551, 1966.
- [98] D. E. Stuetz, A. H. Diedwardo, F. Zitomer, B. P. Barnes: Polymer combustion. *J. Polymer Science*, 13, 585-621, 1975.
- [99] S. P. Fairgrieve, J. R. Maccallum: Diffusion-controlled oxidation of polymers: a mathematical model. *P. D. and Stability*, 11, 251-265, 1985.
- [100] N. C. Billingham, P. Prentice, T. J. Walker: Some effects of morphology on oxidation and stabilization of polyolefins. *J. Pol. Science*, 57, 287-297, 1976.
- [101] G. C. Furneaux, K. J. Leddury, A. Davis. *P. D. and Stability*, 3, 431-437, 1986.
- [102] M. V. Bellusova, V. D. Skirda, O. E. Zgadzai, A. I. Maklakov, I. V. Potapova, B. S. Romanov, D. D. Rumyanthev: Investigation of the radiation-induced oxidation of thick polyethylene samples by measuring the self-diffusion coefficient of macromolecules. *Acta Polymerica*, 36, 557-561, 1985.
- [103] G. Papet, L. Audouin-Jirackova, J. Verdu: Diffusion controlled radiochemical oxidation of low density polyethylene-II. Kinetic modelling. *Radiat. Phys.Chem.*, 33, 329-335, 1989.
- [104] S. G. Kiryushkin, Y. A. Shlyapnikov: Diffusion-Controlled polymer oxidation. *P. D. and Stability*, 23, 185-192, 1988.
- [105] E. T. Denisov: Polymer oxidation and antioxidant action. Supplied by the British Library – "The world's knowledge", 383-419.
- [106] R. J. Shelton: Stabilization against thermal oxidation, *Polymer Stabilization*, édité par W. L. Hawkins, Wiley-Interscience, New-York, chap. 2, 67 et 84, 1971.
- [107] H. Zweifel: *Plastics Additives Handbook*, 5th Edition, Hanser Publishers, Munich, 10, 2001.
- [108] F. G. Bordwell, X. M. Zhang: Acidities and homolytic bond dissociation enthalpies of 4-substituted-2,6-di-terbutylphenols. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 8, 529-535, 1995.
- [109] P. Mulder, O. W. Saastad, D. Griller. *Journal of American Chemical Society*, 110, 4090-4091, 1988.
- [110] Q. Zhu, X. M. Zhang, A. J. Fry: Bond dissociation energies of antioxidants. *Polymer Degradation and Stability*, 57, 43-50, 1997.
- [111] J. Pospíšil: Chemical and photochemical behaviour of phenolic antioxidants in polymer stabilization-a state of the art report, part I. *Polymer Degradation and Stability*, 40, 217-232, 1993.
- [112] J. Pospíšil: Chemical and photochemical behaviour of phenolic anti-oxidants in polymer stabilisation : a state of the art report, part II. *Polymer Degradation and Stability*, 39, 103-115, 1993.
- [113] V.M. Gol'dberg, L. A. Vidovskaya, G. E. Zaikon: Kinetic model of the mechanism of high temperature inhibited oxidation of polymers. *Polym. Deg. And Stab.*, 20, 93-121, 1988.
- [114] E. Richaud: Durabilité des géotextiles en polypropylène. Thèse, ENSAM, 2006.
- [115] R. Gensler, C. J. G. Plummer, H. H. Kausch, E. Kramer, J. R. PAuquet, H. Zweifel: Thermo-oxidative degradation of isotactic polypropylene at high temperatures: phenolic antioxidants versus HAS. *P. D. S.*, 67, 195-208, 2000.
- [116] Z. Cibulkova, P. Simon, P. Lehocky, J. Balko: Antioxidant activity of p-phenylenediamines studied by DSC. *P. D. S.*, 87, 479-486, 2005.
- [117] R. Setnescu, C. Barcutean, S. Jipa, T. Setnescu, M. Negoiu, I. Mihalcea, M. Dumitru, T. Zaharescu: The effect of some thiosemicarbazide compounds on thermal oxidation of polypropylene. *P. D. S.*, 85, 997-1001, 2003.

- [118] A. Gragorova, Z. Cibulkova, B. Kosikova, P. Simon: Stabilization effect of lignin in polypropylene and recycled polypropylene. P. D. S., 89, 553-558, 2005.
- [119] P. Malik, M. Castro, C. Carrot: Thermal degradation during melt processing of poly(ethylene oxide), poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) and their blends in the presence of additives, for conducting applications. P. D. S., 91, 634-640, 2006.
- [120] J. Pospisil, Z. Horak, Z. Krulis, S. Nespurek, S. I. Kuroda: Degradation and aging of polymer blends I. Thermomechanical and thermal degradation. P. D. S., 65, 405-414, 1999.
- [121] W. L. Hawkins, M. A. Worthington: Synergistic antioxidant combinations, Carbon black substitutes. Journal of Polymer Science Part A, 1, 3489-3497, 1963.
- [122] J. Pospisil, S. Nešpůrek: Highlights in the inherent activity of polymer stabilizers. Handbook of Polymer Degradation, 2nd Edition, Ed. S. Halim Hamid, Marcel Dekker Inc. New York Basel, chap. 6, 191-276, 2000.
- [123] J. Verdu, J. Rychly, L. Audouin: Synergism between polymer antioxidants-kinetic modelling. P. D. S., 79, 503-509, 2002.
- [124] site internet de CIBA GEIGY. <http://www.ciba.com/>
- [125] C. Dehon, E. Gauzere, J. Vaussier, M. Heninger, A. Tchaplá, J. Bleton, H. Mestdagh: Quantitative analysis of a complex mixture using proton transfer reaction in an FTICR mass spectrometer. International Journal of Mass Spectrometry, 272, 29-37, 2008.
- [126] M. Heninger, L. Clochard, H. Mestdagh, P. Boissel, J. Lemaire: FTICRMS-MS Transportable. Spectra Analyse, 248, 44-49, 2006.
- [127] F. Severini, R. Gallo, S. Ipsale. Polym. Degrad. Stab., 22, 185, 1988.
- [128] J. Verdu: Structure et propriétés des polymères à l'état amorphe. Introduction à la mécanique des polymères, Ed. Christian G'sell et Jean Marc Haudin, INPL, 1^{ère} partie, 77-96, 1994.
- [129] Techniques de l'ingénieur, Conductivité thermique des solides par Michel LAURENT Professeur à l'Institut Universitaire de Technologie (IUTB) de Lyon 2 et CETHIL – INSA et Pierre-Louis VUILLERMOZ Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Lyon Laboratoire de Physique de la Matière.
- [130] H. Lobo, C. Cohen: Measurement of thermal conductivity of polymers by the Line-Source Method. Pol. Eng. Sci., 30, 65-70, 1990.
- [131] A. Boudenne, L. Ibos, M. Fois, E. Gehin, J. C. Majeste: Thermophysical properties of Polypropylene/Aluminium composites. JAPS, 42, 722-732, 2004.
- [132] G. D. Carvalho, E. Frollini, W. N. Dos Santos: Thermal conductivity of polymers by Hot-Wire Method. JAPS, 62, 2281-2285, 1996.
- [133] S. Radhakrishnan, P. S. Sonawane: Role of heat transfer and thermal conductivity in the crystallization behaviour of Polypropylene-containing additives: A phenomenological model. JAPS, 89, 2994-2999, 2003.
- [134] S. Sato, Y. Sakata, J. Aoki, K. Kubota: Effects of filler on heat transmission behavior of flowing melt polymer composites. Pol. Eng. Sci., 1387-1393, 2006.
- [135] G. M. Turky, M. M. Madani, M. H. Abdel-Rehim, A. S. Badran: Preparation, characterization, and some physical properties of Polypropylene/Poly(methyl acrylate)-Grafted glass wool composites. JAPS, 87, 723-732, 2003.
- [136] J. Bouralis, G. Maeder: Elaboration-Structure-Propriétés Normalisation. Précis de métallurgie, AFNOR, 1997.
- [137] G. Facy, M. Pompidou: Méthodologie, production et normalisation. Précis de fonderie, AFNOR, 1992.
- [138] S. Jipa, R. Setnescu, T. Setnescu, T. Zaharescu: Efficiency assessment of additives in thermal degradation of i-PP by chemiluminescence I. Triazines. Polymer Degradation and Stability, 68, 159-164, 2000.
- [139] W. L. Hawkins, W. Matreyek, F. H. Winslow: The morphology of semicrystalline polymers. Part I. The effect of temperature on the oxidation of polyolefins. Journal of Polymer Science. 41, 1-11, 1959.
- [140] X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu: About a quasi-universal character of unstabilized PE thermal oxidation kinetics. Polymer Degradation and Stability, 80, 67-74, 2003.
- [141] N. C. Billingham, P. D. Calvert, «The physical chemistry of oxidation and stabilisation of polyolefins», Developments in polymer stabilization, édité par G. Scott, Applied Science Publishers Ltd, Londres, p. 139, 1980.
- [142] K. T. Gillen, J. Wise, R. L. Clough, General solution for the basic autoxidation scheme. Polymer Degradation and Stability, 47, 149-161, 1995.
- [143] L. Audouin, L. Achimsky, J. Verdu, Kinetic modelling of low temperature oxidation of hydrocarbon polymers. Handbook of Polymer Degradation – 2nd edition, édité par S. Halim Hamid, Marcel Dekker Inc., New-York, chap. 20, p. 727, 2000.
- [144] L. Rincon-Rubio, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu, A general solution of the closed-loop kinetic scheme for the thermal oxidation of PP. Polymer Degradation and Stability, 74, 177-188, 2001.
- [145] J. A. Howard, K. U. Ingold. Canadian Journal of Chemistry, 45, 793-803, 1967.

- [146] E. T. Denisov, Polymer oxidation and antioxidant action, Handbook of Polymer Degradation – 2nd edition, édité par S. Halim Hamid, Marcel Dekker Inc., New-York, chap. 9, p. 386, 2000.
- [147] V. A. Gonzales-Gonzales, G. Neira-Velasquez, J. L. Angulo-Sanchez, Polymer Degradation and Stability, 60, 1988, 33. et Q. Xiang, M. Xanthos, S. Miltra, S. H. Patel, J. Guo: Effects of melt reprocessing on volatile emissions and structural/rheological changes of unstabilized PP. Polymer Degradation and Stability, 77, 93-102, 2002.
- [148] J. L. Philippart, C. Sinturel, R. Arnaud, J. L. Gardette: Influence of the exposure parameters on the mechanism of photooxidation of polypropylene. Polymer Degradation and Stability, 64, 213-225, 1999.
- [149] J. Heacok. J. Appl. Polym. Sci, 7, 2319, 1963.
- [150] M. Tabankia, J. Phillipart, J. Gardette: Photo-oxidation of block copoly(ether-ester) thermoplastic elastomers. Polym. Deg. Stab, 12, 349-362, 1985.
- [151] A. V. Tobolsky, D. J. Metz, R. B. Mesrobian: Low temperature autoxidation of hydrocarbons: the phenomenon of maximum rates. J. Am. Chem. Soc., 72, 1942, 1950.
- [152] A. J. Midey, S. T. Arnold, A. Viggiano. *J. Phys. Chem. A*, 104, 2706-2709, 2000.
- [153] P. Spanel, Y. Ji, D. Smith. *Int. J. Mass Spectrom Ion Proc*, 165, 25-37, 1997.
- [154] W. A. Pryor. Free radicals, Mc Graw-hill Series in Advanced Chemistry: New-York, 1969, Chap. 17, 280-282.
- [155] E. Richaud, F. Farcas, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu: Hydroperoxyde build-up in the thermal oxidation of polypropylene-A kinetic study. P. D. S., 92, 118-124, 2006.
- [156] D. L. Faulkner. *Polym. Eng. Sci.*, 22, 466-471, 1982.
- [157] X. Colin, L. Audouin, J. Verdu: Kinetic modelling of the thermal oxidation of polyisoprene elastomers. Part 1: Unvulcanized unstabilized polyisoprene. Polym. Deg. Stab, 92, 886-897, 2007.
- [158] M. Coquillat: Vieillissement des propegols à matrice polybutadiène: Modélisation cinétique de l'oxydation, PhD thesis, ENSAM, 2007.
- [159] D. W. Van Krevelen, P. J. Hoflyzer, Properties of polymers. Their estimation and correlation with chemical structure, 2nd Edition, Amsterdam, Elsevier, 407, 1976.
- [160] V. Stannet: Diffusion in polymers, J. CRANK and G. S. PARK (Ed.), Academic Press, New-York, 41, 1968.
- [161] G. Ferrara, M. Bertoldo, M. Scoconi, F. Ciardelli: Diffusion coefficient and activation energy of Irganox 1010 in poly(propylene-co-ethylene). Polymer Degradation and Stability, 73, 411-416, 2001.
- [162] E. Mounif: Résines epoxy/amine pour le rotomoulage réactif: Etude de la rhéocinétique et simulation numérique de l'écoulement, PhD thesis, ENSAM, 2008.
- [163] S. G Kiryushkin, B. A. Gromov. *Vys. Soed.*, 14, 1715, 1972.
- [164] R.M. Felder, R. D. Spence, J. K. Ferrell. *J. Chem. Eng. Data*, 20, 235, 1975.
- [165] G. A. George, in *Developments in Polymer Degradation*, 3, 198, 1981.
- [166] S. G. Kiryushkin, V. P. Filipenko, V. T. Gontkovskaya: *Karbonchain Polymers*, Moscow, Nauka, 182, 1971.
- [167] M. Asgarpour: Etude de la densité et la coalescence des grains, Thèse, Arts et Métiers ParisTech, 2010.

Annexe 1: Fiche technique du PPt



ICORENE® PPT040/RM	Densité	0,900	g/cm ³
Polypropylène translucide en poudre	MFI	40:0	g/10 min

Description

ICORENE® PPT040 est un polypropylène **translucide** en poudre, utilisable dans des applications rotomoulage.

Ce polypropylène permet de réaliser des pièces translucides, pour des applications telles que des jumbalos, amublancements, ou certains types de réservoirs.

ICORENE® PPT040 est stabilisé aux UV pour des utilisations extérieures et peut être coloré dans la masse tout en conservant ses propriétés translucides.

Caractéristiques	Formes livrables
<input checked="" type="checkbox"/> Bonne aptitude à la transformation	<input checked="" type="checkbox"/> Poudre naturelle
<input checked="" type="checkbox"/> Contact alimentaire	<input checked="" type="checkbox"/> Poudre translucide colorée
<input checked="" type="checkbox"/> UV stabilisé	<input checked="" type="checkbox"/>
<input checked="" type="checkbox"/> Excellente transparence	

Propriétés physiques

Propriétés (1)	Méthode de test	Unités	Valeurs
	ASTM		
M.F.I. (230 °C, 2,16kg)	D1238	g/10 min	40
Densité	D1505	g/cm ³	0,900
Contrainte en traction	D638	MPa	32
Module de flexion	D790	MPa	1400

(1) Les valeurs indiquées sont une représentation simplifiée typique et ne représente pas de fait les données de production.

Notre service technique est à votre disposition pour de plus amples informations et pour vous aider à obtenir une utilisation optimale de la matière.

Aussi que ce ne peut être donné le droit de renseignements contenus dans cette fiche. Celle-ci, d'entre autres, n'est destinée qu'à être utilisée dans le seul but de fournir au client une vue d'ensemble de notre gamme de produits et de services. Elle ne constitue pas un contrat de vente, ni un document de référence. Elle ne peut être utilisée pour aucun autre but que celui de fournir au client une vue d'ensemble de notre gamme de produits et de services. Elle ne constitue pas un contrat de vente, ni un document de référence. Elle ne peut être utilisée pour aucun autre but que celui de fournir au client une vue d'ensemble de notre gamme de produits et de services.

Annexe 2: Conditions d'injection

YNCH_175/410_01/10_#268

05/01

REVETURE

@AVEC PROFIL DE VITESSE DE FERMETURE ①
 @VITESSE GENERALE DE FERMETURE ① 30.0 cm/s
 @PROFIL DE VITESSE DE FERMETURE ① 20.0 cm/s
 ① 30.0 cm/s
 ① 18.0 cm/s
 @INFOS DE COMMUTATION DES VITESSES DE FERMETURE ① 103.8 mm
 ① 39.4 mm
 ① 6.0 mm
 @INFO FIN D'OUVERTURE ① 129.0 mm
 @INFO SECURITE BP FERMETURE ① 15.0 mm
 @PRESSION DE FERMETURE ① 100.0 bars
 @PRESSION DE SECURITE FERMETURE ① 60.0 bars
 @PRESSION DE VERROUILLAGE ① 175.0 tonnes
 @PRESSION DE SECURITE D'APPROCHE SOMMITER ① 20.0 bars
 @PRESSION DE DEVERROUILLAGE ① 70.0 bars
 @AVEC OU SANS DEFECTEURS M75 ① 1
 @AVEC PROFIL DE VITESSE D'OUVERTURE ① 1
 @VITESSE GENERALE D'OUVERTURE ① 45.0 cm/s
 @PROFIL DE VITESSE D'OUVERTURE ① 35.0 cm/s
 ① 45.0 cm/s
 ① 27.6 cm/s
 @INFOS DE COMMUTATION DES VITESSES D'OUVERTURE ① 37.0 mm
 ① 23.0 mm
 ① 0.0 mm
 @INFO FIN D'OUVERTURE ① 120.0 mm
 @PRESSION D'OUVERTURE ① 80.0 bars
 @INITIALISATION EPAISSEUR MOULE ① 0
 @COURSE DEVERROUILLAGE ① 13.0 mm
 @SELECTION DU MODE COLLECTION ① 2
 @NOMBRE DEFLECTIONS ① 2
 @AVEC EJECTION HYDRAULIQUE EXTERNE ① 0
 @INFO DEPART EJECTION ① 50.0 mm
 @INFO FIN DE SORTIE EJECTION ① 17.0 mm
 @INFO VP EJECTION ① 5.0 mm
 @INFO RETOUR A PRES D'EJECTION ① 10.0 mm
 @PRESSION DE RENTREE EJECTION ① 20.0 bars
 @PRESSION DE SORTIE EJECTION ① 20.0 bars
 @MINUTERIE EJECTION ① 0.0 s
 @VITESSE 1 DE SORTIE EJECTION ① 10.0 cm/s
 @VITESSE 2 DE SORTIE EJECTION ① 10.0 cm/s
 @VITESSE DE RENTREE EJECTION ① 20.0 cm/s
 @INFO POSITION MINI RETOUR EJECTION ① 0.0 mm
 @INFO POSITION MAXI RETOUR EJECTION ① 1.5 mm
 @SELECTION DU MODE D'EJECTION AIR 1 ① 0
 @INFO DEPART EJECTION AIR 1 ① 0.0 mm
 @MINUTERIE EJECTION AIR 1 ① 0.0 s

INJECTION

●AVEC PROFIL DE PRESSION DE MAINTIEN ● 0
 ●PRESSION DE MAINTIEN GENERALE ● 60.0 bars
 ●PROFIL DE PRESSIONS DE MAINTIEN ● 60.0 bars
 ●INFOS DE COMMUTATION DES PRESSIONS DE MAINTIEN ● 0.0 s
 ●MINUTERIE DE MAINTIEN GENERALE ● 10.0 s
 ●MODE DE PASSAGE EN MAINTIEN ● 2
 ●INFO DE MAINTIEN PAR POSITION ● 1.0 mm
 ●INFO DE MAINTIEN PAR PRESSION HYDRAULIQUE ● 75.0 bars
 ●RELEVÉ POSITION VIS A LA COMMUTATION ● 3.0 mm
 ●INFO DE MAINTIEN PAR LE TEMPS ● 10.0 s
 ●RELEVÉ PRESSION HYDRAULIQUE A LA COMMUTATION ● 75.4 bars
 ●VITESSE GENERALE D'INJECTION ● 10.0 mm/s
 ●PROFIL DE VITESSE D'INJECTION ● 10.0 mm/s
 ●INFOS DE COMMUTATION DES VITESSES D'INJECTION ● 0.0 mm
 ●POSITION DEPART INJECTION ● 33.0 mm
 ●INFO SORTIE DE MASQUE ● 39.0 mm
 ●PRESSION LIMITE D'INJECTION ● 200.0 bars
 ●AVEC PROFIL DE CONTRE PRESSION ● 0
 ●CONTRE PRESSION DE DOSAGE ● 6.0 bars
 ●PROFIL CONTRE PRESSION DE DOSAGE ● 6.0 bars
 ●INFOS DE COMMUTATION DES CONTRE PRESSIONS ● 0.0 mm
 ●INFO FIN DE DOSAGE ● 34.0 mm
 ●COURSE DE PREDECOMPRESSION ● 0.0 mm
 ●VITESSE DE PREDECOMPRESSION ● 0.0 mm/s
 ●COURSE DE POSTEDECOPRESSION ● 4.0 mm
 ●VITESSE DE POSTEDECOPRESSION ● 20.0 mm/s
 ●MINUTERIE DE REPRODUCTION ● 30.0 s
 ●MINUTERIE DE RETARD DOSAGE ● 0.1 s
 ●AVEC PROFIL DE VITESSE DE DOSAGE ● 0
 ●VITESSE DE DOSAGE ● 80.0 t/mm
 ●PROFIL DE VITESSE DE DOSAGE ● 80.0 t/mm
 ●INFOS DE COMMUTATION DES VITESSES DE DOSAGE ● 0.0 mm
 ●INFO FIN DE DOSAGE ● 34.0 mm
 ●AVEC VITESSE DE DOSAGE ASSERVIE ● 1

VERS UNE APPROCHE MECANISTIQUE DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE DU POLYPROPYLENE A L'ETAT FONDU AU COURS DU ROTOMOULAGE

Résumé: Le rotomoulage est une technique de mise en œuvre des polymères thermoplastiques. Le principal inconvénient du procédé est un séjour prolongé aux hautes températures du polymère à l'état fondu. Afin d'éviter une dégradation thermique du polymère, il est nécessaire de définir, au préalable, une fenêtre de mise en œuvre. L'objectif de la thèse est d'élaborer, par une approche mécanistique, un modèle cinétique de dégradation thermique permettant de définir certaines frontières importantes de cette fenêtre, comme le plafond de dégradation thermique. Ce modèle général est composé de deux domaines : i) Le premier domaine est consacré au modèle thermique prédisant, en tout point d'une pièce en polypropylène (PP), l'évolution locale de la température. Ce premier modèle est dérivé des mécanismes de transfert thermique se produisant au cours de la mise en œuvre, les changements de phase, fusion et cristallisation de chaque couche de polymère, étant simulés à l'aide de la méthode enthalpique. Il est validé pour différentes conditions opératoires et au niveau des divers constituants de la rotomouleuse (four, moule, polymère et air interne) à partir de mesures expérimentales. ii) Le second domaine est consacré au modèle chimique prédisant l'avancement local de la dégradation. Ce modèle est dérivé d'un schéma mécanistique d'oxydation du PP stabilisé à l'état fondu. Il est validé à partir des concentrations des produits d'oxydation, des pertes de masse et des épaisseurs de couche oxydée mesurées expérimentalement sur des films minces et des pièces épaisses exposées en conditions isothermes (entre 170 et 230 °C) et à température variable (conditions réelles de rotomoulage, de 170 jusqu'à 250 °C). Le modèle général, constitué de ces deux modèles couplés, permet de prédire la consommation des antioxydants au cours du rotomoulage pour diverses conditions opératoires. A titre d'exemple, pour une consigne de 300 °C, le modèle prédit une période d'induction de 22 min. A 350 °C, la pièce est stable thermiquement pendant 15 min.

Mots-clés: *Rotomoulage, Transfert thermique, Dégradation thermique, Simulation, Optimisation.*

TOWARDS AN MECHANISTIC APPROACH OF POLYPROPYLENE THERMAL AGEING AT A MOLTEN STATE DURING ROTATIONAL MOULDING

Abstract: Rotational moulding is a polymer processing technique for the production of hollow parts. The main drawback of rotational moulding is a long stay of polymer in its molten state at high temperature. To prevent any significant polymer thermal degradation, it is necessary to define, preliminary, a processing window. The objective of this thesis is to build up, by a mechanistic approach, a kinetic model of thermal degradation allowed to define certain significant boundaries of the processing window, such as thermal degradation threshold. The general model is then composed of two levels. The first level is devoted to the thermal model predicting, in any point of a polypropylene part (PP) in development, the local evolution of temperature. This model is derived from thermal transfer mechanisms occurring during polymer processing, phase changes, polymer melting and crystallization, being simulated using an enthalpy method. Its validity is checked for various processing conditions of machine components (furnace, mould, polymer and internal air). The second level is devoted to the chemical model predicting local degradation conversion rate. This chemical level is derived from an oxidation mechanistic scheme of stabilized PP in molten state. Its validity is checked from oxidation products concentrations, mass losses and oxidised layer thickness measured experimentally on thin films and thick pieces exposed to isothermal (between 170 and 230 °C) and dynamic conditions (typically in real rotomoulding conditions, from 170 to 250 °C). The general kinetic model, composed of both coupled levels, allows to predict antioxidant consumption during processing by rotational moulding for different operating conditions. For example, for a furnace maintained at 300 °C, model predicts an induction period of 22 min. At 350 °C, part is stable during 15 min.

Keywords: *Rotational Moulding, Thermal Transfer, Thermal Ageing, Simulation, Optimization.*