

Vieillissement en milieu eau/glycol du polyamide 66 renforce fibres de verre courtes pour l'application boite a eau de radiateur de refroidissement moteur

Bastien Ledieu

▶ **To cite this version:**

Bastien Ledieu. Vieillissement en milieu eau/glycol du polyamide 66 renforce fibres de verre courtes pour l'application boite a eau de radiateur de refroidissement moteur. Polymères. Arts et Métiers ParisTech, 2010. Français. NNT : 2010ENAM0050 . pastel-00547111

HAL Id: pastel-00547111
https://pastel.hal.science/pastel-00547111

Submitted on 15 Dec 2010

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.

2010-ENAM-00XX

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

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité " Mécanique et Matériaux "

présentée et soutenue publiquement par

Bastien LEDIEU

le 09 décembre 2010

VIEILLISSEMENT EN MILIEU EAU/GLYCOL DU POLYAMIDE 66 RENFORCE FIBRES DE VERRES COURTES POUR L'APPLICATION BOITE A EAU DE RADIATEUR DE REFROIDISSEMENT MOTEUR

Directeur de thèse : **Francette THOMINETTE**

Jury

Mme Anne BERGERET, Professeur, CMGD, Ecole des Mines d'Alès	Rapporteur
M. Jean-François CHAILAN, Professeur, MAPIEM, Université du Sud-Toulon-Var	Rapporteur
M. Jean-Luc GARDETTE, Professeur, LPMM, Université Blaise Pascal (Clermont-Ferrand)	Examinateur
Mme Francette THOMINETTE, Chercheur-Ingénieur de recherche, PIMM, ENSAM Paris	Examinateur
M. Georges DE PELSEMAKER, Docteur, VALEO Thermique Moteur, La Verrière	Examinateur
Mme Florence CLEMENT, Docteur, RHODIA, Lyon	Examinateur
Mme Alcina TANGHE, Ingénieur, Valeo Thermique Moteur, La verrière	Invité

T H È S E

Arts et Métiers ParisTech - Centre de Xxxx
Nom de l'Unité de recherche

A mon fils,
A ma femme.

Remerciements

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

Je remercie Delphine Trillat ainsi qu'Emmanuel Henon de m'avoir successivement accueilli au sein du laboratoire matériau branche de Valeo.

Merci également à Alcina Tanghe pour son suivi bienveillant et ses qualités humaines et managériales hors pair.

Merci à Francette Thominette pour son suivi et son accompagnement tout au long de cette thèse. Merci pour son soutien dans les moments difficiles et pour ses conseils avisés tout au long de la phase d'expérimentation mais surtout lors de la rédaction de ce mémoire. Merci également pour son adaptation à un système de suivi bien différent de celui qu'elle pratiquait jusque là.

Merci à Rhodia Polyamide pour son engagement tout au long de cet étude tant au point de vue logistique avec la livraison du matériau que d'un point de vue scientifique par le sérieux de son équipe de caractérisation. Un grand merci à l'ensemble de l'équipe de Philippe Menez qui s'est montrée investie et volontaire. Merci donc à Jacques Dubois, Véronique Bastiani et Nadia Anick.

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

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

Un merci tout particulier à Albert Lucas qui m'a appris énormément sur l'automobile et qui a su me transmettre ses connaissances en matière de caractérisation mécanique. Merci également à Paulo Ferreira pour son expérience dans le domaine de l'injection.

SOMMAIRE

SOMMAIRE **5**

GLOSSAIRE **11**

INTRODUCTION GENERALE **15**

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART **19**

1. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE MORPHOLOGIQUE DU PA66 ET DE SON COMPOSITE 21
1.1 Arrangement des chaînes de polyamide 66 dans la phase cristalline *22*
1.2 Arrangement des chaînes de polyamide 66 dans la phase amorphe *22*
1.3 Le matériau de renfort du composite : la fibre de verre *23*
1.4 Structure de l'interphase *23*
2. VIEILLISSEMENT THERMIQUE DU MATERIAU 24
2.1 L'oxydation du Polyamide 66 ..... *24*
2.2 La post-polymérisation en phase solide *25*

VIEILLISSEMENT DU MATERIAU DANS L'EAU **26**

3. L'INTERACTION PHYSIQUE MATERIAU-EAU 26
3.1 Concentration d'eau à l'équilibre *26*
3.2 Diffusion de l'eau *32*
3.3 Conséquences de l'absorption d'eau sur les propriétés physiques et mécaniques *35*
4. L'INTERACTION CHIMIQUE MATERIAU-EAU 40
4.1 Hydrolyse du polyamide *40*
4.2 L'évolution des propriétés mécaniques *43*
4.3 Relation entre structure chimique et propriétés mécaniques *44*

VIEILLISSEMENT DU MATERIAU DANS LE GLYCOL : GLYCOLYSE ? **45**

5. L'INTERACTION MATERIAU-GLYCOL 45
5.1 L'interaction physique *45*
5.2 L'interaction chimique matériau/glycol *48*

VIEILLISSEMENT DU MATERIAU DANS LE MELANGE EAU/GLYCOL : HYDROLYSE ?... GLYCOLYSE ? **51**

6. L'INTERACTION MATERIAU-ANTIGEL 51
6.1 L'interaction physique matériau/antigel *51*
6.2 L'interaction chimique *54*

CONCLUSION **56**

CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES **57**

1. LES MATERIAUX UTILISES 59
1.1 Elaboration des matériaux composites *59*
2. CONDITIONS DES ESSAIS DE VIEILLISEMENT 62
2.1 Les milieux de vieillissement *62*
2.2 Préparation des éprouvettes avant vieillissement *62*
3. ESSAIS DE SORPTION 63
3.1 Gravimétrie classique *63*
3.2 Dynamic Vapour Sorption *63*
4. ESSAIS DE VIEILLISSEMENT 64
4.1 Caractérisations mécaniques *66*
4.2 Caractérisations physiques *67*
4.3 Analyse Karl Fisher *69*
4.4 Analyse mécanique dynamique *71*
4.5 Méthode de caractérisation de la structure chimique *73*

CHAPITRE III : CARACTERISATION INITIALE 77

1. STRUCTURE CHIMIQUE DU MATERIAU 79
1.1 A l'échelle moléculaire : Spectroscopie IR 79
1.2 A l'échelle macromoléculaire : CES 80
1.3 A l'échelle morphologique du matériau 82
2. TAUX DE RENFORT DANS LE COMPOSITE A MATRICE PA66 83
3. PROPRIETES D'HYDROPHILIE DU POLYAMIDE 83
4. PROPRIETES MECANIQUES 85
4.1 Par analyse mécanique dynamique (DMA) 85
4.2 Par traction uniaxiale 86

CONCLUSION 87

CHAPITRE IV : INTERACTION EAU/MATERIAUX 89

1. INTERACTION PHYSIQUE EAU/MATERIAU 91
1.1 Détermination de la concentration d'eau à l'équilibre 91
1.2 Etude de la diffusivité de l'eau 94
1.3 Etude du temps caractéristique de la diffusion 95
2. CONSEQUENCES DE L'INTERACTION PHYSIQUE EAU/MATERIAU 96
2.1 Plastification 96
2.2 Propriétés mécaniques 97
3. INTERACTION CHIMIQUE EAU/MATERIAU 98
3.1 Observation des chromatogrammes 98
3.2 Détermination des valeurs de Mn/PS 100
3.3 Etude de la polymolécularité 101
3.4 Discussion du modèle de l'hydrolyse 102
3.5 Application du modèle de l'hydrolyse 104
3.6 Validité du modèle 106
3.7 Conséquences de l'hydrolyse sur les propriétés des matériaux 108

CONCLUSION 111

CHAPITRE V : INTERACTION GLYCOL/MATERIAUX 113

1. INTERACTION PHYSIQUE GLYCOL/MATERIAU 115
1.1 Etude de la sorption de glycol par gravimétrie classique 115
2. CONSEQUENCES DE L'INTERACTION PHYSIQUE GLYCOL/MATERIAU 121
2.1 Plastification 121
2.2 Propriétés mécaniques 122
3. INTERACTION CHIMIQUE GLYCOL/MATERIAU 124
3.1 Observation des chromatogrammes 124
3.2 Evolution des chromatogrammes au cours du vieillissement 124
3.3 Détermination des valeurs de Mn/PS 125
3.4 Etude de la polymolécularité 125
3.5 Etude de l'existence d'une réaction de glycolyse 126
3.6 Conséquences de l'absorption de glycol sur les propriétés du matériau 127

CONCLUSION 133

CHAPITRE VI : INTERACTION ANTIGEL/MATERIAU 135

1. INTERACTION PHYSIQUE ANTIGEL/MATERIAU 137
1.1 Etude de la sorption d'antigel par gravimétrie classique 137
2. CONSEQUENCES DE L'INTERACTION PHYSIQUE ANTIGEL/MATERIAU 144
2.1 Plastification 144
2.2 Propriétés mécaniques 145
3. INTERACTION CHIMIQUE ANTIGEL/MATERIAU 147
3.1 Observation des chromatogrammes 147
3.2 Détermination des valeurs de Mn/PS 148
3.3 Etude de la polymolécularité 149
3.4 Application du modèle de l'hydrolyse 150
3.5 Validation du modèle 152
3.6 Comparaison des vitesses dans les différents milieux 154
3.7 Conséquences du vieillissement sur les propriétés du matériau 155

CONCLUSION 162

CHAPITRE VII : DISCUSSION 163

1. CARACTERISATION EN MASSE MOLAIRE ABSOLUE 166
1.1 Rappel sur la méthode de chromatographie d'exclusion stérique 166
1.2 Rappel sur les méthodes de détermination de la concentration 167
1.3 Détermination des masses molaires absolues 167
1.4 Analyse des courbes de Mark-Houwink 169
1.5 Influence des branchements sur la masse molaire du matériau 173
1.6 Comparaison entre caractérisation des masses molaires par CES absolue et par viscosimétrie capillaire 176
2. VITESSES D'HYDROLYSE DANS LES MILIEUX EAU ET ANTIGEL 178
2.1 Comparaison des vitesses d'hydrolyse dans l'eau et l'antigel 178
2.2 Analyse des causes possibles d'une augmentation de la vitesse d'hydrolyse dans l'antigel par rapport à celle de l'eau à 140°C 179

CONCLUSION 183

CONCLUSION GENERALE 185

ANNEXE 1 : DETERMINATION DE LA NATURE DES PARTICULES EN SUSPENSION DANS LES DIFFERENTS MILIEUX DE VIEILLISSEMENT PAR ANALYSE HPLC INVERSE 189

ANNEXE 2 : RESULTAT DE CHROMATOGRAPHIE IONIQUE DU GLYCOL A L'ETAT INITIAL ET APRES VIEILLISSEMENT 700 HEURES A 140°C 193

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 197

GLOSSAIRE

PA66 : PolyAmide 66 ou Nylon 66
PA66GF30 : PA66 renforcé de 30% en poids de fibre de verre ensimée
Ensimage : enrobage de la fibre de verre, compatible chimiquement avec la matrice polymère
MEG : Mono Ethylène Glycol ou Glycol
Antigel : mélange en volume équivalent d'eau et de MEG
DVS : Dynamic Vapour Sorption
S : solubilité
Hs : enthalpie de solubilité
a : activité de l'eau
p : pression partielle en eau
Hp : enthalpie de vaporisation de l'eau
$\mathbf{P^0}$: pression de vapeur saturante d'eau
D : diffusivité
$\mathbf{t_D}$: temps caractéristique de la diffusion
Tg : température de transition vitreuse
E : module de traction
$\boldsymbol{\sigma_y}$: contrainte au seuil d'écoulement
$\boldsymbol{\varepsilon_y}$: allongement au seuil d'écoulement
$\boldsymbol{\sigma_r}$: contrainte à rupture
$\boldsymbol{\varepsilon_r}$: allongement à rupture
E' : module de stockage
E'' : module de perte
CES : chromatographie d'exclusion stérique
Mn : masse molaire moyenne en nombre
Mn/PS : Mn obtenue par calibration de standards PolyStyrènes
Mn/PA : Mn obtenue par calibration universelle
Mw : masse molaire moyenne en poids
I : polymolécularité
$\mathbf{n_t}$: nombre de coupure de chaînes
$\mathbf{k_h}$: constante d'hydrolyse
$\mathbf{k_r}$: constante de recombinaison
K : constante globale de la réaction équilibrée d'hydrolyse
Mc : masse molaire critique
Me : masse molaire entre enchevêtrement
$\mathbf{Mn_f}$: masse molaire de fin de vie
AED : analyse enthalpique différentielle
$\boldsymbol{\eta_{sp}}$: viscosité spécifique
$\boldsymbol{[\eta]}$: viscosité intrinsèque
Ve : volume d'élution d'une molécule
Vh : volume hydrodynamique d'une molécule
Rg : rayon de giration d'une molécule

INTRODUCTION GENERALE

Pour assurer les fonctions de propulsion du véhicule et avoir un bon rendement moteur sans pour autant entraîner une surchauffe du moteur, de l'huile, ou des organes adjacents, il est primordial de pouvoir réguler la température du bloc moteur au cours de son fonctionnement. Pour répondre à cette problématique, le moteur est refroidi par un radiateur de refroidissement à travers lequel circule un liquide caloporteur (mélange d'un même volume d'eau et d'éthylène glycol) autrement appelé antigel. Ce liquide entre froid dans le bloc moteur, se charge en calories au contact du moteur chaud puis est ensuite refroidi dans le radiateur avant de retourner dans le moteur : on parle de boucle de refroidissement moteur (cf. figure 1).

Au cours des dernières années plusieurs normes visant à restreindre les émissions polluantes ont conduit à la modification de l'architecture sous capot moteur menant à la diminution du dimensionnement moteur et à l'augmentation du confinement. Ces transformations conduisent à l'augmentation des températures sous capot moteur. Certaines pièces utilisées pourraient alors ne plus être suffisamment résistantes pour l'application visée. Il est important d'en évaluer la durée de vie en fonction de la température d'utilisation.

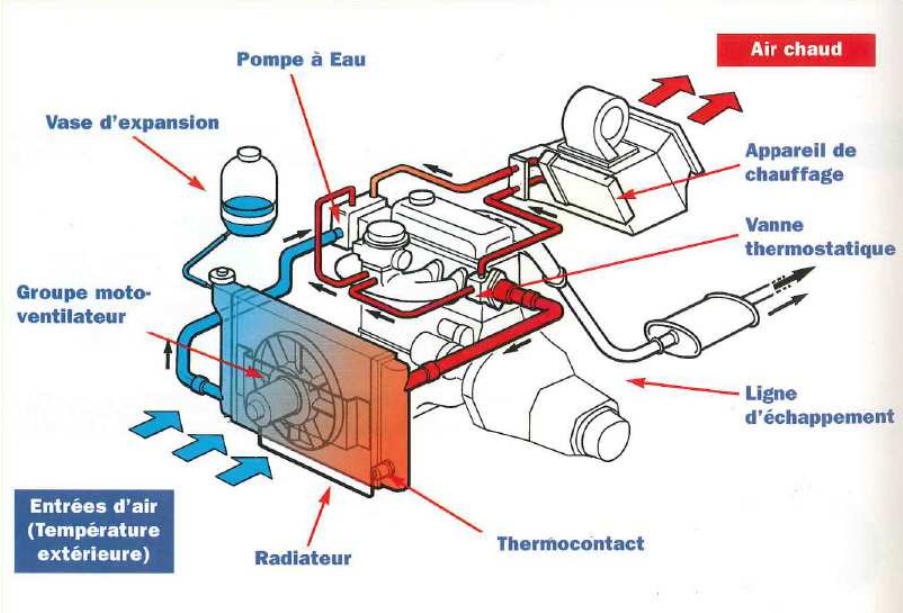


Figure 1 : Description de la thermique de la boucle de refroidissement moteur.

Le radiateur de refroidissement est un module décomposable en trois organes (cf. figure 2). Le premier est celui qui assure l'échange thermique entre l'air froid extérieur et le liquide caloporteur. Cet organe est composé de faisceaux en aluminium (dans lesquels circule le liquide de refroidissement) et d'intercalaires qui permettent à l'air extérieur de circuler à travers l'échangeur avec le maximum de surface d'échange thermique. Le second organe est un joint en élastomère qui va permettre d'assurer l'étanchéité du module. Le troisième organe est constitué des boîtes à eau. Ce sont ces deux boîtes (une d'entrée et une de sortie du module) qui permettent de répartir le liquide chaud dans l'échangeur thermique et de le collecter froid en sortie.

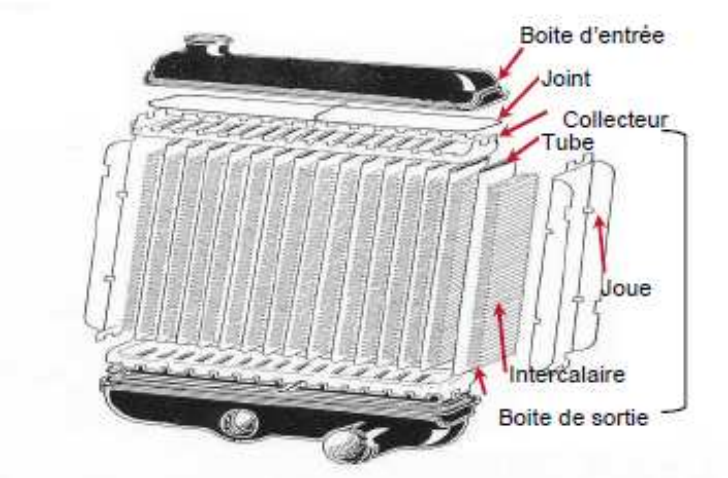


Figure 2 : Vue éclatée d'un radiateur de refroidissement.

Dans cette étude, nous allons nous intéresser plus particulièrement au vieillissement des boîtes à eau pour l'application des radiateurs de refroidissement.

Les matériaux utilisés pour les boîtes à eau sont des thermoplastiques, renforcés par des charges minérales (fibres de verre). Ces matériaux thermoplastiques composites à fibres de verre courtes sont communément utilisés pour l'application boîte à eau pour plusieurs raisons :

- ils sont de faible masse volumique (moins lourds que des métaux),
- ils peuvent être moulés en formes relativement complexes par injection,
- ils ont de bonnes propriétés mécaniques,
- ils peuvent être recyclés.

Les propriétés du polyamide-6,6 en font une matrice de choix pour cette application par :

- sa bonne stabilité dimensionnelle,
- sa résistance aux solvants organiques,
- ses propriétés mécaniques excellentes sur une large gamme de température,
- son faible coût à l'achat.

Néanmoins, au cours de l'application, la température du mélange eau/glycol (antigel) peut atteindre des valeurs allant jusqu'à 130°C et le niveau de pression à l'intérieur de la boucle de refroidissement peut atteindre 3 bars en conditions extrêmes.

L'utilisation de ces composites pose le problème de leur résistance chimique et mécanique à long terme au cours de l'application sous l'effet de l'eau, des solvants organiques et de la température d'utilisation (cf. figure 2).

Aussi, la démarche consistera, ici, à étudier séparément les interactions du polymère et du composite avec les différents solvants (eau, glycol) à la température d'utilisation. Dans chaque cas, l'évolution de la structure chimique de la matrice polymère sera mise en relation avec les propriétés mécaniques afin de comprendre les mécanismes de dégradation du composite au contact de chacun des solvants. L'étude du composite avec l'antigel, qui utilisera les résultats précédents, pourra mettre en lumière les mécanismes de vieillissement relatifs à l'application. A partir des données physicochimiques telles que la masse molaire, il sera possible de définir un critère de fin de vie directement relié à la durée de vie du matériau, par l'intermédiaire de relations issues de la cinétique chimique.

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART

Lors de son utilisation, la boîte à eau de radiateur est soumise à différents facteurs potentiels de dégradation : la température à l'extérieur de la boîte due à l'échauffement du moteur ainsi qu'au confinement de plus en plus important des organes, la température pouvant atteindre 130°C à l'intérieur du radiateur où circule le liquide de refroidissement. Ce liquide appelé antigel est constitué d'un mélange équivolumique d'eau et de monoéthylène glycol (MEG) pouvant réagir physiquement et chimiquement avec le matériau.

Les deux principaux facteurs de dégradation étant bien identifiés, température et mélange eau/glycol, l'étude bibliographique se focalisera d'une part sur le vieillissement thermique du matériau du refroidisseur en l'absence de solvant (polyamide 66, PA66 renforcé de 30% en poids de fibres de verre courtes noté PA66GF30) et d'autre part sur le vieillissement physique et chimique de ce matériau au contact de l'antigel (mélange d'eau et de glycol). Nous examinerons d'abord les données de la littérature relatives à chacun des solvants séparément, eau et glycol, celles-ci étant probablement plus fournies que celles relatives au mélange.

Avant de rapporter les données bibliographiques relatives au vieillissement du PA66 et du composite sous l'effet des différents facteurs précédemment décrits, nous nous sommes intéressés au matériau sur lequel portera l'étude et plus particulièrement à sa nature de semi cristallin, qui jouera un rôle particulier au cours du vieillissement.

1. Description de la structure morphologique du PA66 et de son composite

Les polyamides sont des polymères thermoplastiques semi-cristallins résultant de la polycondensation de l'hexaméthylène diamine et de l'acide adipique [1] conduisant par une réaction équilibrée à la formation de polyamide et d'eau. Les chaînes de polyamide formées peuvent s'orienter les unes par rapport aux autres par formation de liaisons hydrogènes entre l'atome d'hydrogène du groupe N-H d'une chaîne et le doublet non liant du groupe C=0 de la chaîne en vis-à-vis (cf. figure 3). Ce type d'interactions donne naissance à une phase très orientée et très compacte appelée phase cristalline. L'absence totale ou partielle de cette conformation de densité maximale est appelée phase amorphe.

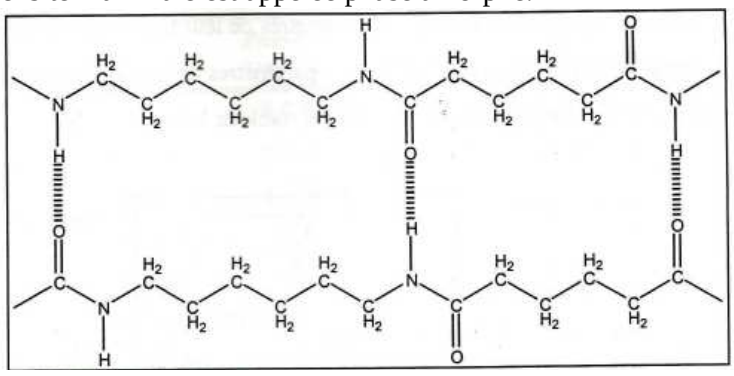


Figure 3 : Liaisons hydrogènes dans le polyamide 66

1.1 Arrangement des chaînes de polyamide 66 dans la phase cristalline

Cette structure morphologique résulte de l'arrangement macromoléculaire le plus compact avec un alignement des chaînes en conformation plane linéaire avec un maximum de liaisons hydrogènes. Cette phase s'organise en cristaux dont les paramètres de mailles ont été décrits par Bunn et Garner[2]. L'organisation de ces cristaux a été observée par Starkweather et al.[3] sous forme de sphérolites (cf. figure 4). Le taux de cristallinité du polyamide 66 peut ainsi atteindre 50%.

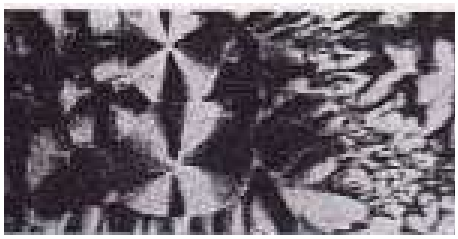


Figure 4 : Cristaux sphérolitiques observés par Starkweather par microscope à lumière polarisante

1.2 Arrangement des chaînes de polyamide 66 dans la phase amorphe

Deux types de phases amorphes cœxistent dans le polyamide 66 induites par sa structure cristalline sphérolitique. Elles ont été étudiées par Murthy et al.[4] qui ont mis en évidence par diffraction des rayons X outre la phase cristalline dense :

- une phase amorphe fortement orientée située entre les lamelles cristallines : phase amorphe intrasphérolitique, constituée par ce qu'on appelle les molécules liens,
- une phase amorphe faiblement orientée située entre les amas de cristaux : phase amorphe intersphérolitique.

Les propriétés physiques et mécaniques du polyamide sont très fortement influencées par sa cristallinité et sa masse molaire. Starkweather[3] observe ainsi qu'une augmentation conjointe du taux de cristallinité (10 à 15%) et de la masse molaire (5000g/mol) conduit à une augmentation de 70% du module de flexion, une diminution de 70% de l'allongement à rupture. Il observe de plus que cette augmentation du taux de cristallinité conduit à une diminution de 1% de la concentration massique d'eau absorbée à l'équilibre.

1.3 Le matériau de renfort du composite : la fibre de verre

Le matériau de renfort couramment utilisé dans l'automobile est la fibre de verre courte ensimée. L'ensimage est une émulsion de différents composés (polymères, silanes et additifs) déposée sur la fibre de verre afin de :

- limiter le frottement qui entraîne la casse des fibres lors de leur filage,
- former une interphase entre la fibre de verre et la matrice de polymère pour assurer une bonne cohésion mécanique de l'un vers l'autre.

Les ensimages des fibres de verre courtes contiennent donc :

- un agent de couplage (généralement un organosilane) dont les fonctions permettent d'établir une bonne interface grâce aux liaisons covalentes formées avec la fibre de verre d'une part et la matrice d'autre part,
- un agent filmogène collant qui augmente la cohésion entre fibre et matrice qui est d'autant plus efficace qu'il est proche en structure chimique de celle de la matrice.[5]

1.4 Structure de l'interphase

Les travaux de Plueddemann[6] mettent en évidence la création des liaisons covalentes entre la surface du verre et l'organosilane. De plus, Bozec[7] observe que l'agent filmogène réagit partiellement avec les fonctions amines de l'agent de couplage aminosilane tandis que Huijgen et al.[8] montrent la formation de fonction amide entre le polyamide 6 et l'agent de couplage.

Ainsi Pluedmann[6] propose un mode d'interaction par interdiffusion et couplage physique par enchevêtrements et liaisons hydrogènes.

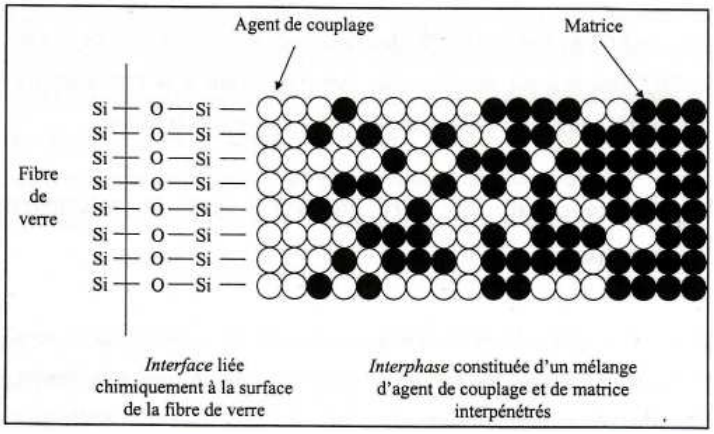


Figure 5 : Modèle d'interphase proposé par Plueddmann[6]

Ces deux types de liaisons physiques et chimiques cœxistent au niveau de l'interface entre fibres et matrice, ce qui assure la continuité des propriétés mécaniques entre la matrice et son composite.

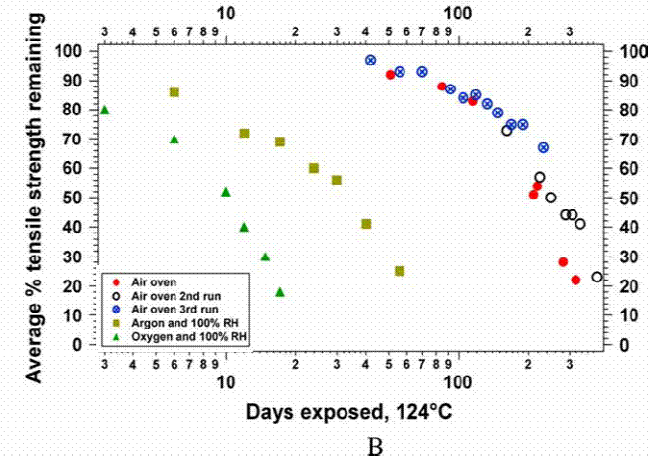
2. Vieillissement thermique du matériau

Les études de la dégradation thermique du polyamide-6,6 mettent en évidence deux types de mécanisme en absence de solvant et en fonction du domaine de température étudié : un mécanisme de dégradation par branchement de chaînes aux environs de 280°C[9-10] (température plus élevée que celle de notre étude), un second type de mécanisme qui se produit à des températures relativement modérées proches de 130°C en présence ou non d'O_2[11]. En l'absence d'oxygène, un mécanisme de type post-polymérisation a été identifié qui doit être pris en compte dans l'étude, bien qu'il ne s'apparente pas à du vieillissement.

2.1 L'oxydation du Polyamide 66

Des études ont été menées sur l'oxydation du PA66 par Terselius et al.[12 - 13] à des températures voisines de 100 et 130°C. Ils proposent un mécanisme d'oxydation radicalaire donnant lieu à des coupures de chaînes au niveau de la fonction amide et formant des groupements carbonyles. Ces auteurs observent que l'oxydation est un processus activé par la température et contrôlé par la diffusion de l'oxygène.

Bernstein[11] étudie, quant à lui, l'évolution des propriétés mécaniques du polymère exposé à 124°C en présence d'oxygène (cf. figure 6). Il montre une diminution des propriétés mécaniques de contrainte à rupture en traction du PA66. Cette chute de propriétés mécaniques apparaît après un temps d'induction de 40 jours dans ces conditions (50% au bout de 300 jours d'exposition). Notons qu'elle reste faible.



B

Figure 6 : Evolution de contrainte à rupture du PA66 exposé à 124°C sous différentes atmosphères[11]

Il étudie également l'évolution des propriétés mécaniques en atmosphère humide avec et sans oxygène. Il note alors qu'en présence d'humidité, la chute des propriétés mécaniques a lieu sans temps d'induction et qu'elle est plus sévère et plus rapide lorsqu'il y a présence d'oxygène avec l'humidité.

Dans l'application étudiée, l'immersion du polymère dans le liquide de refroidissement exclut la présence d'oxygène en grande quantité.

2.2 La post-polymérisation en phase solide

Nous avons retenu les articles relatifs au vieillissement thermique en l'absence d'O_2 et dans l'intervalle de températures proche de l'utilisation.

Les observations expérimentales rapportées par plusieurs auteurs [14 - 15 - 16] (voir figure reportée ci-dessous) montrent que lorsque les polyamides sont exposés à des températures comprises entre la température de transition vitreuse du polymère (78°C) et celle de fusion du polymère (264°C pour le PA66) en l'absence d'oxygène (sous flux d'azote par exemple), la masse molaire du polymère augmente, d'autant plus rapidement que la température est élevée.

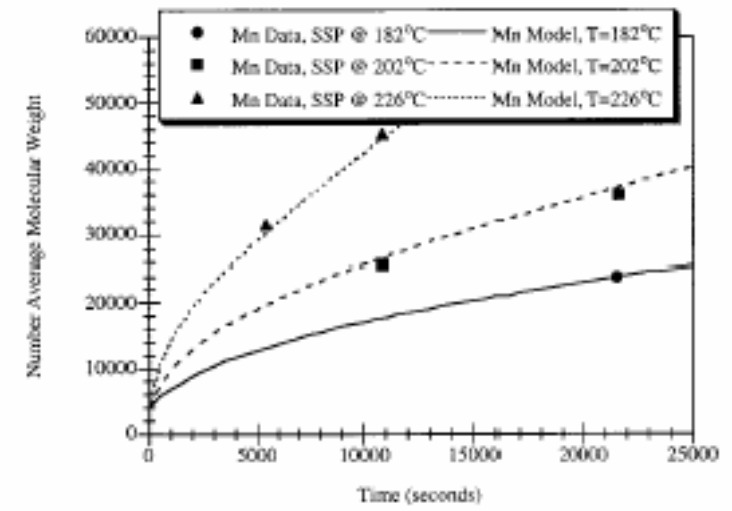


Figure 7 : Evolution des masses molaires du PA66 en fonction de la température d'exposition observée par Mallon[17]

Ces résultats ont conduit Mallon et al. [17] à proposer un mécanisme de post polycondensation sous l'effet de l'évaporation de l'eau. De plus, les propriétés mécaniques du composite n'étant pas dégradées, ce processus n'est pas considéré comme un vieillissement.

Il convient de noter que dans les conditions réelles d'utilisation, on peut s'attendre à ce que la postpolycondensation soit limitée voire inexistante dans la mesure où le matériau dans le refroidisseur est au contact du mélange eau/glycol.

Ainsi nous pouvons voir que l'effet de la température en présence ou en absence d'O_2 fait appel à deux mécanismes : post polycondensation ou coupures de chaînes pouvant conduire respectivement à des propriétés mécaniques variant en sens opposé. Ces mécanismes sont bien

connus et largement décrits dans la littérature. Nous ne nous intéresserons donc qu'aux mécanismes de vieillissement en immersion dans l'eau.

Les interactions physiques et chimiques du polyamide et du composite avec l'antigel ont été peu étudiées dans la littérature. Afin de pouvoir appréhender ces interactions avec l'antigel nous nous sommes intéressés à celles du matériau au contact de l'eau d'une part et du glycol d'autre part.

VIEILLISSEMENT DU MATERIAU DANS L'EAU

3. L'interaction physique matériau-eau

Dans l'étude de la dégradation au contact de l'eau du polymère PA66 et de son composite (renforcé en fibres de verre courtes), nous nous sommes d'abord intéressés à l'aspect physique de l'interaction de l'eau-polymère et en particulier aux deux caractéristiques de cette interaction rapportées dans la littérature : la concentration d'eau à l'équilibre et la diffusion de l'eau dans le polymère.

3.1 Concentration d'eau à l'équilibre

a. Influence de la structure chimique du polymère

Pour déterminer expérimentalement la concentration d'eau à l'équilibre, les auteurs[18] ont réalisé des essais de sorption du polymère en immersion et utilisé la gravimétrie classique pour mesurer la prise de masse d'eau absorbée dans le polymère jusqu'à l'équilibre. Alors si M_t est la masse du matériau au temps t d'immersion et M_0 la masse initiale du matériau sec et x_{GF} le pourcentage massique de fibres de verre, on détermine la concentration massique d'eau dans le matériau par :

$$m_t = \frac{M_t - M_0}{M_0} * \frac{1}{1 - x_{GF}} * 100$$ et la concentration à l'équilibre m_∞ quand $t \to t_\infty$.

Pour montrer le rôle déterminant (et connu par ailleurs) joué par la structure chimique du polymère sur la concentration d'eau à l'équilibre, les auteurs[19] ont comparé différents polymères tels que les polyesters et les polyamides en mesurant la concentration d'eau à l'équilibre (en pourcentage massique).

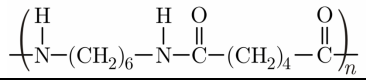
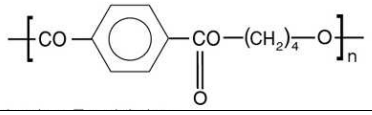
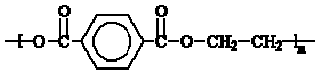
Matière	Formule chimique du motif de répétition	Concentration massique d'eau à l'équilibre
PA66		**8,8%**
PBT		**1%**
PET[20]		**3%**

Tableau 1 : Concentrations d'eau à l'équilibre observées par Bergeret et al.[18] du PA66 dans l'eau à 135°C ; de composites PET et PBT à 120°C

Ces résultats montrent clairement l'effet déterminant de la polarité du motif de répétition sur la concentration d'eau à l'équilibre : le PA66 absorbe 8,8% d'eau alors que le PBT, moins polaire, n'absorbe que 1%.

Dans une étude plus récente, Monson et al.[21] montrent pour la famille des polyamides l'influence de la polarité des groupements constitutifs du motif de répétition sur la concentration d'eau à l'équilibre.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

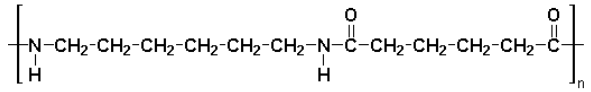
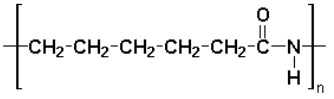
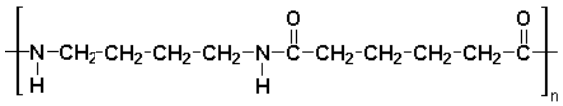
Matière	Formule chimique du motif de répétition	Rapport motifs $(CH_2)/(CONH)$	Taux d'absorption à l'équilibre
PA66		**5**	**8,8%**
PA6		**5**	**8,8%**
PA46		**4**	**12,5%**

Tableau 2 : Concentration d'eau à l'équilibre en fonction de la composition chimique du motif de répétition

L'hydrophilie du polymère pouvant être considérée comme une fonction additive de l'hydrophilie des différents groupements constitutifs du motif de répétition (le groupement amide étant hydrophile tandis que le groupement CH_2 est hydrophobe), on observe que la concentration d'eau à l'équilibre est d'autant plus importante que le rapport CH_2/CONH est faible. Ainsi, le PA46 absorbe 12,5% alors que le PA66 et le PA6 absorbent environ 8,8% d'eau.

D'autres paramètres jouent un rôle sur la concentration d'eau à l'équilibre dans les polymères et en particulier dans le PA66 : c'est le cas de l'hygrométrie et de la température.

b. Influence des paramètres externes

- Influence de l'hygrométrie

Valentin et al.[22] ont étudié l'influence de la pression partielle en eau sur la concentration d'eau à l'équilibre dans le polymère (PA66) et son composite chargé de 40% en poids de fibres de verre courtes (PA66GF30). Les expériences sont réalisées à partir de différentes solutions salines pour créer les différentes atmosphères d'humidité relative. La gravimétrie classique sert de méthode de caractérisation.

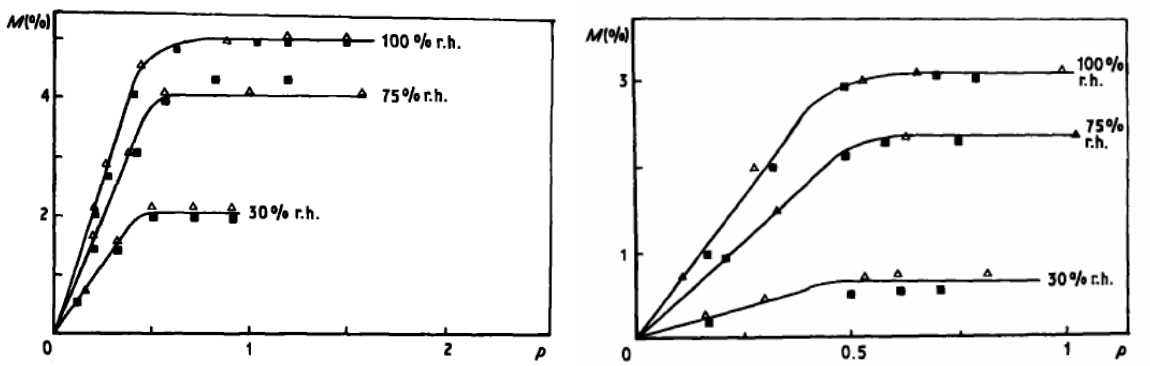


Figure 8: Courbes de sorption du PA66 à gauche et du composite (PA66+40% en masse de fibres de verre) à droite à (■)40°C et (Δ) 70°C

L'exploitation de leurs données nous a permis d'établir l'isotherme de sorption du PA66 à 70°C. Nous observons que la concentration d'eau à l'équilibre dans le PA66 et son composite est proportionnelle à la pression partielle de vapeur d'eau entre 0% et 100% d'humidité relative (voir les graphiques ci-dessous). Ainsi, d'après les résultats de Valentin, le PA66 obéit à la loi de Henry[23] selon laquelle $C = S \cdot p$ avec C la concentration en eau dans le polymère, S le paramètre de solubilité et p la pression partielle en eau.

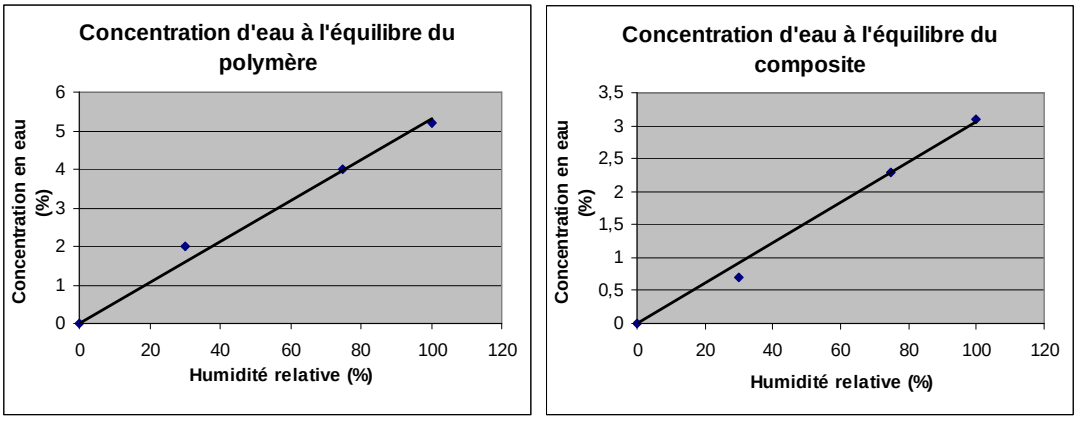


Figure 9 : Concentrations d'eau à l'équilibre en fonction de l'humidité relative à 70°C

Ce paramètre est défini par : $S = \frac{m_\infty \rho}{18P^0}$(mol.m-3.Pa-1) avec ρ la masse volumique du polymère et P^0 la pression de vapeur saturante en eau. A 70°C, elle est de 12,3 $mol.m^{-3}.Pa^{-1}$ pour le polymère et 5,8 $mol.m^{-3}.Pa^{-1}$ pour le composite.

- Influence de la température

Valentin[23] a également étudié l'influence de la température sur la concentration d'eau à l'équilibre dans le PA66 et le composite. Les résultats sont reportés dans le tableau 3.

Température	Concentration d'eau dans le polymère (%)	Concentration d'eau dans le composite (%)
40°C	5,2	~3
75°C	5,2	~3

Tableau 3 : Concentrations d'eau à l'équilibre en fonction de la température pour le PA66 et son composite en immersion

On observe que la température n'influe pas de façon significative sur la concentration d'eau absorbée à l'équilibre.

Or, nous avons vu ci-dessus que la concentration d'eau à l'équilibre obéit à la loi d'Henry $C = S \cdot p$ avec S et p obéissant à la loi d'Arrhenius.

Ainsi, $p = p_0 \exp\left(-\frac{H_p}{RT}\right)$ avec H_p=43 kJ/mol [24] enthalpie de vaporisation de l'eau et $S = S_0 \exp\left(-\frac{H_s}{RT}\right)$ avec H_s l'enthalpie de solubilité de l'eau.

La concentration d'eau obéit donc à une loi d'Arrhénius décrite par : $C_\infty = C_{\infty 0} \exp\left(-\frac{H_C}{RT}\right)$ avec $C_{\infty 0}=S_0.p_0$ et $H_c= H_s+H_p$ où H_c est l'enthalpie de la concentration d'eau.

A partir des résultats de Valentin, nous avons déterminé les valeurs de solubilité à 40°C et 70°C et nous en avons déduit (selon Arrhénius) l'enthalpie de solubilité relative au PA66 (cf. tableau 4). (Nous convenons qu'une expérience à une troisième température aurait été souhaitable).

	$S_{40°C}.10^{-4}$ ($mol.m^{-3}.Pa^{-1}$)	**$S_{70°C}.10^{-4}$ ($mol.m^{-3}.Pa^{-1}$)**	**H_S (kJ/mol)**	**$S_0.10^{-10}$ ($mol.m^{-3}.Pa^{-1}$) facteur préexponentiel**
Polymère	51,9	12,3	-42,9	3,65
Composite	24,3	5,76	-42,9	1,71

Tableau 4 : Valeurs de solubilité et des constantes d'Arrhenius associées

On observe donc que Hs ≈ -43 kJ/mol. Or, Hp = 43 kJ/mol. On en déduit que Hc = Hs + Hp ≈ 0

Ainsi, nous avons montré que la concentration d'eau à l'équilibre dans le PA66 et son composite est très peu influencée par la température d'exposition, comme cela a été observé[23].

Ces résultats sont corroborés par les observations de Ishak et Berry[25]. Les valeurs de concentration d'eau à l'équilibre du PA66 et de son composite en immersion à 3 températures sont rapportées dans le tableau 5 :

Température (°C)	Concentration d'eau à l'équilibre dans le PA66 (%)	Concentration d'eau à l'équilibre dans le composite PA66 (%)	Concentration d'eau à l'équilibre dans le composite PA66 rapportée à 100% de matrice (%)
25	8,1	5,32	7,6
60	8,13	5,33	7,6
100	8,8	5,57	8

Tableau 5 : Concentrations d'eau à l'équilibre du PA66 et son composite renfort de 30% de fibres de carbone

Il convient de noter que seule la matrice semble intervenir dans le phénomène d'absorption d'eau et que la présence de fibres de verre a une influence faible sur la concentration d'eau dans la matrice. Cette observation est confirmée par le résultat de Pirès[26] obtenu pour la matrice de composite PA66GF30 à 135°C, qui trouve une concentration d'environ 9%.

Nous nous attendons d'après ces résultats à ce que la concentration en eau à l'équilibre à 130°C (température d'utilisation du radiateur) dans le PA66 et le composite ne soit pas très éloignée de celle trouvée par ces auteurs.

c. Isothermes de sorption du PA66

Les études de Lim et al.[27], plus récentes, ont été réalisées dans des conditions de pression partielle en eau (générée à partir de différentes solutions de sels) proches de celles de Valentin (cf. figure 10). L'isotherme de sorption de l'eau dans le PA66 établie à partir de cette étude est attribuée à une isotherme de type Flory-Huggins, corroborant les résultats déjà obtenus sur d'autres polyamides[28]. Notons que ces résultats sont en contradiction avec les résultats de Valentin dont l'isotherme obéissait à la loi de Henry. Néanmoins, l'étude de Valentin n'a été menée qu'à trois activités différentes. Cette différence et l'utilisation d'une balance de Cahn plus sensible peuvent être responsables de cette divergence.

Ainsi, selon Flory-Huggins, l'existence d'une concavité à fortes activités de l'eau correspond à la formation d'agrégats d'eau.

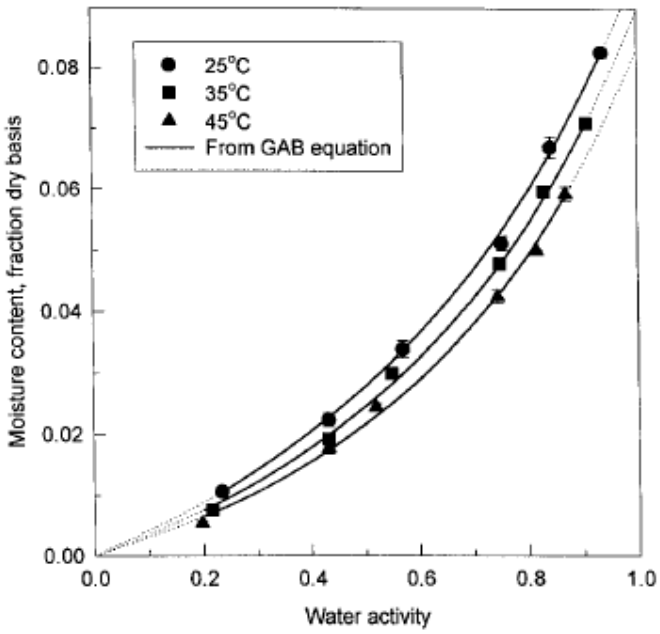


Figure 10: Isothermes de sorption du PA66 à 25, 35 et 45°C

Il utilise la loi de Zimm-Lundberg[29] pour déterminer le nombre de molécules d'eau par agrégat formé qu'il estime proche de 2.

On voit bien que les isothermes de sorption peuvent nous renseigner non seulement sur la concentration d'eau à l'équilibre à différentes activités de l'eau mais peuvent surtout nous renseigner sur les mécanismes de sorption d'eau dans le polymère. Or, les résultats précédemment rapportés, qui mettent en évidence un désaccord sur les mécanismes proposés, montrent bien les limites de la technique de gravimétrie classique et celles des protocoles opératoires. Nous nous sommes donc fixés pour objectif dans notre étude d'approcher sans ambiguïté les mécanismes de sorption de l'eau dans le PA66 avec une technique de pointe, la DVS (Dynamic Vapor Sorption), qui permet d'établir des isothermes de sorption à partir des cycles d'absorption-désorption où la quantité d'eau est mesurée entre les activités 0 et 0,9 par palier de 0,1. L'activité de l'eau est définie par : $\boldsymbol{a = \frac{p}{P^0}}$ avec p la pression partielle en eau et P^0 la pression de vapeur saturante à la température considérée.

3.2 Diffusion de l'eau

La deuxième caractéristique importante de l'interaction physique polymère-eau est la diffusion de l'eau dans le polymère dont les mécanismes sont bien connus.

a. Aspects généraux et mécanismes

De nombreuses théories de la diffusion de petites molécules dans le polymère ont été développées depuis les années 1950. Dans la version la plus simple, on considère que le pénétrant ne modifie pas la matrice polymère, la diffusion s'effectue dans la direction du gradient de concentration. Cela correspond au modèle fickien applicable à une plaque de dimensions infinies et d'épaisseur négligeable:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$ (dans le cas unidirectionnel)

où C(x,t) représente la concentration de l'espèce diffusant dans le polymère à l'instant t et à une distance x de la surface du matériau.

L'intégration de cette équation mène à la solution :

$\boldsymbol{m_t = 1 + S(m_\infty - 1)}$ où m_t et m_∞ sont les concentrations d'eau dans l'échantillon à l'instant t et à l'équilibre respectivement.

et $S = 1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\left\{\frac{1}{(2n+1)^2}\exp\left(-\frac{(2n+1)^2}{e^2}\pi^2 D_x t\right)\right\}$

D_x est la diffusivité dans la direction x de l'espèce diffusante, ici l'eau.

La détermination de D_x est obtenue classiquement en résolvant l'équation pour les faibles valeurs de temps selon :

$$\boldsymbol{D = \frac{\pi e^2}{16 \cdot m_\infty}\left(\frac{\partial m_t}{\partial \sqrt{t}}\right)_0^2}$$

avec e l'épaisseur du matériau,

m_t la concentration d'eau au temps t,

m_∞ la concentration d'eau absorbée à l'équilibre

et $\left(\frac{\partial m_t}{\partial \sqrt{t}}\right)_0$ la pente initiale de la courbe $\boldsymbol{m_t = f(\sqrt{t})}$

Rappelons que dans ce modèle, la diffusion se fait dans une plaque de dimension infinie d'épaisseur finie (les effets de bord sont donc négligés) ; de plus le matériau est considéré isotrope et donc la diffusivité est indépendante de la direction de diffusion. Dans la majorité des cas, les éprouvettes étudiées ne sont pas aux dimensions de plaques infinies et des effets de bords sont à prendre en compte dans le modèle de Fick.

Starink et al.[30] ont étudié l'influence des ces effets de bord dus à la géométrie de l'éprouvette sur la validité du modèle de Fick. Dans le cas d'absorption de solvant dans une éprouvette de géométrie rectangulaire de dimensions a, b, c dans les directions x, y, et z où $D_x=D_y=D_z= D_c$ représentent les diffusivités dans les directions x, y et z (égales pour un matériau isotrope), Starink propose d'appliquer une correction à la valeur de diffusion en introduisant un facteur tenant compte de la géométrie de l'éprouvette :

$D_{eff} = f^2 D_c$ où D_{eff} est la diffusivité apparente déterminée par le cas idéal de la plaque infinie précédemment décrit, D_c la diffusivité vraie tenant compte de la géométrie de l'éprouvette et f le facteur de correction géométrique donné par : $f = 1 + 0{,}54\frac{a}{b} + 0{,}54\frac{a}{c} + 0{,}33\frac{a^2}{bc}$. Avec a l'épaisseur, b la largeur et c la longueur de l'éprouvette.

Ce facteur correctif de prise en compte des effets de bord permet de pouvoir appliquer l'équation de Fick décrite précédemment à des éprouvettes de dimensions finies avec D_c pour valeur de diffusivité.

b. Cinétique de diffusion

A partir des courbes de sorption établies par Mohd Ishak et al.[25] à trois températures (25, 60 et 100°C) sur des éprouvettes PA66 d'épaisseur 4mm, ces auteurs ont mesuré la diffusivité à ces trois températures selon la loi de Fick.

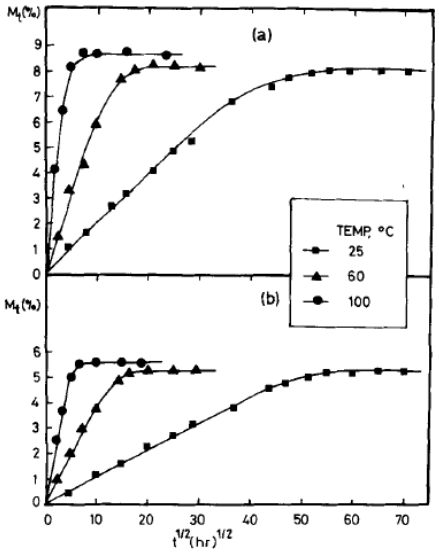


Figure 11 : Effet de la température d'immersion sur la prise d'humidité du (a) PA66 et (b) PA66 renforcé de 30% en poids de fibres de carbone

Ils ont étudié les valeurs de diffusion en fonction de la température pour le PA66 et le composite qui sont présentées dans le tableau 6.

Température d'immersion (°C)	D dans le PA66 (10^{-12} m^2/s)	D dans le composite (10^{-12} m^2/s)
25	0,48	0,43
60	4,76	4,36
100	44,49	41,23

Tableau 6 : Effets de la température sur la diffusivité (D) de l'eau dans le PA66 et la matrice de son composite renforcé de 30% en fibres de carbone

Mohd Ishak établit la courbe log(D)=f(1/T). Il obtient une droite et en conclut que la diffusivité obéit à une loi d'Arrhénius selon : $D = D_0 \exp - \frac{E_D}{RT}$

avec E_D l'énergie d'activation pour la diffusion, D_0 le cœfficient préexponentiel de la diffusivité, R la constante universelle des gaz parfaits et T la température de l'essai en Kelvin.

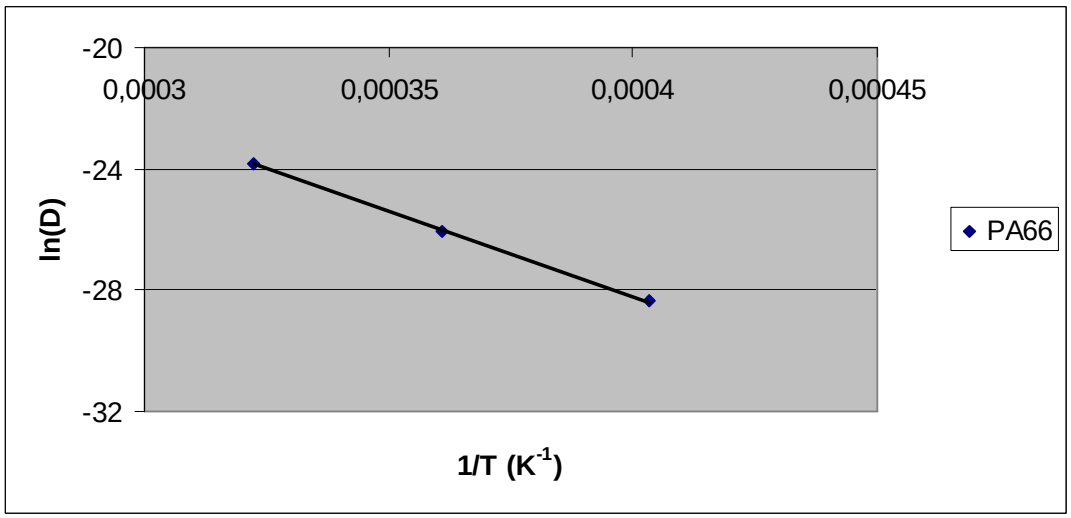


Figure 12 : Dépendance de la diffusivité de l'eau dans le PA66 en fonction de la température

Il estime l'énergie d'activation de la diffusion à E_D=56 à 59 kJ/mol pour la diffusion d'eau dans la matrice du polymère et du composite (proche de celle trouvée dans la littérature pour le PA11 de l'ordre de 54kJ/mol[31]).

Il observe, de plus, un effet négligeable de la présence de renfort sur la diffusivité de l'eau dans la matrice du composite (cf. tableau 6).

3.3 Conséquences de l'absorption d'eau sur les propriétés physiques et mécaniques

L'absorption de l'eau dans le polymère est un processus réversible qui a des conséquences sur les propriétés physiques et mécaniques du matériau.

a. La stabilité dimensionnelle

Monson et al.[22] ont étudié les variations de dimensions en fonction de la concentration d'eau sur des matériaux PA6 non renforcés (cf. figure 13).

Notons que la masse de l'éprouvette peut s'exprimer en terme de densité et de volume selon : $M = \rho \cdot V$ et que $V = L \cdot l \cdot e$ avec L, l et e les longueur, largeur et épaisseur de l'éprouvette.

De même, $M_0 = \rho_0 \cdot V_0$ et $M_\infty = \rho_\infty \cdot V_\infty$

Si l'on considère $\rho_0 \approx \rho_\infty \approx \rho$, l'équation de la diffusion peut être réécrite selon :

$$\left(\frac{V_t}{V_O} - 1\right) \Big/ \left(\frac{V_\infty}{V_O} - 1\right) = S \text{ soit } \left(\frac{L_t \cdot l_t \cdot e_t}{L_0 \cdot l_0 \cdot e_0} - 1\right) \Big/ \left(\frac{L_\infty \cdot l_\infty \cdot e_\infty}{L_0 \cdot l_0 \cdot e_0} - 1\right) = S$$

Dans le cas d'une diffusion isotropique, $\frac{L_t}{L_0} = \frac{l_t}{l_0} = \frac{e_t}{e_0}$.

L'équation précédente peut alors s'écrire : $\left(\left(\frac{L_t}{L_0}\right)^3 - 1\right) \Big/ \left(\left(\frac{L_\infty}{L_0}\right)^3 - 1\right) = S$

Le développement conduit à : $\left(\frac{L_t}{L_O} - 1\right) \Big/ \left(\frac{L_\infty}{L_O} - 1\right) = S$

Le changement de dimensions d'un matériau isotrope obéit donc également à la loi de Fick.

Notons que la variation de dimensions peut directement être reliée à la prise de masse d'eau. En effet, $\frac{M_t}{M_0} = \left(\frac{\rho_t}{\rho_0} \cdot \frac{V_t}{V_0}\right)$ et donc $\frac{L_t}{L_0} = \frac{l_t}{l_0} = \frac{e_t}{e_0} = \left(\frac{\rho_0}{\rho_t} \cdot \frac{m_t}{m_0}\right)^{1/3}$ et si $\rho_0 \approx \rho_t$ alors une relation directe s'établit entre le gonflement de la matrice à l'équilibre et la concentration d'eau à l'équilibre.

Il convient de remarquer que si le matériau n'est plus isotrope, cas des matériaux renforcés par des fibres de verre orientées, ces lois ne s'appliqueront pas directement mais seront pondérées par un facteur d'anisotropie dépendant de l'orientation des fibres.

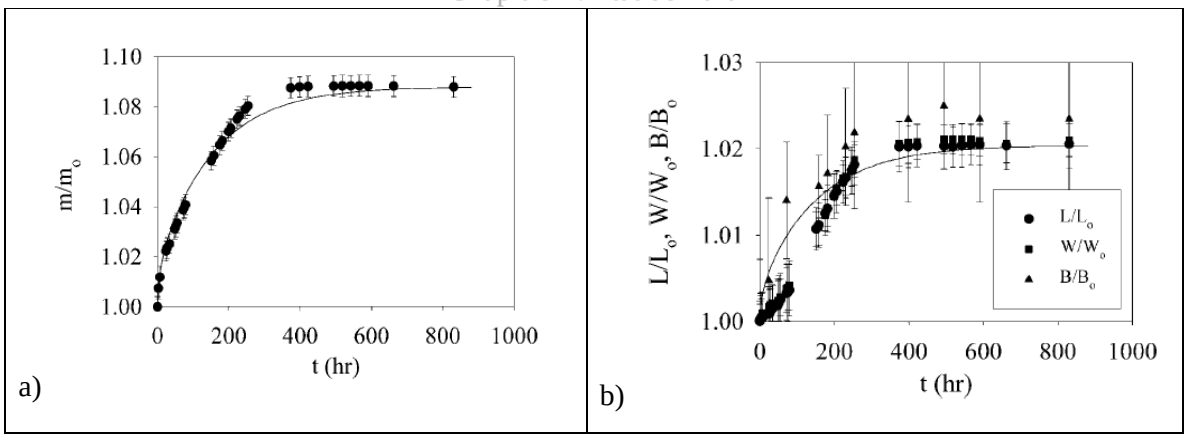


Figure 13 : a) Concentration d'eau en fonction du temps dans des plaques de PA6 de 1,6 mm d'épaisseur immergées dans l'eau à température ambiante. b) Ratio de l'évolution des longueurs, largeurs et épaisseurs des mêmes plaques dans les mêmes conditions d'exposition

Le profil de gonflement met en évidence un écart dans les premières heures d'exposition du matériau entre le gonflement selon la loi de Fick et les résultats de l'expérience. Ce retard au gonflement est dû à la compétition entre l'expansion de la couche gonflée d'eau et le cœur sec du matériau, ce qui engendre un gradient de déformation, un gradient de contrainte et donc un vieillissement physique du matériau.

D'autres résultats sont à envisager comme la plastification due à une diminution de la température de transition vitreuse. En effet, les molécules d'eau absorbées sont à l'origine de la destruction des liaisons secondaires du polymère et de la diminution de l'énergie cohésive du matériau et donc de l'augmentation de mobilité moléculaire.

b. **La plastification**

De nombreux auteurs rapportent cette diminution de la température de transition vitreuse du PA66 et de son composite en fonction de la concentration d'eau absorbée. Au cours de cette absorption, les interactions type Van der Walls, existantes entres les fonctions amides du PA66 sec, sont affaiblies par l'absorption de molécules d'eau, qui se placent entre les chaînes. Les interactions entre chaînes sont donc également affaiblies et la mobilité des chaînes du polymère en est ainsi augmentée (cf. figure 14).

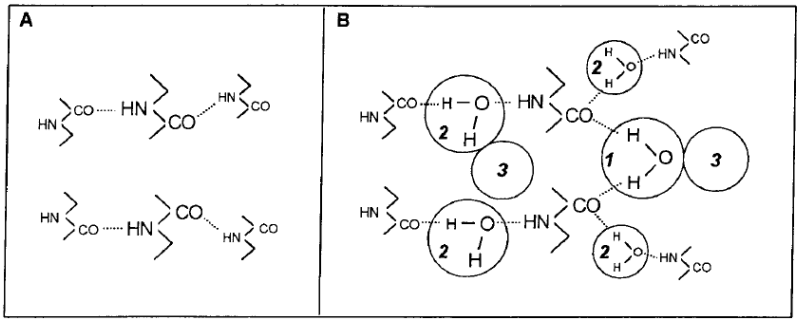


Figure 14 : Mécanisme de sorption d'eau proposé par Puffr et Sebenda[32]. A) PA66 sec ; B) PA66 exposé à l'eau. 1) molécules d'eau en interaction forte ; 2) molécules d'eau faiblement liées ; 3) sites d'aggrégation d'eau

Mohd Ishak[33], par analyse mécanique dynamique (cf. figure 15) et Lim[27], par analyse enthalpique différentielle ont mis en évidence ce phénomène avec des effets comparables, que la matrice soit renforcée de fibres de verre ou non.

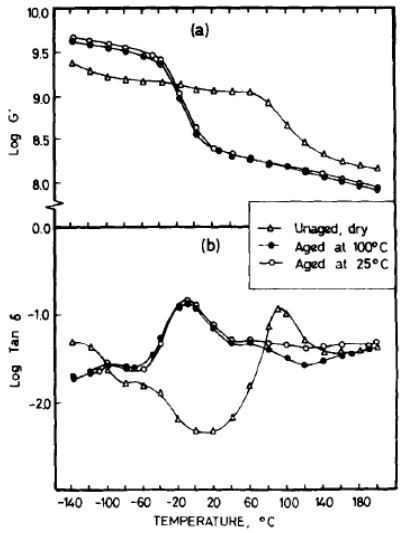


Figure 15 : Dépendance à la température du (a) module de perte G' et (b) tan δ pour le PA66 sec et exposé à l'eau

Ce déplacement de Tg est souvent modélisé par la loi de Fox[34] qui indique l'évolution de Tg en fonction de la fraction massique d'eau absorbée selon :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_p}{T_{gp}} + \frac{w_s}{T_{gs}}$$

où Tg est la température de transition vitreuse du polymère plastifié, T_{gp} celle du polymère sec, T_{gs} celle de l'eau (120K) et w_p et w_s sont respectivement la fraction massique de polymère et d'eau.

Les données expérimentales de déplacement de Tg ont été confrontées aux valeurs prédictives de la loi de Fox.

	Modh Ishak	Lim et al.
Tg Sec	90°C	50°C
Pourcentage d'absorption d'eau	8,8	6,8
Tg observée à saturation	-10°C	-15°C
Tg Fox	39°C	19°C

Tableau 7 : Evolutions de la température de transition vitreuse avec la concentration en eau et confrontation au modèle de Fox

La loi de Fox permet de montrer une diminution de Tg, assez éloignée cependant de celle observée expérimentalement.

c. Evolution des propriétés mécaniques

Cette mobilité accrue de la matrice induit la modification des propriétés mécaniques du matériau. Kambour et al.[35] ont développé une relation entre le module et la température de transition vitreuse :

$$E = C(T_g - T)$$

où T est la température de l'essai mécanique et C une constante liée à la densité d'énergie cohésive et à la hauteur des barrières de potentiel des conformations moléculaires.

Valentin et al. ont mis en évidence une diminution du module de flexion du PA66 pour des concentrations d'eau suffisamment importantes (au-delà de 1%).

Concentration en eau (%)	**0**	**1**	**2**	**3**
E_{moyen} (GPa)	**9,75**	**9,75**	**7**	**5**

Tableau 8 : Evolution des propriétés mécaniques du composite PA66 en fonction du pourcentage d'absorption d'eau dans le matériau observé par Valentin

Les mêmes tendances ont été observées sur la contrainte à rupture. Pour le composite, des observations microscopiques des faciès de rupture ont été réalisées qui montrent le caractère fragile du polymère dans le composite (cf. figure 16). En effet, si la contribution des fibres à la résistance mécanique à sec limite la possibilité de déformation de la matrice, en revanche, après absorption d'eau, le faciès de rupture devient ductile.

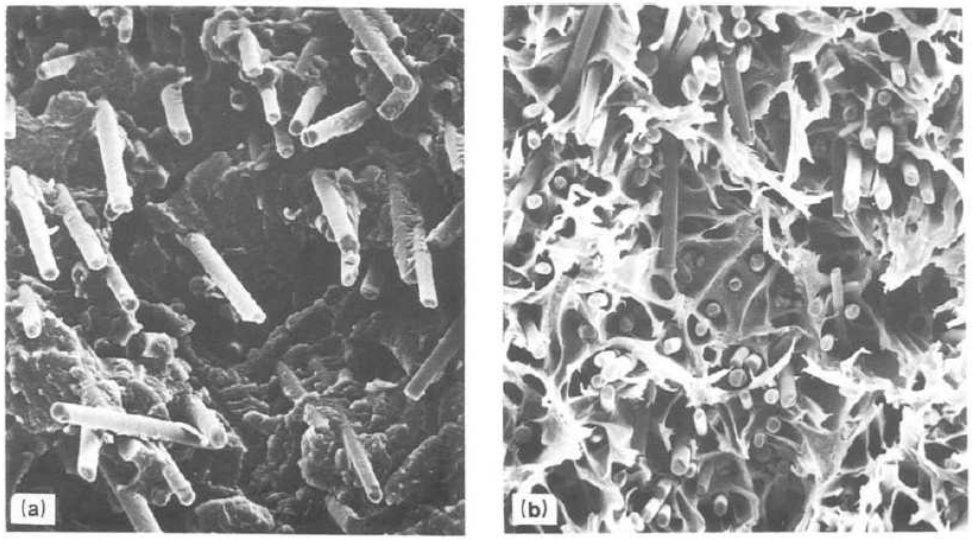


Figure 16 : Microscopie électronique à balayage du (a) profil de rupture après 4 heures de séchage et (b) profil obtenu après 39 jours d’exposition à 70°C et 100%RH

En conclusion, l’absorption d’eau conduit donc à la modification des propriétés mécaniques du matériau réversible la plupart du temps par désorption de l’eau. On ne peut ignorer le cas des échantillons suffisamment épais où peut s’établir un gradient de gonflement induisant un gradient de déformation et donc un gradient de contrainte dans le matériau, rendant le processus irréversible.

4. L'interaction chimique matériau-eau

Le deuxième aspect du vieillissement du polymère est relatif à la réaction chimique d'hydrolyse entre la fonction amide et la molécule d'eau avec une modification de la structure chimique à l'échelle moléculaire, macromoléculaire et morphologique dont les conséquences sur les propriétés sont irréversibles.
Les travaux rapportés dans la littérature sont relatifs à l'hydrolyse du PA6[36] et PA11[29]. Peu traitent de l'hydrolyse du PA66.

4.1 Hydrolyse du polyamide

a. Les observations

Cette étude est illustrée par les résultats rapportés par Chaupart[37].

L'hydrolyse du polyamide est suivie simultanément par chromatographie d'exclusion stérique, viscosimétrie et des mesures gravimétriques.

D'après les résultats chromatographiques, la masse molaire diminue et la polymolécularité reste constante, égale à 2 pour un taux d'avancement de la réaction assez faible, indiquant que le processus de dégradation par coupures statistiques de chaînes est homogène dans tout le volume d'échantillon. A des taux de conversions élevés, après dégradation totale de la phase amorphe, des espèces quasi monomoléculaires apparaissent. Elles proviennent de la dégradation des chaînes repliées situées dans la phase amorphe à proximité immédiate de la phase cristalline. Les résultats gravimétriques obtenus dans des conditions peu sévères d'exposition : 100°C et pH supérieur à 4 montrent un rendement en monomère élevé, indiquant que la vitesse d'hydrolyse est supérieure à celle déterminée par les mesures viscosimétriques ou par chromatographie d'exclusion stérique (CES). Cette apparente contradiction peut être expliquée à première vue par l'existence d'un processus de dépolymérisation. En fait Chaupart[38] concilie les deux processus en proposant l'existence de la recombinaison d'une paire amine-acide se trouvant dans un même périmètre appelé « cage » et conduisant à la formation d'un groupe amide. Si l'un des fragments est un monomère, la recombinaison n'est pas favorisée car il peut s'échapper facilement de la cage en raison de sa petite taille.

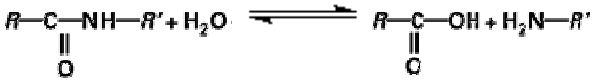
Un tel mécanisme a l'avantage de prendre en compte en même temps des caractéristiques relatives à un processus de coupures de chaînes statistiques avec une polymolécularité constante et un haut rendement en monomère.
Ainsi Chaupart apporte des résultats expérimentaux appréciables sur la compréhension du caractère équilibré de la réaction d'hydrolyse du polyamide.

b. Le modèle de l'hydrolyse

A partir de ce résultat décisif, Jacques[39], en s'inspirant des travaux sur les polyesters[40], a développé un modèle de prédiction de durée de vie du polyamide.
Sa démarche, que nous montrons ici, se déroule en plusieurs étapes. A partir de la réaction équilibrée de l'hydrolyse conduisant à l'échelle macromoléculaire aux coupures statistiques de chaîne, il introduit la cinétique chimique pour étudier l'évolution du nombre de ces coupures avec le temps. En choisissant un critère de fin de vie pertinent, correspondant à la fragilisation du matériau, il propose alors un modèle de prédiction de durée de vie du matériau, considéré comme un modèle idéal non empirique qui se vérifie par l'expérience.

L'hydrolyse est une réaction chimique équilibrée selon :

Amide + eau ⇌ acide + amine



Si E, W, A et B représentent respectivement les concentrations en amide, eau, acide et amine la réaction d'hydrolyse s'écrit alors :

$$E + W \xrightarrow{k_H} A + B$$
$$E + W \xleftarrow{k_r} A + B$$

k_H et k_R représentant respectivement les constantes de vitesses de l'hydrolyse et de la recombinaison.

Considérant que chaque acte d'hydrolyse crée une chaîne, tandis que chaque acte de recombinaison en supprime une, le nombre de coupures de chaînes peut être défini à un temps t par :

$n_t = \frac{1}{M_{n_t}} - \frac{1}{M_{n_0}}$ (exprimé en mol/kg) où M_n est la masse molaire moyenne en nombre et l'indice zéro correspond à l'état initial.

Et $n_t = E_0 - E_t = A_t - A_0 = B_t - B_0$

De nombreux auteurs utilisent plutôt le nombre de coupures de chaînes par chaîne initiale $N_t = n_t . M_{n_0} = \frac{M_{n_0}}{M_{n_t}} - 1$. Ce rapport a l'avantage de faire apparaître un rapport des masses moléculaires mais il conduit à des vitesses dépendantes de la masse molaire initiale, ce qui peut s'avérer gênant pour comparer des résultats. Nous conserverons donc la première définition du nombre de coupures de chaînes.

Si l'on admet que le nombre de fonctions acide est égal au nombre de chaînes par kilogramme de polymère : on a $A_0 = \frac{1}{M_{n0}}$; $A_0 + n_t = \frac{1}{M_{nt}}$

En faisant appel à la cinétique chimique, on peut écrire :

$$r = -\frac{\partial E_t}{\partial t} = \frac{\partial n_t}{\partial t} = k_h E_t W - k_r A_t B_t \qquad (1)$$

En faisant 2 hypothèses :

- Les concentrations en bouts de chaîne amine et acide sont égales compte tenu du procédé de polymérisation :

$$\frac{\partial n_t}{\partial t} = k_h (E_0 - n_t) W - k_r (A_0 + n_t)^2 \qquad (2)$$

- Le taux de conversion est faible. En effet, en considérant le cas du polyamide 11, Jacques observe que la fragilisation du polyamide 11 intervient pour une masse critique d'environ 15 kg/mol, sachant que Mn_0, dans son étude, est de 30 kg/mol.

  Il en déduit que le nombre de coupures de chaînes pour atteindre la masse critique est de : $n_f = \frac{1}{Mn_f} - \frac{1}{Mn_0} = \frac{1}{30} mol/kg$

  De plus, $E_0 = \frac{1}{m} = 5{,}46 \cdot mol/kg$

  Où m est la masse molaire de l'unité monomère (m=0,183 kg/mol).

  Le taux de conversion à la masse critique est donc :

  $x_f \approx \frac{n_f}{E_0} = 5 \cdot 10^{-3} << 1$

  Ainsi n est négligeable devant E_0.

  L'équation devient alors : $\frac{\partial n_t}{\partial t} = k_h E_0 W - k_r (A_0 + n_t)^2 \qquad (3)$

Jacques évoque le cas d'un contrôle de l'hydrolyse par la diffusion de l'eau mais étudie aussi celui où la concentration en eau est constante dans tout le volume d'échantillon.

La dégradation est décrite alors par l'équation (3) dont l'intégration conduit à :

$$M_n = M_{ne} \frac{M_{n0}^{-1} + M_{ne}^{-1} + (M_{ne}^{-1} + M_{n0}^{-1}) \exp(-Kt)}{M_{n0}^{-1} + M_{ne}^{-1} - (M_{ne}^{-1} + M_{n0}^{-1}) \exp(-Kt)} \qquad (4)$$

où M_{ne} est la masse moléculaire à l'équilibre donnée par : $M_{ne} = \left(\frac{k_r}{k_h E_0 W_p} \right)^{1/2}$ et K, la pseudo-constante de la cinétique de premier ordre, donnée par : $K = 2(k_r k_h E_0 W_p)^{1/2} = 2 k_r M_{ne}^{-1}$

Les données expérimentales permettent de déterminer les valeurs de K et de M_{ne} et donc les constantes de vitesse k_r et k_h par : $k_r = \frac{K M_{ne}}{2}$ et $k_h = \frac{K}{2 M_{ne} E_0 W_p}$.

Ce modèle, non empirique, donne l'évolution de la masse molaire du polymère au cours du temps. Il nécessite la détermination de W, K et M_{ne}, grandeurs accessibles par l'expérience.

Dans la pratique, pour minimiser les erreurs systématiques, le rapport de masses molaires a été utilisé :

$\lambda = \frac{M_n}{M_{no}}$ et $\lambda_e = \frac{M_{ne}}{M_{no}}$.

L'équation (4) devient alors : $y = y_0 + Kt$ (5)

où $y = \ln\left(\frac{\lambda + \lambda_e}{\lambda - \lambda_e}\right)$ et $y_0 = \ln\left(\frac{1 + \lambda_e}{1 - \lambda_e}\right)$.

Cette relation permet :

- de tester la validité du modèle : y doit être une fonction linéaire de t
- de déterminer la constante K
- et finalement, de déterminer la durée de vie pour un critère de fin de vie correctement choisi par les praticiens.

W, la concentration en eau, est déterminée par des essais de sorption, K, la constante de vitesse de l'hydrolyse, par des mesures de masses molaires au cours du vieillissement, de même pour Mn_e, la masse molaire au plateau, estimée à partir des courbes de Mn fonction du temps. Ces différentes grandeurs obéissant toutes à la loi d'Arrhénius, les essais de vieillissement d'échantillons de PA11 dans l'eau ont permis à Jacques d'en déduire les énergies d'activation de la diffusion de l'eau (égale à 60 kJ/mol), d'hydrolyse et de Mn_e. Il a atteint son objectif de prévision de durée de vie du PA11 dans les conditions où il est utilisé.

L'hydrolyse du polyamide induit des modifications irréversibles de la structure chimique. Ces modifications ont une influence sur les propriétés mécaniques du matériau.

4.2 L'évolution des propriétés mécaniques

Les coupures de chaînes dues aux actes d'hydrolyse induisent des évolutions de propriétés mécaniques du PA66, comme observé par Pirès[26] sur des composites PA66 renforcés par des fibres de verre courtes immergés dans l'eau à 135°C (cf. figure 17).

Cet auteur met en évidence une plastification importante dans les premières heures d'exposition du matériau, conséquence de l'absorption de l'eau, suivie d'une diminution des propriétés d'allongement et de contrainte à rupture. L'enveloppe de rupture correspondant aux couples (σ_r, ε_r) pour différents temps de vieillissement, se superpose à la courbe de traction après plastification, ce qui est caractéristique d'un phénomène de coupures statistiques de chaînes.

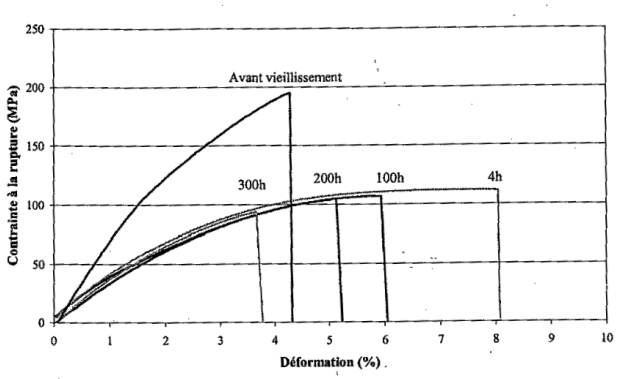


Figure 17 : PA66 renforcé de fibres de verre, vieilli dans l'eau à 135°C

4.3 Relation entre structure chimique et propriétés mécaniques

Il est bien établi dans la littérature que dans le cas des polymères linéaires, amorphes ou peu cristallins, l'enchevêtrement des chaînes de polymère joue un rôle clé dans la tenue mécanique du polymère[41]. Ce rôle conduit à l'existence d'une masse molaire critique, Mc, gouvernant la résistance mécanique. Ainsi si M>Mc la résistance évolue peu par rapport aux propriétés initiales. En revanche autour de Mc, la résistance à la rupture chute brutalement.

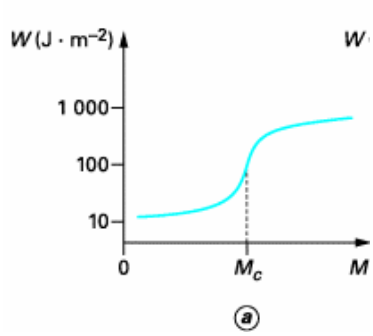


Figure 18 : Variations de l'énergie de fracture W en fonction de la masse molaire M[42]

Cette masse critique est proportionnelle à Me (2kg/mol pour le PA66[43]), la masse entre enchevêtrements[44]. Pour une bonne cohésion mécanique, les chaînes doivent avoir en moyenne entre 5 et 10 fois la longueur de la masse entre enchevêtrements[45].

La masse critique, qui servira de critère de fin de vie dans la prédiction de la durée de vie du matériau, sera déterminée dans cette étude.

VIEILLISSEMENT DU MATERIAU DANS LE GLYCOL : GLYCOLYSE ?

5. L'interaction matériau-glycol

5.1 L'interaction physique

a. Concentration de glycol à l'équilibre et diffusion

A notre connaissance, peu d'études de sorption de glycol pur par le PA66 ont été menées à ce jour. Néanmoins, nous savons que la polarité respective du solvant et du polymère et plus spécifiquement du motif de répétition permet la prédiction de la concentration à l'équilibre de ce solvant dans un polymère. La grandeur caractéristique relative à la polarité est donnée par le paramètre de solubilité introduit par Hildebrand[46] défini par : $\delta_S = \sqrt{\frac{E_C}{V}}$ exprimé en $MPa^{1/2}$ où E_C est l'énergie cohésive définie comme l'accroissement de l'énergie interne U par mole de substance si toutes les forces intramoléculaires[47-48-49] sont éliminées.

Il propose la théorie selon laquelle l'interaction polymère-solvant est d'autant plus forte que la différence $|\delta_p - \delta_s|$ est faible (l'indice p est relatif au polymère et l'indice s au solvant). Ainsi, plus les paramètres de solubilité sont proches, plus la force d'interaction solvant-polymère est grande et plus la concentration de solvant à l'équilibre est élevée. D'après les valeurs de paramètres de solubilité (cf. tableau 9), on s'attend à ce que le PA66 absorbe plus de glycol que d'eau.

δp du PA66 ($MPa^{1/2}$)	δs de l'eau ($MPa^{1/2}$)	δs du glycol ($MPa^{1/2}$)
22,9 - 27,8	47,9	29,9

Tableau 9 : Valeurs de paramètres de solubilité des solvants eau, glycol et du PA66[50]

En revanche, compte tenu de la taille de la molécule de glycol, sa diffusion dans le polymère sera plus lente que celle de l'eau.

Les seuls travaux existant à notre connaissance concernent les travaux réalisés par Pirès[51] sur le composite PA66GF30, exposé à 135°C dans le glycol. Pirès montre que la concentration massique de glycol à l'équilibre dans la matrice PA66 atteint 14,8% (qu'elle exprime en mmol/g), alors que celle de l'eau dans le même matériau est de 9% (cf. figure 19). Elle vérifie de plus que la diffusion du solvant dans le composite obéit à la loi de Fick avec une diffusivité d'environ $23.10^{-12} m^2/s$ et un temps caractéristique de la diffusion voisin de 50 heures, plus long que celui qu'elle observe dans l'eau : 4 heures.

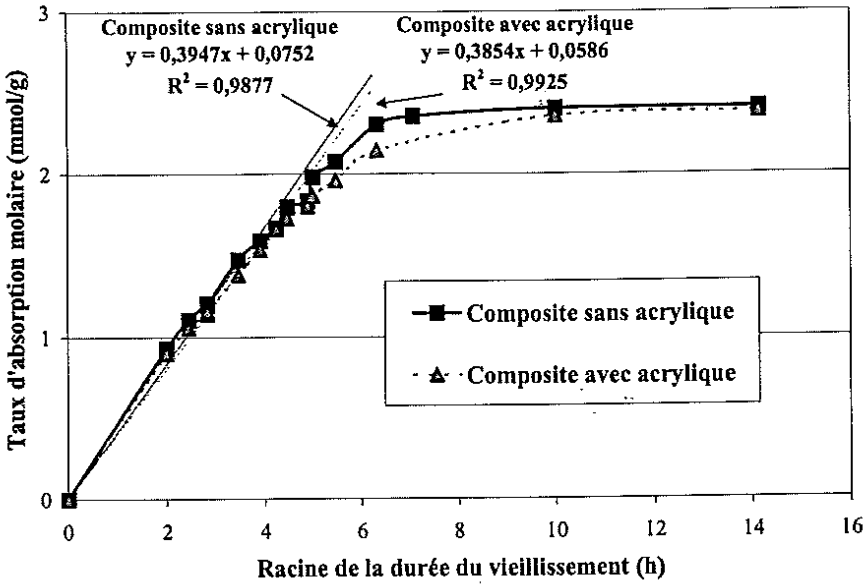


Figure 19 : Courbes de sorption de glycol dans la matrice du PA66GF30 à 135°C

b. Conséquences sur les propriétés du matériau

- La plastification

Tout comme les molécules d'eau, les molécules de glycol absorbées par un polymère peuvent rompre les liaisons secondaires entre groupements polaires voisins et établir des liaisons hydrogènes avec ces derniers. On peut s'attendre à ce que cette interaction induise des phénomènes de gonflement, proportionnels à la quantité de glycol absorbée.

Pirès met en évidence la diminution de Tg (relaxation α) par analyse mécanique dynamique (AMD), rendant compte ainsi de l'effet de plastification induit par l'absorption de glycol. Elle observe que le pic tanδ de la relaxation α, qui se situe à 100°C pour le PA66 vierge, se déplace à 0°C après absorption de glycol à l'équilibre (cf. figure 20).

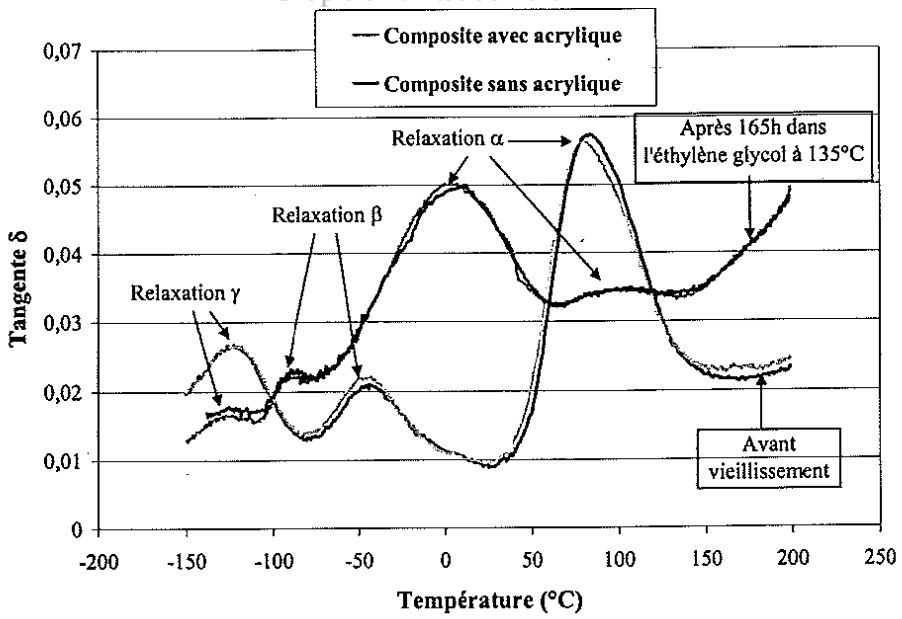


Figure 20 : Dépendance à la température du pic tan δ pour le PA66GF30 sec et exposé au glycol à 135°C pendant 165h

- Conséquences sur les propriétés mécaniques

Pirès observe également l'évolution des propriétés mécaniques sur ce composite avec une diminution de contrainte à rupture et du module de traction conformément à la loi de Kambour[36], ainsi qu'une augmentation de l'allongement à rupture pour des temps d'exposition inférieurs à 100 heures (cf. figure 17).

En l'absence de données bibliographiques plus nourries sur l'absorption de glycol dans le PA66 et le composite, nous nous proposons dans la thèse d'apporter plus de résultats sur cette interaction physique.

5.2 L'interaction chimique matériau/glycol

Cette interaction est illustrée par une étude à 275°C (éloignée de la température d'application), qui a le mérite de proposer un mécanisme de vieillissement accéléré. Il existe également une étude à 135°C, sur une durée de vieillissement de 200 heures, qu'on peut juger insuffisante pour être représentative du vieillissement dans les conditions d'application.

a. Réaction de glycolyse à 275°C

K. J. Kim et al.[52] observent l'évolution par chromatographie d'exclusion stérique (CES) de la masse molaire du PA66 exposé au glycol en autoclave à des températures de 250°C et 275°C (cf. figure 21). Il observe que cette masse molaire diminue avec le temps d'exposition pour atteindre un plateau. L'indice de polymolécularité, restant proche de 2 au cours de la dégradation, indique un mécanisme de coupures statistiques de chaînes par glycolyse, analogue à celui de l'hydrolyse.

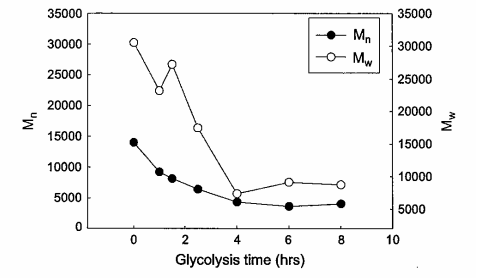


Figure 21 : Evolution des masses molaires moyennes en nombre et en masse du polyamide 66 exposé au glycol à 275°C

Cette observation est confortée par l'étude spectroscopique infrarouge du PA66, qui met en évidence l'apparition de la bande d'absorbance à 1734 cm^{-1}, caractéristique d'une fonction ester, et dont l'intensité croît avec le temps de vieillissement, tandis que la bande relative à l'amide à 1634 cm^{-1} diminue.

Le mécanisme de glycolyse par coupures statistique de chaînes avec formation d'un ester et d'une amine a été proposé :

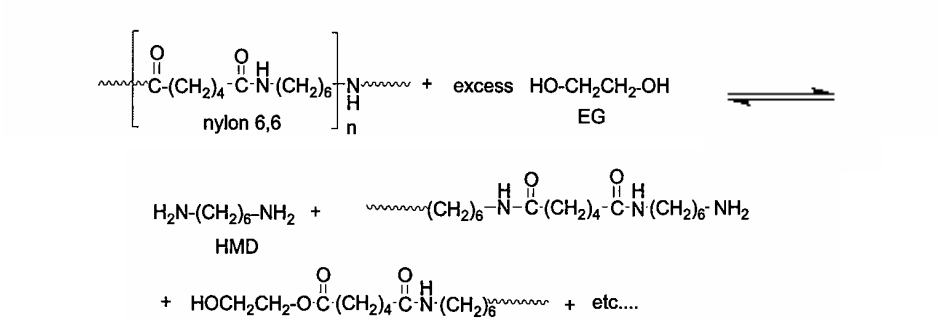


Figure 22 : Mécanisme de la réaction de glycolyse du polyamide66 à 275°C

b. Réaction chimique à 135°C ?

Pirès[28] fait des observations à des températures voisines de celles de notre étude, ie 135°C.

	Composite sans acrylique		
	$\overline{M_n}$	$\overline{M_w}$	I
Avant vieillissement	14600	33500	2,3
Après 200 h dans l'éthylène glycol à 135°C	13750	33850	2,4

Figure 23 : Evolution des masses molaires moyennes en nombre et en masse du PA66GF30 exposé au glycol 200h à 135°C

Elle montre que la chute de masse molaire (observée par CES) est faible si on la compare à celle observée dans l'eau à la même température (moins de 5% de diminution). Elle attribue la diminution de masses molaires à des effets de coupures de chaînes par l'hydrolyse due aux traces d'eau présentes soit dans le glycol soit dans l'échantillon. La durée d'exposition du matériau n'excédant pas 200 heures, cette étude n'est pas concluante.
Nous ferons une étude de vieillissement du PA66 et du composite en immersion dans le glycol sur des temps plus longs.

c. Conséquences sur les propriétés mécaniques

Les observations des courbes contrainte-déformation en traction du PA66GF30 en fonction du temps d'exposition au glycol à 135°C ont été établies par Pirès[26].

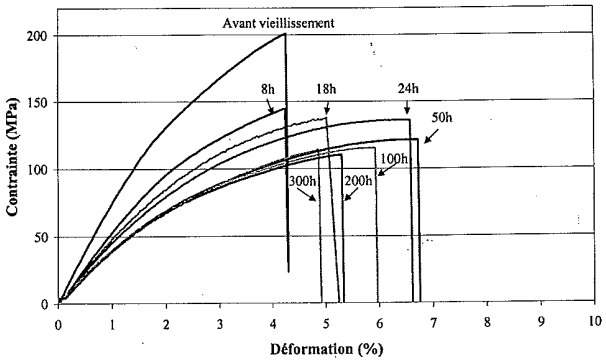


Figure 24 : Courbes de traction du PA66GF30 exposé au glycol à 135°C

Elle observe sur les propriétés mécaniques l'effet classique de l'absorption de glycol jusqu'à 50 heures avec une augmentation de l'allongement à rupture jusqu'à 7%. Au-delà, elle observe une diminution de l'allongement, qui nous paraît peu compatible avec la faible diminution des masses molaires observée et attribuée par l'auteur à l'hydrolyse par les traces d'eau.

Conclusion

Il conviendra de vérifier que la réaction de glycolyse mise en évidence par Kim à 275°C n'intervient pas dans la gamme de températures de l'étude. De plus, nous nous proposons de pousser les investigations analytiques par des expériences menées à la température de l'application sur des temps plus longs que ceux observés par Pirès.

VIEILLISSEMENT DU MATERIAU DANS LE MELANGE EAU/GLYCOL : HYDROLYSE ?... GLYCOLYSE ?...

6. L'interaction matériau-antigel

6.1 L'interaction physique matériau/antigel

Rappelons que l'antigel est un mélange équivolumique d'eau et de glycol. En masse, ce mélange représente une proportion d'environ 47% d'eau et 53% de glycol.

a. Concentration de solvant à l'équilibre à 135°C

L'étude de Pirès[28], qui porte sur le composite PA66GF30, consiste à établir les courbes de sorption relatives à chacun des constituants du mélange (eau, glycol) quand le composite est immergé à 135°C, par gravimétrie (pour doser la prise de masse globale en eau/glycol) et analyse Karl Fisher (pour le dosage de l'eau). Elle exprime la concentration de chacun des solvants en mmol/g dans la matrice et observe qu'elle est plus faible pour l'eau que pour le glycol, ce qui est compatible avec l'affinité chimique plus grande du glycol pour le polymère que celle de l'eau (cf. § 5.1.a.).

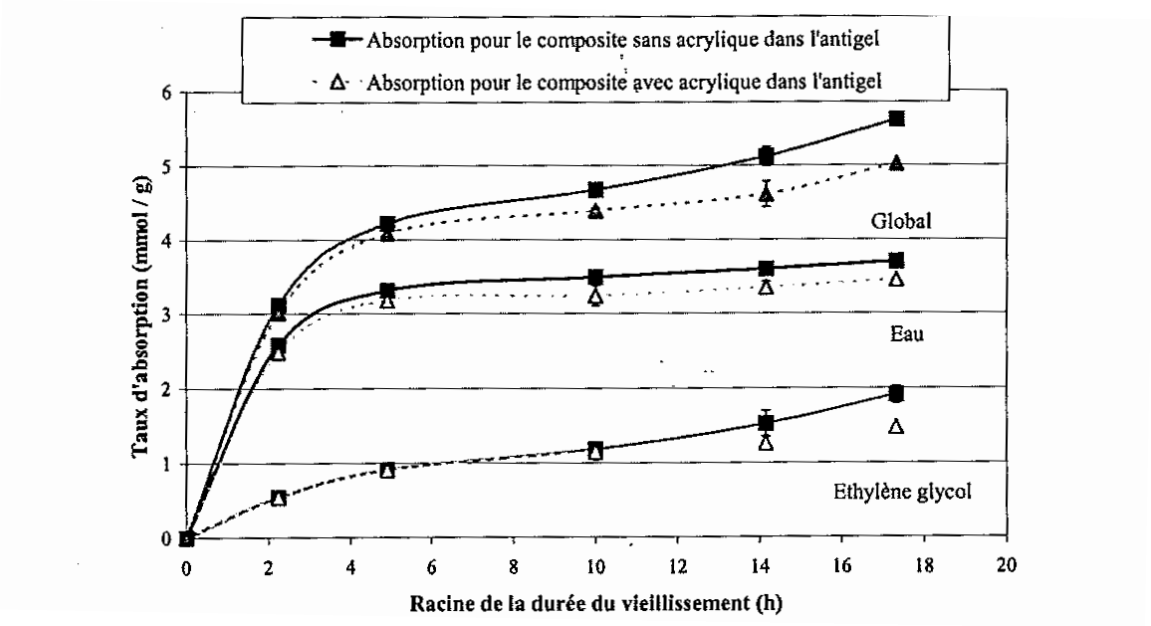


Figure 25 : Courbes de sorption d'eau et de glycol du PA66GF30 immergé dans l'antigel à 135°C

Le polymère absorbe relativement moins d'eau lorsqu'il est en immersion dans l'antigel (6%) que lorsqu'il se trouve au contact de l'eau seule (9%). On observe la même tendance pour le glycol avec 5,5% de glycol contre 11,6% dans le glycol seul (cf. § 5.2.a.).
La dernière remarque importante porte sur la concentration du mélange eau/glycol dans le polymère, qui n'atteint jamais l'équilibre. Elle ne cesse d'augmenter avec le temps, laissant présager qu'à l'interaction physique se superpose une interaction chimique, ce qu'il faudra vérifier.

b. Influence de la température

Les études récentes de Thomason et al.[53-54] montrent que la concentration massique du mélange (eau/glycol) dans le polymère PA66 et le composite augmente avec l'augmentation de la température. Il observe un équilibre au bout de 40 heures à 120°C (cf. figure 26) alors qu'à 150°C, tout comme Pirès à 135°C, il ne l'observe plus. Cette absence d'équilibre résulte-t-elle d'une réaction chimique par hydrolyse, peu probable d'après Pirès (cf. §5.2.b), ou plutôt d'une interaction physique du glycol dont l'absorption dans la matrice ne cesse d'augmenter avec le temps ?
Nous nous proposons de vérifier ces hypothèses autour de 130°C sur le PA66 et le PA66GF30 au contact de l'antigel.

Notons pour finir une différence non négligeable entre l'absorption de l'antigel dans la matrice et le composite (cf. figure 26), attribuée par Thomason à la présence de fibres, qui limitent l'absorption de solvant.

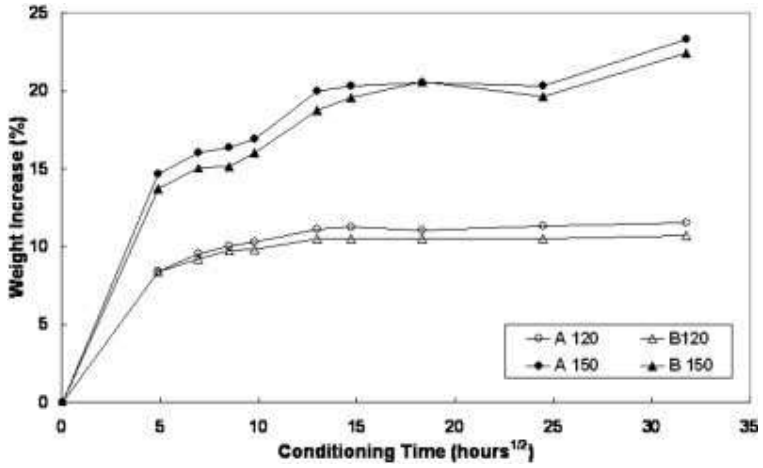


Figure 26 : Courbes de sorption d'antigel de deux composites PA66GF30 à 120°C (points blancs) et 150°C (points noirs)

c. Diffusion de l'antigel

Thomason a étudié la diffusion de l'antigel dans le PA66 et le PA66GF30 (cf. figure 27).

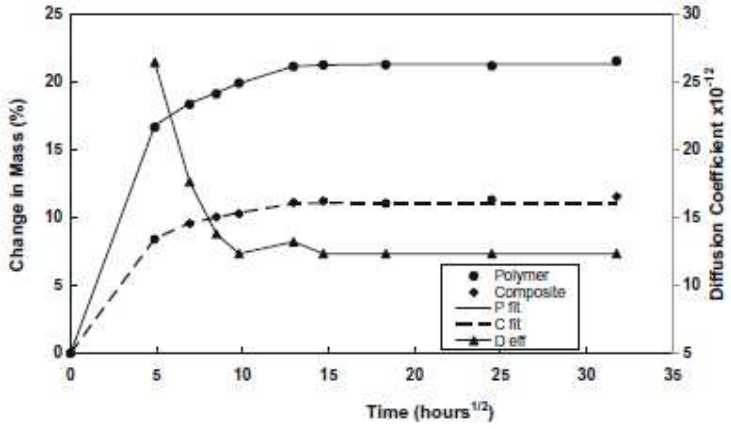


Fig. 9. Fitting of time dependent diffusion coefficient (120 °C data ref 17).

Figure 27 : Courbes de sorption et coefficient de diffusion des PA66 et PA66GF30 immergés dans l'antigel à 120°C

Il observe un comportement pseudo-fickien de la sorption du mélange eau/glycol avec un coefficient de diffusion qui évolue avec la profondeur de pénétration du solvant dans le matériau. Ce phénomène résulte de l'existence d'une différence de structure morphologique due au procédé d'injection entre la surface du matériau plus amorphe que le cœur du matériau[55]. Les coefficients de diffusion à cœur varient de 5,3 à 12,3 m²/s lorsque la température passe de 70°C à 120°C.

Il apparaît que la diffusivité du mélange eau/glycol est inférieure à celle de l'eau (de l'ordre de 41.10^{-12} m^2/s pour l'eau à 100°C).

d. Conséquences de l'absorption du mélange sur les propriétés du polymère

- Le gonflement du matériau

L'impact de l'absorption sur la stabilité dimensionnelle de ces matériaux a fait l'objet d'investigations poussées par Thomason[53]. Il observe un comportement isotrope du gonflement du matériau vierge avec des coefficients de gonflement égaux dans les trois dimensions, ce qui corrobore la théorie de Monson[22] exposée au paragraphe 3.3.a. (cf. tableau 10).

Dans le composite, il observe que la présence de fibres de verre limite la capacité du composite à gonfler dans l'axe de l'orientation préférentielle des fibres, alors qu'il observe un gonflement plus important dans les autres directions par effet de Poisson.

	Cœfficient de gonflement			
	Volume	Epaisseur	Largeur	Longueur
PA66	0,94	0,33	0,30	0,28
PA66GF30	1,00	0,49	0,43	0,06

Tableau 10 : Coefficients de gonflement des PA66 et PA66GF30 au cours de l'absorption d'antigel à 70°C

- Propriétés mécaniques

Les conséquences de l'absorption sur les propriétés mécaniques (cf. figure 29) sont les mêmes que celles observées dans le cas de l'absorption de l'eau ou du glycol à savoir :

- L'augmentation de la résilience dans les premières 24 heures à 120°C.
- La diminution du module et de la contrainte à rupture en traction selon Kambour.
- L'augmentation de l'allongement à rupture (8,6% dans le mélange contre 8,1% dans l'eau d'après les résultats de Pirès à 135°C).

6.2 L'interaction chimique

a. Evolution de la structure chimique à l'échelle macromoléculaire

Les observations de Hee Hong et al.[56] ont permis de mettre en évidence des changements de structure chimique à l'échelle macromoléculaire par analyse de chromatographie d'exclusion stérique du polymère immergé dans le mélange eau/glycol à 108°C jusqu'à 1000 heures, avec une diminution des masses molaires jusqu'à un plateau à environ Mn=5000g/mol. A partir de ces données, on observe que l'indice de polymolécularité reste voisin de 2. Nous pouvons donc avancer que la dégradation a lieu selon un mécanisme de coupures de chaînes statistiques.

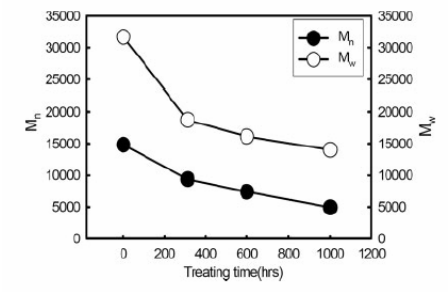


Figure 28 : Evolution de la masse molaire en nombre et en masse du PA66 vieilli dans l'antigel à 108°C

Pirès[26] observe également une décroissance des masses molaires du composite immergé à 200 heures d'exposition dans le mélange à 135°C, avec un indice de polymolécularité voisin de 2. De plus, la masse molaire atteinte après 200 heures de vieillissement dans le mélange eau/glycol (cf. tableau 11) est très proche de celle du polymère immergé dans l'eau au même temps de vieillissement (Mn=9250 g/mol et Mw=19250 g/mol dans l'eau). Néanmoins, Pirès n'a étudié la dégradation chimique dans chaque milieu qu'à un seul temps de vieillissement (200 heures) à 135°C, ce qui ne permet pas d'observer un équilibre, s'il existe. Il est difficile dans ces conditions de statuer ou non sur l'existence d'une glycolyse, bien que la température d'exposition laisse présager que ce n'est probablement pas le cas (cf. §5.2.b).

	Composite sans acrylique		
	$\overline{M_n}$	$\overline{M_w}$	I
Avant vieillissement	14600	33500	2,3
Après 200 h dans l'antigel à 135°C	9550	20500	2,1

Tableau 11 : Evolution des masses molaires du PA66GF30 vieilli 200h dans l'antigel à 135°C

La réaction de dégradation dans le mélange est donc une réaction de coupures statistiques de chaînes, soit par hydrolyse seule, soit par compétition entre hydrolyse et glycolyse, ce qui reste à vérifier dans l'étude.

b. Conséquences sur les propriétés mécaniques

Les coupures de chaînes dues aux actes d'hydrolyse induisent des évolutions de propriétés mécaniques du PA66, comme observé par Pirès sur des composites PA66GF30 dans le mélange eau/glycol à 135°C.

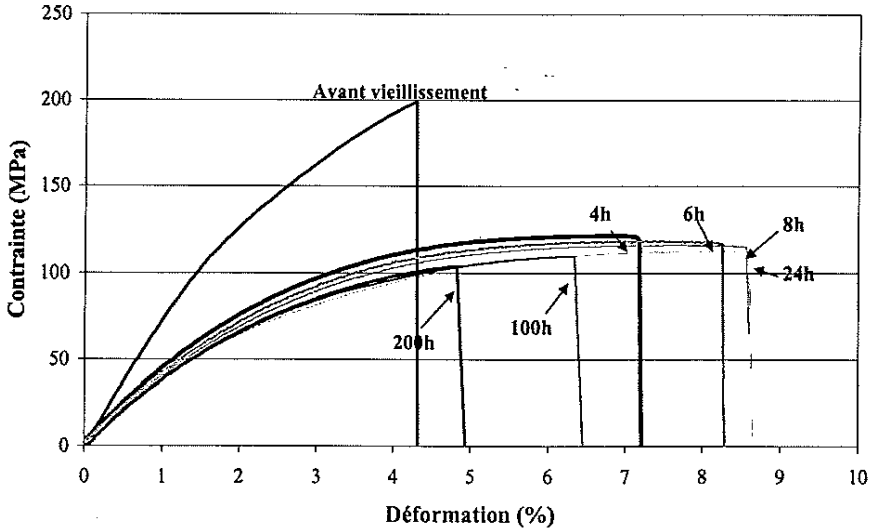


Figure 29 : Courbes de traction du PA66GF30 vieilli dans l'antigel à 135°C

Pirès observe la plastification du matériau dans les 24 premières heures d'exposition du matériau, conséquence de l'absorption de mélange eau/glycol, avec diminution du module de traction, de la contrainte à rupture et augmentation de l'allongement à rupture. Au delà, elle observe que l'enveloppe de rupture correspondant à l'enveloppe des points de coordonnées (σr, εr) se superpose à la courbe de traction initiale du polymère plastifié, ce qui nous permet d'affirmer que la dégradation dans le mélange eau/glycol se fait par coupures de chaînes statistiques.

Conclusion

Cette étude bibliographique nous a permis de prendre en considération le travail déjà réalisé dans la littérature, qui nous a fourni des données précieuses, même s'il reste incomplet à certains égards. Aussi, nous nous fixons l'objectif dans l'étude d'étoffer tous ces résultats en faisant l'analyse systématique de l'interaction physique et chimique du polymère et du composite en immersion dans les 3 milieux : eau, glycol, et mélange eau/glycol. Nous procèderons à ces analyses en utilisant les différents moyens de caractérisation exposés au chapitre suivant. A partir des résultats, nous établirons la relation entre l'évolution des propriétés mécaniques et les modifications de la structure chimique à l'échelle macromoléculaire. Nous proposerons un mécanisme de dégradation. Nous définirons un critère de fin de vie directement relié à ce mécanisme.

CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES

Nous exposerons ici la nature des matériaux utilisés, la procédure de vieillissement du matériau et le protocole d'expérimentation suivis lors de notre étude.

Nous décrierons les méthodes d'investigations analytiques qui servent à la caractérisation du matériau au niveau de sa structure chimique et de ses propriétés.

1. Les matériaux utilisés

Le matériau de base utilisé dans l'application des boîtes à eau de radiateur est le polyamide 66 renforcé de 30% en poids de fibres de verre ensimées. Nous avons donc utilisé un PA 66, de formulation non communiquée, fourni par Rhodia. Pour les besoins de l'étude, le PA66 a été approvisionné avec et sans renfort de fibres de verre. Afin de limiter les éventuels problèmes dus à la reproductibilité de la formulation, un lot unique de 400kg a été réservé à l'étude. A partir de ce lot sont injectées les éprouvettes en PA66 et en PA66 renforcé de 30% de fibres de verre (PA66GF30).

1.1 Elaboration des matériaux composites

Le matériau composite est élaboré en deux étapes :

- La première est l'extrusion, qui permet de mélanger les fibres de verre au polyamide dans le cas du composite.
- La seconde est le moulage par injection, qui permet d'obtenir des pièces massives.

a. L'extrusion

Le mélange de la matrice de polyamide avec la fibre de verre se fait par l'intermédiaire d'une extrudeuse bivis constituée de deux vis parallèles et interpénétrantes, les deux vis tournant dans le même sens (corotatives). Les granulés de polyamide et les charges minérales sont convoyés et malaxés par les vis dans un fourreau dont les parois sont chauffées à une température suffisante pour fondre la matière sans la dégrader. Sous l'effet de la température et du frottement des vis, le polymère fond et se mélange aux fibres de verre. La fibre de verre est introduite en milieu de vis afin de limiter sa dégradation au contact du fourreau. L'augmentation de la pression sous la poussée des vis permet à la matière de s'écouler à travers la filière sous forme de jonc. Ce jonc est composé de PA66 renforcé de fibres de verre. Il est ensuite refroidi dans un bain d'eau froide puis découpé sous forme de granulés.

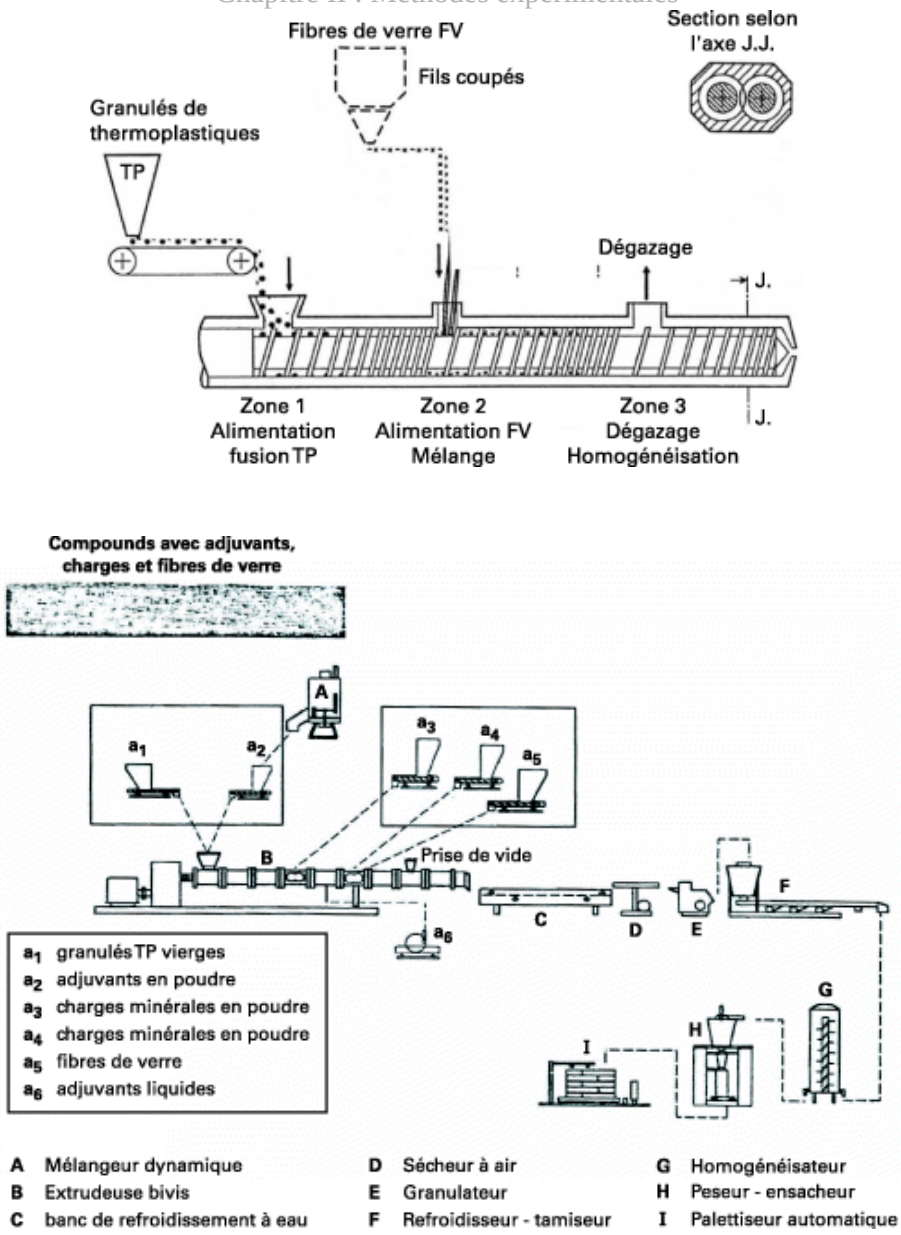


Figure 30 : Schéma de principe de fonctionnement d'une extrudeuse

b. Le moulage par injection

L'avantage principal de ce type de procédé est la possibilité d'injecter en série des pièces de géométrie complexe à une cadence très élevée.

Le moulage par injection se décompose en quatre étapes :

- Le dosage et la plastification de la matière grâce à un système vis/fourreau chauffant.
- Le remplissage du moule par injection de la matière fondue.
- Le maintien en pression et compensation du retrait.
- Le refroidissement de la pièce sans pression puis éjection.

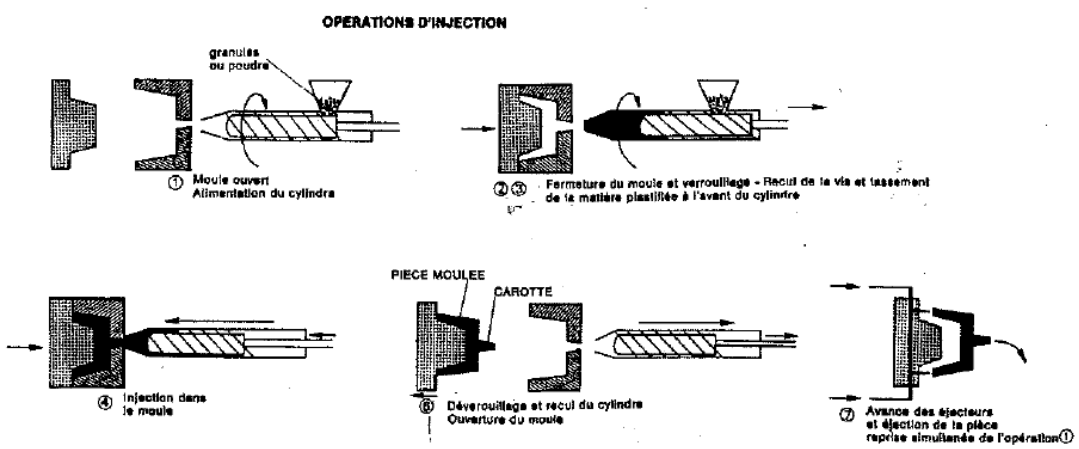


Figure 31 : Différentes étapes de l'injection d'une pièce

Le moulage des éprouvettes est réalisé sur une presse BILLION 140T. Les granulés sont préalablement séchés en dessicateur 24h à 80°C. Ils sont ensuite chauffés jusqu'à 275°C pour le PA66 et 290°C pour le PA66GF30, puis injectés dans le moule à 100 mm/s sous 55 bars, la matière y est ensuite maintenue à 50 bars 15 à 17 secondes. Le temps de cycle total étant de 32 à 34 secondes.

Les éprouvettes sont injectées en nappes sous forme haltère conformément à deux types de normes :

- ISO 527-2 type 1A (largeur : 10mm ; épaisseur : 4mm)
- ASTM D638 type II (largeur : 12mm ; épaisseur 3mm)

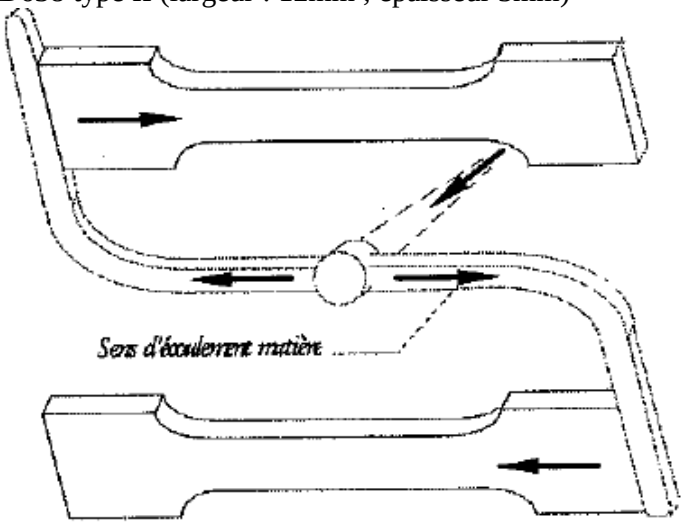


Figure 32 : Injection des éprouvettes et sens du flux d'injection

2. Conditions des essais de vieillisement

2.1 Les milieux de vieillissement

Lors de son utilisation, la boîte à eau est en contact du mélange eau/glycol 50/50 en volume. Cet antigel contient, dans sa version commerciale, des additifs et des inhibiteurs de corrosion, pour limiter la dégradation de la partie métallique du radiateur. Dans cette étude, nous utiliserons un antigel pur, sans additifs ni inhibiteurs de corrosion, afin de ne pas obtenir de résultats qui ne seraient valides que pour un seul type d'antigel.

Afin de pouvoir déterminer l'influence de ce mélange sur le matériau, nous avons étudié séparément chacun des matériaux dans :

- L'eau déminéralisée.
- Le mono-éthylène-glycol (MEG).
- Le mélange 50/50 eau-MEG en volume.

Dans la partie qui suit nous détaillerons :

- La préparation des éprouvettes.
- Les conditions de vieillissement.

2.2 Préparation des éprouvettes avant vieillissement

Préalablement à tout essai, les éprouvettes de chaque matériau sont séchées à 80°C pendant au moins 72 heures dans une étuve à vide type XF50. Les éprouvettes sont ensuite successivement :

- gravées (pour faciliter leur identification par un numéro),
- étêtées et percées pour les tests de vieillissement en autoclave à l'aide d'une scie à bande,
- mesurées en largeur et épaisseur avec un mesureur d'épaisseur MI21 de Adamel Lhomargy précis à 0, 01mm,
- pesées à l'aide d'une balance AT200 de Mettler TOLEDO précise à 0,1mg.

3. Essais de sorption

3.1 Gravimétrie classique

Les essais de sorption sont réalisés par immersion des éprouvettes dans des ballons équipés de colonnes réfrigérantes. La température est régulée par un bain thermostaté LAUDA E200 qui permet de réguler à 1°C près. Les échantillons préparés, comme précisé au paragraphe précédent, sont immergés dans le solvant préalablement stabilisé à la température désirée. A intervalles de temps réguliers, les éprouvettes sont prélevées du bain, séchées minutieusement en surface et immédiatement pesées. On détermine ainsi la prise de masse de solvant par :

$$m_t = \frac{M_t - M_0}{M_0} * \frac{1}{1 - x_{GF}} \cdot 100$$

Avec M_t : la masse de l'éprouvette au temps t d'immersion

M_0 : la masse à l'état sec

x_{GF} : le pourcentage massique de fibres de verre

3.2 Dynamic Vapour Sorption

Ces essais de sorption ont été réalisés afin de rendre compte de l'évolution de l'hydrophilie du matériau vierge et du composite au cours du vieillissement. Ils sont réalisés à l'aide de la technique DVS (Dynamic Vapour Sorption) sur un appareil DVS-1000-org fourni par la société Surface Measurement Systems (Londres). C'est une technique de gravimétrie qui permet de mesurer la masse d'eau dans le matériau (pourcentage massique) en fonction de l'activité de l'eau et qui donne accès aux isothermes de sorption de l'eau dans le matériau. Cette mesure est réalisée par une microbalance de Cahn à compensation électromagnétique, capable de détecter des variations de masses de 0,1µg (en valeur relative). La précision de cet appareil permet donc de détecter l'absorption ou la désorption de très faibles quantités d'eau.

La pression partielle d'eau dans l'appareil est contrôlée à l'aide d'un mélange d'azote sec et d'azote saturé en eau, la proportion de ces derniers étant déterminée par un contrôleur électronique de flux de gaz. Le système se trouve dans une enceinte thermique ventilée régulée à 0,1°C.

La microbalance est étalonnée avec un poids étalon certifié TROEMNER. L'étalonnage en humidité est réalisé grâce à des sels générant une hygrométrie constante dans le système, à la température considérée.

Les essais de sorption sont réalisés à 50°C sur des échantillons de 10 à 20 mg microtomés à 35 µm d'épaisseur ayant atteint préalablement l'équilibre massique à l'activité 0. Les mesures de sorption sont réalisées entre les activités 0 et 0,9 par palier de 0,1 (stabilisation 4 heures entre chaque palier). Chaque mesure comporte deux cycles de sorption-désorption.

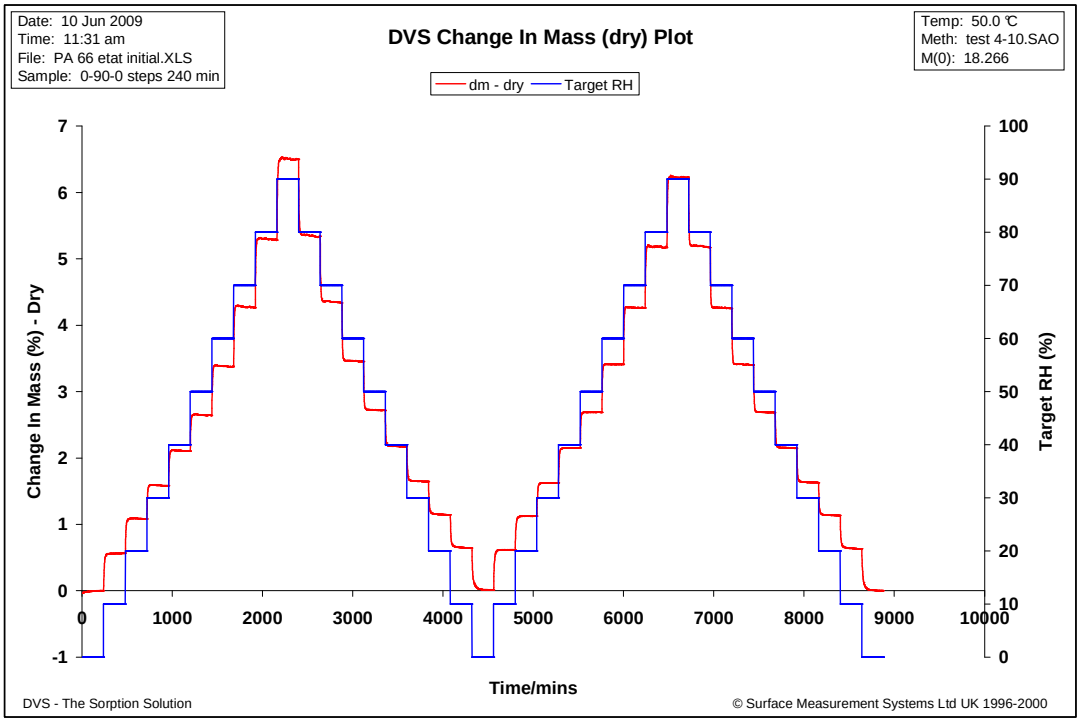


Figure 33 : Isothermes de sorption réalisée par DVS

4. Essais de vieillissement

Afin d'étudier le vieillissement des matériaux dans des conditions proches de celles subies sur véhicule, les éprouvettes ont été vieillies en autoclave avec un équipement de la société CLEMESSY, qui permet de fermer hermétiquement l'enceinte thermique afin d'augmenter la température du liquide au-delà de sa température d'ébullition sous pression atmosphérique. Ainsi, les tests sont effectués en immersion à des températures de 115°C, 130°C et 140°C dans chacun des trois milieux (eau, glycol et mélange 50/50). En cours d'essai, les paramètres de température et de pression sont suivis et enregistrés. La régulation de température est de ±1°C.

Les éprouvettes préparées pour le vieillissement sont disposées dans des tubes en verre dans lesquels elles sont fixées à des supports par des fils, le tout étant en acier inoxydable. Pour conserver un volume de liquide suffisant par rapport au volume occupé par les éprouvettes, une limite de 25 éprouvettes par tube a été fixée. Chaque autoclave peut contenir 4 tubes au maximum soit 100 éprouvettes. De plus, un autoclave ne contient qu'un seul type de milieu ; chaque tube est rempli à son maximum du liquide de vieillissement. La cuve l'est également.



Figure 34 : Photos de l'extérieur de l'autoclave (à gauche), des tubes en immersion dans l'autoclave en vue du dessus (en haut à droite) et du positionnement des éprouvettes dans les tubes (en bas à droite)

Après chaque vieillissement, les éprouvettes sont conservées dans les tubes dans leur bain d'immersion en attendant leur caractérisation. Elles sont ensuite séchées minutieusement en surface puis pesées systématiquement afin de déterminer leur absorption massique de solvant.

4.1 Caractérisations mécaniques

La résistance mécanique du matériau est un critère essentiel pour étudier l'état du vieillissement du matériau et notamment l'évaluation de la résistance à la traction uniaxiale.

Le principe de ce test est simple : il s'agit d'imposer une vitesse de déplacement de traverse constante parallèle à l'éprouvette, préalablement fixée dans des mors auto-serrant, en suivant l'évolution de la force de réponse engendrée par le déplacement jusqu'à rupture de l'éprouvette grâce à une cellule de force ainsi que l'allongement subi par l'éprouvette grâce à un système extensométrique.

Cette méthode permet d'obtenir la courbe de la contrainte (force ramenée à la section de l'éprouvette), exprimée en MPa, en fonction de l'allongement, exprimé en pourcentage de la longueur initiale de l'éprouvette testée.

A partir de cette courbe, on obtient les caractéristiques suivantes :

- E, le module d'élasticité en traction. Il correspond à la pente de la courbe de traction entre 0,05% et 0 ,25% d'allongement, c'est-à-dire dans le domaine élastique.
- σy et εy, la contrainte et la déformation au seuil d'écoulement respectivement qui correspondent à la plus petite contrainte et la plus petite déformation pour lesquelles un accroissement de la déformation a lieu sans accroissement de la contrainte.
- σr et εr, la contrainte et la déformation à rupture de l'éprouvette respectivement.

Ce test est réalisé selon les spécifications de l'ISO 527 sur les éprouvettes de 3 mm d'épaisseur. La vitesse de déplacement choisie est de 1 mm/min pour la détermination du module (jusqu'à 0,25 % d'allongement) et de 5 mm/min jusqu'à rupture. Il est réalisé sur un équipement Z030 de la société ZWICK, dont la vitesse de déplacement de la traverse, la cellule de force (30kN) et le système extensométrique font l'objet de vérifications COFRAC. Pour chaque essai de traction, un minimum de 5 éprouvettes est testé. L'incertitude de mesure de cet appareil est de 5%.

4.2 Caractérisations physiques

Au cours de l'étude, différents moyens de caractérisations physiques ont été mis en œuvre afin de pouvoir corréler au mieux les propriétés mécaniques du matériau à ses propriétés microstructurales. Ainsi plusieurs propriétés ont été déterminées :

- Pour les deux matériaux, le taux de cristallinité et la température de fusion ont été déterminés par analyse enthalpique différentielle.
- La température de transition vitreuse a été déterminée par analyse mécanique dynamique.
- Pour le matériau composite, le taux de fibres de verre a été déterminé par thermogravimétrie.

a. Analyse enthalpique différentielle (AED)

- Principe

La calorimétrie différentielle à balayage permet de déterminer les enthalpies lorsqu'un matériau subit un changement d'état sous l'influence de la température.

Le matériau PA66 étant semicristallin, les propriétés observées sont le pic de cristallisation (phénomène exothermique) et le pic de fusion (endothermique).

- Appareil et mode opératoire

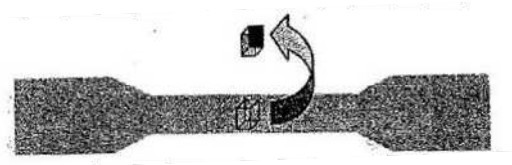
L'appareil utilisé pour l'étude est une DSC30 de METTLER TOLEDO, montée sur cuve d'azote liquide, permettant ainsi d'alterner des phases de chauffage et de refroidissement. Les analyses sont réalisées en conformité avec la norme ISO 11357-3.



Figure 35 : Photo d'un module de DSC avec ses deux capsules (l'une vide et l'autre contenant le matériau à tester)

La méthode consiste à chauffer de 25 à 300°C, entraînant ainsi une première fusion du matériau. Il s'en suit une stabilisation de 5 minutes à 300°C, puis un refroidissement à 200°C, entraînant ainsi la recristallisation du matériau. Une seconde montée en température jusqu'à 300°C est ensuite appliquée. Les rampes de montée et descente en température sont réglées à 20°C/min, le tout étant réalisé sous débit d'azote de qualité 5.0 à 90 ml/min.

Les mesures ont été réalisées sur des échantillons de 5 à 10 mg prélevés au milieu de l'éprouvette dans toute l'épaisseur du matériau (surfaces et cœur). L'échantillon est ensuite placé dans une capsule de 40 µl en aluminium, fermée avec un couvercle serti. Une autre capsule vide, mais sertie également, sert de référence.



L'enthalpie de fusion est mesurée en intégrant l'aire sous le second pic de fusion jusqu'à la ligne de base.

Le taux de cristallinité est proportionnel à l'enthalpie de fusion :

$Xc = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0}$ où ΔH_f^0 est l'enthalpie de fusion d'un échantillon idéal 100% cristallin de polyamide 66. La valeur de ΔH_f^0 est donnée dans différentes publications. Elle est de 195,9kJ/kg.

b. Analyse thermogravimétrique

Le principe de cette mesure est de suivre le poids du matériau au cours de la montée en température du four. L'échantillon d'une trentaine de milligrammes est placé dans un creuset en alumine de 70 µl. Le four permet une montée en température suffisante pour dégrader la matière organique sous atmosphère inerte puis oxydante. La masse étant suivie tout au long de cette opération, le logiciel permet d'établir un rapport de masse entre la matière restant à la fin de l'expérience (matière minérale) et la masse initiale de l'échantillon. On détermine ainsi le taux de cendres, c'est-à-dire dans notre cas le taux de fibres de verre dans le composite.

L'appareil utilisé pour réaliser cette mesure est un TDA/STDA 851 de Mettler Toledo, équipé d'une microbalance précise à 1µg et dont le four permet de chauffer jusqu'à 1100°C.



Figure 36 : Photo d'un creuset de thermogravimétrie sur la nacelle équipée de thermocouples et reliée à une microbalance avant son introduction dans le four

Les essais sont réalisés conformément à la norme ISO 11358. L'essai consiste en une première chauffe sous balayage d'azote (100ml/min) de 25°C à 550°C à 10°C/min puis en une seconde chauffe de 550°C à 800°C sous balayage d'oxygène (100ml/min) à 10°C/min.

4.3 Analyse Karl Fisher

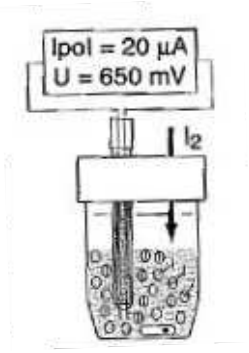
Le but de cet essai est de déterminer le pourcentage massique d'eau contenue dans un échantillon. Cette mesure est rendue possible par la neutralisation de l'eau par l'iode en milieu alcoolique et en présence d'imidazole selon la réaction :

$$ROH + SO_2 + RN \rightarrow (RNH)^{\bullet} SO_3R$$

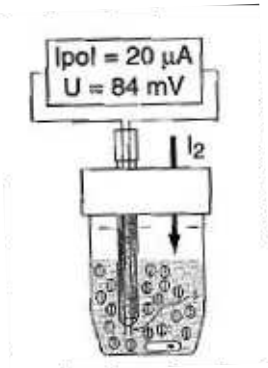
$$(RNH)^{\bullet} SO_3R + I_2 + H_2O \rightarrow (RNH)^{\bullet} SO_4R + 2(RNH)I$$

L'eau est ainsi neutralisée par l'iode. Le principe de la détermination de la fin de titration est alors très simple. Le titrage Karl Fisher utilise une indication bivoltmétrique. Un faible courant constant de polarisation (Ipol) est appliqué à une électrode à deux pointes de platine.

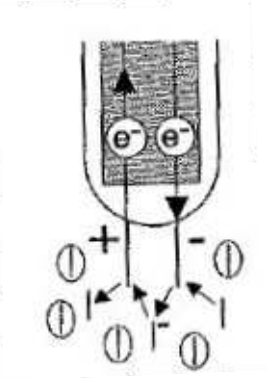
Tant que l'iode ajouté réagit avec l'eau, la solution titrante ne contient pas d'iode libre. Une forte tension est nécessaire pour maintenir le courant de polarisation appliqué à l'électrode à la valeur définie.



Dès que toute l'eau a réagi avec l'iode, la solution titrante contient de l'iode libre. Cet iode rend la solution conductrice. Pour maintenir le courant de polarisation constant, la tension doit diminuer. Cette baisse de tension au-dessous d'une valeur définie sert d'indicateur de fin de titrage.



Lors de la conduction ionique, une molécule d'iode migre vers la pointe de platine chargée négativement où elle se charge de deux électrons pour former deux ions iodure (2 I⁻). Ces deux ions portant une charge négative migrent immédiatement vers la pointe de platine portant une charge positive où ils perdent leur électron et reforment la molécule d'iode.



L'appareil Karl Fisher utilisé pour cette titration est un DL38 de Mettler Toledo. Il est équipé d'un four DO 337 permettant de chauffer à 300°C. Un balayage d'azote de qualité 5.0 permet de transporter le gaz humide du four vers le vase de titration. Le gaz barbote dans le milieu de titration permettant ainsi le dosage.



Figure 37 : Photo du dispositif Karl-Fisher avec le four permettant la chauffe de l'échantillon (à droite) , les bouteilles contenant la réserve de solvants et réactifs et le titrateur

Le dosage est fait grâce au solvant Hydranal® COMPO-SOLVER E et au titrant Hydranal® COMPOSITE 5 (signifiant qu'1mg de titrant neutralise 5mg d'eau). La concentration du titrant est vérifiée avant toute série de mesures avec un standard Hydranal® Water standard 10.0. Tous les produits Hydranal® sont fournis par la société SIGMA-ALDRICH.

La méthode utilisée pour ce titrage est la suivante : un prélèvement de 100 à 200 mg est réalisé au milieu de l'éprouvette. Celui-ci est alors placé dans le four à 220°C. Un temps d'attente de 300 secondes avant titration est programmé. Le dosage est réalisé en 800 secondes au maximum. Au-delà de ce temps, l'analyse est arrêtée automatiquement.

4.4 Analyse mécanique dynamique

a. Principe

L'analyse mécanique dynamique est utilisée pour étudier les mouvements de faibles amplitudes des chaînes moléculaires de la phase amorphe du polymère et les temps de relaxation liés à ces mouvements.

En appliquant une déformation harmonique ε(t), de fréquence ω et d'amplitude ε_0, on obtient une contrainte résultante et harmonique, de même fréquence et déphasée d'un angle δ :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 \exp(i\omega t)$$

$$\sigma^* = \sigma_0 \exp(i\omega t + \delta)$$

Ainsi, par analogie avec l'élasticité linéaire, on définit le module complexe :

$$E^* = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = E' + iE''$$

E' est le module de conservation qui caractérise l'énergie accumulée dans l'échantillon sous forme élastique :

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\cos\delta$$

E'' est le module de perte qui caractérise l'énergie dissipée dans le matériau par les frottements internes :

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\sin\delta$$

Le rapport de ces deux modules définit le facteur d'amortissement :

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'}$$

Ce facteur est maximum à chaque température de transition.

b. Appareil et conditions d'essai

L'appareil utilisé pour cet essai est un analyseur mécanique dynamique DMA 2980 de la société TA Instruments, équipé du logiciel THERMAL ANALYSIS. Sa gamme de fréquence varie de 0,1Hz à 1000Hz et sa gamme de température de -145°C à 600°C. La précision des mesures de température est de ±3°C.

Le mode de sollicitation retenu pour cette étude est la flexion simple encastrée.

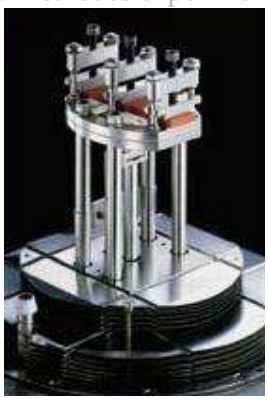


Figure 38 : Photo du dispositif de mors de DMA

L'échantillon est donc coupé dans une éprouvette de 3mm d'épaisseur en son milieu à 65mm de longueur. Nous mesurons ensuite E', E'' et tan δ à une fréquence d'1Hz de -150°C à 200°C à la vitesse de 3°C/min avec un déplacement de ±10µm (valeur qui permet de respecter la condition de viscoélasticité linéaire).

4.5 Méthode de caractérisation de la structure chimique

a. A l'échelle moléculaire par spectroscopie infrarouge

Cette méthode d'analyse permet de déterminer la structure chimique du matériau et son évolution en fonction du temps de vieillissement des échantillons.

Les mesures de spectroscopie infrarouge sont réalisées en mode réflexion sur les échantillons vierges et vieillis. Les spectres infrarouges sont enregistrés, entre 400 et 4000cm-1, par un spectrophotomètre à transformée de Fourier Bruker 27 dont la résolution spectrale est de 4cm-1. Avant chaque essai, un blanc est réalisé en moyennant 15 scans et chaque spectre est obtenu en moyennant 32 scans.

b. A l'échelle macromoléculaire

Le but de cette analyse est de pouvoir suivre l'évolution de la longueur des chaînes du polymère au cours des vieillissements. Nous avons pour cela utilisé deux méthodes :

- détermination de la masse molaire viscosimétrique par mesure de la viscosité en solution diluée,
- détermination de la distribution massique en masse molaire par chromatographie d'exclusion stérique.

- Viscosimétrie en solution diluée

Cette mesure est faite selon la norme ISO 307. La technique de détermination de la viscosimétrie en solution diluée consiste à dissoudre une masse connue de matériau dans le solvant approprié. Cette solution de PA66 de concentration connue autour de 0,005 g/ml dans l'acide formique passe à travers un tube Ubhelode, le temps de passage de la solution dans le tube est ainsi déterminé. On détermine alors la viscosité spécifique (η_{sp}) :

$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} \times 100$ où t_0 est le temps de passage du solvant seul dans le tube ;

t est le temps de passage de la solution diluée dans le même tube.

La formule de Huggins permet ensuite de calculer la viscosité intrinsèque ([η]):

$\eta_{sp} = [\eta]C + K_H [\eta]^2 C^2$ avec k_H la constante de Huggins ;

C la concentration de la solution en g/ml.

On peut ensuite appliquer la loi de Mark-Houwink : $[\eta] = K\overline{M}_v^{\alpha}$ avec K = 0,11 et α = 0,72 pour le couple acide formique - PA66. L'incertitude de cette méthode est de 700g/mol.

L'appareil utilisé pour la détermination de la viscosité en solution diluée est un viscosimètre capillaire AVS400 de SCHOTT GERATE équipé :

- d'une tête de chauffage permettant de réguler la température du bain de glycol à 25°C±0,05°C,
- d'un système de pression-dépression permettant de remplir le tube automatiquement,
- d'une potence équipée de deux capteurs optiques déclenchant la mise en route et l'arrêt du chronométrage du temps de passage de la solution dans le tube,
- d'un tube Ubhelode type II de diamètre 0,51mm.

- **Chromatographie d'exclusion stérique (CES)**

Principe

La CES est une chromatographie en phase liquide pour laquelle la phase stationnaire est un gel poreux gonflé par la phase mobile. La taille des pores est du même ordre de grandeur que celle des chaînes de polymère en solution. Les molécules de masse élevée n'ont accès qu'à un nombre restreint de pores et sont donc éluées les premières. Les molécules de masse plus faible peuvent pénétrer un volume plus important de la colonne et sont donc éluées plus tardivement.

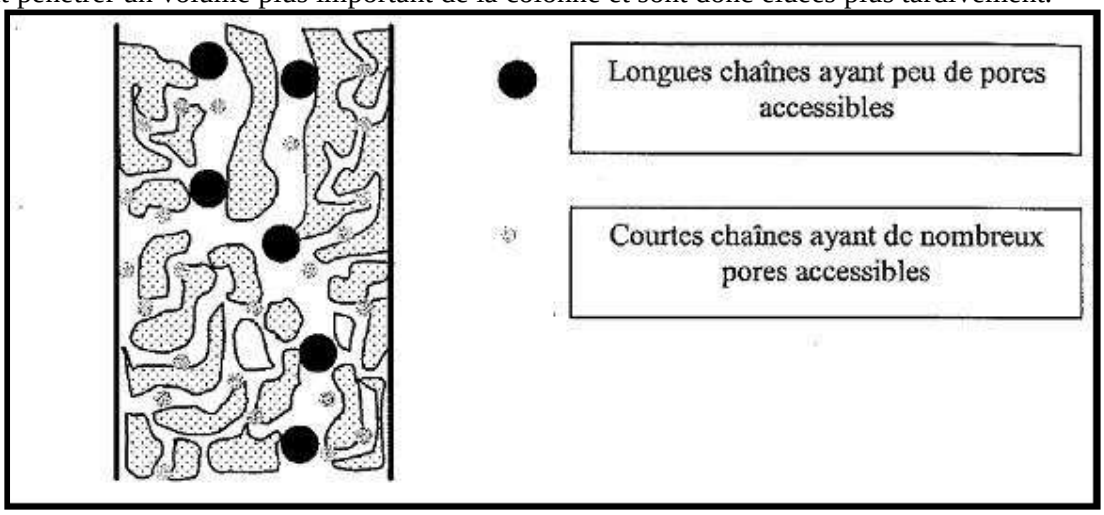


Figure 39 : Schéma de principe du fonctionnement d'une colonne d'exclusion stérique

Le temps d'élution est donc caractéristique de la taille des molécules en solution. Un détecteur (réfractomètre ou UV) en bout de colonne permet de mesurer la quantité de polymère sortant au cours du temps et donc la distribution en taille des chaînes polymériques.

Considérant ni, le nombre de chaînes de masse Mi, on définit la masse molaire moyenne en nombre, Mn, la masses molaires moyenne en poids, Mw, et la masse molaire moyenne en z, Mz ,selon:

$$\overline{Mn} = \frac{\sum_i (C_i)}{\sum_i \frac{C_i}{M_i}} = \frac{\sum_i (n_i M_i)}{\sum_i n_i}$$

$$\overline{Mw} = \frac{\sum_i (C_i M_i)}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i (n_i M_i^2)}{\sum_i n_i M_i}$$

$$\overline{Mz} = \frac{\sum_i \left(C_i M_i^{\,2}\right)}{\sum_i C_i M_i} = \frac{\sum_i \left(n_i M_i^{\,3}\right)}{\sum_i n_i M_i^{\,2}}$$

On définit alors l'indice de polymolécularité qui caractérise la largeur de la distribution par :

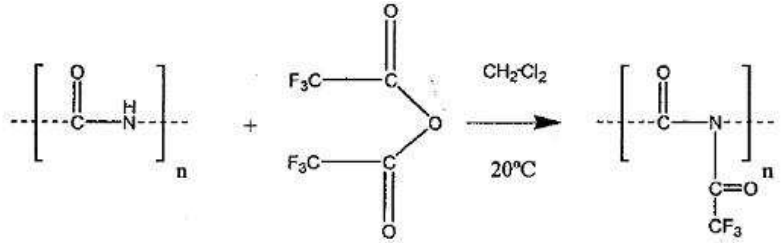
$$I = \frac{\overline{Mw}}{\overline{Mn}}$$

Pour mesurer la masse molaire, on peut utiliser des standards de type polystyrène de masses molaires connues et dont le temps d'élution permet d'étalonner la colonne chromatographique. Dans ce cas, la masse est donnée en équivalent polystyrène et ne correspond pas à la valeur réelle de la masse molaire du polymère.

La seconde possibilité est de placer en sortie de la colonne un viscosimètre capillaire à perte de charge pour mesurer directement la masse absolue du polymère par détermination directe des cœfficients de Mark-Houwink.

Application au polyamide 66

Les polyamides aliphatiques ne sont pas solubles dans les solvants les plus couramment utilisés dans les colonnes chromatographique de CES. On doit donc fonctionnaliser le polyamide pour le rendre soluble à température ambiante dans des éluants classiques tels que le dichlorométhane. Une procédure de fonctionnalisation a été décrite par Jacobi et al.[57]. Les éprouvettes de matériau sont mises en suspension dans un mélange de dichlorométhane (DCM) et d'anhydride trifluoroacétique (ATFA), de telle manière que la concentration en PA66 soit de l'ordre de 0,25%.



A mesure que la réaction de fonctionnalisation se produit, le polyamide 66 se solubilise dans le dichlorométhane. La solution ainsi obtenue est filtrée à 0,2 µm avant d'être injectée dans la colonne chromatographique. Un témoin de toluène est ajouté, à une concentration de 5/1000 en volume, afin de contrôler la qualité de l'analyse.

Le volume injecté est 100 µL à un débit de 1,0 ml/min. L'ensemble de l'appareil est placé dans un four régulé à 30°C.

Appareil

Les masses molaires ont été déterminées par Rhodia au Centre de Recherche et Technologie de Lyon (St FONS). Les mesures sont données à 500g/mol d'incertitude.

Leur appareil, un PL120 avec détecteur viscosimétrique, est équipé d'un passeur d'échantillon WATERS 717, de quatres colonnes PLgel 5µm Mixted-C 300*7,5mm précédées de pré colonnes 5 µm, d'un détecteur UV2000 SPECTRA PHYSIQUE, utilisé à 270 nm de longueur d'onde, et d'un viscosimètre capillaire type pont de Wheatstone en série.

CHAPITRE III : CARACTERISATION INITIALE

Avant d'aborder l'étude de l'évolution des propriétés et de la structure chimique du PA66 et de son composite PA66GF30 au cours du vieillissement, une caractérisation complète du matériau non vieilli s'avère nécessaire.

1. Structure chimique du matériau

1.1 A l'échelle moléculaire : Spectroscopie IR

Les spectres du PA66 et du PA66GF30 non vieillis sont représentés sur la figure 40.

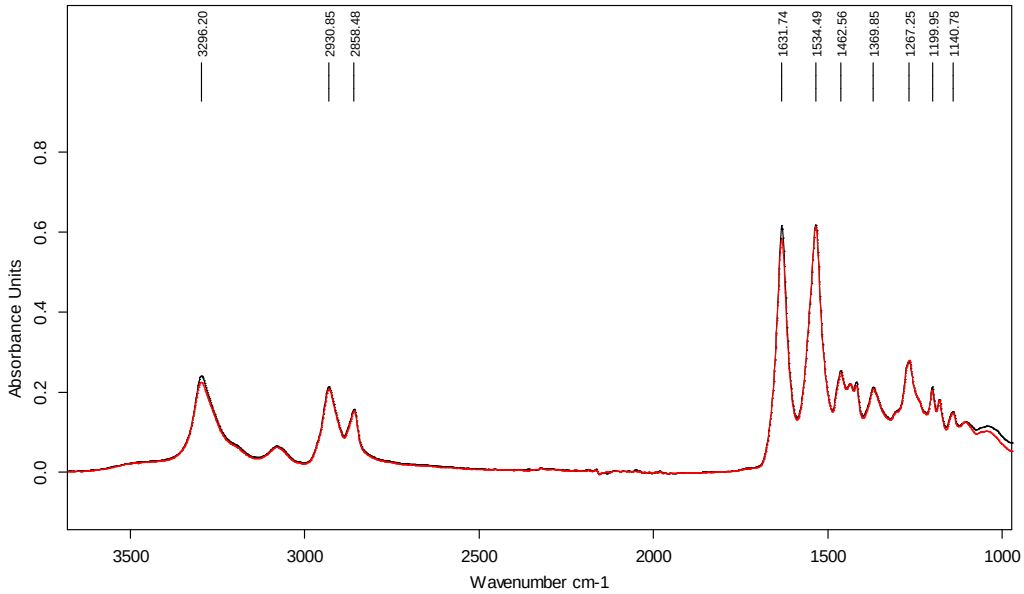


Figure 40 : Spectres infrarouges du PA66 (en rouge) et du composite PA66GF30 (en noir)

Ces spectres montrent les bandes d'absorption du polyamide décrites dans la littérature. Ils sont parfaitement superposables : on en déduit que la structure chimique est identique.

Nombre d'ondes (cm^{-1})	Attribution des bandes
3300	Vibration N-H
3100	Sous-vibration N-H
2920	Déformation asymétrique CH_2
2860	Déformation symétrique CH_2
1640	Vibration C=O
1540	Vibration C-N
1440	Déformation symétrique CH_2 voisin de N
1420	Déformation symétrique CH_2 voisin de C=O
1370	Vibration CH_2
1200, 1170	Squelette N-C=O

Tableau 12 : Valeurs des bandes caractéristiques du polyamide

1.2 A l'échelle macromoléculaire : CES

La structure macromoléculaire du matériau a été caractérisée par Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES) en équivalent polystyrène et par viscosimétrie en solution diluée. Les chromatogrammes et les résultats des masses molaires sont rapportés dans la figure 41 et le tableau 13.

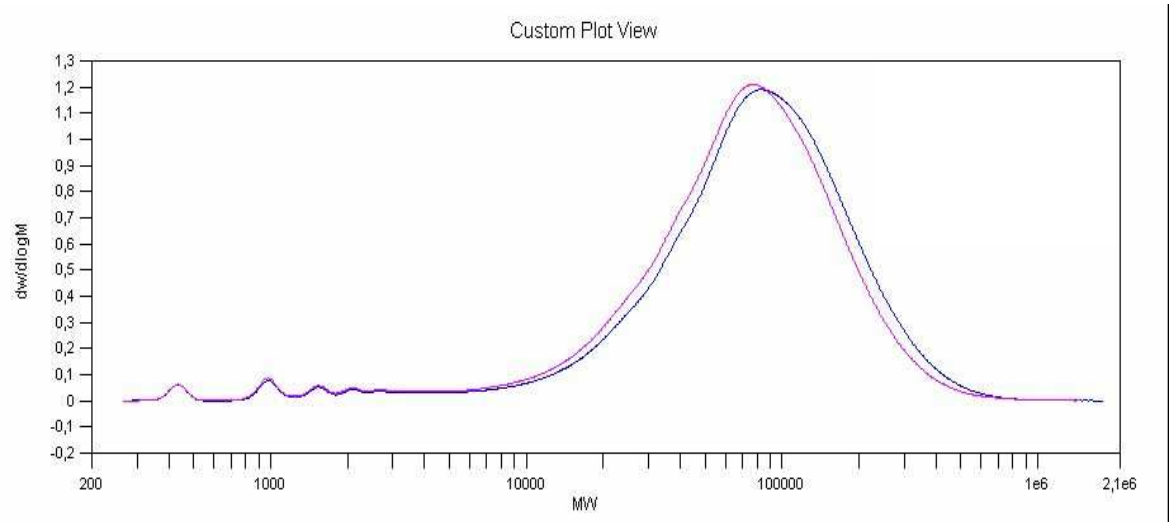


Figure 41 : Distributions des masses molaires du PA66 (en bleu) et de la matrice du PA66GF30 (en rouge) données en équivalent polystyrène

On détermine sur le chromatogramme de l'état initial :

- la distribution gaussienne des masses molaires des chaînes de polymère, entre 1800g/mol et 1.10^6g/mol en équivalent polystyrène.
- les pics caractéristiques des oligomères utilisés dans la synthèse du polymère, de 300 à 1800g/mol en équivalent polystyrène.

	Masse moléculaire (g/mol)			Polymolécularité
	Mv	Mn/PS	Mw/PS	I
PA66	20900±700	39600±500	100100±500	2,5
PA66GF30	19400±700	35500±500	89900±500	2,5

Tableau 13 : Valeurs des masses molaires obtenues par viscosimétrie et chromatographie d'exclusion stérique pour le PA66 et la matrice du PA66GF30

On observe que la masse molaire de la matrice polyamide dans le composite PA66GF30 est légèrement plus faible que le PA66. En effet, la présence d'eau (apportée par l'ensimage) dégrade légèrement la taille des chaînes durant le processus d'extrusion. De plus , la température d'injection du composite est plus élevée que celle du polymère non chargé, ce qui peut engendrer des dégradations. La polymolécularité reste la même pour les deux matériaux. Notons que les valeurs données par la CES ne sont pas des masses molaires absolues de polyamide mais sont

relatives à des masses molaires de standards polystyrène. Les valeurs trouvées de Mv sont proches de celles rapportées dans la littérature[58] de l'ordre de 12000 à 20000 g/mol.

1.3 A l'échelle morphologique du matériau

Le polyamide étant un matériau semicristallin, le taux de cristallinité a été déterminé par Analyse Enthalpique Différentielle selon la norme ISO 11357-3 : $Xc = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0}$ où ΔH_f^0 est l'enthalpie de fusion d'un échantillon idéal 100% cristallin de polyamide 66. Rappelons que la valeur de ΔH_f^0 est de 195,9 kJ/kg.

	Taux de cristallinité (%)
PA66	28±2
PA66GF30	27±2

Tableau 14 : Taux de cristallinités déterminé par DSC pour le PA66 et la matrice du PA66GF30

Le taux de cristallinité est voisin de 30% pour le matériau.

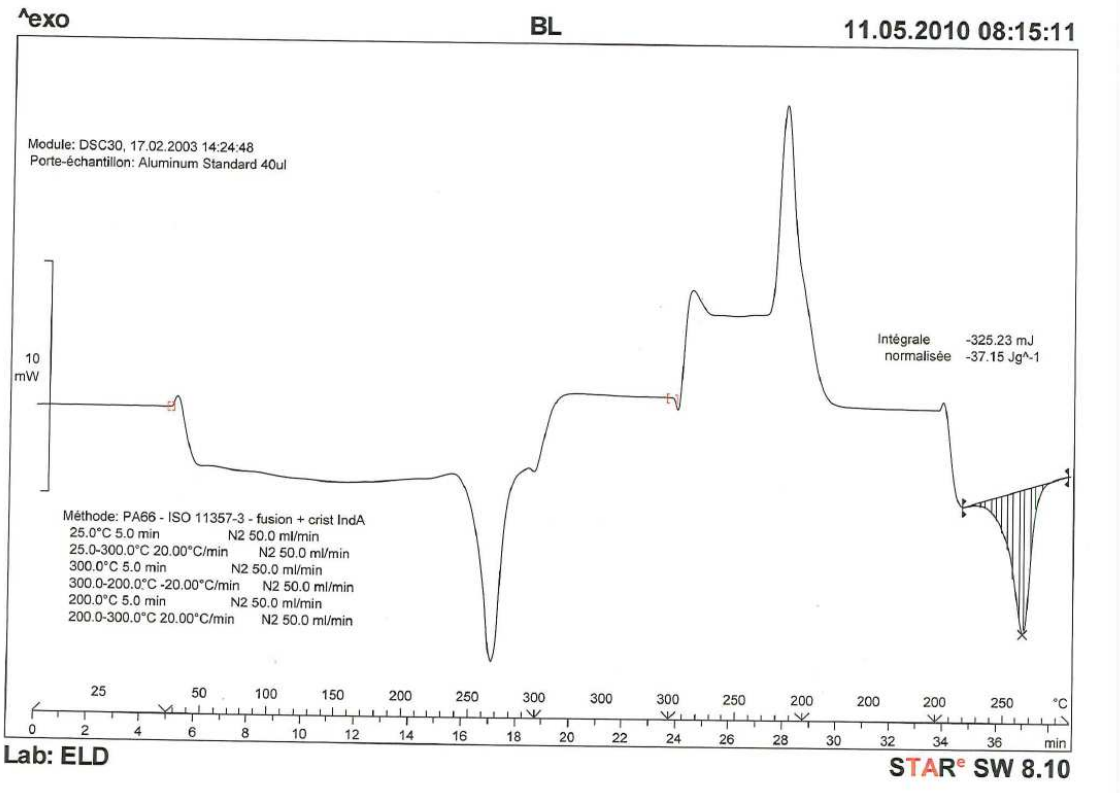


Figure 42 : Thermogramme du composite PA66GF30

2. Taux de renfort dans le composite à matrice PA66

La détermination du taux de renfort est essentielle pour connaître la quantité de matrice présente dans le matériau composite. Le taux de fibres de verre est caractérisé par analyse thermogravimétrique.

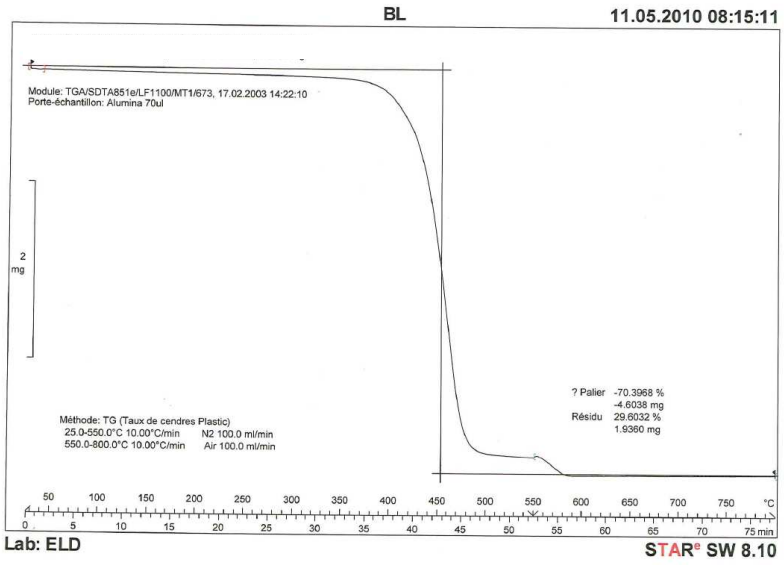


Figure 43 : Détermination du taux de fibres de verre dans le composite par thermogravimétrie

Le taux de fibres de verre de 30% est conforme à celui attendu pour le composite.

3. Propriétés d'hydrophilie du polyamide

Les essais de sorption par DVS à 50°C permettent d'établir les isothermes de sorption du polymère et de la matrice du composite. La figure 44 montre la variation de la concentration massique d'eau à l'équilibre (en %) en fonction de l'activité de l'eau selon :

$\Delta m = \frac{m_0 - m}{m_0}$ avec m_0 la masse du matériau sec et m la masse du matériau à l'équilibre de sorption.

L'activité de l'eau est définie par : $a = \frac{p}{P^0}$ avec p la pression partielle en eau et P^0 la pression de vapeur saturante à la température considérée.

A 50°C, les isothermes de sorption du PA66 et de la matrice du PA66GF30 se superposent parfaitement. Le fait que les cycles de sorption et de désorption se superposent dans les deux cas, indique que l'absorption d'eau est totalement réversible, sans hystérésis.

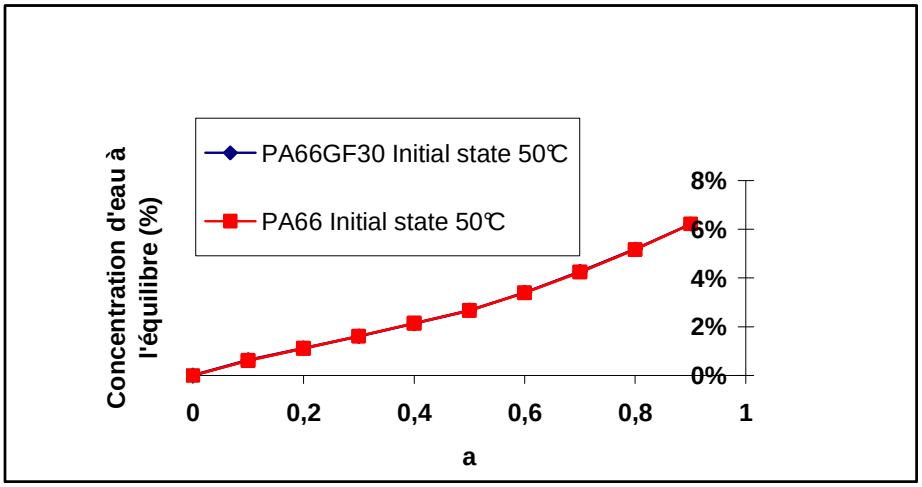


Figure 44 : Isothermes de sorption réalisées à 50°C pour le PA66 et le PA66GF30

Sur l'isotherme de sorption, on observe une partie linéaire, entre l'activité 0 et 0,5, pour laquelle la concentration massique d'eau à l'équilibre dépend linéairement de l'activité de l'eau. La concentration d'eau obéit donc à une loi de Henry selon : $C = S \cdot p$ avec C la concentration en eau dans le polymère, S le paramètre de solubilité et p la pression partielle en eau. Ce mécanisme de sorption est relatif à un mécanisme de dissolution de l'eau dans le polymère. Notons que l'extrapolation de cette droite à l'activité 1 nous donne la concentration d'eau dissoute dans le matériau à 50°C qui est égale à 5,1±0,2%. Au-delà de l'activité 0,5, la courbure positive observée est décrite par un mécanisme de formation d'agrégats d'eau. Ce phénomène est décrit par la loi[59-60]: $V = \alpha a + \beta a^n$ avec V la fraction volumique d'eau absorbée, a l'activité de l'eau, α est proportionnelle à la solubilité et β et n des grandeurs relatives à la formation des agrégats d'eau. n représente le nombre de molécules d'eau par agrégat.

Matériau	Etat initial	α (*10^{-4})	β (*10^{-4})	n
PA66	50℃	570	209	3,8
PA66GF30	50℃	581	201	3,8

Tableau 15 : Valeurs des constantes de sorption d'eau par DVS pour le PA66 et le PA66GF30

On observe que l'hydrophilie de la matrice du composite est égale à celle du polyamide, ce qui indique que la présence de fibres de verre ne joue aucun rôle.

4. Propriétés mécaniques

4.1 Par analyse mécanique dynamique (DMA)

Le spectre thermomécanique du matériau sec présente trois transitions nommées γ, β et α, suivant une température croissante, établies à partir de la détermination de tanδ.

- La transition γ, située à -123°C, peut être attribuée aux oscillations des groupements CH_2 sur eux-mêmes.
- La transition β, caractéristique des mouvements locaux généralement les plus actifs sur le plan mécanique dans la matrice polymère, est située à -39°C (contre -28°C dans la littérature).
- La transition α sous 1 hertz associée à la transition vitreuse du PA66, caractéristique des mouvements coopératifs le long de la chaîne macromoléculaire, est égale à 91°C, donc proche de la valeur de 97°C donnée dans la littérature.

	Température du pic de tanδ pour chaque transition (°C)	
	PA66	PA66GF30
γ	-137	-125
β	-58	-39
α	72	93

Tableau 16 : Valeurs de tanδ pour les transitions du PA66 et du PA66GF30

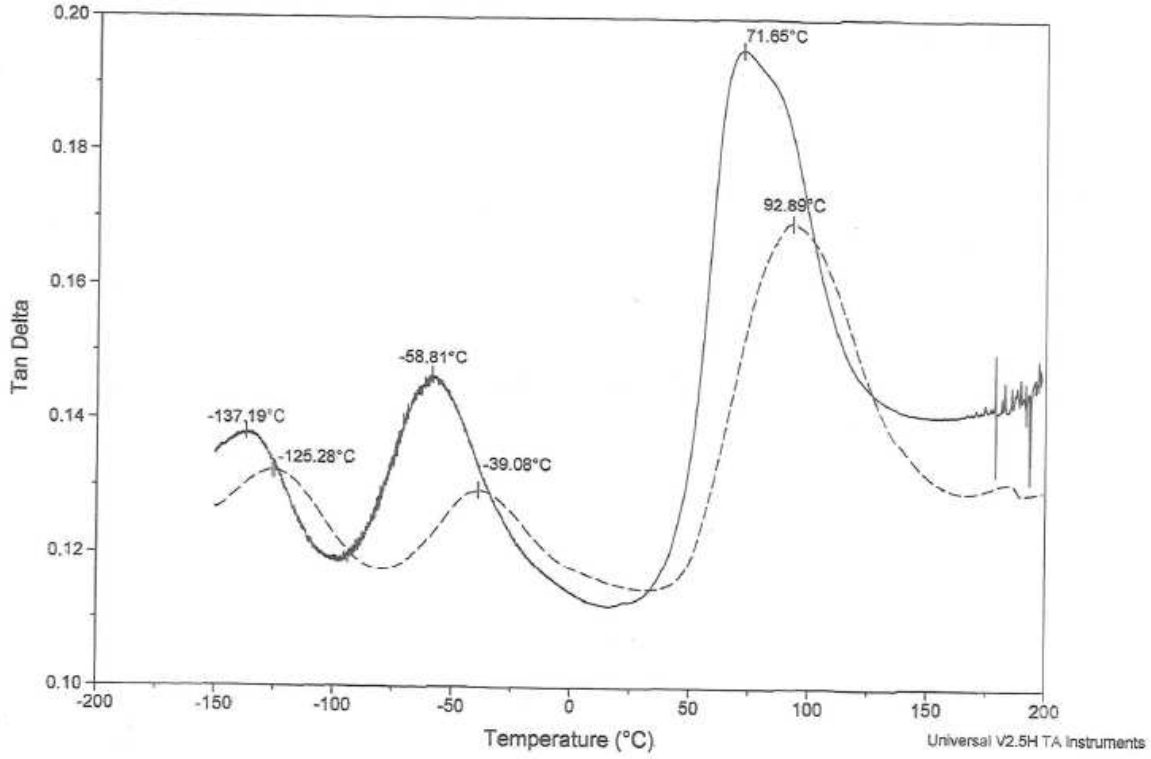


Figure 45 : Courbes tanδ obtenues par DMA pour le PA66 (——) et le PA66GF30 (------)

4.2 Par traction uniaxiale

Les tests de traction uniaxiale du PA66 et du PA66GF30 secs permettent de déterminer les grandeurs caractéristiques mécaniques : module de traction, seuil d'écoulement, allongement et contrainte à la rupture pour chacun des deux matériaux.

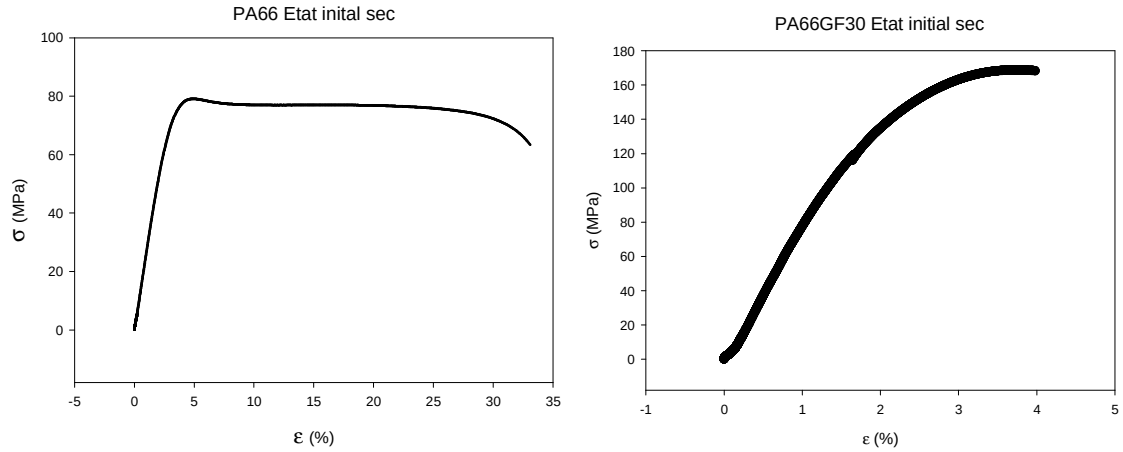


Figure 46 : Courbes de traction uniaxiale du PA66 et PA66GF30 secs à 23°C

On observe un phénomène d'écoulement dans le PA66 à température ambiante à sec avec une contrainte au seuil de 80MPa. De plus, l'allongement à la rupture est important (de l'ordre de 30%). La présence de la fibre de verre modifie ces propriétés, rendant le composite fragile avec la disparition du seuil d'écoulement et une augmentation significative du module de traction (2400MPa pour le PA66 contre 9000MPa pour le PA66GF30). La contrainte à rupture est augmentée d'un facteur supérieur à 2 (de 75 à 170MPa) et l'allongement à rupture est très fortement diminué (de 30% à 4% pour le PA66GF30).

	PA66	**PA66GF30**
E (MPa)	**2400**	**9000**
σ_y (MPa)	**80**	**-**
ε_r (%)	**~30**	**4**
σ_r (MPa)	**~75**	**170**

Tableau 17 : Propriétés mécaniques en traction uniaxiale selon l'ISO 527

Conclusion

Après avoir caractérisé les matériaux polyamide et composite à l'état initial sec, la suite de l'étude est focalisée sur l'étude de l'évolution des propriétés lorsque ces matériaux sont immergés dans l'eau, dans le glycol, puis dans le mélange équivolumique eau/glycol (appelé antigel), en relation avec la structure chimique. L'étude du vieillissement se fera sous deux aspects :

- Aspect physique avec l'étude des interactions physiques polymère-solvant.
- Aspect chimique avec l'étude de la réaction chimique polymère-solvant.

L'échelle de temps permet de distinguer les deux aspects. Elle est courte pour le vieillissement physique, de l'ordre de quelques heures, et longue pour le vieillissement chimique, de l'ordre de 1000 heures.

CHAPITRE IV : INTERACTION EAU/MATERIAUX

Deux aspects sont à envisager :

- Aspect physique avec l'absorption de l'eau dans le polymère et la matrice du composite sans modification de la structure chimique.
- Aspect chimique avec la réaction de dégradation chimique par hydrolyse.

1. Interaction physique eau/matériau

L'interaction physique du matériau avec l'eau est liée à l'absorption de l'eau dans le polymère et dans la matrice du composite. Nous étudierons les propriétés de sorption d'eau dans le polymère et la matrice du composite, puis les conséquences de cette sorption d'eau sur les propriétés de ces matériaux.

Deux grandeurs caractérisent l'absorption d'eau : la concentration d'eau à l'équilibre dans le matériau et la diffusivité.

1.1 Détermination de la concentration d'eau à l'équilibre

a. Par gravimétrie classique :

Les échantillons immergés dans l'eau à 100°C. La concentration massique d'eau dans le polymère déterminée selon la relation définie au chapitre I.3.1.a. Les courbes de sorption du PA66 et de la matrice du PA66GF30 sont présentées en figure 47.

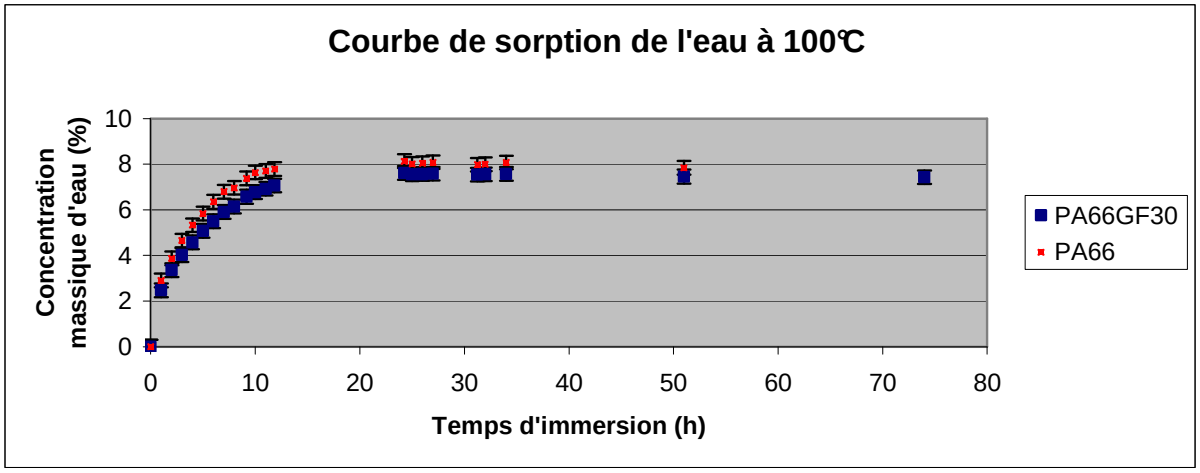


Figure 47 : Courbes de sorption du PA66 et du matériau PA66GF30 immergés dans l'eau à 100°C

	m_∞ (%)	m_∞ (%) Modh Ishak
PA66	8 ± 0,3	8,8
Matrice du PA66GF30	7,6 ± 0,3	8

Tableau 18 : Concentration d'eau à l'équilibre dans le PA66 et dans la matrice du PA66GF30 par immersion dans l'eau à 100°C et rapportée par Mohd Ishak et al.[61]

Les valeurs de concentration d'eau à l'équilibre sont proches de celles rapportées par Modh Ishak et al. dans la littérature : ≈8%. La matrice du composite absorbe un peu moins d'eau (7,6%) que celle du polymère seul (8%), en raison de la présence des fibres de verre. Notons que :

a) les courbes de sorption ne donnent pas accès aux mécanismes de sorption.
b) les expérimentations n'ayant été conduites en immersion qu'à la seule température de 100°C, l'énergie d'activation de la concentration d'eau à l'équilibre n'a pu être établie.

b. Par la méthode Dynamic Vapor Sorption (DVS)

Cette méthode gravimétrique mesure la prise de masse d'eau, à 0,1µg près, en fonction de l'activité de l'eau. Elle permet d'établir les isothermes de sorption de l'eau dans le polymère. Les isothermes de sorption d'eau ont été établies à 50°C, 60°C et 70°C pour la matrice du PA66GF30 et sont reportées sur la figure 48.

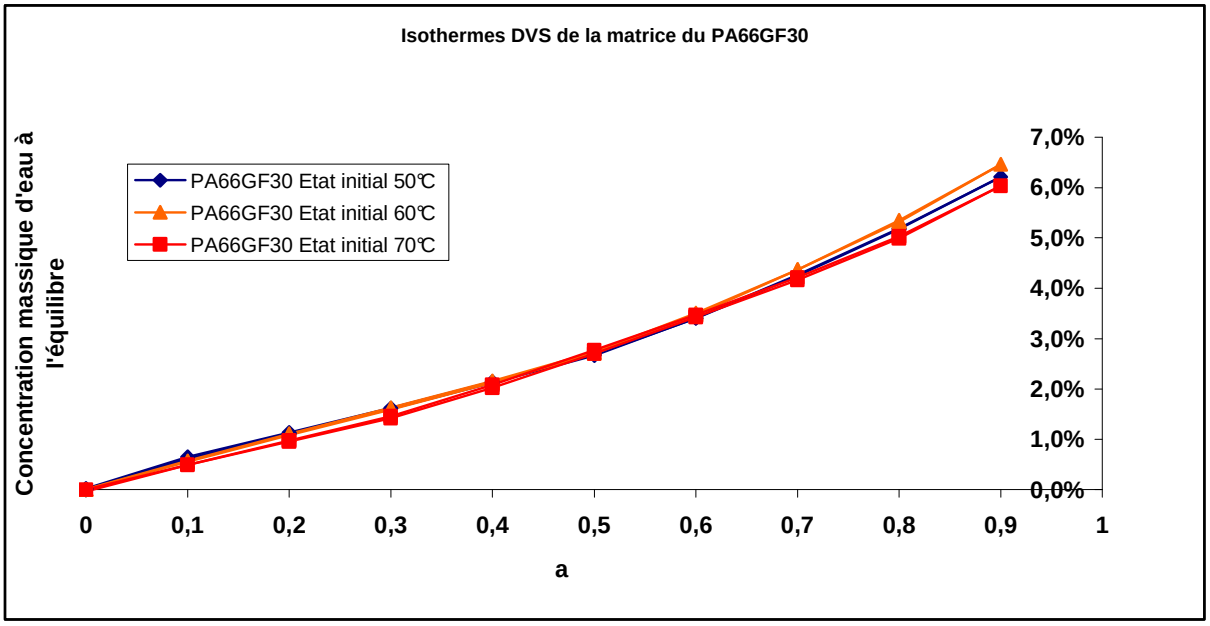


Figure 48 : Isothermes de sorption d'eau de la matrice du composite PA66GF30

On n'observe pas d'hystérésis entre le cycle d'absorption et de désorption de l'eau, ce qui indique que le phénomène d'absorption d'eau est parfaitement réversible.

Sur les isothermes de sorption, on observe la partie linéaire, pour une activité inférieure à 0,5, pour laquelle la concentration massique d'eau à l'équilibre est proportionnelle à l'activité de l'eau (loi de Henry). Au-delà de a=0,5, la courbure positive observée est décrite par un mécanisme de formation d'agrégats.
Les isothermes se superposent quelle que soit la température.

Dans le domaine d'activité a<0,5 où la loi d'Henry ($\boldsymbol{C = S \cdot p}$) s'applique, il est possible de calculer la solubilité à l'activité de 0,5 à chaque température par la formule : $\boldsymbol{S = \frac{m_\infty \rho}{18\,p}}$ (mol.m^{-3}.Pa^{-1}) avec $\boldsymbol{\rho}$ la masse volumique du polymère (1140 g/L) et p la pression partielle en eau. En traçant le graphique ln(S)=f(1/RT) (cf. figure 49), on remarque que les points sont alignés, ce qui indique que la solubilité obéit à la loi d'Arrhénius. On en déduit l'énergie d'activation de solubilité. Ces valeurs sont rapportées dans le tableau 19.

	m_∞ (%)	S (mol.m^{-3}.Pa^{-1})	Hs (kJ/mol)
50°C	2,7	1050	-42,2
60°C	2,7	680	
70°C	2,7	420	

Tableau 19 : Concentration d'eau et solubilité de l'eau dans la matrice du PA66GF30 à une activité de 0,5

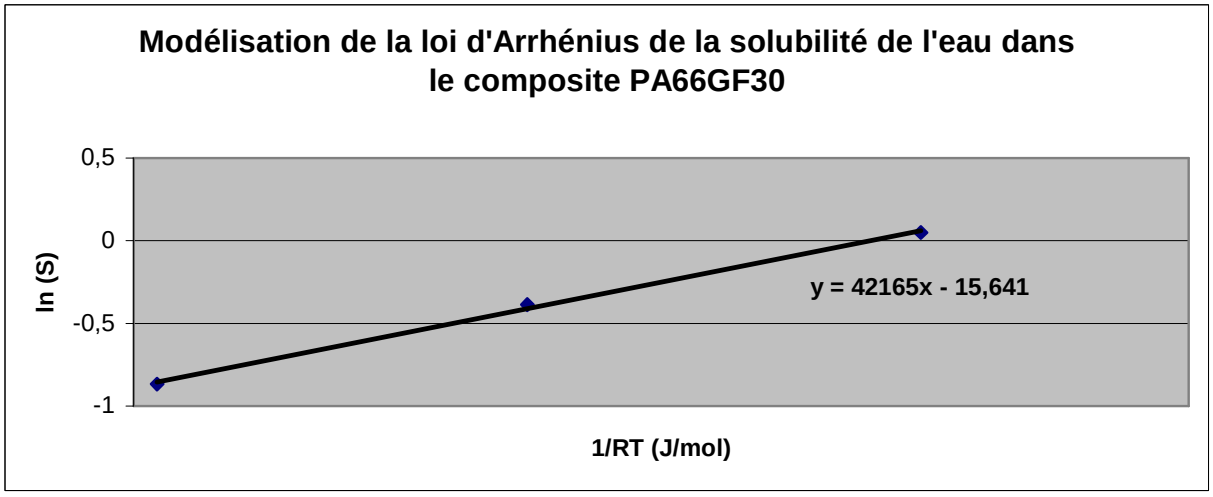


Figure 49 : Calcul de l'énergie de sorption de la solubilité de l'eau dans la matrice du PA66GF30

Ainsi, $\boldsymbol{p = p_0 \exp\left(-\frac{H_p}{RT}\right)}$ avec Hp=43 kJ/mol, l'enthalpie de vaporisation de l'eau, et $\boldsymbol{S = S_0 \exp\left(-\frac{H_s}{RT}\right)}$ avec Hs=-42,2 kJ/mol, l'enthalpie de solubilité de l'eau.

La concentration d'eau obéit donc à une loi d'Arrhénius décrite par : $\boldsymbol{C_\infty = C_{\infty 0} \exp\left(-\frac{H_C}{RT}\right)}$

avec Hc= Hs+Hp= 0,8 kJ/mol≈0, où Hc est l'enthalpie de la concentration d'eau.

Ainsi, la concentration d'eau à l'équilibre dans le polyamide est très peu influencée par la température du milieu d'immersion.

La DVS permet donc :

a) la détermination des mécanismes de sorption d'eau dans le matériau.
b) la détermination de l'enthalpie de solubilité de l'eau dans le matériau.
c) la détermination de l'enthalpie de la concentration d'eau à l'équilibre.
d) de confirmer les valeurs de concentration d'eau à l'équilibre trouvées par gravimétrie classique à l'activité 1, qui tendent vers 7,6%.

1.2 Etude de la diffusivité de l'eau

Selon la littérature, la diffusion de l'eau dans le polyamide peut être décrite par une loi de Fick. En traçant, $m_t = f(\sqrt{t})$, aux temps courts d'absorption, la pente $\left(\frac{\partial m_t}{\partial \sqrt{t}}\right)_0$ de la droite donne accès à la diffusivité selon : $D = \frac{\pi e^2}{16 \cdot m_\infty}\left(\frac{\partial m_t}{\partial \sqrt{t}}\right)_0^2$ avec e l'épaisseur du matériau, m_t la concentration d'eau au temps t, m_∞ la concentration d'eau à l'équilibre et $\left(\frac{\partial m_t}{\partial \sqrt{t}}\right)_0$ la pente initiale de la courbe $m_t = f(\sqrt{t})$.

	D (m²/s)	D Mosh (m²/s)
PA66	$4{,}57.10^{-11}$	$4{,}45.10^{-11}$
PA66GF30	$3{,}68.10^{-11}$	$4{,}12.10^{-11}$

Tableau 20 : Diffusivité de l'eau à 100°C dans le PA66 et le PA66GF30 et celle rapportée par Modh Ishak et al.[33]

Les valeurs observées sont très proches de celles rapportées par Mohd Ishak[33] pour le PA66. On observe également que la diffusivité de l'eau dans la matrice du composite (30% de fibres de verre) diminue. La présence des fibres et du réseau d'ensimage entre la fibre et la matrice limite cette diffusion.

Avec la connaissance de la valeur de la diffusivité de l'eau, il est alors possible de tracer le modèle de Fick selon $m_t = 1 + S(m_\infty - 1)$

avec $S = 1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\left\{\frac{1}{(2n+1)^2}\exp\left(-\frac{(2n+1)^2}{e^2}\pi^2 Dt\right)\right\}$.

Les courbes de diffusion de l'eau dans le PA66 et dans la matrice du PA66GF30 sont reportées dans la figure 50, ainsi que les modèles de Fick correspondants.

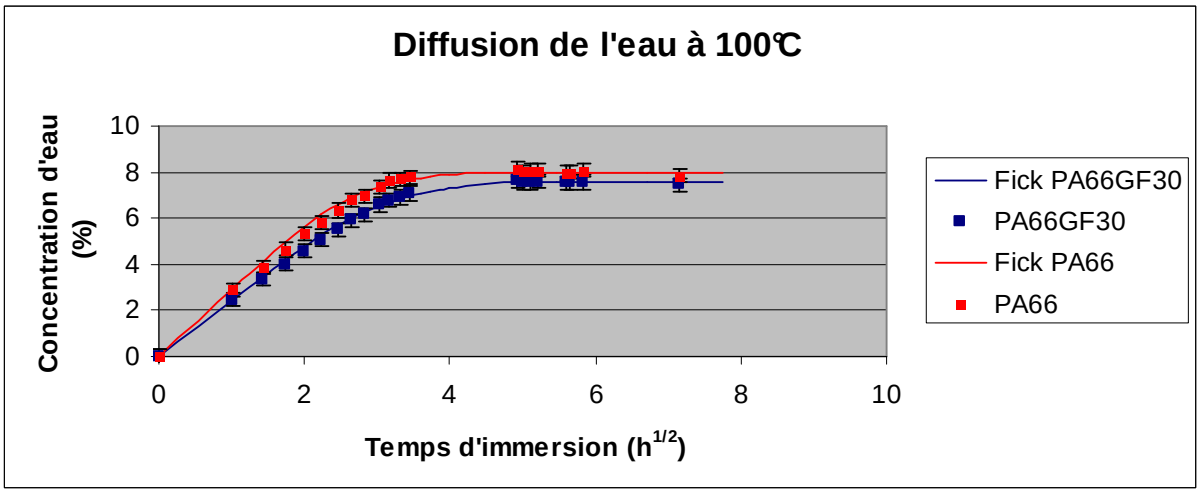


Figure 50 : Courbes de diffusion de l'eau pour le PA66 et le composite PA66GF30 à 100°C et modèles de Fick correspondants

On observe une très bonne corrélation entre les données expérimentales et les modèles de Fick tracés en utilisant les diffusivités déterminées précédemment. La diffusion de l'eau dans le polyamide obéit donc effectivement à une loi de Fick, comme observé par Mosh. De plus, Mosh a déterminé l'énergie d'activation de la diffusion de l'eau dans le PA66 et le composite (cf. bibliographie chap I 3.2.b). Avec ces valeurs, nous avons calculé la valeur de la diffusivité de l'eau à 130°C.

	$D_{130°C}$ (m^2/s)
PA66	16.10^{-11}
PA66GF30	16.10^{-11}

Tableau 21 : Diffusivité de l'eau à 130°C dans le PA66 et le PA66GF30 (les matériaux de l'étude) calculée avec les résultats de Modh Ishak et al.

1.3 Etude du temps caractéristique de la diffusion

La détermination du temps caractéristique de la diffusion en fonction de l'épaisseur de l'échantillon nous renseigne sur l'homogénéité ou non de la dégradation chimique éventuelle. Le temps caractéristique de la diffusion est défini par $t_D = \frac{e^2.\pi}{16.D}$ avec e l'épaisseur du matériau et D la diffusivité à la température considérée. Les valeurs de t_D sont reportées dans le tableau 22.

	t_D 100°C (h)	t_D 130°C (h)
PA66	9	3
PA66GF30	11	3

Tableau 22 : Temps caractéristiques de la diffusion de l'eau à 100°C et 130°C dans le PA66 et le PA66GF30

Les temps caractéristiques de la diffusion restent relativement faibles à 130°C (3 heures environ). Néanmoins, il faudra les comparer aux temps caractéristiques de l'hydrolyse, afin de s'assurer que celle-ci est homogène dans le matériau.

2. Conséquences de l'interaction physique eau/matériau

2.1 Plastification

La plastification est mise en évidence par analyse mécanique dynamique réalisée à 1Hz.

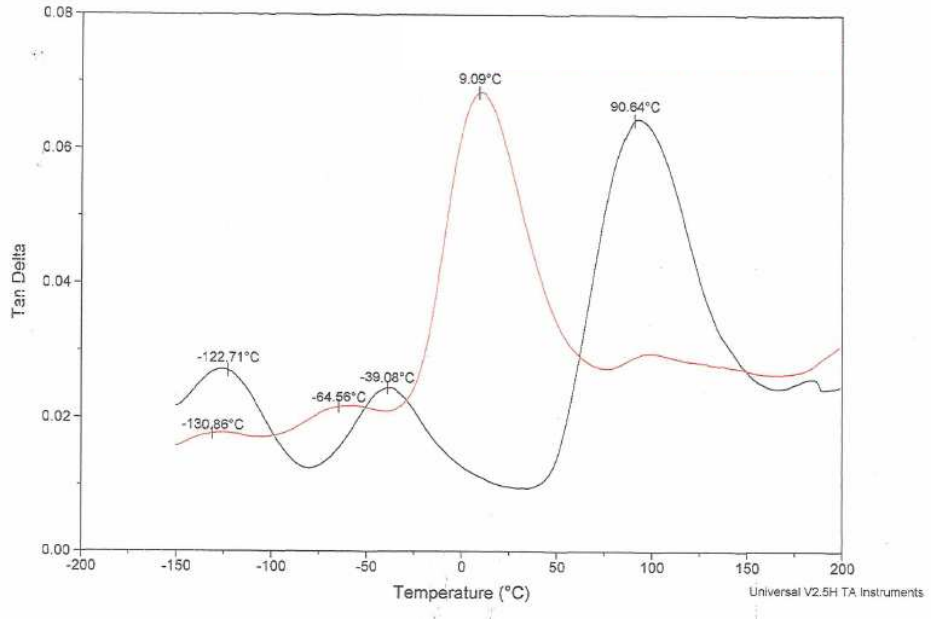


Figure 51 : DMA sous 1Hz du PA66GF30 à l'état initial sec (en noir) et après sorption d'eau à l'équilibre (en rouge)

Le spectre thermomécanique du matériau composite $\tan\delta = f(T) = \frac{E''}{E'}$, avec E' le module de conservation et E'' le module de perte, présente trois pics d'amortissement nommés γ, β et α, suivant une température croissante.

- La transition γ, située à -123°C à l'état initial sec, décroît à -131°C après sorption d'eau.
- La transition β, située à -39°C à l'état initial sec, décroît à -65°C après sorption d'eau.
- La transition α, associée à la transition vitreuse du PA66 égale à 91°C à sec, décroît jusqu'à 9°C après sorption d'eau.

	Température du pic de tanδ pour chaque transition du PA66GF30 (°C)	
	Etat initial sec	Après sorption d'eau de 7,3% d'eau dans la matrice
γ	-123	-131
β	-39	-65
α	91	9

Tableau 23 : Valeur de tanδ pour les transitions du PA66 et du PA66GF30

La température de transition vitreuse du matériau est la plus affectée par l'absorption d'eau, attestant de l'importance du phénomène de plastification.

Le phénomène de plastification mis en évidence par DMA affecte les propriétés mécaniques du matériau.

2.2 Propriétés mécaniques

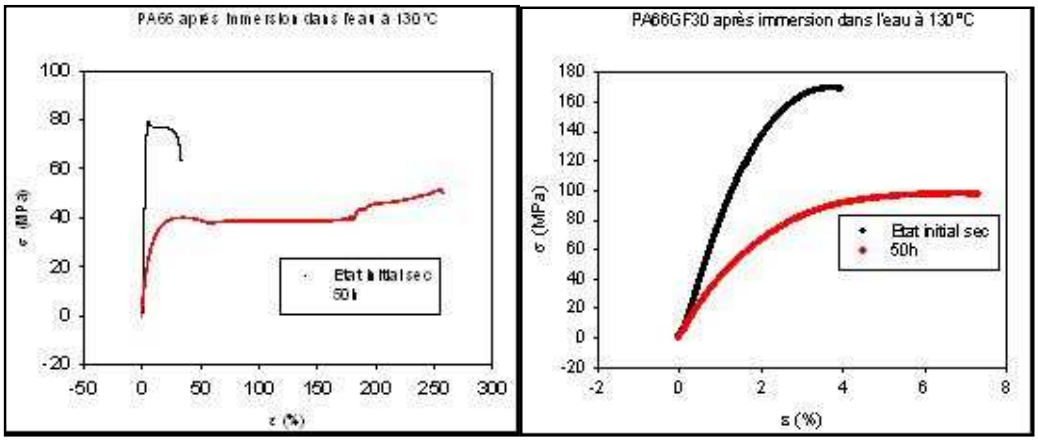


Figure 52 : Propriétés de traction uniaxiale du PA66 (à gauche) et du composite PA66GF30 (à droite) à l'état initial sec (courbe noire) et après sorption d'eau à l'équilibre à 130°C (courbe rouge)

La caractérisation en traction uniaxiale montre une diminution des modules de traction (diminution de moitié pour le PA66GF30), de la contrainte à rupture et une augmentation de l'allongement à rupture pour les deux matériaux. Les mesures figurent dans le tableau 23.

	PA66		PA66GF30	
	Etat initial sec	Après sorption d'eau à 130°C	Etat initial sec	Après sorption d'eau à 130°C
E (MPa)	2400	~600	9000	4500
σ_y (MPa)	80	45	-	-
ε_r (%)	~30	~250	4	7
σ_r (MPa)	~75	~60	170	97

Tableau 24 : Propriétés mécaniques en traction uniaxiale selon l'ISO 527

Sous l'effet de la plastification, on observe une diminution du seuil d'écoulement du PA66 (de 80 à 45MPa) et une augmentation significative de l'allongement à rupture (de 30 à 250%), conformément à la loi de Kambour[35].

Ainsi, nous avons montré que l'interaction physique entre l'eau et le polymère a lieu à une échelle de temps relativement faible, de l'ordre de 3 heures à 130°C. De plus, on trouve une valeur de concentration d'eau à l'équilibre de 8% environ, indépendante de la température. Cette absorption d'eau (phénomène réversible) induit une plastification du matériau.

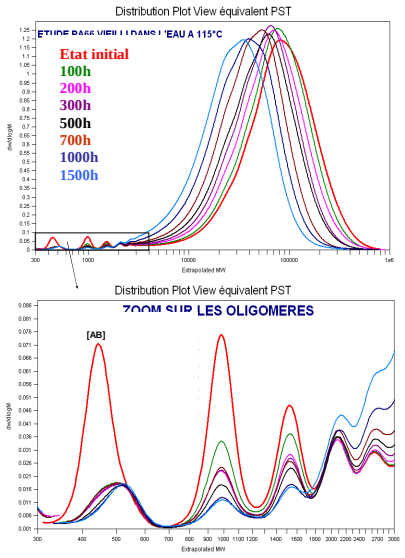
On s'attend à ce que l'eau absorbée réagisse avec les fonctions amides selon une réaction d'hydrolyse.

3. Interaction chimique eau/matériau

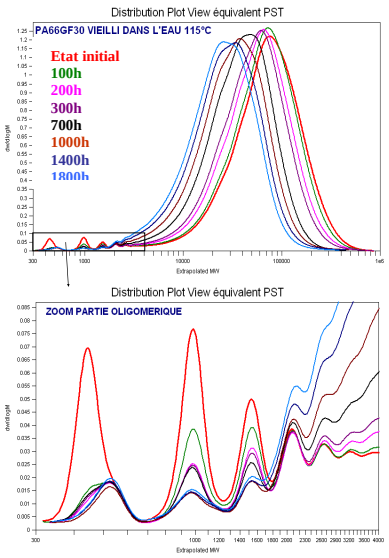
L'étude de l'interaction chimique eau/matériau est réalisée par immersion dans l'eau à 115°C, 130°C et 140°C avec des temps longs de vieillissement, situés entre 0 et 1800 heures.

3.1 Observation des chromatogrammes

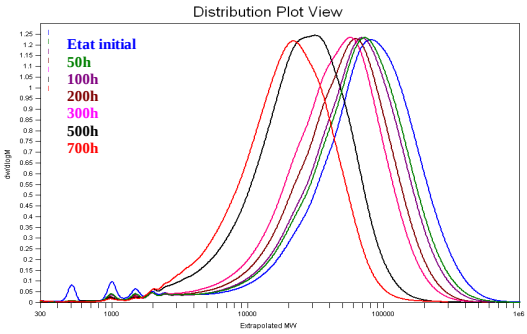
Les matériaux sont caractérisés par chromatographie d'exclusion stérique en utilisant une calibration de standards polystyrène.



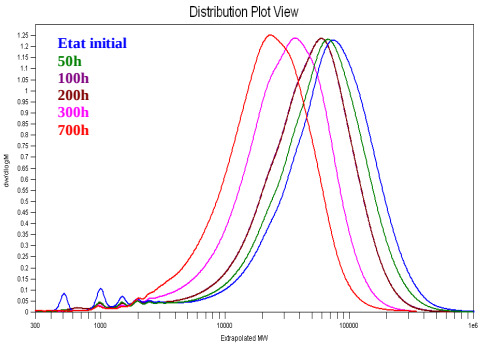
PA66 vieilli à 115°C dans l'eau



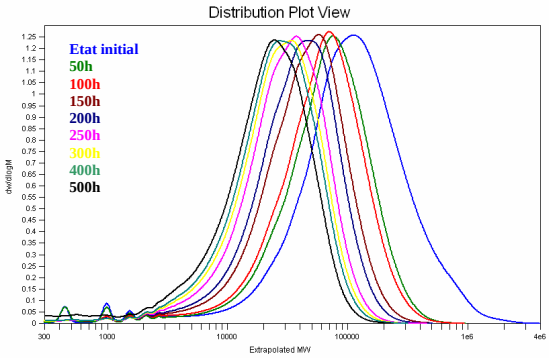
PA66GF30 vieilli à 115°C dans l'eau



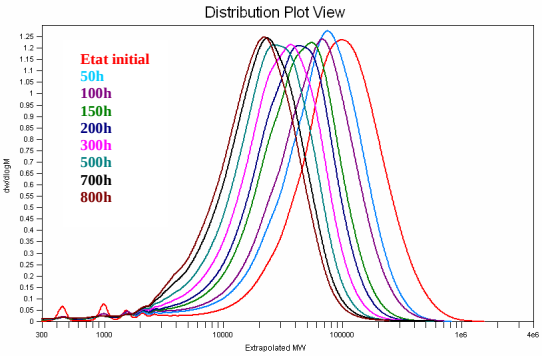
PA66 vieilli à 130°C dans l'eau



PA66GF30 vieilli à 130°C dans l'eau



PA66 vieilli à 140°C dans l'eau



PA66GF30 vieilli à 140°C dans l'eau

Figure 53 : Chromatogrammes équivalent polystyrène du PA66 (à gauche) et du PA66GF30 (à droite) pour les différents temps de vieillissement et aux différentes températures (115°C, 130°C et 140°C de haut en bas)

- Evolution des chromatogrammes au cours du vieillissement

Au cours du vieillissement, on note deux évolutions particulières :

- La distribution se déplace uniformément vers les faibles masses molaires, puis se stabilise, ce qui atteste d'un mécanisme de coupures de chaînes équilibré se produisant par hydrolyse.
- La diminution de l'intensité des pics caractéristiques des oligomères, qui peuvent même disparaître pour un vieillissement à 140°C. Une étude de particules en suspension trouvées dans le bain de vieillissement (présentée en annexe 1) permet de les identifier. Ce sont les oligomères du polyamide extraits au cours du vieillissement.
- A 140°C, on observe l'apparition d'un épaulement entre 1800g/mol et 5000g/mol (en équivalent polystyrène). Ce phénomène fera l'objet d'un développement spécifique dans le cadre de la discussion, même si l'on peut dire, d'ores et déjà, qu'il est relatif au caractère semi cristallin du polymère.

3.2 Détermination des valeurs de Mn/PS

L'évolution des masses molaires (en terme d'équivalents polystyrène) au cours du vieillissement tient compte de la troncature du chromatogramme à 1800g/mol en équivalent polystyrène, afin de s'affranchir des pics relatifs aux oligomères (non stables dans le temps). Notons que cette correction modifie les masses molaires initiales (cf. caractérisation initiale).
Les valeurs de Mn/PS sont reportées dans le tableau 25.

	Mn/PS (g/mol)					
	PA66			PA66GF30		
Temps de vieillissement (heures)	115°C	130°C	140°C	115°C	130°C	140°C
0	43600			39000		
50	-	40343	40709	-	36170	37248
100	41932	38332	36433	38956	30779	32256
150	-	-	28313	-	-	26079
200	37645	33785	25073	34227	-	23508
250	-	-	20898	-	-	-
300	34054	30498	18835	31371	22073	19968
400	-	-	17637	-	-	-
500	31196	24310	15417	-	-	17193
700	26813	20988	-	24902	16685	14862
1000	22719	-	-	21388	-	-
1500	19188	15341	-	18573	-	-
1800	-	-	-	16795	-	-

Tableau 25 : Valeurs de Mn/PS au cours de l'hydrolyse à 115°C, 130°C et 140°C pour le PA66 et la matrice du PA66GF30

3.3 Etude de la polymolécularité

La caractérisation des chromatogrammes permet de calculer les valeurs des masses molaires moyennes en nombre, en équivalent polystyrène (Mn/PS), et en poids (Mw/PS) pour chacune des distributions. Une troncature de la distribution a été réalisée à 1800g/mol (en équivalent polystyrène) pour s'affranchir de la partie des oligomères qui finit par disparaître. On peut alors calculer l'indice de polymolécularité $\boldsymbol{I = \frac{Mw}{Mn}}$ pour chacun des chromatogrammes.

On observe que la polymolécularité reste voisine de 2 tout au long du vieillissement, quelle que soit la température d'immersion, ce qui est caractéristique d'un processus de coupures statistiques de chaînes. Ainsi, la réaction qui se produit par immersion dans l'eau est une réaction d'hydrolyse équilibrée par coupures statistiques de chaînes, se produisant dans la phase amorphe. Il semblerait que le caractère semi cristallin du polymère ne joue pas significativement sur l'évolution de l'indice de polymolécularité, qui aurait eu tendance à diminuer. Nous reviendrons sur ces considérations dans la discussion.

	I					
	PA66			PA66GF30		
Temps de vieillissement (heures)	115°C	130°C	140°C	115°C	130°C	140°C
0	3,0			2,4		
50	-	2,2	2,1	-	2,3	2,2
100	2,2	2,2	2,1	2,1	2,1	2,2
150	-	-	2,0	-	-	2,0
200	2,1	2,1	1,9	2,1	-	2,0
250	-	-	1,8	-	-	-
300	2,0	2,0	1,8	2,1	2,2	1,9
400	-	-	1,8	-	-	-
500	2,1	1,9	1,8	-	-	1,8
700	1,9	1,9	-	1,9	1,9	1,8
1000	1,9	-	-	1,9	-	-
1500	1,9	1,9	-	1,9	-	-
1800	-	-	-	1,9	-	-

Tableau 26 : Evolution de la polymolécularité du PA66 et de la matrice du PA66GF30 au cours du vieillissement dans l'eau à 115°C, 130°C et 140°C

3.4 Discussion du modèle de l'hydrolyse

Le modèle de l'hydrolyse mis au point par Jacques et al.[39] et présenté dans la partie bibliographique permet de déterminer la masse molaire au cours du vieillissement selon :

$$M_n = M_{ne}\frac{M_{n0}^{-1} + M_{ne}^{-1} + (M_{ne}^{-1} + M_{n0}^{-1})\exp(-Kt)}{M_{n0}^{-1} + M_{ne}^{-1} - (M_{ne}^{-1} + M_{n0}^{-1})\exp(-Kt)}$$

avec Mn_0 la masse molaire en nombre à l'état initial, Mn_e la masse molaire en nombre à l'équilibre et K la constante globale de l'hydrolyse.

Afin de calculer la constante globale d'hydrolyse K, il est nécessaire d'appliquer un formalisme mathématique à l'équation globale de dégradation, afin d'en simplifier la détermination en posant : $\lambda = \frac{M_n}{M_{no}}$ et $\lambda_e = \frac{M_{ne}}{M_{no}}$.

Le calcul de K se fait ensuite facilement par la linéarisation de K en posant :

$y = \ln\left(\frac{\lambda + \lambda_e}{\lambda - \lambda_e}\right)$ et $y_0 = \ln\left(\frac{1 + \lambda_e}{1 - \lambda_e}\right)$.

L'équation $\boldsymbol{M_n = M_{ne}\,\frac{M_{n0}^{-1} + M_{ne}^{-1} + (M_{ne}^{-1} + M_{n0}^{-1})\exp(-Kt)}{M_{n0}^{-1} + M_{ne}^{-1} - (M_{ne}^{-1} + M_{n0}^{-1})\exp(-Kt)}}$ devient alors : $y = y_0 + Kt$.

En pratique, deux moyens peuvent être envisagés pour calculer K :

- Le premier est basé sur la détermination directe (graphique) de la valeur asymptotique de Mn : Mne à partir de laquelle on peut calculer λe puis y_0.
  A chaque temps de vieillissement, on détermine Mn et donc λ, qui permettent le calcul de y. On en déduit la valeur de K(t) correspondante : $\boldsymbol{K(t) = \frac{y - y_0}{t}}$, K(t) étant supposée indépendante du temps. Chaque détermination donne une valeur K(t), K sera donc la moyenne statistique des valeurs K(t). La validité du modèle peut ensuite être évaluée par l'écart-type ΔK. L'inconvénient principal de cette méthode réside dans l'incertitude de la détermination de Mne.
- La seconde méthode consiste à trouver par une méthode de tâtonnements la meilleure valeur de λe avec la méthode suivante : une valeur de Mne est choisie, puis λe et y_0 sont calculés. On construit y=f(t), on obtient une droite, déterminée par régression linéaire (moindres carrés), dont la pente est K. Le coefficient de corrélation R^2 est déterminé. Par tâtonnements, la valeur de Mne donnant le meilleur coefficient de corrélation R^2 (le plus élevé) va être évaluée. C'est cette valeur de Mne qui sera alors retenue. L'avantage de cette seconde méthode est qu'elle donne une série homogène de valeurs.

Une différence significative entre les deux méthodes indiquerait l'existence d'un problème qui requerrait une investigation supplémentaire.

Remarque 1 : il est important de noter qu'une valeur donnée de λe est caractéristique d'une valeur donnée de Mn_0. λe ne peut pas être considérée comme une constante universelle à une température donnée, elle dépend de la masse molaire initiale de PA66. Il en découle que la valeur de K dépend également de cette valeur.

Remarque 2 : λe et K dépendent de Mn_0. Pour pouvoir comparer entre elles les valeurs de λe et K des différents vieillissements, il faut donc se rapporter aux mêmes valeurs initiales de Mn_0. Ainsi, il faut normaliser les valeurs de Mn pour se ramener à une seule et même valeur référence de Mn_0, sans pour autant modifier les valeurs de Mne déterminées. Il faut donc appliquer une transformation mathématique.
Si l'on considère dans un premier temps Mn_0 et Mne les valeurs trouvées de masse molaire initiale et masse molaire au plateau respectivement et $Mn_{réf}$ la valeur de masse molaire de référence choisie pour la comparaison. On a :

- $\boldsymbol{Mn_t \rightarrow Mn_{t,réf}}$
- $\boldsymbol{Mn_0 \rightarrow Mn_{0\,réf}}$
- $\boldsymbol{Mn_e = Mn_{eréf}}$.

On pose : $\boldsymbol{a = \frac{Mn_{0réf} - Mn_e}{Mn_0 - Mn_e} = \frac{Mn_{0réf}}{Mn_0}\left(\frac{1 - \lambda_{eréf}}{1 - \lambda_e}\right)}$.

La transformation des valeurs de Mn est donc : $Mn_{t\text{-}réf} = (Mn_t - Mn_e) \cdot a + Mn_e$.

3.5 Application du modèle de l'hydrolyse

Les valeurs de λ données par l'exploitation du modèle, en tenant compte des différentes remarques discutées ci-dessus, sont reportées dans le tableau 27.

	λ					
	PA66			PA66GF30		
Temps de vieillissement (heures)	115°C	130°C	140°C	115°C	130°C	140°C
50	-	0,89	0,85	-	0,85	0,79
100	0,92	0,84	0,71	0,91	0,73	0,70
150	-	-	0,56	-	-	0,58
200	0,83	0,75	0,52	0,80	-	0,53
250	-	-	0,48	-	-	-
300	0,76	0,69	0,43	0,74	0,53	0,46
400	-	-	0,43	-	-	-
500	0,70	0,56	0,38	-	-	0,41
700	0,61	0,49	-	0,59	0,41	0,37
1000	0,53	-	-	0,52	-	-
1500	0,46	0,38	-	0,45	-	-
1800	-	-	-	0,41	-	-

Tableau 27 : Evolution de λ au cours de l'hydrolyse à 115°C, 130°C et 140°C pour le PA66 et la matrice du PA66GF30

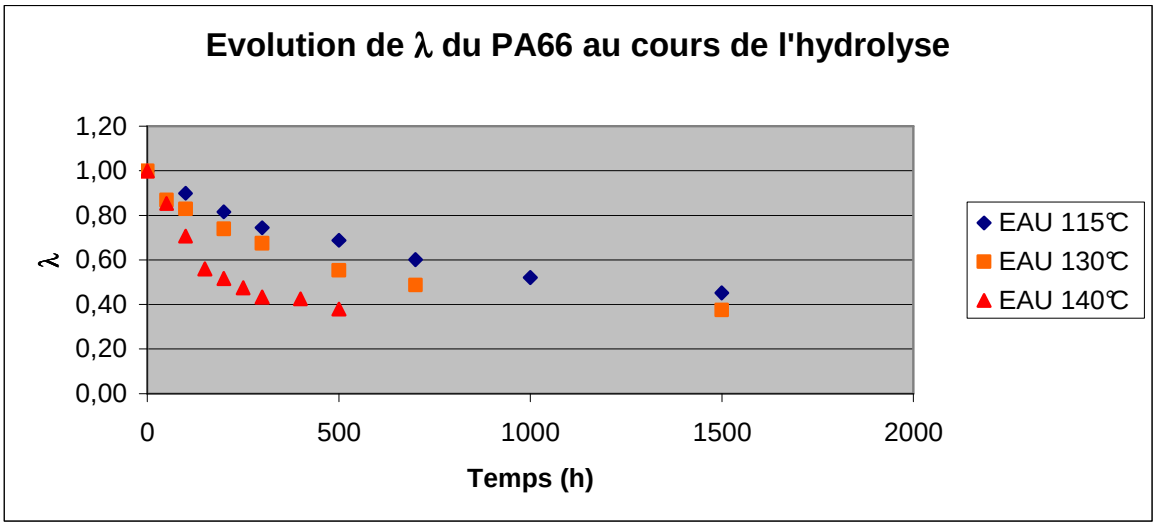


Figure 54 : Evolution de λ au cours de l'hydrolyse du PA66 en fonction de la température de vieillissement

La constante globale d'hydrolyse K est calculée selon le modèle. Elle est liée à la constante de vitesse d'hydrolyse k_h et à la constante de vitesse de recombinaison k_r par : $\boldsymbol{k_r = \frac{KM_{ne}}{2}}$ et $\boldsymbol{k_h = \frac{K}{2M_{ne}E_0W_p}}$. Avec : E_0 la concentration initiale en fonctions amide et W_p la concentration d'eau à l'équilibre.

Notons que :

- Il y a initialement 2 fonctions amides par motif monomère (de masse 226g/mol) : $\boldsymbol{E_0 = \frac{2}{226} = 8.85.10^{-3}}$ mol/g.
- La concentration en eau dans la matrice retenue pour le calcul de W_p est la concentration d'eau dissoute dans le polymère de : 5,2% en poids (l'eau sous forme d'agrégats n'ayant pas été considérée comme intervenant dans la réaction d'hydrolyse). Ainsi : $\boldsymbol{W_p = \frac{m_\infty}{1+m_\infty} \cdot \frac{1}{M_{eau}}}$ en moles d'eau par gramme de polymère.

Les valeurs caractéristiques sont reportées dans le tableau 28.

	PA66			PA66GF30		
Température	115°C	130°C	140°C	115°C	130°C	140°C
Mn_e (g/mol)	14000	14000	14000	14000	14000	14000
K (10^{-4} h^{-1})	9 (±1)	17 (±4)	42 (±6)	9 (±1)	24 (±5)	40 (±8)
R^2	0,997	0,995	0,967	0,994	0,999	0,982
k_h (10^{-3}g/mol/h)	1,3 (±0,1)	2,5 (±0,5)	6,2 (±1,2)	1,4 (±0,2)	3,6 (±0,8)	6,0 (±0,9)
k_r (g/mol/h)	6,3 (±0,4)	11,9 (±2,5)	29,4 (±5,5)	6,3 (±0,8)	16,8 (±3,8)	28,0 (±4,2)

Tableau 28 : Constantes d'hydrolyse du PA66 et de la matrice du PA66GF30 à chaque température

On remarque que :

- à une même température, les vitesses globale d'hydrolyse du PA66 et de la matrice du PA66GF30 sont du même ordre de grandeur, ce qui indique que seule la matrice polymère intervient dans le processus d'hydrolyse.
- la vitesse croît avec la température d'un facteur 4 à 5 entre 115 et 140°C.
- la valeur de Mne est indépendante de la température pour les deux matériaux.
- le temps caractéristique de l'hydrolyse à 130°C est égal à $\boldsymbol{t_h = \frac{1}{K} \approx 500}$ heures. Il est donc très grand devant le temps caractéristique de la diffusion, ce qui indique que l'hydrolyse se produit de façon homogène dans le matériau.

Les valeurs de ln(K) ont été tracées en fonction de 1/(RT). Les points sont alignés, ce qui signifie que le facteur K obéit à une loi d'Arrhénius (comme annoncé par Jacques) selon : $\boldsymbol{K = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_K}{RT}\right)}$ avec K_0 le facteur préexponentiel et E_K l'énergie d'activation de l'hydrolyse.

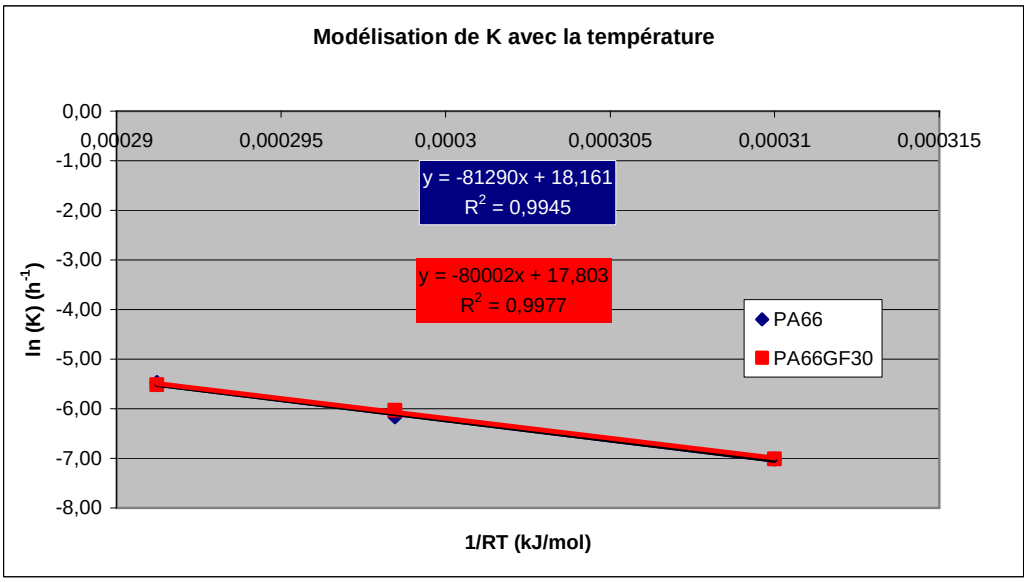


Figure 55 : Détermination des paramètres de K pour l'hydrolyse du PA66 et de la matrice du PA66GF30

L'énergie d'activation de l'hydrolyse du PA66 est égale à 80(±5)kJ/mol.

3.6 Validité du modèle

Afin d'en vérifier la validité, il convient de confronter le modèle aux valeurs expérimentales, comme ci-dessous.

Remarque : il existe une différence entre les vitesses d'hydrolyse du PA66 et de son composite à 130°C. Le faible nombre de points caractérisés (4 seulement) pour le PA66GF30 par rapport aux autres vieillissements nous conduit à ne pas tenir compte de la différence de vitesse entre le PA66 et la matrice du PA66GF30 à cette température, toutes vitesses étant égales par ailleurs aux autres températures.

L'hydrolyse se produit donc dans la matrice polyamide par un mécanisme de coupures statistiques de chaînes. Les actes d'hydrolyse qui entraînent la diminution des tailles de chaînes peuvent induire une évolution des propriétés du matériau.

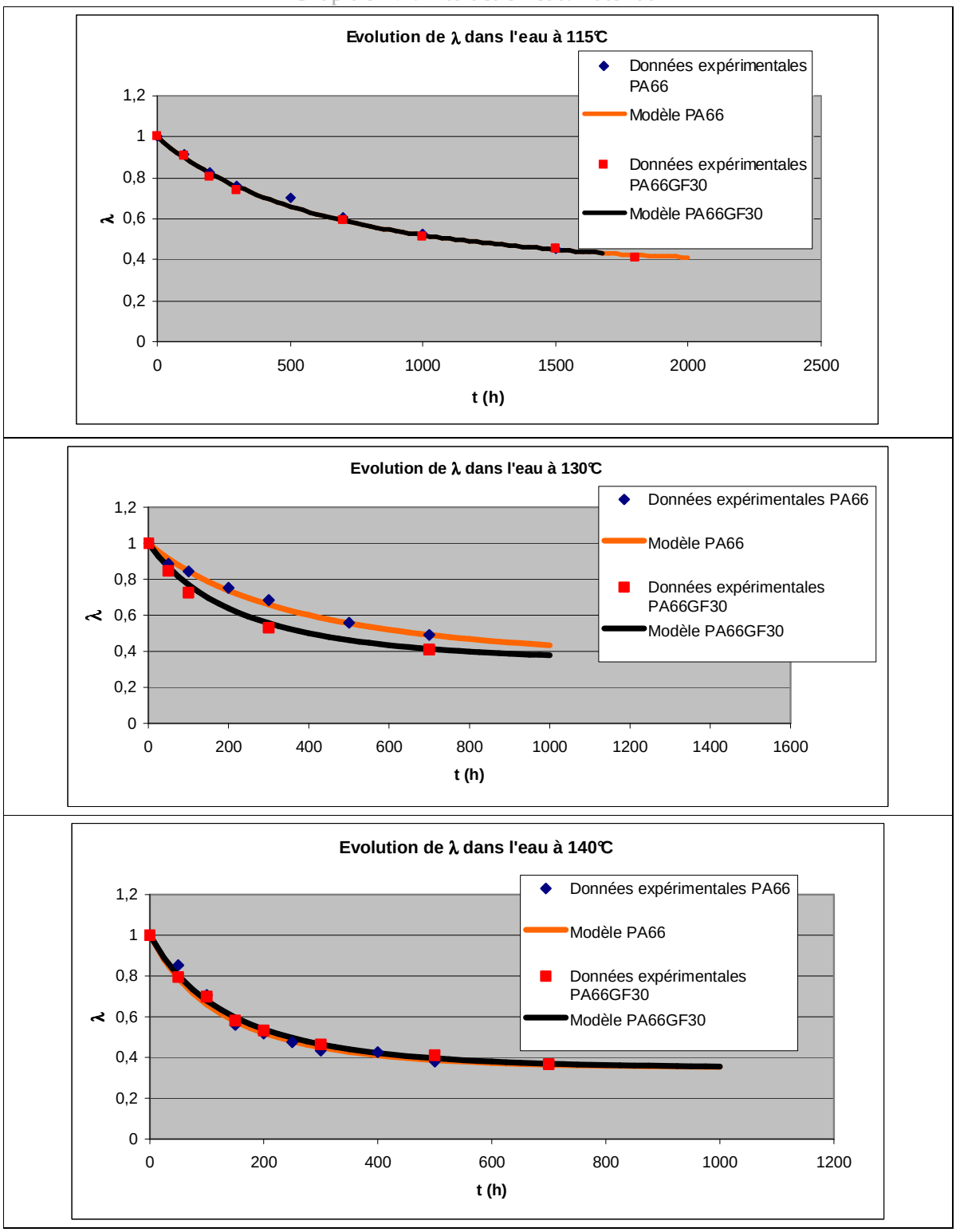


Figure 56 : Confrontation du modèle aux données expérimentales pour le PA66 et la matrice du PA66GF30 à 115°C, 130°C et 140°C (respectivement de haut en bas)

.

3.7 Conséquences de l'hydrolyse sur les propriétés des matériaux

a. Evolution des propriétés à l'échelle morphologique

L'évolution du taux de cristallinité du matériau a été suivie par analyse enthalpique différentielle au cours du vieillissement à 130°C pour le polyamide et le composite. Elle est présentée en figure 57.

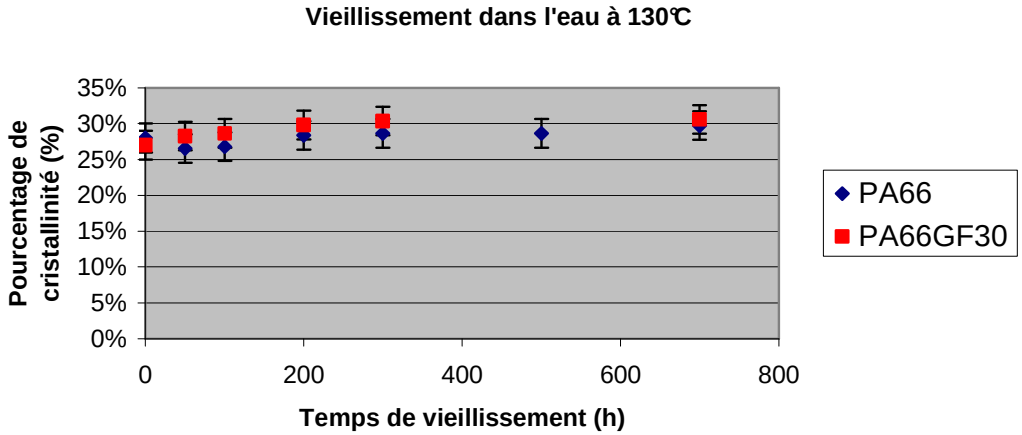


Figure 57 : Evolution du taux de cristallinité du PA66 et du composite PA66GF30 exposés à l'eau à 130°C

On n'observe pas d'évolution significative du taux de cristallinité dans les deux matériaux. On en déduit qu'il ne se produit ni physicristallisation sous l'effet de la température du milieu d'immersion, ni chimicristallisation sous l'effet des coupures de chaînes.

b. Evolution de l'hydrophilie du matériau

L'évolution des isothermes de sorption par DVS à 50°C entre le composite à l'état initial et après 700 heures de vieillissement à 130°C est présentée en figure 58.

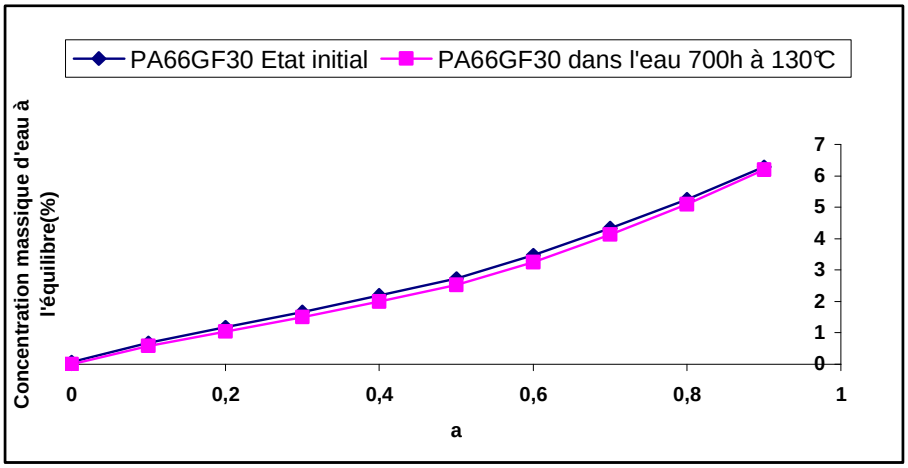


Figure 58 : Isothermes de sorption de la matrice du composite PA66GF30 à l'état initial et après 700 heures de vieillissement dans l'eau à 130°C

On n'observe pas d'évolution significative de l'isotherme de sorption pour une activité inférieure à 0,5 entre l'échantillon hydrolysé et l'état initial. Cela signifie que l'hydrophilie du matériau n'est pas modifiée par l'hydrolyse. La création de fonctions acides et amines par hydrolyse des fonctions amides n'a pas d'influence sur l'hydrophilie globale du matériau.

c. Evolution des propriétés mécaniques du matériau

Afin d'étudier l'influence de l'hydrolyse sur les propriétés mécaniques, les courbes de traction au cours du vieillissement ont été superposées à la courbe de traction du matériau à l'état initial plastifié. Ces courbes sont reportées dans la figure 59.

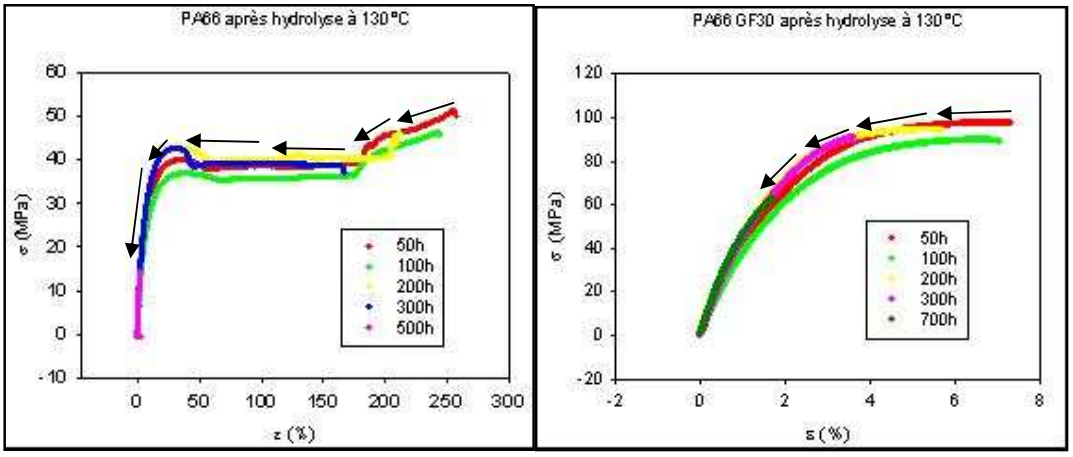


Figure 59 : Courbes de traction au cours de l'hydrolyse à 130°C du PA66 (à gauche) et du composite PA66GF30 (à droite)

Les caractérisations mécaniques par traction uniaxiale montrent une diminution des grandeurs de contrainte et d'allongement mécanique à rupture : le matériau devient fragile.

	PA66		PA66GF30	
Temps de vieillissement (heures)	Allongement à rupture (%)	λ	Allongement à rupture (%)	λ
50	236,4	0,83	6,8	0,85
100	230,6	0,81	6,4	0,73
200	106,4	0,71	5,4	0,60
300	70,1	0,64	3,4	0,53
500	2	0,42	-	-
700	-		1,8	0,41

Tableau 29 : Propriétés d'allongement à rupture et valeurs de λ associées du PA66 et du PA66GF30 après hydrolyse à 130°C

L'enveloppe de rupture obtenue à partir des coordonnées (σ_r ; ε_r) pour différents temps de vieillissement se superpose à la courbe de traction à l'état initial plastifié, ce qui indique un phénomène de coupures statistiques de chaînes.

Les valeurs d'allongement à rupture au cours du vieillissement sont données dans le tableau 28. La variation de ε_r en fonction du temps est significative. On peut considérer ε_r comme un traceur de la dégradation. Pour les trois températures de vieillissement, en construisant ε_r=f(Mn/PS) pour le composite, on observe sur chaque courbe une rupture de pente correspondant à la fragilisation du matériau et qui se produit pour une masse molaire critique: Mnc≈21000 g/mol en équivalent polystyrène.

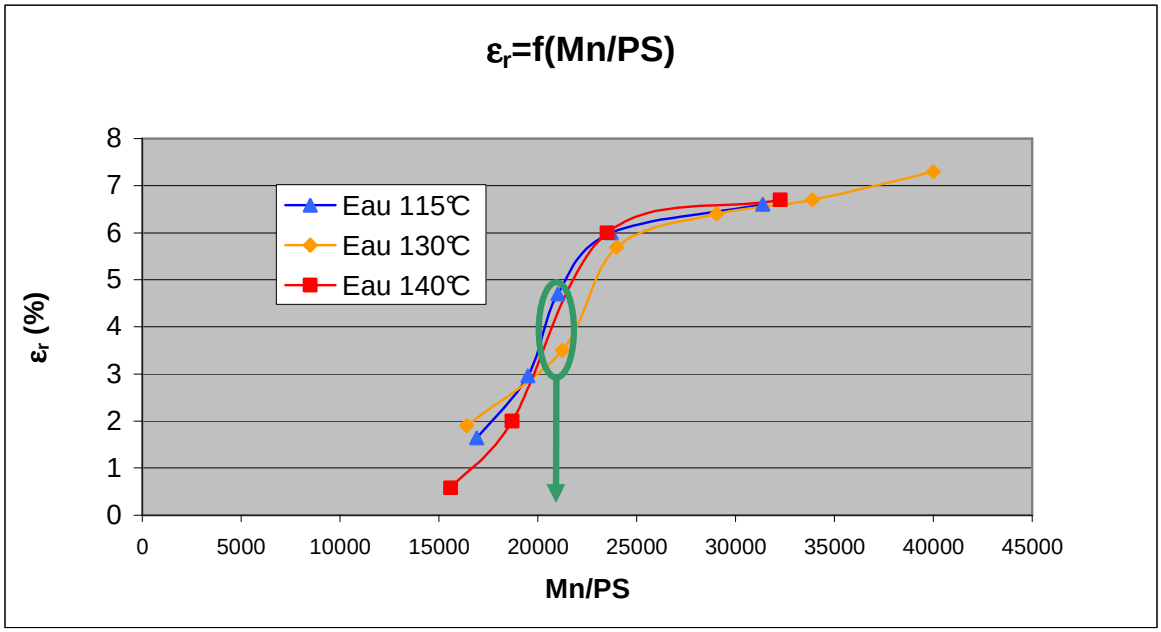


Figure 60 : Corrélation entre masse molaire et allongement à rupture du matériau pour le PA66GF30 hydrolysé aux différentes températures

On remarque que cette valeur de masse critique est la même, quelle que soit la température de vieillissement. Il est alors facile de prévoir une durée de vie pour le matériau comme le temps nécessaire à atteindre la masse molaire critique du matériau. Par rapport à la

durée de vie du PA66GF30 à 115°C, on observe une diminution de la durée de vie à 130°C de 60% et à 140°C de 77%.

Remarque : ce graphique est relatif à la fragilisation mécanique du composite à matrice PA66 avec 30% de fibres de verre et non à celle du PA66.

d. Observation des défauts macroscopiques dans le matériau

Au cours du vieillissement, on observe l'apparition de fissures dans les éprouvettes de PA66 et de PA66GF30, visibles à l'œil nu, résultat de la fragilisation du polymère (cf. figure 61).



Figure 61 : Photographie de PA66 après 700 heures de vieillissement dans l'eau à 130°C

Conclusion

Dans un premier temps, nous avons étudié l'interaction physique entre l'eau et les matériaux PA66 et PA66GF30. Il a été montré que pour le polyamide et la matrice du composite (qui est la même dans les deux matériaux), la diffusion obéit à la loi de Fick et que la concentration d'eau à l'équilibre est indépendante de la température. De plus, l'absorption d'eau dans le matériau entraîne une plastification du matériau, se traduisant par une altération des propriétés mécaniques des matériaux.

Dans un second temps, l'étude de l'interaction chimique de la matrice polymère montre qu'une réaction d'hydrolyse par coupures statistiques de chaînes a lieu dans le matériau et qu'elle entraîne une chute des propriétés mécaniques du matériau. Le modèle de l'évolution de la masse molaire du polyamide au cours de l'hydrolyse est validé. La corrélation entre l'évolution de la structure chimique du matériau et l'évolution des propriétés mécaniques du composite permet de mettre en évidence une fragilisation du matériau, qui intervient pour une masse molaire critique d'une valeur de 21000g/mol en équivalent PS, quelle que soit la température. A partir de ces observations, il est possible de calculer la durée de vie du matériau aux différentes températures de vieillissement.

CHAPITRE V : INTERACTION GLYCOL/MATERIAUX

La démarche utilisée est la même qu'en immersion dans l'eau.

1. Interaction physique glycol/matériau

1.1 Etude de la sorption de glycol par gravimétrie classique

La sorption de glycol a été suivie par gravimétrie classique, après immersion des échantillons dans le glycol à 120°C, 130°C et 140°C.

a. Détermination de la concentration de glycol à l'équilibre

Les courbes de sorption du PA66 et de la matrice du PA66GF30 sont présentées en figure 62. A partir de ces courbes, la concentration massique à l'équilibre m_∞ des matériaux a été déterminée et reportée dans le tableau 30 :

m_∞ (%)	120°C	130°C	140°C
PA66	17,1±1	18,4±1	20±1
Matrice du PA66GF30	13,6±1	-	15,6±1

Tableau 30 : Concentration de glycol à l'équilibre dans le PA66 et le composite PA66GF30

On observe que:

- la concentration de glycol à l'équilibre dans le PA66, d'environ 18%, est bien plus élevée que celle de l'eau (d'environ 8%), ce qui confirme la plus grande affinité chimique du PA66 pour le glycol (cf. biblio chap I 5.1.a).
- L'absorption de glycol dans la matrice du composite (~15% à 130°C) est proche des observations rapportées par Pirès dans la littérature (14,8% d'absorption à 135°C).
- La concentration de glycol à l'équilibre dans la matrice du composite est inférieure à celle observée dans le polymère seul.

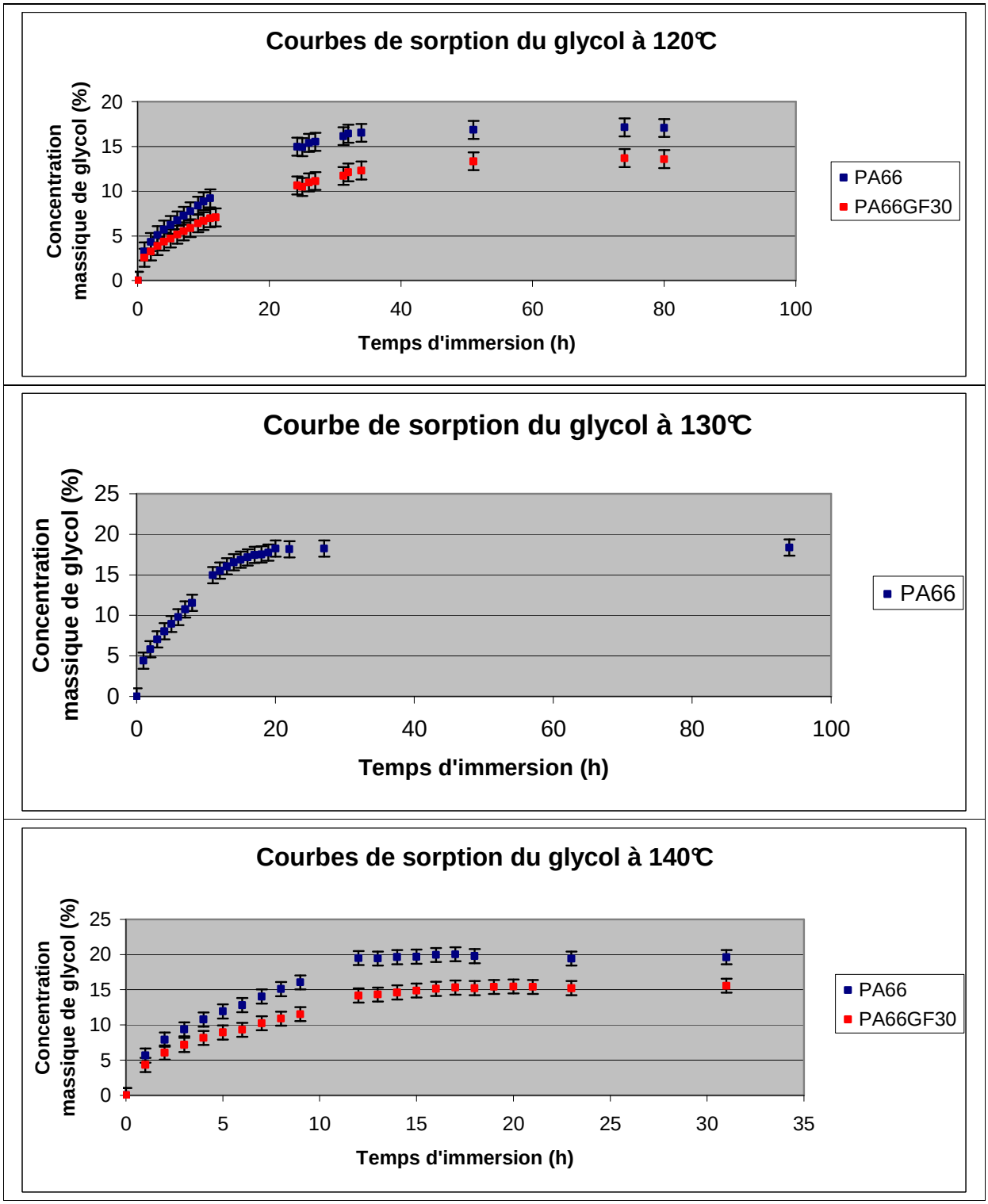


Figure 62 : Courbes de sorption du PA66 et de la matrice du PA66GF30 immergés dans le glycol à 120°C, 130°C et 140°C

On remarque également que les valeurs de concentration de glycol à l'équilibre augmentent avec la température d'exposition. Si l'on construit $\ln(m_\infty) = f\left(\frac{1}{RT}\right)$, on obtient une droite. On en déduit que la concentration de glycol à l'équilibre obéit à une loi d'Arrhénius selon : $m_\infty = m_{\infty 0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{m_\infty}}{RT}\right)$ (figure 63).

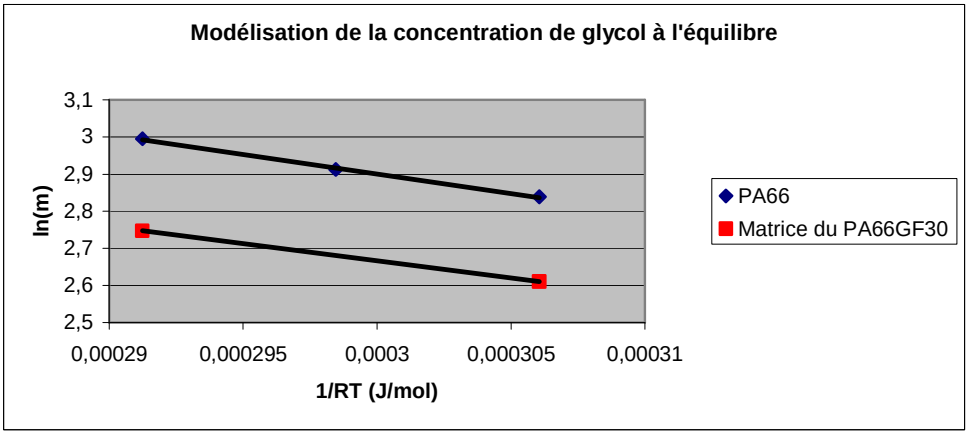


Figure 63 : Modélisation de la concentration de glycol à l'équilibre pour le PA66 et la matrice du PA66GF30

On en déduit l'énergie d'activation de la concentration, reportée dans le tableau 31.

	Energie d'activation (kJ/mol)
PA66	11
PA66GF30	9

Tableau 31 : Energie d'activation de la concentration de glycol à l'équilibre pour le polyamide et le composite

b. Etude de la diffusivité du glycol

Afin d'étudier la diffusivité du glycol, la courbe de sorption de glycol a été tracée en fonction de la racine carrée du temps. La pente initiale est une droite, comme dans une diffusion classique selon Fick. Le coefficient de diffusion est donc déterminé par la formule : $D = \frac{\pi e^2}{16 \cdot m_\infty}\left(\frac{\partial m_t}{\partial \sqrt{t}}\right)_0^2$ avec e l'épaisseur du matériau, m_t la concentration de glycol au temps t, m_∞ la concentration de glycol à l'équilibre et $\left(\frac{\partial m_t}{\partial \sqrt{t}}\right)_0$ la pente initiale de la courbe $m_t = f(\sqrt{t})$.

Les valeurs de diffusivité du glycol dans le PA66 et le PA66GF30 sont reportées dans le tableau 32.

	$D_{120°C}$ (m²/s)	$D_{130°C}$ (m²/s)	$D_{140°C}$ (m²/s)
PA66	$1,5.10^{-11}$	$2,8.10^{-11}$	$4,5.10^{-11}$
PA66GF30	$1,2.10^{-11}$	-	$3,9.10^{-11}$

Tableau 32 : Diffusivité du glycol à 120°C, 130°C et 140°C dans le PA66 et le PA66GF30

On remarque que :

- Pour le polymère, la diffusivité du glycol à 130°C (~$2,7.10^{-11}$ m²/s) est proche de celle rapportée par Pirès pour le composite à 135°C ($2,3.10^{-11}$ m²/s).
- La diffusivité du glycol dans le composite avec 30% de fibres de verre est du même ordre que celle dans le polymère.
- La diffusivité du glycol est inférieure à celle de l'eau ($D_{130°C}$=16. 10^{-11} m²/s) en raison de la taille plus importante de la molécule de glycol.

Avec la connaissance des valeurs des diffusivités du glycol aux différentes températures, il est alors possible de tracer le modèle de Fick selon $m_t = 1 + S(m_\infty - 1)$ avec :

$$S = 1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\left\{\frac{1}{(2n+1)^2}\exp\left(-\frac{(2n+1)^2}{e^2}\pi^2 Dt\right)\right\}.$$

Les courbes de diffusion du glycol dans le PA66 et dans le composite PA66GF30 sont reportées dans la figure 64 ainsi que les modèles de Fick correspondants.

On montre que le modèle décrivant l'absorption de glycol dans le matériau selon Fick est vérifié lorsqu'on utilise les diffusivités déterminées expérimentalement.

La diffusion de glycol dans le polyamide obéit donc effectivement à une loi de Fick. L'influence de la température sur la diffusivité est étudiée en construisant $\ln(D) = f\left(\frac{1}{RT}\right)$. Les droites obtenues montrent que la diffusivité suit une loi d'Arrhénius. La pente de cette droite donne accès à l'énergie d'activation de la diffusion du glycol.

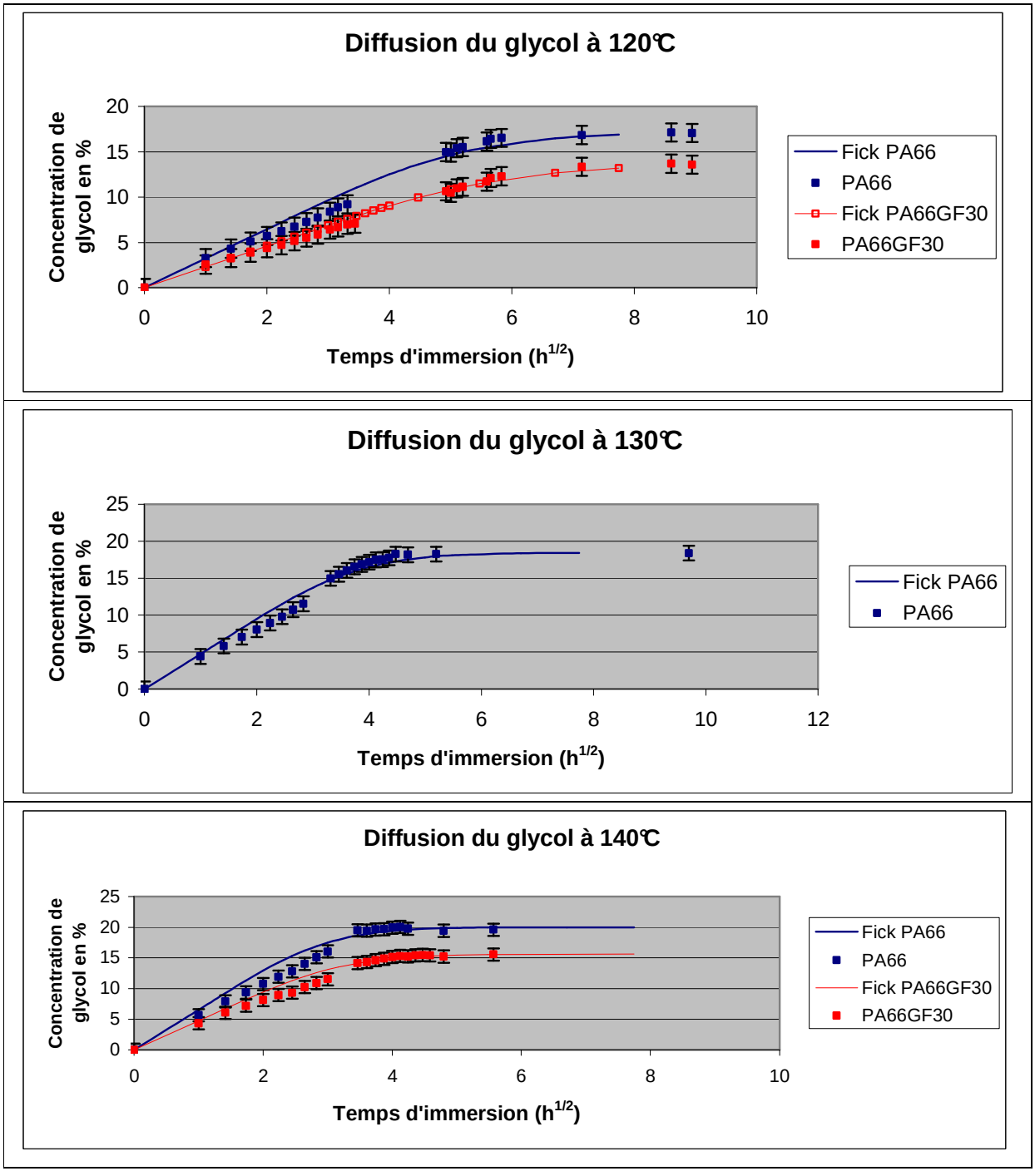


Figure 64 : Courbes de diffusion du glycol dans le PA66 et le composite PA66GF30 à 120°C, 130°C et 140°C et modèles de Fick correspondants

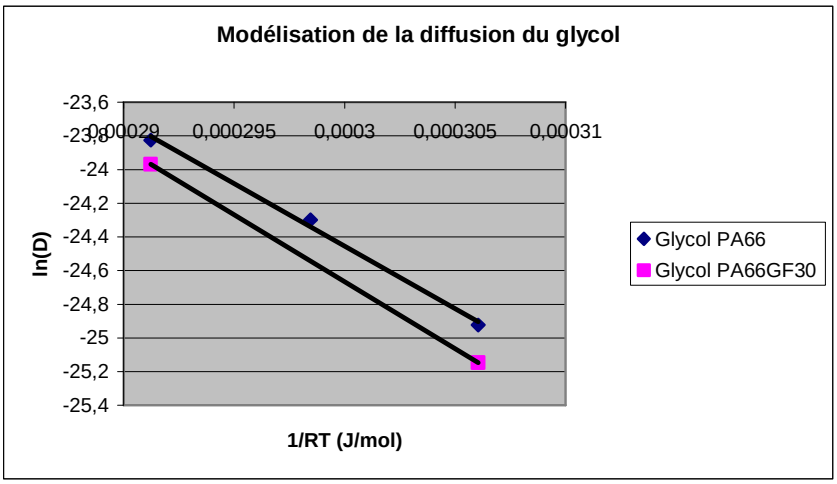


Figure 65 : Modélisation de la diffusivité du glycol pour le PA66 et la matrice du PA66GF30

Les valeurs des énergies d'activation de la diffusion du glycol dans le polymère et le composite sont reportées dans le tableau 33.

	E_D (kJ/mol)
PA66	74
PA66GF30	80

Tableau 33 : Energie d'activation de la diffusion du glycol dans le PA66 et le composite PA66GF30

L'énergie d'activation de la diffusion du glycol dans le PA66 étant plus élevée que celle trouvée dans la littérature pour l'eau (54kJ/mol), on en déduit que le glycol diffuse moins facilement que l'eau dans le polymère.

c. Etude du temps caractéristique de la diffusion

Les temps caractéristiques de la diffusion, définis par : $t_D = \frac{e^2.\pi}{16.D}$ avec e l'épaisseur du matériau et D la diffusivité à la température considérée, sont donnés dans le tableau 34.

	t_D 120°C (h)	t_D 130°C (h)	t_D 140°C (h)
PA66	28	15	9
PA66GF30	35	-	11

Tableau 34 : Temps caractéristiques de la diffusion du glycol à 120°C, 130°C et 140°C dans le PA66 et le PA66GF30

Le temps caractéristique de la diffusion du glycol dans le polymère (15 heures à 130°C) reste relativement élevé par rapport à celui de l'eau (~3 heures à 130°C). On s'assurera que le temps caractéristique de la diffusion reste inférieur à celui d'une glycolyse éventuelle à 130°C pour statuer sur l'homogénéité de la réaction chimique.

2. Conséquences de l'interaction physique glycol/matériau

2.1 Plastification

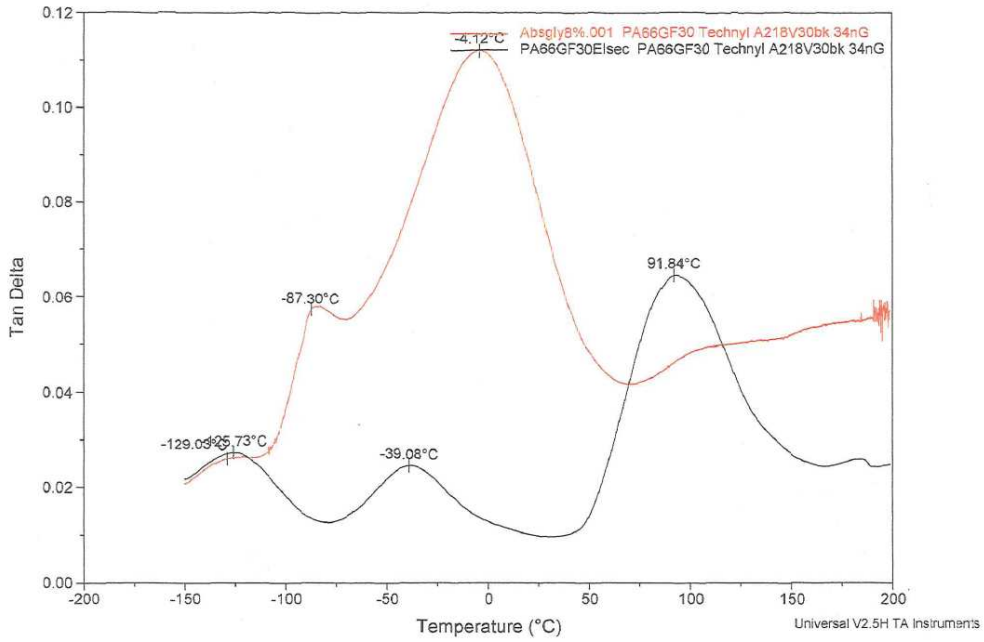


Figure 66 : DMA sous 1Hz du PA66GF30 à l'état initial sec et après sorption de glycol à l'équilibre à 130°C

- La transition γ, située à -125°C à l'état initial sec, décroît à -129°C après sorption de glycol.
- La transition β est située à -39°C à l'état initial sec et décroît à -87°C après sorption de glycol.
- La transition α, transition vitreuse du PA66, est égale à 91°C à sec et décroît jusqu'à -4°C après absorption de glycol (contre 9°C après absorption d'eau).

	Température du pic de tanδ pour chaque transition du PA66GF30 (°C)	
	Etat initial sec	Après sorption d'eau de 14,6% de glycol dans la matrice
γ	-125	-129
β	-39	-87
α	91	-4

Tableau 35 : Valeurs de tanδ pour les transitions du PA66GF30 avant et après sorption de glycol à l'équilibre à 130°C

On constate que :

- la transition α, caractéristique de la température de transition vitreuse (Tg) du matériau, est la plus affectée par l'absorption de glycol,
- la valeur de la température de transition vitreuse est beaucoup plus faible après sorption de glycol à l'équilibre à 130°C (Tg=-4°C) qu'après sorption d'eau à l'équilibre à 130°C (Tg=9°C), attestant d'un phénomène de plastification plus important avec le glycol qu'avec l'eau.

Ces observations sont en accord avec les observations de Pirès, qui rapporte une diminution de Tg de 100°C à l'état sec à 0°C après absorption de glycol.

Le phénomène de plastification mis en évidence par DMA affecte les propriétés mécaniques du matériau.

2.2 Propriétés mécaniques

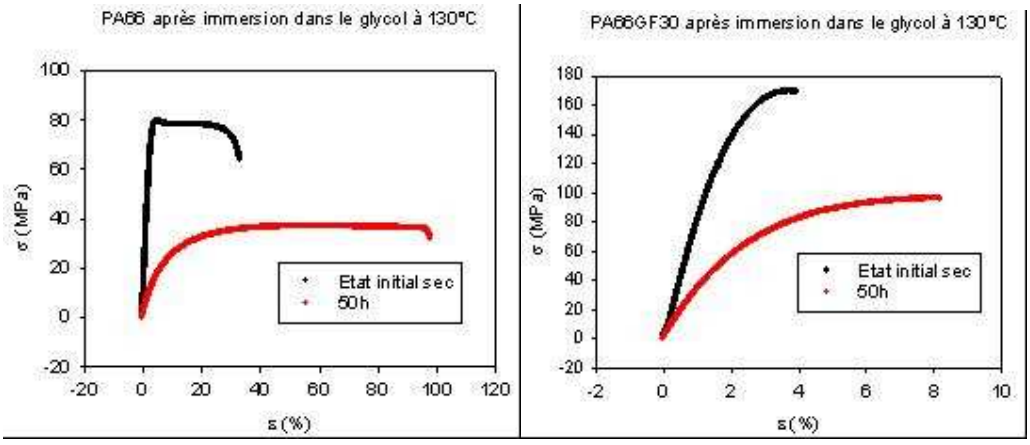


Figure 67 : Propriétés de traction uniaxiale du PA66 (à gauche) et du composite PA66GF30 (à droite) à l'état initial sec (courbe noire) et après sorption de glycol à l'équilibre à 130°C (courbe rouge)

La caractérisation en traction uniaxiale montre une diminution des modules de traction, de la contrainte à rupture, et une augmentation de l'allongement à rupture des deux matériaux (voir tableau 36).

	PA66		PA66GF30	
	Etat initial sec	**Après sorption de glycol**	**Etat initial sec**	**Après sorption de glycol**
E (MPa)	**2400**	**~400**	**9000**	**3800**
σ_y (MPa)	**80**	**-**	**-**	**-**
ε_r (%)	**~30**	**~100**	**4**	**7,8**
σ_r (MPa)	**~75**	**~35**	**170**	**96**

Tableau 36 : Propriétés mécaniques en traction uniaxiale selon l'ISO 527

Les propriétés mécaniques en traction uniaxiale mettent également en évidence un phénomène de plastification, plus important que celui observé dans l'eau, qui se traduit par :

- une disparition du seuil d'écoulement du PA66 (non observée pour l'eau),
- une diminution significative du module de traction du composite (de 9000 à 3800 MPa par absorption de glycol dans le PA66GF30 contre 4500 MPa par absorption d'eau),
- une diminution de la contrainte à rupture du PA66 (de 75 à 35MPa après absorption de glycol contre 60MPa après absorption d'eau). Notons que la présence de fibres limite la diminution de contrainte à rupture pour le composite,
- une augmentation de l'allongement à rupture du composite (de 4% à l'état initial sec à 7,8% après absorption de glycol contre 7% après absorption d'eau).

Ces observations confortent les tendances observées mais non quantifiées par Pirès dans la littérature.

Conclusion

Ainsi, nous avons montré que l'interaction physique entre le glycol et le polymère, conduisant à un phénomène de plastification, se traduit par une chute de Tg significative et par la disparition du seuil d'écoulement, tandis que l'allongement à rupture augmente. Ce phénomène de plastification induit par l'absorption de glycol est plus important que celui engendré par absorption d'eau dans le matériau.

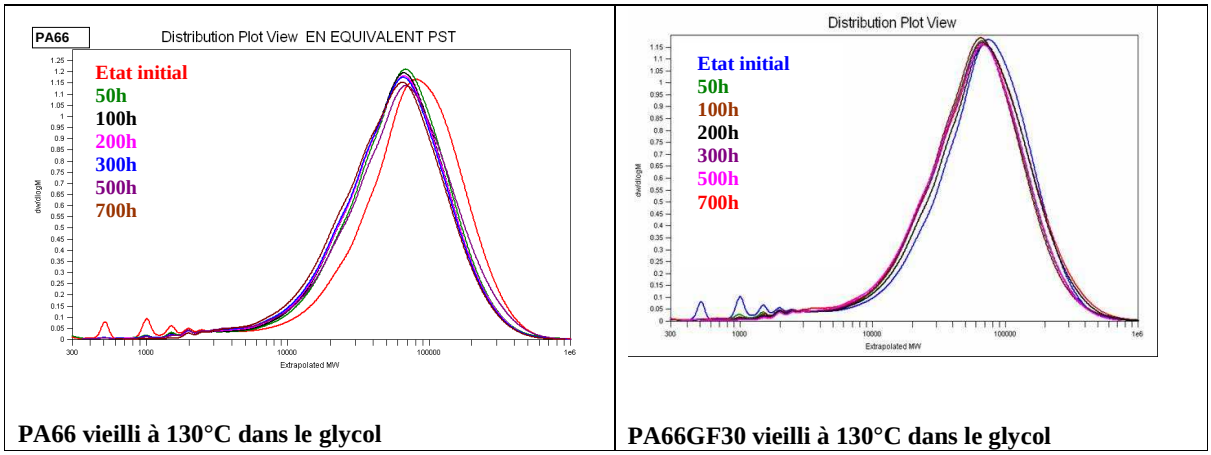
On peut se poser la question suivante : le glycol absorbé réagit-il chimiquement avec les fonctions amides selon une réaction de glycolyse ?

3. Interaction chimique glycol/matériau

L'étude de l'interaction chimique glycol/matériau est réalisée par immersion dans le glycol à 130°C avec des temps longs de vieillissement allant jusqu'à 700 heures.

3.1 Observation des chromatogrammes

Les matériaux sont caractérisés par chromatographie d'exclusion stérique en utilisant une calibration de standards polystyrène.



PA66 vieilli à 130°C dans le glycol | **PA66GF30 vieilli à 130°C dans le glycol**

Figure 68 : Chromatogrammes du PA66 (à gauche) et du PA66GF30 (à droite) pour les différents temps de vieillissement à 130°C (l'unité est en g/mol en équivalent polystyrène)

3.2 Evolution des chromatogrammes au cours du vieillissement

Au cours du vieillissement, on note deux évolutions particulières.

- La distribution gaussienne des masses molaires du polymère se déplace uniformément vers les faibles masses dans les 50 premières heures, puis se stabilise. Ce phénomène atteste d'un mécanisme de coupures de chaînes, se produisant dans les cinquante premières heures.
- Il y a diminution de l'intensité des pics caractéristiques des oligomères, qui va jusqu'à disparition. De plus, comme pour le vieillissement dans l'eau, l'étude de ces particules (présentée en annexe 1) permet de montrer que la diminution des pics de faibles masses molaires est due à l'extraction dans le milieu de vieillissement des oligomères du polyamide.

3.3 Détermination des valeurs de Mn/PS

Le calcul des masses molaires moyennes en nombre en équivalent polystyrène (Mn/PS) après troncature du chromatogramme à 1800g/mol est reporté dans le tableau 37.

Temps de vieillissement (heures)	PA66		PA66GF30	
	Mn/PS (g/mol)	λ	Mn/PS (g/mol)	λ
0	43600	1	39000	1
50	38427	0,89	36869	0,94
100	37412	0,86	36020	0,92
200	36665	0,85	-	-
300	35567	0,82	36206	0,93
500	37040	0,86	36266	0,93
700	-	-	36790	0,94

Tableau 37 : Valeurs de Mn/PS et de λ au cours du vieillissement dans le glycol à 130°C pour le PA66 et le composite PA66GF30

Les valeurs de Mn/PS chutent dans les premières heures de vieillissement puis se stabilisent.

3.4 Etude de la polymolécularité

Le calcul de la polymolécularité $\boldsymbol{I = \frac{Mw}{Mn}}$ pour chacun des chromatogrammes a été réalisé après troncature des chromatogrammes à 1800g/mol en équivalent polystyrène afin de s'affranchir des oligomères.

PA66		**PA66GF30**	
Temps d'exposition (h)	**I=Mw/Mn**	**Temps d'exposition (h)**	**I=Mw/Mn**
0	**2,5**	**0**	**2,5**
50	**2,3**	**50**	**2,4**
100	**2,3**	**100**	**2,5**
200	**2,3**	**200**	**2,5**
300	**2,4**	**300**	**2,5**
500	**2,5**	**500**	**2,4**
700	**2,0**	**700**	**2,3**

Tableau 38 : Evolution de la polymolécularité du PA66 et de la matrice du composite au cours du vieillissement dans le glycol à 130°C

La polymolécularité n'évolue quasiment pas au cours du vieillissement, ce qui signifie que les actes de coupures de chaînes dans les 50 premières heures sont aléatoires. Ainsi, la réaction peut être :

- soit une glycolyse qui atteint un équilibre très tôt,
- soit une hydrolyse due aux traces d'eau présentes dans l'éprouvette, par reprise d'humidité, lors de la phase de préparation des éprouvettes, ou aux traces d'eau présentes dans le glycol.

3.5 Etude de l'existence d'une réaction de glycolyse

a. Par spectrométrie infrarouge

La superposition des spectres infrarouge au cours de l'exposition des matériaux et celui du glycol met en évidence une augmentation de l'intensité des bandes caractéristiques du glycol rapportées dans le tableau 39.

Nombre d'ondes (cm^{-1})	Attribution des bandes
1086	Déformation C-OH
1046	Vibration OH
883	Squelette $HOCH_2$

Tableau 39 : Bandes caractéristiques du mono éthylène glycol

En revanche, sur aucun des spectres n'apparaît la bande à 1734 cm^{-1} caractéristique de la fonction ester observée par Kim[62] lors de la glycolyse du polyamide à très haute température (275°C). La réaction de glycolyse du polyamide 66 n'a donc pas lieu à 130°C.

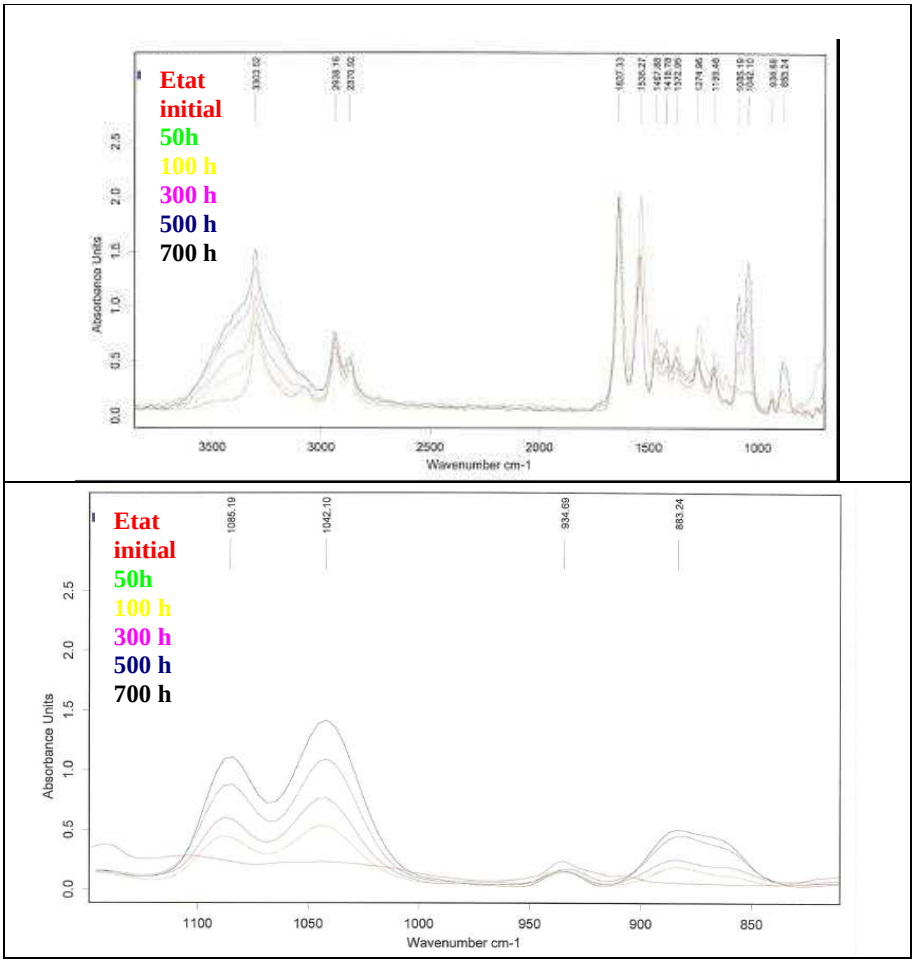


Figure 69 : Spectre infrarouge global du PA66GF30 vieilli dans le glycol à 130°C (en haut) et zoom sur les pics relatifs au glycol (en bas)

La question que l'on peut se poser est l'éventualité de l'existence d'une réaction d'hydrolyse limitée dans le temps comme suggérée par Pirès.

b. Comparaison avec le modèle de l'hydrolyse à 130°C

La courbe des masses molaires moyennes dans le glycol (suivies par $\lambda = \frac{Mn}{Mn_0}$) se superpose à celle des masses molaires moyennes en équivalent polystyrène obtenues après hydrolyse à 130°C dans les 50 premières heures d'exposition, ce qui indique que la réaction par coupures statistiques de chaînes est bien une réaction d'hydrolyse (cf. figure 70). Au-delà, la masse molaire se stabilise et cesse de décroître. Nous sommes donc en présence d'une réaction chimique induite par les traces d'eau présentes dans le milieu.

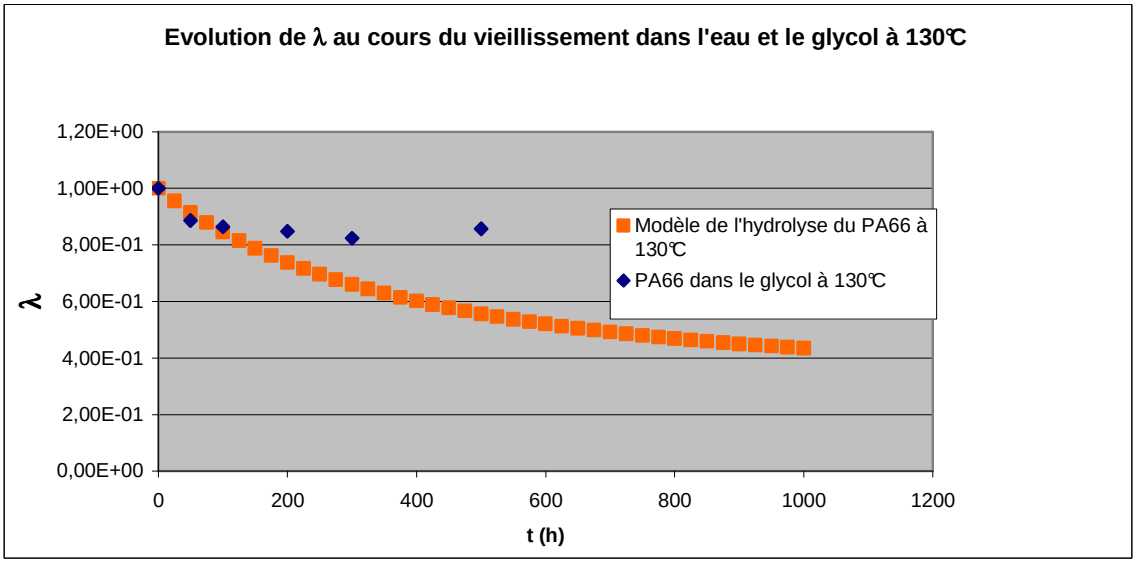


Figure 70 : Confrontation de la diminution de masses molaires du matériau exposé au glycol à 130°C avec le modèle de l'hydrolyse précédemment validé à la même température

Conclusion

Les observations réalisées dans le glycol à 130°C mettent en évidence l'absence d'une réaction de glycolyse dans le matériau. La diminution des masses molaires dans les premières heures résulte d'une réaction d'hydrolyse en présence des traces d'eau dans le matériau. Néanmoins, l'étude infrarouge atteste de l'augmentation de l'intensité des bandes caractéristiques du glycol au cours du vieillissement, ce qui indique que l'absorption de glycol n'a pas atteint l'équilibre. Ainsi, l'interaction entre matériau et glycol se limite à une interaction physique dont nous étudions les conséquences sur les propriétés du matériau.

3.6 Conséquences de l'absorption de glycol sur les propriétés du matériau

a. Evolution de l'hydrophilie du matériau

L'évolution des isothermes de sorption par DVS à 50°C entre le composite à l'état initial et le composite après 850 heures de vieillissement à 130°C dans le glycol est présentée en figure 71.

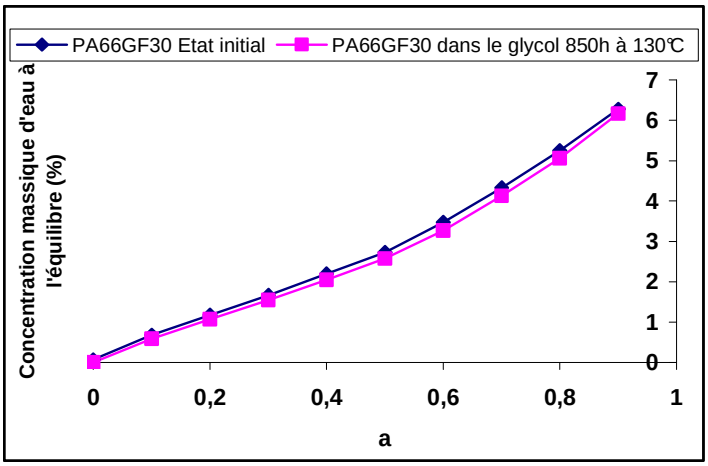


Figure 71 : Isothermes de sorption de la matrice du composite PA66GF30 à l'état initial et après vieillissement dans le glycol 850 heures à 130°C

On n'observe pas d'évolution significative de l'isotherme de sorption en dessous de l'activité 0,5 entre l'échantillon hydrolysé et celui à l'état initial. Cela signifie que l'hydrophilie du matériau n'est pas modifiée par l'hydrolyse comme nous l'avions remarqué précédemment. Ce résultat conforte l'absence de glycolyse et donc l'absence de formation de fonctions alcool, reconnues comme des fonctions très hydrophiles.

b. Evolution de la concentration de glycol dans le matériau vieilli

L'étude du spectre infrarouge (§ 3.5.a) ayant mis en évidence l'augmentation de l'intensité des pics correspondants au glycol, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la concentration en glycol au cours du vieillissement.

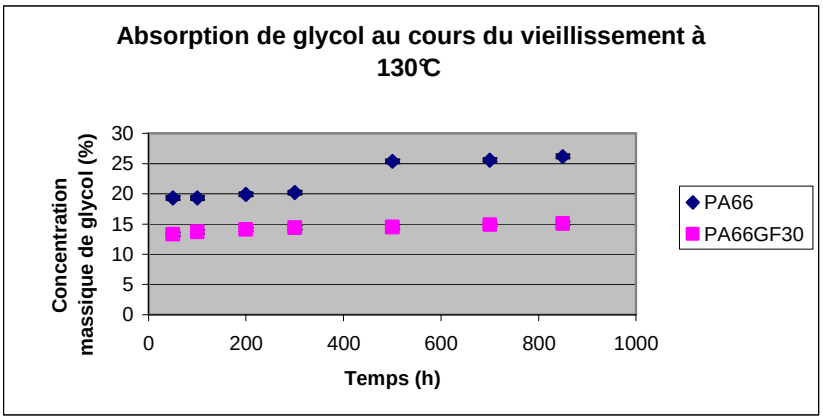


Figure 72 : Evolution de la concentration de glycol dans le PA66 et la matrice du PA66GF30 au cours du vieillissement à 130°C

Le suivi de la concentration massique en glycol dans le matériau et la matrice de son composite au cours du vieillissement montre que la concentration de glycol ne cesse d'augmenter au cours du vieillissement (de 19% à 50h à 26% à 850h pour le PA66 et de 13% à 50h à 15% à 100 heures pour le composite), alors que la température de vieillissement reste constante.

c. Evolution des propriétés mécaniques du matériau vieilli

Afin d'étudier l'influence de l'absorption continue de glycol sur les propriétés mécaniques, les courbes de traction au cours du vieillissement ont été superposées à la courbe de traction du matériau à l'état initial plastifié. Ces courbes sont reportées dans la figure 73.

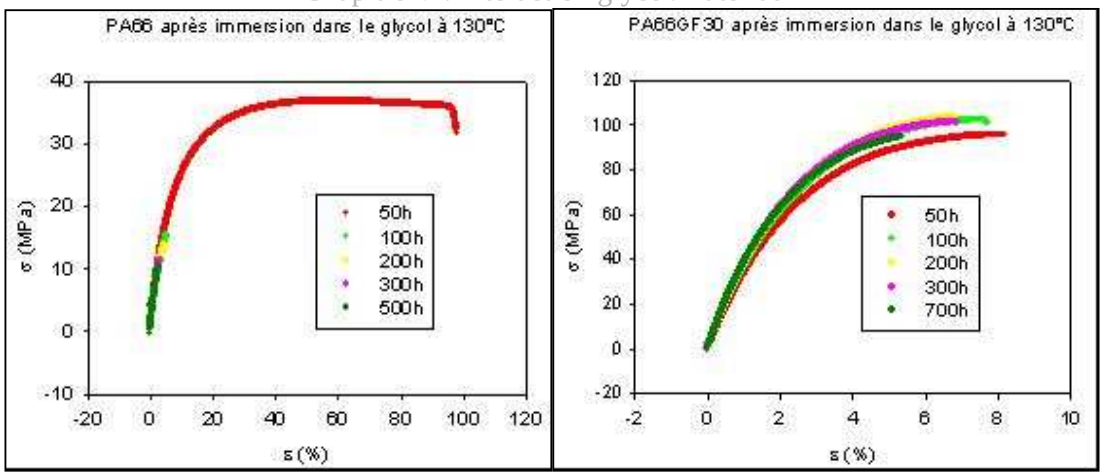


Figure 73 : Courbes de traction au cours de l'immersion à 130°C dans le glycol du PA66 (à gauche) et du composite PA66GF30 (à droite)

Les caractérisations mécaniques par traction uniaxiale montrent une diminution des grandeurs de contrainte et d'allongement mécanique à rupture : le matériau devient fragile.

	PA66		PA66GF30	
Temps de vieillissement (heures)	ε_r (%)	λ	ε_r (%)	λ
50	100	0,89	7,8	0,94
100	4,6	0,86	7,3	0,92
200	4,1	0,85	7,1	-
300	3,9	0,82	6,8	0,93
500	3,2	0,86	-	0,93
700	-	-	5	0,94

Tableau 40 : Propriétés d'allongement à rupture du PA66 et du PA66GF30 après immersion dans le glycol à 130°C

On observe une chute rapide de la contrainte et de l'allongement à rupture du PA66 entre 50 et 100 heures de vieillissement, qui peut être attribuée aux coupures de chaînes par hydrolyse. Après ces 100 heures, les propriétés mécaniques à rupture continuent de chuter (cf. figure 74). Cette chute est moins rapide pour le composite car la présence du réseau d'ensimage entre fibres de verre et matrice polyamide limite l'absorption du glycol et donc ses effets.

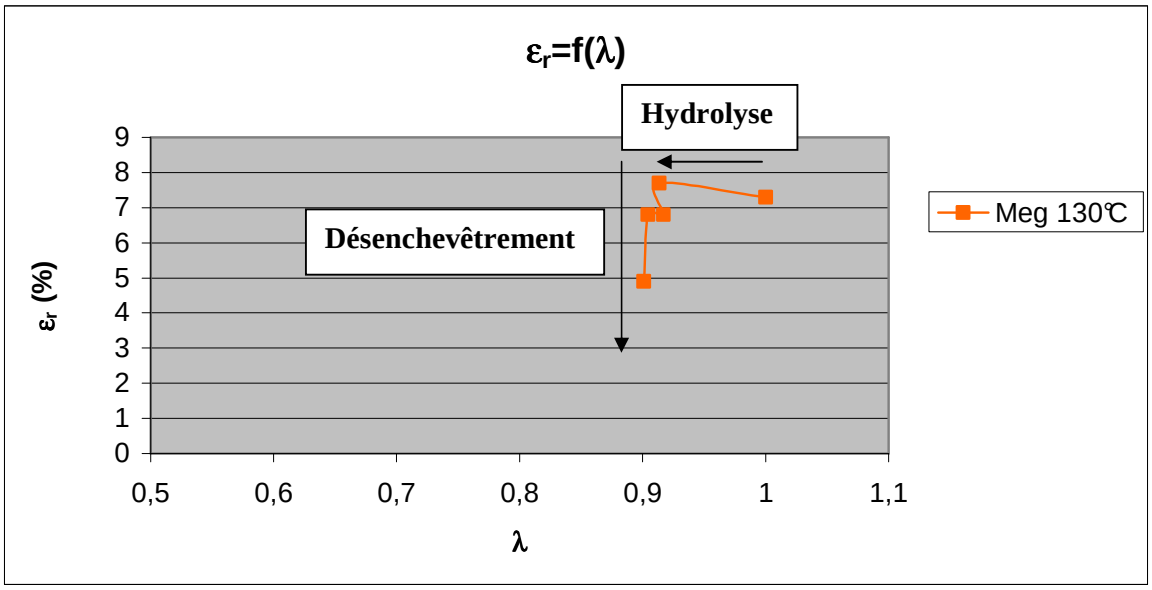


Figure 74 : Corrélation entre valeur de λ et allongement à rupture du matériau pour le PA66GF30 vieilli dans le glycol

Ainsi, alors que dans l'eau ce sont les coupures de chaînes qui sont responsables de la fragilisation du matériau, en milieu glycol c'est le solvant qui, en ne cessant de pénétrer dans le matériau avec le temps, finit par solvater les chaînes de polymère en faisant disparaître les enchevêtrements physiquement responsables de la cohésion mécanique.
La disparition des enchevêtrements sans modification de la masse molaire initiale ne peut faire appel, comme dans le cas de coupures de chaînes, à la notion de masse critique, pour laquelle les chaînes sont devenues trop courtes pour s'enchevêtrer. Ici, la disparition des enchevêtrements a lieu par solvatation des chaînes sous l'effet du glycol qui ne cesse d'être absorbé par la matrice au cours du temps. La cohésion mécanique disparaît dans les deux cas, sous l'effet d'une réaction chimique avec coupures de chaînes lorsque le matériau est immergé dans l'eau, sous l'effet d'une réaction physique d'absorption continue de glycol au cours du temps dans le matériau immergé dans le glycol.
A terme, on observe des fissures à l'œil nu, (cf. figure 75) pour le PA66 à partir de 500 heures de vieillissement.



Figure 75 : Photographie de PA66 après 850 heures de vieillissement dans le glycol à 130°C

d. Mise en évidence du désenchevêtrement des chaînes par le glycol : test de fluage

Afin de mettre en évidence le phénomène de désenchevêtrement par le glycol, une expérience simple a été menée. Elle vise à comparer un fluage en traction uniaxiale d'une éprouvette de composite vieillie dans l'eau à 130°C pendant 300 heures avec le fluage d'une éprouvette vieillie dans le glycol dans les mêmes conditions. Après vieillissement, l'éprouvette est ensuite retirée de son milieu, séchée en surface et sollicitée sous une force de 1600N pendant 72 heures. Un relevé de l'allongement est réalisé toutes les 10 heures. Ce relevé est rapporté dans le tableau 41.

Temps de fluage (heures)	20	30	40	50	60	72
Allongement après vieillissement dans l'eau (%)	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72
Allongement après vieillissement dans le glycol (%)	1,63	1,64	1,66	1,68	1,69	1,75

Tableau 41 : Propriétés d'allongement du PA66GF30 soumis au fluage 72 heures sous 1600N après vieillissement 300 heures dans l'eau et le glycol à 130°C

Notons que :

- les éprouvettes n'étant plus immergées, on observe au cours de l'essai de fluage une désorption du solvant absorbé dans l'éprouvette,
- l'allongement dans le glycol est supérieur à celui dans l'eau. Ceci est prévisible étant donnée la valeur du module de traction après absorption d'eau (4500MPa) qui est supérieure à celle après absorption de glycol (3900MPa),
- l'allongement de l'éprouvette vieillie dans l'eau est constant sur toute la durée du test, il n'y a donc pas de fluage, c'est-à-dire pas de désenchevêtrement,
- l'allongement de l'éprouvette vieillie dans le glycol augmente de 1,63% après 20 heures de test à 1,75% après 72 heures. Il y a donc une augmentation de l'allongement tout au long du test, qui indique un phénomène de désenchevêtrement sous charge.

Ainsi, nous avons mis en évidence l'importance du vieillissement physique induit par l'absorption de glycol, qui joue effectivement un rôle de désenchevêtrement des chaînes du matériau.

Conclusion

Il nous paraît important à ce stade de récapituler les résultats principaux de l'étude du matériau dans l'eau et dans le glycol, de les comparer et d'en tirer les conclusions déterminantes et pertinentes pour la poursuite de l'étude : celles du matériau immergé dans le mélange 50/50 eau /glycol.

L'aspect physique du vieillissement a montré que :

- la sorption du même solvant eau ou glycol dans la matrice composite est, quel que soit le solvant, inférieure (de quelques %) à celle du polymère,
- la concentration de glycol à l'équilibre dans le polymère (environ 18% à 130°C) est environ deux fois supérieure à celle de l'eau (8% quelle que soit la température),
- si les mécanismes de sorption sont connus pour l'eau grâce à la DVS, ils ne le sont pas pour le glycol (la DVS n'étant pas utilisable dans ce cas),
- l'énergie d'activation de la concentration d'eau est nulle, alors que celle du glycol est de l'ordre de 10 kJ/mol, ce qui reste toutefois faible. Cela laisse présager moins d'interactions entre le glycol et les groupes amides qu'entre l'eau et les groupes amides. Il reste difficile de spéculer sur un écart faible, sachant que les mécanismes de sorption du glycol ne sont pas connus : Langmuir, dissolution, agrégats ou peut-être les 3 à la fois,
- la diffusion obéit dans les 2 cas à la loi de Fick avec une diffusivité plus faible pour le glycol que pour l'eau, en raison de la taille de la molécule de glycol,
- la sorption est réversible dans le cas de l'eau, elle l'est beaucoup plus difficilement dans le cas du glycol ; on peut même d'ores et déjà se poser la question du comportement à long terme lorsque le matériau est immergé dans le glycol,
- la plastification du matériau par le glycol est plus importante que celle par l'eau, elle altère les propriétés mécaniques avec la disparition du seuil d'écoulement dans le glycol et non dans l'eau, ce qui ne sera pas sans conséquences sur le mécanisme de vieillissement à long terme et sur la durabilité.

L'aspect chimique du vieillissement a montré que, comme prévu, il y a une réaction équilibrée d'hydrolyse du matériau avec coupures de chaînes statistiques et fragilisation du matériau. A l'apparition de cette fragilisation, on définit une masse critique de Mn≈21000 g/mol en équivalent PS. Néanmoins, dans le glycol, la réaction chimique de glycolyse n'a pas lieu dans la gamme de température explorée. Les conséquences de la plastification, comme explicitées plus haut, sont toutefois aussi pénalisantes pour le matériau, avec une perte des propriétés mécaniques sous l'effet du désenchevêtrement des chaînes.

Au terme de ces deux types de vieillissement et des conclusions apportées, nous nous sentons mieux armés pour aborder celui du matériau dans l'antigel.

CHAPITRE VI : INTERACTION ANTIGEL/MATERIAU

Il convient en premier lieu de noter que l'antigel est un mélange 50/50 eau/glycol en volume, correspondant à un mélange eau/glycol 47/53 en poids.

1. Interaction physique antigel/matériau

1.1 Etude de la sorption d'antigel par gravimétrie classique

Les échantillons sont immergés dans l'antigel à 90°C, 100°C et 108°C, et pesés à intervalles de temps réguliers, afin de déterminer la concentration d'antigel à l'équilibre.

a. Détermination de la concentration d'antigel à l'équilibre

L'étude de la sorption d'antigel permet de déterminer la concentration massique d'antigel dans la matrice polymère du matériau par :
$m_t = \frac{M_t - M_0}{M_0} * \frac{1}{1 - x_{GF}} * 100$ et la concentration à l'équilibre m_∞ quand $t \to t_\infty$ avec M_t la masse du matériau au temps t d'immersion, M_0 la masse initiale du matériau sec et x_{GF} le pourcentage massique de fibres de verre dans le matériau.

De plus, l'analyse Karl-Fisher donne accès à la concentration massique d'eau absorbée $\boldsymbol{m_{KF}}$ exprimée en %. On peut alors calculer la concentration d'eau dans la matrice du composite selon : $\boldsymbol{m_{eau} = m_{KF} * \frac{1}{1 - x_{GF}} * 100}$ avec x_{GF} le pourcentage massique de fibres de verre dans le matériau.

On peut ainsi calculer la concentration de glycol dans le matériau par :
$\boldsymbol{m_{glycol} = m_t - m_{eau}}$.

Les courbes de sorption du PA66 et de la matrice du PA66GF30 sont présentées en figure 76.

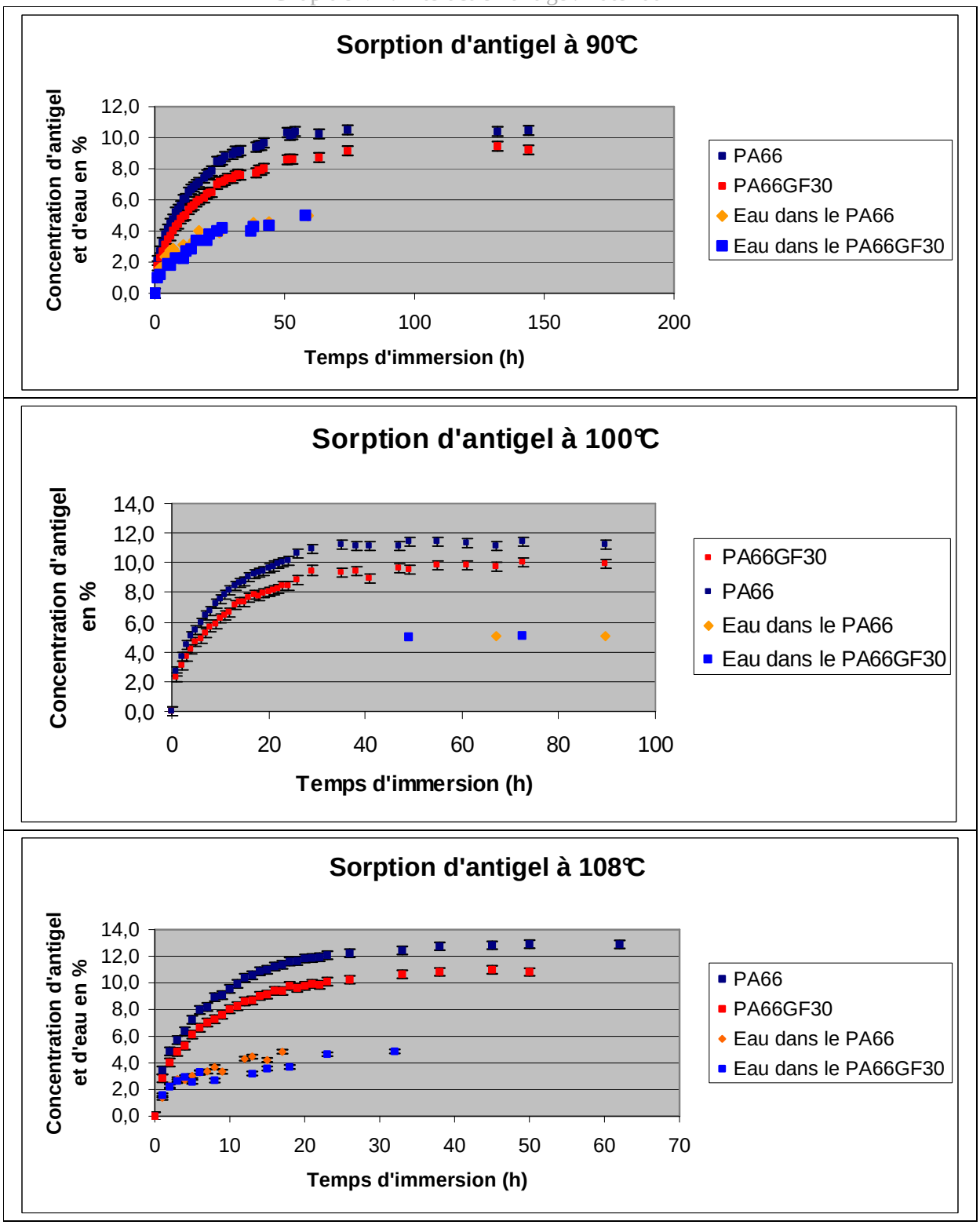


Figure 76 : Courbes de sorption de l'antigel (et de l'eau obtenue par Karl-Fisher) du PA66 et de la matrice du PA66GF30 immergés dans l'antigel à 90°C, 100°C et 108°C

A partir de ces courbes, les concentrations massiques à l'équilibre m_∞ en antigel et en eau sont déterminées. On en déduit celle du glycol dans l'antigel. Les résultats sont reportés dans le tableau 42 :

m_∞ (%)	90°C			100°C			108°C		
	Antigel	Eau	Glycol	Antigel	Eau	Glycol	Antigel	Eau	Glycol
PA66	10,5±0,3	5,2±0,3	5,3	11,4±0,3	5,1±0,3	6,3	12,9±0,3	5,2±0,3	7,7
Matrice du PA66GF30	9,2±0,3	5,1±0,3	4,1	9,8±0,3	5,0±0,3	4,8	10,8±0,3	5,0±0,3	5,8

Tableau 42 : Concentration d'antigel, d'eau et de glycol à l'équilibre pour le PA66 et la matrice du PA66GF30 par immersion dans l'antigel à 90, 100 et 108°C

On observe que :

- la concentration d'antigel à l'équilibre dans le PA66 (≈12%) varie peu avec la température. La courbe de $\ln(m_{\infty antigel}) = f\left(\frac{1}{RT}\right)$ (cf. figure 77) est une droite, ce qui signifie que la concentration d'antigel à l'équilibre obéit à une loi d'Arrhénius, avec une énergie d'activation de 12kJ/mol environ. Cette énergie d'activation permet de connaître la valeur de concentration à l'équilibre d'antigel à 130°C (≈15,7%),
- la concentration d'eau à l'équilibre dans l'antigel (~5%) n'est pas influencée par la température,
- La concentration de glycol à l'équilibre dans l'antigel est d'environ 6% et augmente avec la température. Le graphique $\ln(m_{\infty glycol}) = f\left(\frac{1}{RT}\right)$ montre une relation de linéarité. On en déduit que la concentration de glycol à l'équilibre dans l'antigel obéit à une loi d'Arrhénius, avec une énergie d'activation de l'ordre de 22kJ/mol. Cette valeur était de 10kJ/mol dans le glycol seul. Ainsi le glycol en mélange dans l'antigel s'absorbe plus difficilement dans la matrice polymère,
- ces observations se rapprochent de celles de Pirès, qui trouve par analyse Karl-Fisher une absorption de 6% d'eau et de 5,5% de glycol dans le matériau immergé dans l'antigel à 135°C.

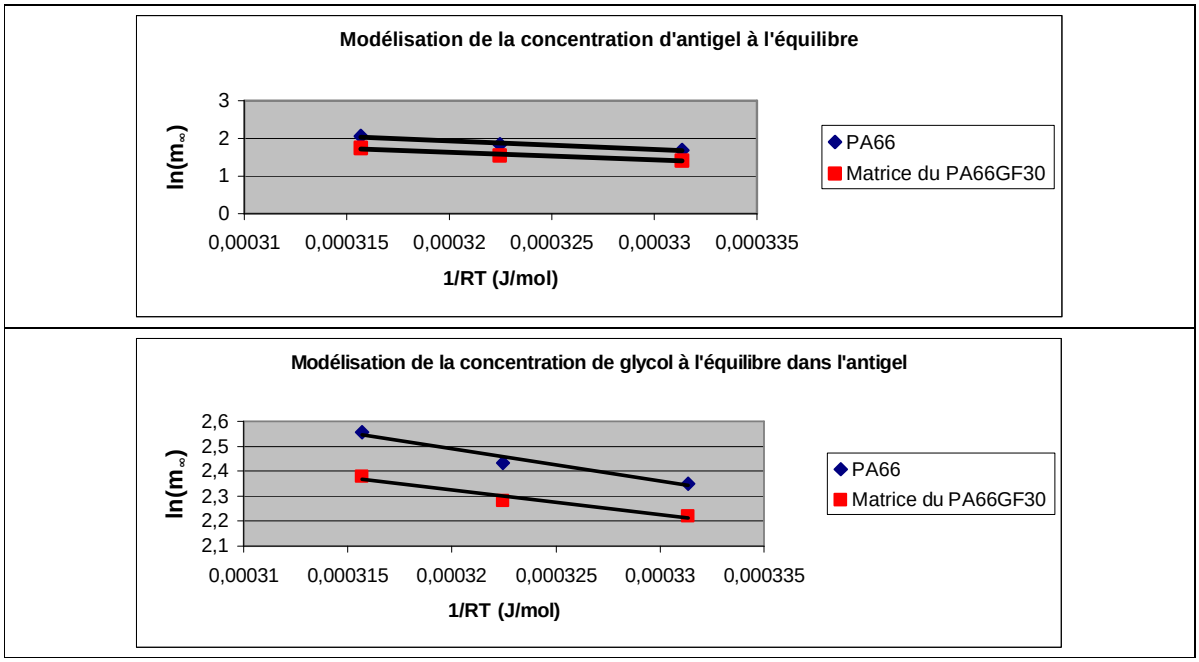


Figure 77 : Modélisation de la concentration d'antigel à l'équilibre (graphique du haut) et de la concentration de glycol à l'équilibre dans l'antigel (graphique du bas) pour le PA66 et la matrice du PA66GF30

b. Etude de la diffusivité de l'antigel

Afin d'étudier la diffusivité de l'antigel et de l'eau dans l'antigel, on construit $m_t = f(\sqrt{t})$ (cf. figure 78). Les pentes initiales sont des droites.

Les valeurs de diffusivité dans le PA66 et le PA66GF30 sont reportées dans le tableau 43.

	$D_{90°C}$ (m²/s)		$D_{100°C}$ (m²/s)	$D_{108°C}$ (m²/s)	
	Antigel	Eau	Antigel	Antigel	Eau
PA66	$1,25.10^{-11}$	$1,25.10^{-11}$	$1,92.10^{-11}$	$2,64.10^{-11}$	$2,64.10^{-11}$
PA66+30% de fibres	$1,06.10^{-11}$	$1,06.10^{-11}$	$1,75.10^{-11}$	$2,61.10^{-11}$	$2,61.10^{-11}$

Tableau 43 : Diffusivité de l'eau et de l'antigel à 90°C, 100°C et 108°C dans le PA66 et le PA66GF30

Remarque : la diffusivité de l'eau et celle de l'antigel sont égales à une même température, ce qui indique que l'eau et le glycol diffusent à la même vitesse dans le matériau.

Les courbes de diffusion, ainsi que les modèles de Fick correspondants, sont donnés ci-dessous :

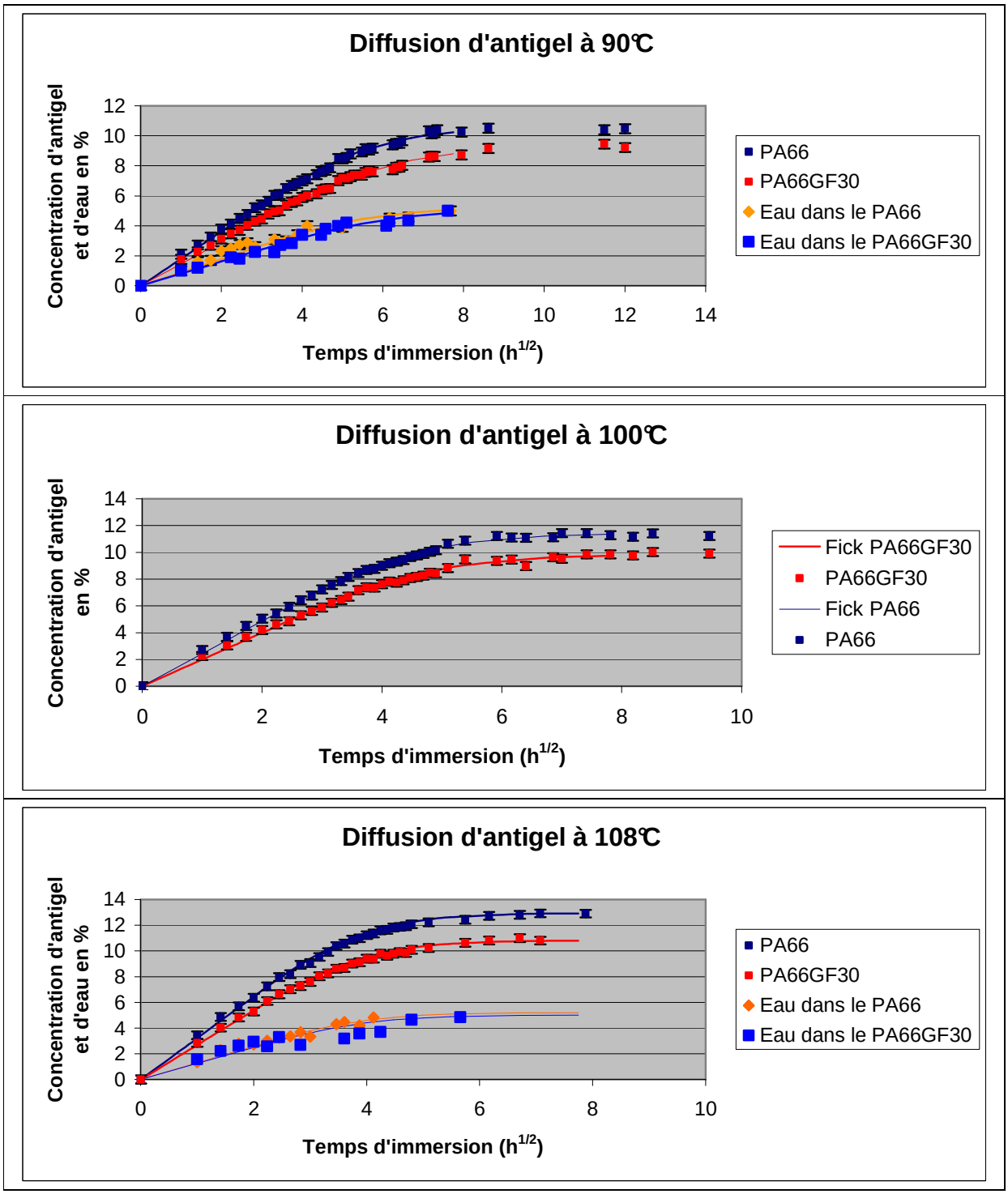


Figure 78 : Courbes de diffusion d'antigel (et d'eau dans l'antigel) dans le PA66 et la matrice du PA66GF30 à 90°C, 100°C et 108°C

On observe :

- une excellente corrélation entre les données expérimentales et les modèles de Fick tracés en utilisant les diffusivités déterminées précédemment pour la diffusion de l'antigel. Cela va à l'encontre des observations d'une diffusion pseudo-fickienne de l'antigel dans le polyamide rapportée par Thomason.
- que la diffusivité de l'eau est pseudo-fickienne.

L'influence de la température sur la diffusivité est étudiée en construisant $\ln(D) = f\left(\frac{1}{RT}\right)$. Les droites obtenues (PA66 et PA66GF30) montrent que la diffusivité suit une loi d'Arrhénius.

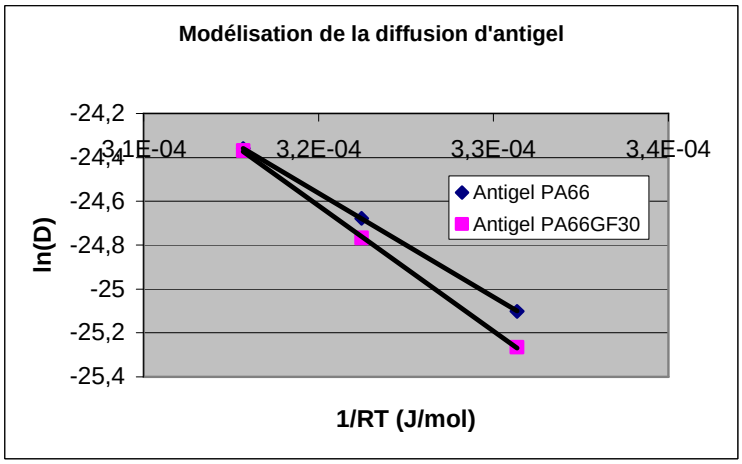


Figure 79 : Modélisation de la diffusion d'antigel à l'équilibre pour le PA66 et le composite PA66GF30

On en déduit les énergies d'activation de la diffusion relatives au polymère et au composite (cf. tableau 44), qui nous permettent de calculer la diffusivité de l'antigel extrapolée à 130°C et le temps caractéristique de la diffusion d'antigel à 130°C.

	E_D (kJ/mol)	$D_{130°C}$ (m²/s)	$t_{D\ 130°C}$ (h)
PA66	48	$5{,}9.10^{-11}$	7
PA66GF30	57	7.10^{-11}	6

Tableau 44 : Energies d'activation de la diffusion d'antigel dans le PA66 et le composite PA66GF30 ; valeurs extrapolées des diffusivités à 130°C et temps caractéristiques de la diffusion correspondants

Remarque : à titre de comparaison, les concentrations à l'équilibre et les diffusivités dans les différents milieux à 130°C sont reportées dans le tableau 45.

	130°C		
	Eau seule	Glycol seul	Antigel
m_∞ (%)	8	18,4	15,7
D (m²/s)	$1{,}6.10^{-10}$	$2{,}1.10^{-11}$	$6{,}0.10^{-11}$
t_D (h)	2	15	6

Tableau 45 : Concentrations à l'équilibre et diffusivités d'eau, de glycol et d'antigel à 130°C

On observe que :

- la concentration d'antigel à l'équilibre et sa diffusivité sont intermédiaires entre celles de l'eau seule et celles du glycol seul.
- Le temps caractéristique de la diffusion d'antigel à 130°C est relativement faible, de l'ordre de 6 heures. On s'assurera qu'il reste inférieur à celui de la réaction chimique, afin de vérifier que celle-ci est homogène dans le matériau.

2. Conséquences de l'interaction physique antigel/matériau

2.1 Plastification

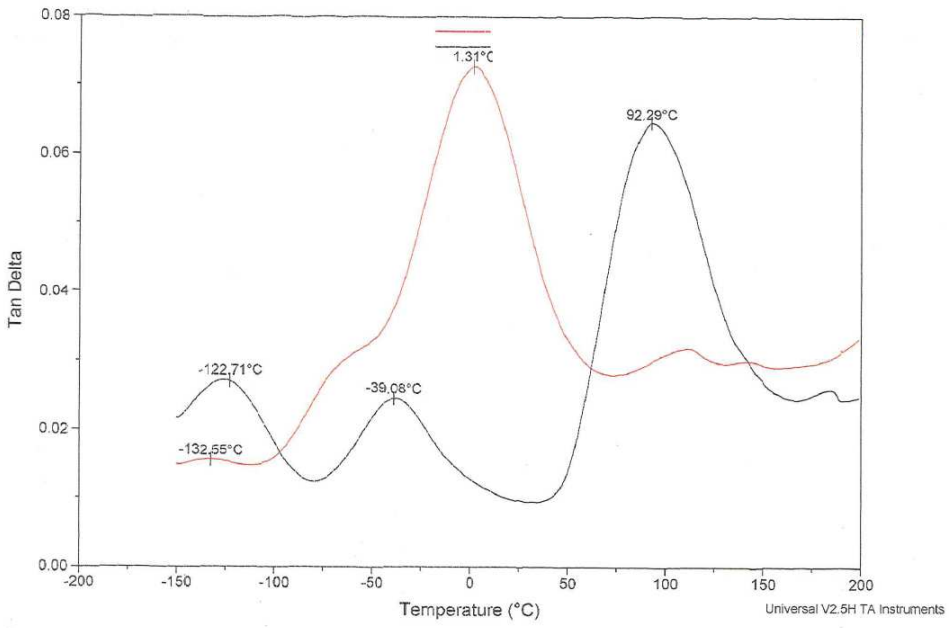


Figure 80 : DMA sous 1Hz du PA66GF30 à l'état initial sec (en noir) et après sorption d'antigel à l'équilibre à 108°C (en rouge)

- La transition γ, située à -123°C à l'état initial sec, décroît à -133°C.
- La transition β est située à -39°C à l'état initial sec décroît à -55°C.
- La transition α, transition vitreuse du PA66, est égale à 93°C à sec et décroît jusqu'à 1°C.

	Température du pic de tanδ pour chaque transition du PA66GF30 (°C)	
	Etat initial sec	Après sorption d'antigel dans la matrice
γ	-123	-133
β	-39	-55
α	93	1

Tableau 46 : Valeur de tanδ pour les transitions du PA66GF30 avant et après sorption d'antigel à l'équilibre à 108°C

On constate que la valeur de la température de transition vitreuse après sorption d'antigel à l'équilibre à 108°C est intermédiaire entre celle observée après 14,6% d'absorption de glycol

(Tg=-4°C) et celle après sorption de 8% d'eau (Tg=9°C), attestant d'un phénomène de plastification intermédiaire entre celui du glycol et celui de l'eau.

Remarque :

Nous avons observé que l'absorption de :

- 8% d'eau induit une chute de Tg de 84°C (de 93 à 9°C). Cela correspond à une chute de $\Delta T_{geau} = \frac{84}{8} \approx 10°C$ par pourcent d'eau absorbé.
- 14,6% de glycol induit une chute de 97°C (de 93 à -4°C), ce qui représente une chute de $\Delta T_{gglycol} = \frac{97}{14,6} \approx 6,5°C$ par pourcent de glycol absorbé.

Ainsi, le calcul par addition des effets sur la chute de la température de transition vitreuse du polymère contenant 5% d'eau et 5,8% de glycol se situerait vers :

$\Delta T_{gantigel} = 5 * \Delta T_{geau} + 5,8 * \Delta T_{gglycol} \approx 91°C$

Cela signifie que Tg après absorption d'antigel serait égale à 2°C, ce qui est très proche du 1°C observé. Une simple loi d'additivité peut donc permettre de prédire la chute de température de transition vitreuse due à l'absorption d'antigel.

Le phénomène de plastification a des conséquences sur les propriétés des matériaux.

2.2 Propriétés mécaniques

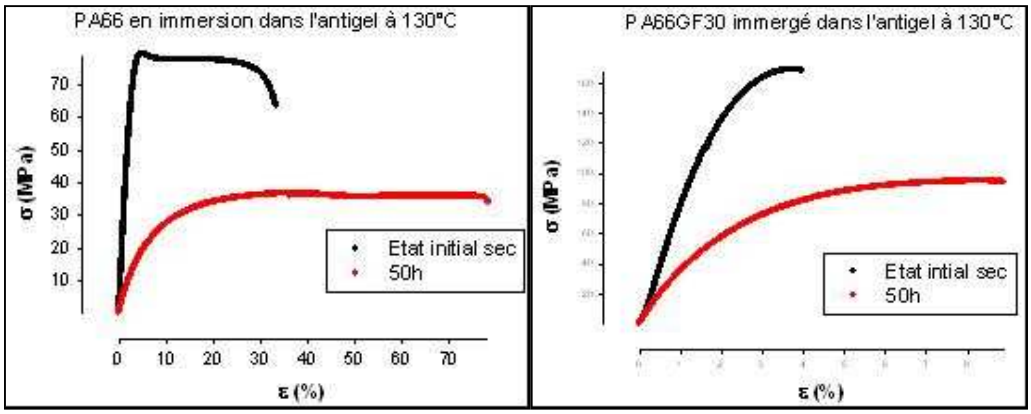


Figure 81 : Propriétés de traction uniaxiale du PA66 (à gauche) et du composite PA66GF30 (à droite) à l'état initial sec (courbe noire) et après sorption d'antigel à l'équilibre à 130°C (courbe rouge)

Les évolutions des grandeurs relatives aux propriétés mécaniques en traction uniaxiale sont rapportées dans le tableau 47.

	PA66			
	Etat initial sec	**Après sorption d'eau à 130°C**	**Après sorption de glycol à 130°C**	**Après sorption d'antigel à 130°C**
E (MPa)	**2400**	**~600**	**~400**	**~460**
σ_y (MPa)	**80**	**45**	**-**	**-**
ε_r (%)	**~30**	**~250**	**~100**	**~80**
σ_r (MPa)	**~75**	**~60**	**~35**	**~35**

	PA66GF30			
	Etat initial sec	**Après sorption d'eau à 130°C**	**Après sorption de glycol à 130°C**	**Après sorption d'antigel à 130°C**
E (MPa)	**9000**	**4500**	**3800**	**3900**
ε_r (%)	**4**	**7**	**7,8**	**8,2**
σ_r (MPa)	**170**	**97**	**96**	**95**

Tableau 47 : Propriétés mécaniques en traction uniaxiale selon l'ISO 527 après absorption des différents solvants à l'équilibre

On remarque que les conséquences de l'absorption d'antigel sur les propriétés mécaniques sont très proches de celles observées lors de l'absorption de glycol dans le PA66 et son composite, en termes de chute de module de traction, d'allongement, et de contrainte à rupture.

Conclusion

La plastification observée dans l'antigel est très proche de celle observée dans le glycol. Les effets plastifiants du glycol l'emportent donc sur ceux de l'eau. Le glycol est donc un solvant plus puissant que l'eau pour le PA66.

3. Interaction chimique antigel/matériau

L'étude de l'interaction chimique antigel/matériau est réalisée par immersion dans l'antigel, mélange 50/50 (v/v) eau/glycol, à 115°C, 130°C et 140°C avec des temps longs de vieillissement allant jusqu'à 1500 heures.

3.1 Observation des chromatogrammes

Les matériaux sont caractérisés par chromatographie d'exclusion stérique en utilisant une calibration de standards polystyrène.

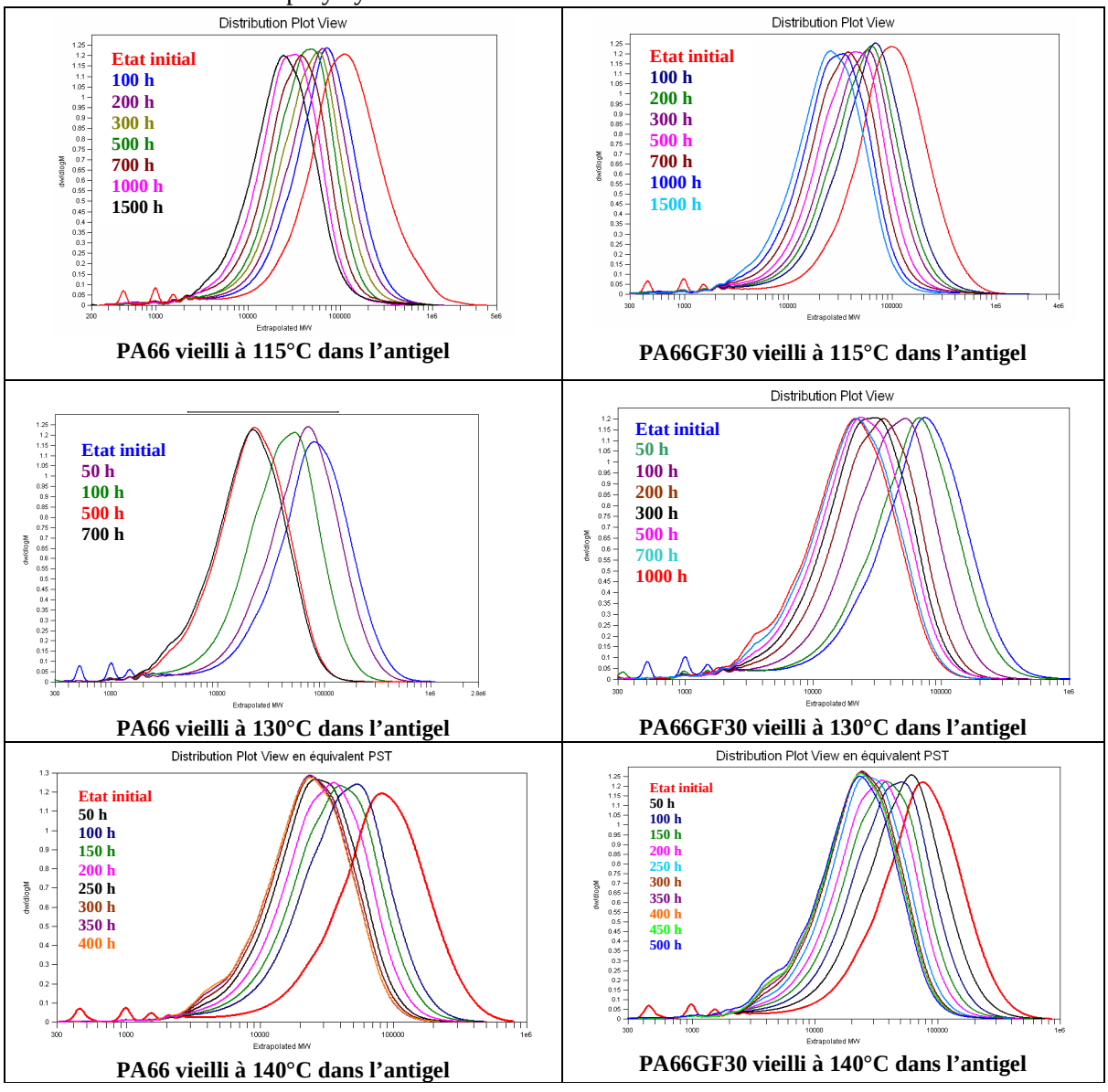


Figure 82 : Chromatogrammes du PA66 (à gauche) et du PA66GF30 (à droite) pour les différents temps de vieillissement et aux différentes températures (115°C, 130°C et 140°C de haut en bas)

Au cours du vieillissement, on note que:

- la distribution des masses molaires du polymère se déplace uniformément vers les faibles masses molaires, puis se stabilise vers un plateau (à 14000g/mol en équivalent PolyStyrène), ce qui atteste d'un mécanisme de coupures de chaînes,
- il y a extraction, des les premières heures de vieillissement des oligomères dans le milieu (cf. annexe 1),
- il y a apparition d'un épaulement entre 1800g/mol et 5000g/mol (en équivalent polystyrène), comme pour le matériau en immersion dans l'eau. Notons cependant que cet épaulement apparaît plus tôt dans le milieu antigel. Ce phénomène inhérent à l'hydrolyse du PA66 est relatif à la nature semi cristalline du polymère. Il fera l'objet d'un développement spécifique dans le cadre de la discussion.

3.2 Détermination des valeurs de Mn/PS

Les valeurs de Mn/PS au cours des vieillissements (après troncature à 1800g/mol pour s'affranchir des oligomères) sont reportées dans le tableau 48.

	Mn/PS (g/mol)					
	PA66			PA66GF30		
Temps de vieillissement (heures)	115°C	130°C	140°C	115°C	130°C	140°C
0	43600			39000		
50	-	40019	36745	-	35927	31527
100	41932	28182	27754	38956	27702	26068
150	-	-	24368	-	-	22638
200	37645	-	21169	34227	21681	20277
250	-	-	18773	-	-	18074
300	34054	19036	17205	31371	19140	16890
350	-	-	16362	-	-	16192
400	-	-	16097	-	-	15887
500	31196	17500	-	-	17436	15945
550	-	-	-	-	-	14979
600	-	-	-	-	15687	-
700	26813	-	-	24902	-	-
1000	22719	-	-	21388	14721	-
1500	19188	-	-	18573	-	-
1800	-	-	-	16795	-	-

Tableau 48 : Valeurs de Mn/PS au cours du vieillissement dans l'antigel à 115°C, 130°C et 140°C pour le PA66 et la matrice du PA66GF30

3.3 Etude de la polymolécularité

L'évolution de la polymolécularité $\boldsymbol{I = \frac{Mw}{Mn}}$ au cours de chaque vieillissement et après troncature des chromatogrammes à 1800g/mol en équivalent PS est reportée dans le tableau 49.

	I					
	PA66			PA66GF30		
Temps de vieillissement (heures)	115°C	130°C	140°C	115°C	130°C	140°C
0	3,0			2,4		
50	-	2,5	2,0	-	2,3	2,1
100	2,2	2,2	1,9	2,2	2,0	1,9
150	-	-	1,9	-	-	1,9
200	2,2	-	1,8	2,1	1,9	1,9
250	-	-	1,7	-	-	1,8
300	2,2	2,0	1,7	2,1	1,9	1,8
350	-	-	1,7	-	-	1,8
400	-	-	1,8	-	-	1,8
500	1,9	1,8	-	-	1,9	1,8
550	-	-	-	-	-	1,8
600	-	-	-	-	1,8	-
700	1,9	1,8	-	2,0	-	-
1000	1,9	-	-	2,0	1,9	-
1500	2,0	-	-	1,9	-	-
1800	-	-	-	1,9	-	-

Tableau 49 : Evolution de la polymolécularité du PA66 et du composite au cours du vieillissement dans l'antigel à 115°C, 130°C et 140°C

On observe que la polymolécularité reste approximativement voisine de 2 tout au long du vieillissement, quelle que soit la température d'immersion, ce qui est caractéristique d'un processus de coupures statistiques de chaînes. Or, pour les températures considérées :

- nous avons montré qu'une réaction d'hydrolyse existait en présence d'eau.
- nous avons également montré qu'il n'y a pas glycolyse à 130°C en présence de glycol.

Nous en déduisons donc que le vieillissement dans l'antigel est le résultat d'une hydrolyse par l'eau, présente dans le mélange eau/glycol, avec coupures statistiques de chaînes.
Nous sommes donc habilités à utiliser le modèle de l'hydrolyse développé selon Jacques[39].

3.4 Application du modèle de l'hydrolyse

Les valeurs de λ données par l'exploitation du modèle, après avoir déterminé Mne et Mn_0, sont reportées dans le tableau 50.

	λ					
	PA66			PA66GF30		
Temps de vieillissement (heures)	115°C	130°C	140°C	115°C	130°C	140°C
50	-	0,93	0,73	-	0,92	0,73
100	0,90	0,67	0,58	0,91	0,71	0,61
150	-	-	0,52	-	-	0,54
200	0,82	-	0,47	0,80	0,55	0,49
250	-	-	0,43	-	-	0,44
300	0,75	0,46	0,40	0,74	0,48	0,41
350	-	-	0,39	-	-	0,40
400	-	-	0,38	-	-	0,39
500	0,69	0,43	-	-	0,44	0,39
550	-	-	-	-	-	0,37
600	-	-	-	-	0,39	-
700	0,60	-	-	0,59	-	-
1000	0,52	-	-	0,52	0,37	-
1500	0,45	-	-	0,45	-	-
1800	-	-	-	0,41	-	-

Tableau 50 : Evolution de λ au cours de l'hydrolyse dans l'antigel à 115°C, 130°C et 140°C pour le PA66 et PA66GF30

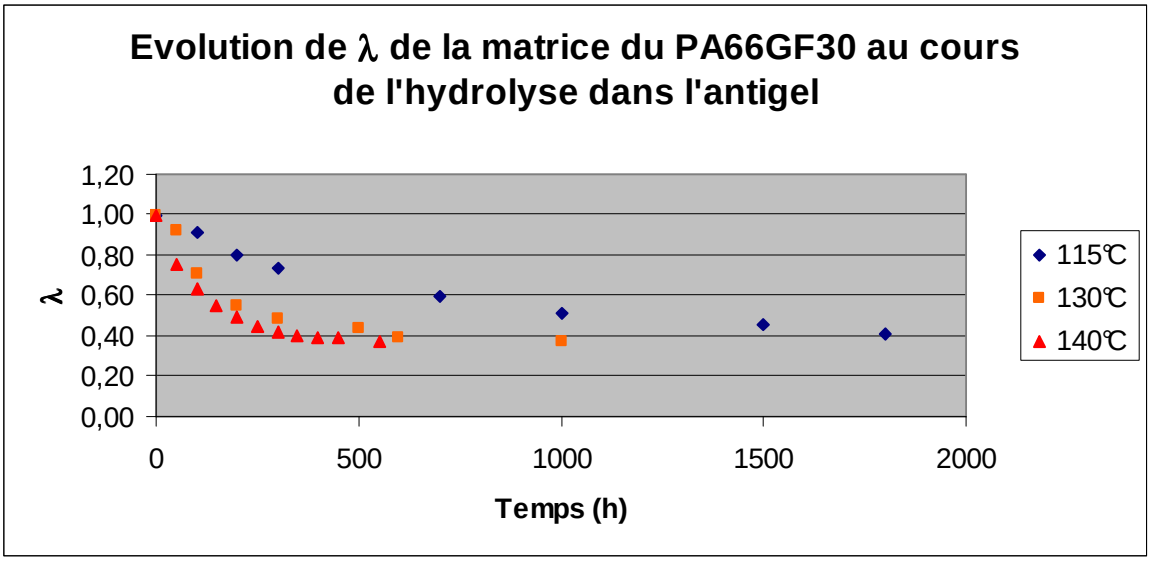


Figure 83 : Evolution de λ au cours de l'hydrolyse dans l'antigel pour le PA66GF30 en fonction de la température de vieillissement

La constante globale d'hydrolyse K est calculée selon le modèle.

	PA66			PA66GF30		
Température	115°C	130°C	140°C	115°C	130°C	140°C
Mne (g/mol)	14000	14000	14000	14000	14000	14000
K (10^{-4} h^{-1})	9 (±1)	33 (±8)	58 (±4)	9 (±1)	29 (±8)	55 (±7)
R^2	0,997	0,941	0,992	0,991	0,977	0,994
k_h (10^{-3} g/mol/h)	1,3(±0,1)	4,8 (±2)	8,4 (±1,1)	1,2 (±0,1)	4,4 (±1,3)	8,1 (±0,5)
k_r (g/mol/h)	6,3 (±0,4)	23,1 (±9,8)	39,9 (±5)	5,6 (±0,5)	20,3 (±5,9)	37,8 (±2,3)

Tableau 51 : Constantes d'hydrolyse dans l'antigel du PA66 et du PA66GF30 à chaque température

On remarque que :

- ici aussi, à une même température, la vitesse globale d'hydrolyse du PA66 et du PA66GF30 sont du même ordre de grandeur, ce qui indique que seule la matrice polymère du composite subit la réaction d'hydrolyse,
- la valeur de Mne au plateau est la même que celle trouvée pour l'eau seule (14000g/mol en équivalent PS). Elle est indépendante de la température pour les deux matériaux,
- le temps caractéristique de l'hydrolyse défini par $\boldsymbol{t_h = \frac{1}{K}}$ est d'environ 300 heures à 130°C. Rappelons que le temps caractéristique de la diffusion d'antigel était de l'ordre de 6 heures. Ainsi, l'hydrolyse est homogène dans le matériau.

Les valeurs de ln(K) ont été tracées en fonction de 1/(RT). Les points sont alignés, ce qui signifie que le facteur K obéit, là encore, à une loi d'Arrhénius selon :

$\boldsymbol{K = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_K}{RT}\right)}$ avec K_0 le facteur préexponentiel et E_K l'énergie d'activation de l'hydrolyse.

L'énergie d'activation de l'hydrolyse du polyamide dans l'antigel (E_K~88±7kJ/mol) est du même ordre que celle de l'hydrolyse dans l'eau (E_K~80±5kJ/mol).

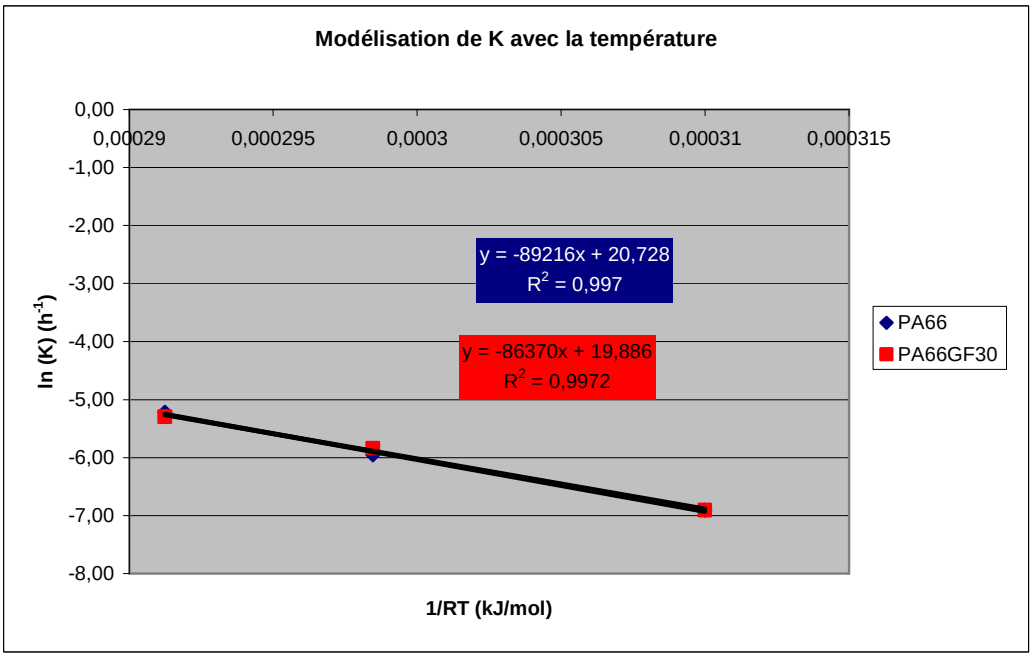


Figure 84 : Détermination des paramètres de K pour l'hydrolyse du PA66 et de la matrice du PA66GF30

3.5 Validation du modèle

Afin d'en vérifier la validité, il convient de confronter le modèle aux valeurs expérimentales. La figure 85 rapporte les valeurs expérimentales avec les valeurs données par le modèle avec les valeurs de K calculées pour les différentes températures de vieillissement.

On observe une excellente corrélation entre le modèle et les données expérimentales pour les deux matériaux. Ceci confirme que la réaction qui intervient au cours du vieillissement dans l'antigel est bien une réaction d'hydrolyse. Elle se produit, de plus, à la même vitesse dans le PA66 et le PA66GF30 à une même température.

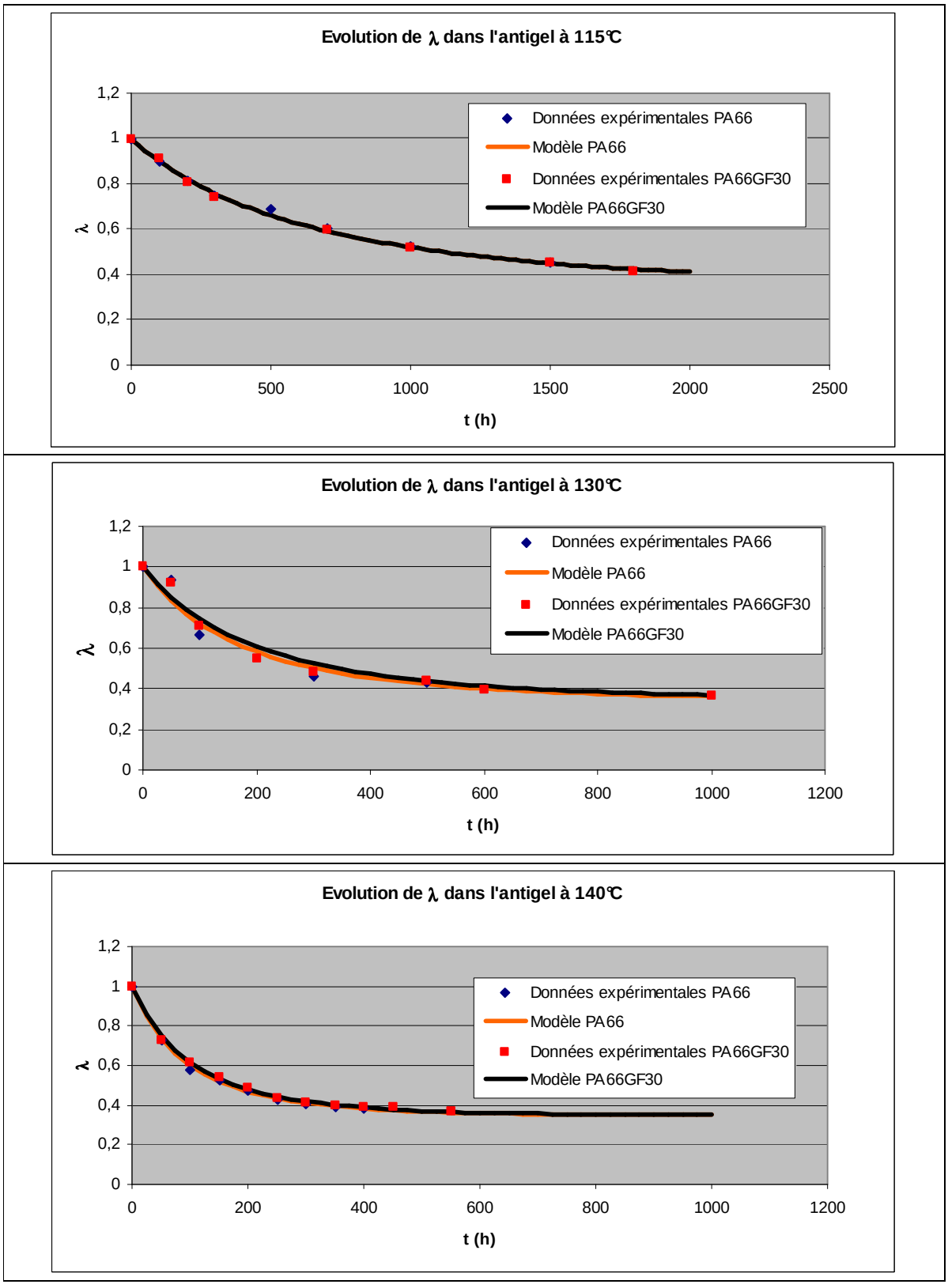


Figure 85 : Confrontation du modèle aux données expérimentales pour le PA66 et la matrice du PA66GF30

3.6 Comparaison des vitesses dans les différents milieux

Le tableau 52 recense les constantes de vitesse dans l'eau et l'antigel, aux différentes températures de l'étude pour le composite.

	Eau			Antigel		
Température	115°C	130°C	140°C	115°C	130°C	140°C
Mne (g/mol)	14000	14000	14000	14000	14000	14000
K (10^{-4} h^{-1})	9 (±1)	24 (±5)	40 (±8)	9 (±1)	29 (±8)	55 (±7)
k_h (10^{-3} g/mol/h)	1,4 (±0,2)	3,6 (±0,8)	6,0 (±0,9)	1,2 (±0,1)	4,4 (±1,3)	8,1 (±0,5)
k_r (g/mol/h)	6,3 (±0,8)	16,8 (±3,8)	28,0 (±4,2)	5,6 (±0,5)	20,3 (±5,9)	37,8 (±2,3)

Tableau 52 : Constantes d'hydrolyse dans l'eau et l'antigel du PA66GF30 à chaque température

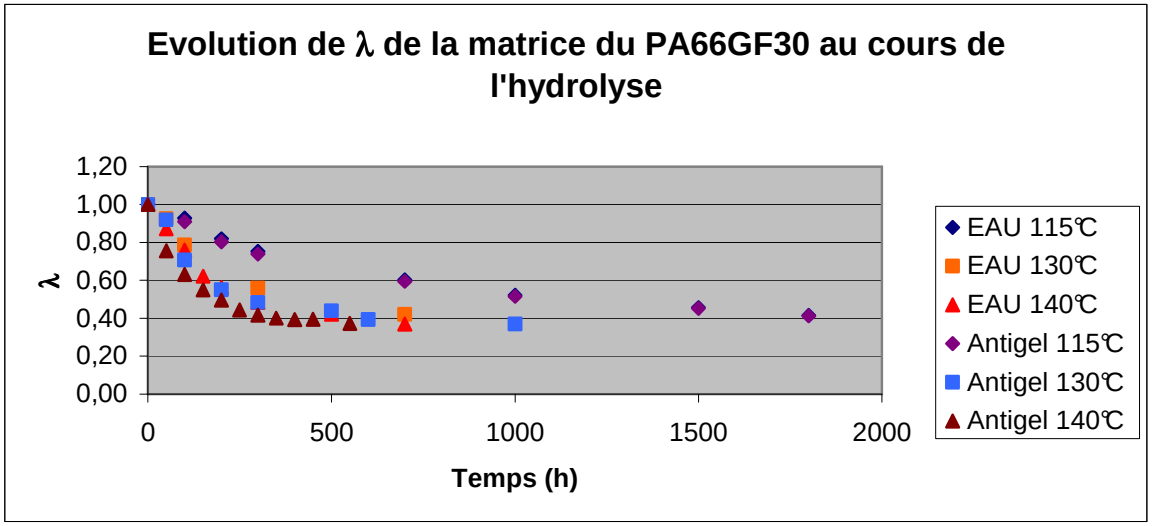


Figure 86 : Evolution des valeurs de λ au cours du vieillissement du composite dans les différents milieux et aux différentes températures

On observe que :

- dans toutes les conditions de températures et de milieux, la valeur de Mne est la même,
- la vitesse d'hydrolyse augmente légèrement dans le milieu antigel à 140°C par rapport à celle dans l'eau pure,
- le temps caractéristique de l'hydrolyse dans l'antigel à 130°C est égal à 340 heures. Il est donc très grand devant le temps caractéristique de la diffusion, ce qui indique que l'hydrolyse se produit de façon homogène dans le matériau.

3.7 Conséquences du vieillissement sur les propriétés du matériau

a. Evolution de la structure à l'échelle morphologique

L'évolution du taux de cristallinité du matériau a été suivie par analyse enthalpique différentielle au cours du vieillissement à 130°C pour le polyamide et le composite. Elle est présentée en figure 87.

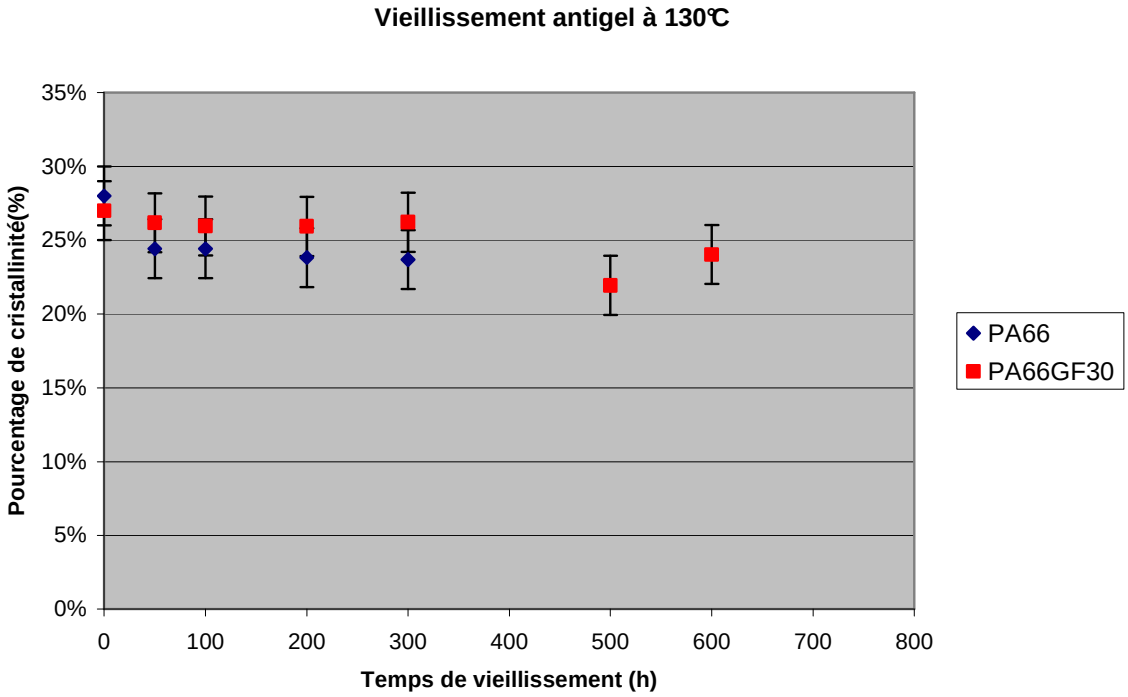


Figure 87 : Evolution du taux de cristallinité du PA66 et du composite PA66GF30 exposés à l'antigel à 130°C

On n'observe pas d'évolution significative du taux de cristallinité dans les deux matériaux. L'hydrolyse n'induit donc pas de modification de la structure morphologique des deux matériaux, en dépit de leur nature de semi cristallin.

b. Evolution de l'hydrophilie du matériau

L'évolution des isothermes de sorption par DVS à 50°C du composite à l'état initial et après 1000 heures de vieillissement à 130°C dans l'antigel est présentée en figure 88.

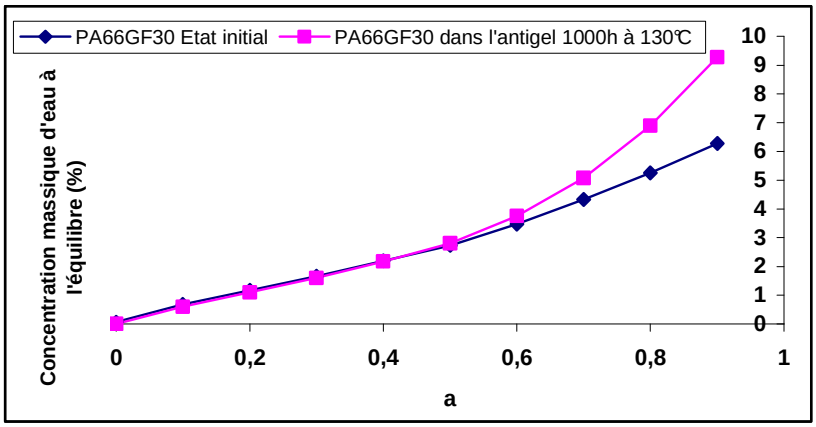


Figure 88 : Isothermes de sorption du composite PA66GF30 à l'état initial et après vieillissement dans l'antigel après 1000 heures à 130°C

Les observations des courbes de sorption dont les valeurs caractéristiques sont reportées dans le tableau 53 montrent :

- qu'il n'y a pas d'évolution significative de l'isotherme de sorption pour des activités inférieures à 0,5, entre l'échantillon vieilli dans l'antigel et l'état initial. Cela signifie que l'hydrophilie du matériau n'est modifiée ni par l'hydrolyse, ni par la sorption désorption de glycol. La solubilité de l'eau dans le polymère reste constante au cours du vieillissement dans l'antigel,
- que les agrégats d'eau formés à des activités supérieures à 0,5 sont beaucoup plus importants dans l'échantillon vieilli (n=5 molécules par agrégat d'eau après vieillissement contre n=3,8 à l'état initial).

Matériau	α (*10^{-4})	β (*10^{-4})	n
Etat initial	581	201	3,8
Vieilli 1000h dans l'antigel à 130°C	569	636	5,0

Tableau 53 : Valeur des constantes de sorption d'eau par DVS pour le PA66 et la matrice du PA66GF30

c. Evolution de la concentration d'antigel dans le matériau par gravimétrie classique

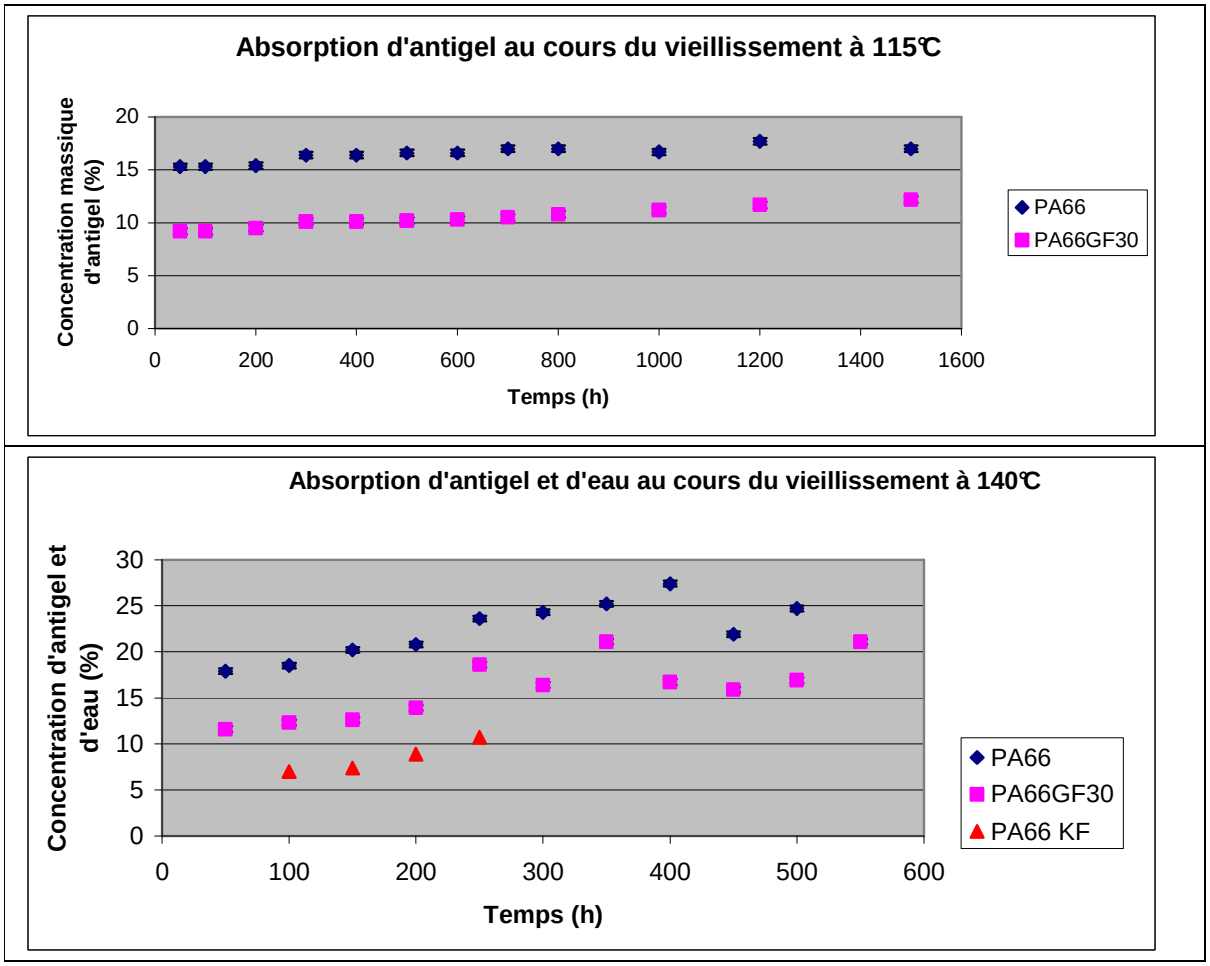


Figure 89 : Evolution de la concentration d'antigel et d'eau dans l'antigel (par Karl-Fisher) dans le matériau au cours du vieillissement à 115°C (en haut) et 140°C (en bas)

L'évolution de la concentration massique en antigel dans le matériau au cours du vieillissement montre que la concentration en antigel ne cesse d'augmenter au cours du vieillissement (de 15% à 50h à 17% à 1500h pour le PA66 à 115°C et de 18% à 50h à 27% à 400 heures pour le même PA66 à 140°C). Ces observations corroborent celles observées par analyse infrarouge avec l'augmentation de l'intensité des bandes caractéristiques du glycol au cours du vieillissement.

d. Par analyse infrarouge

Comme lors de l'étude du vieillissement dans le milieu glycol, l'analyse infrarouge fait apparaître les bandes caractéristiques de la fonction alcool du glycol (1086, 1046 et 883cm^{-1}).

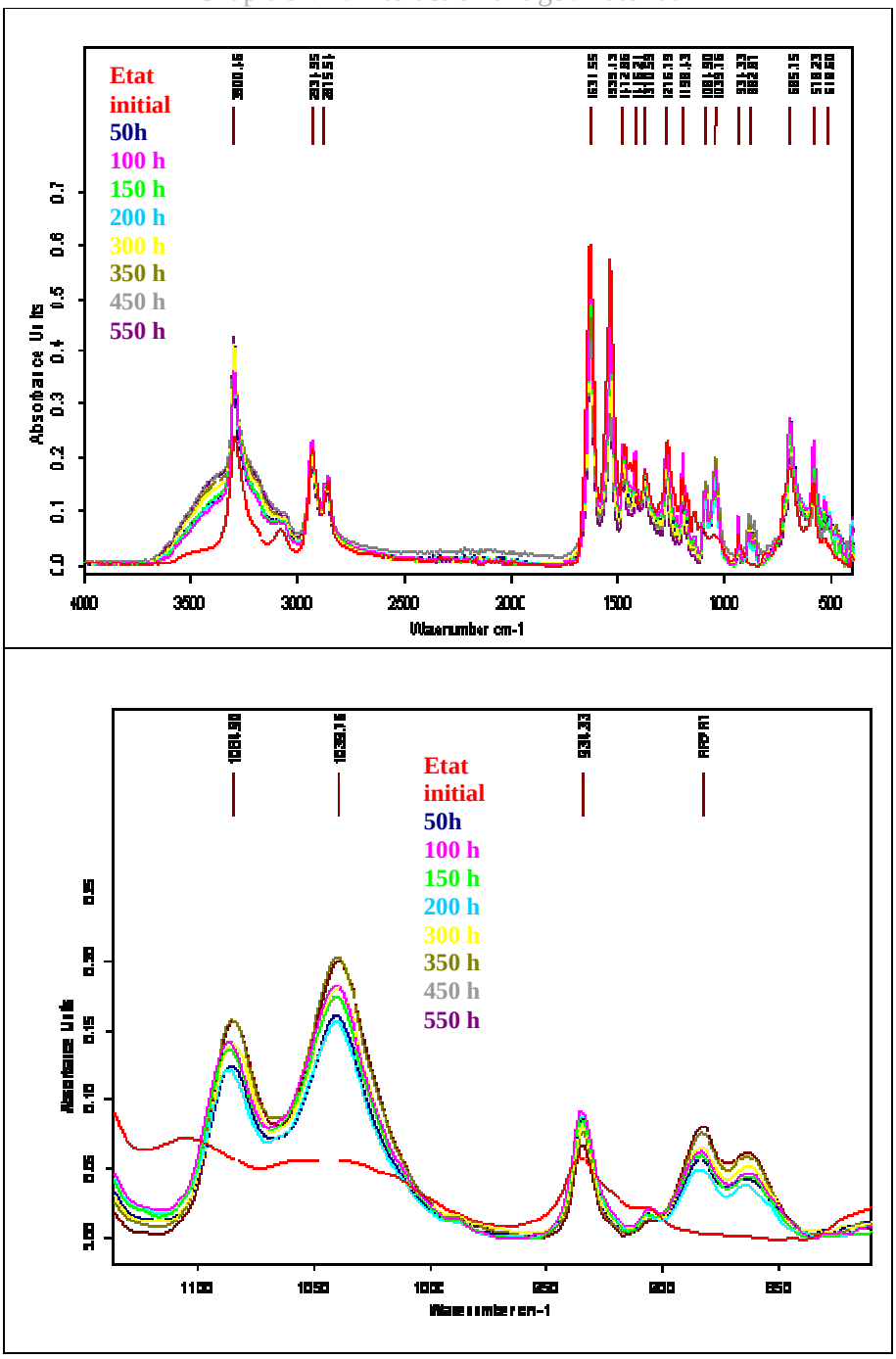


Figure 90 : Spectre infrarouge global du PA66GF30 vieilli dans l'antigel à 140°C (en haut) et zoom sur les pics relatifs au glycol (en bas)

On montre par cette caractérisation que l'absence de formation du pic caractéristique de la fonction ester à 1734 cm^{-1} atteste de l'inexistence de glycolyse.

Ces observations attestent qu'il y a absorption du solvant dans le matériau, sans atteindre l'équilibre à l'échelle de temps du vieillissement, ce qui a été observé par Thomason et par Pirès dans la littérature. Cette absorption continue, combinée à l'hydrolyse, induit l'apparition de fissures, visibles à l'œil nu dans le matériau (voir figure 91).



Figure 91 : Photographie de PA66 après 50 à 200h heures de vieillissement dans l'antigel à 140°C

e. Evolution des propriétés mécaniques du matériau

Afin d'étudier l'influence sur les propriétés mécaniques des effets physiques de l'absorption continue de solvant dans le matériau, conjuguée aux effets chimiques de l'hydrolyse, nous effectuons des tests de traction, qui donnent les courbes de traction représentées en figure 92. On observe qu'au cours du vieillissement, l'enveloppe de rupture se superpose à la courbe de traction du matériau à l'état initial plastifié.

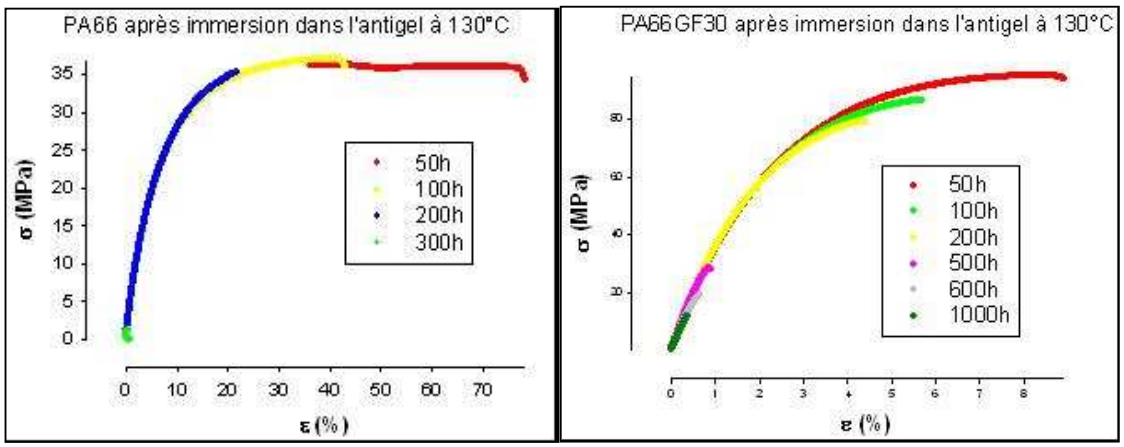


Figure 92 : Courbes de traction au cours de l'immersion à 130°C dans le glycol du PA66 (à gauche) et du composite PA66GF30 (à droite)

Les caractérisations mécaniques par traction uniaxiale montrent une diminution des grandeurs de contrainte et d'allongement mécanique à rupture : le matériau devient fragile.

	PA66		PA66GF30	
Temps de vieillissement (heures)	ε_r (%)	λ	ε_r (%)	λ
50	80	0,92	8,2	0,92
100	38,8	0,66	5,8	0,71
200	19,8	-	4,4	0,55
300	0,3	0,46	1,1	0,48
500	-	-	0,8	0,44
600	-	-	0,6	0,39
1000	-	-	0,4	0,37

Tableau 54 : Propriétés d'allongement à rupture et valeur de λ associées du PA66 et du PA66GF30 après hydrolyse dans l'antigel à 130°C

On observe une chute rapide des propriétés de contrainte et d'allongement à rupture du PA66 au cours du vieillissement. Cette diminution est moins sensible pour le composite. L'allongement à la rupture est donc considéré comme un traceur de la dégradation.

f. Comparaison de l'évolution de ε_r en fonction de la masse molaire dans les différents milieux à 130°C

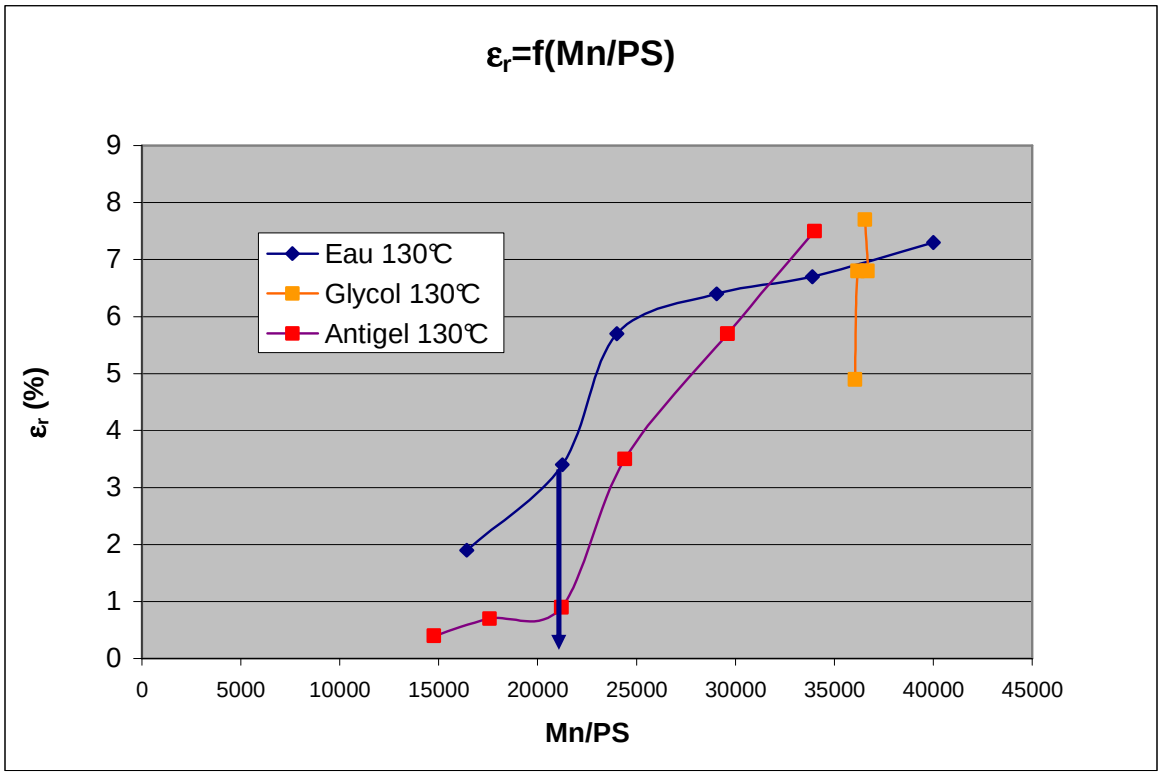


Figure 93 : Corrélation entre masse molaire et allongement à rupture du matériau pour le PA66GF30 vieilli dans l'eau, le glycol et l'antigel à 130°C

Rappelons que dans le milieu eau, la fragilisation du matériau apparaît pour une masse molaire critique de 21000 g/mol, qui sera choisie comme critère de fin de vie. Dans le glycol, sous l'effet physique de l'absorption continue de glycol au cours du vieillissement et de la plastification qui en résulte, il y a désenchevêtrement des chaînes à masse molaire constante (36000 g/mol). En revanche, il n'y a pas glycolyse.

Dans le milieu antigel, il y a synergie de l'effet chimique de l'eau avec coupures de chaînes par hydrolyse et de l'effet physique du glycol avec désenchevêtrement des chaînes. On observe donc une diminution monotone de ε_r avec comme conséquence la difficulté, en l'absence de chute brutale de ε_r, de définir une masse molaire critique. Le praticien doit donc définir lui-même un critère de fin de vie mécanique tolérable pour son application, qui peut être représenté par une chute de la moitié des propriétés d'allongement à rupture du matériau plastifié. A ce critère correspond la masse molaire de fin de vie Mn_f égale à 26000 g/mol en équivalent PS.

g. Comparaison de l'évolution de ε_r en fonction de la masse molaire dans l'antigel avec la température

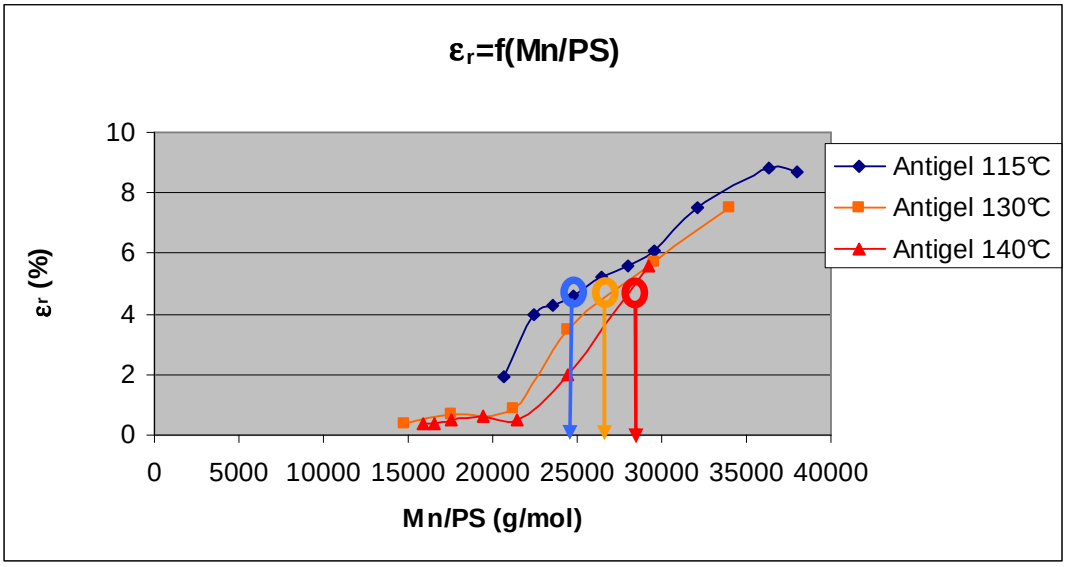


Figure 94 : Corrélation entre masse molaire et allongement à rupture du matériau pour le PA66GF30 vieilli dans l'antigel

On observe que dans l'antigel, la masse molaire « critique » augmente lorsque la température du milieu augmente. Ainsi, à 115°C Mn_f/PS=24000 g/mol, à 130°C Mn_f/PS=26000 g/mol et à 140°C Mn_f/PS=28000 g/mol.

Ces masses molaires de fin de vie peuvent être reliées à la durée de vie du matériau aux différentes températures. Cela correspond à une diminution de la durée de vie par rapport à celle obtenue en milieu eau de:

- 23% à 115°C.
- 54% à 130°C.
- 73% à 140°C.

Conclusion

Si, dans le milieu antigel, seule la réaction chimique d'hydrolyse intervient, en revanche, les coupures de chaînes induites par l'hydrolyse ne sont pas les seules responsables de la fragilisation mécanique du matériau. Nous avons vu que le glycol, dont la concentration augmente au cours du vieillissement, joue également un rôle déterminant dans la perte des propriétés mécaniques par désenchevêtrement des chaînes de polymère du matériau. Ainsi, la masse molaire correspondant au critère de fin de vie du matériau se déplace de façon défavorable avec la température vers des masses molaires de fin de vie plus élevées que celles observées dans l'eau seule. La fin de vie du matériau est donc atteinte plus rapidement.

CHAPITRE VII : DISCUSSION

Au terme de ces trois chapitres, nous avons pu élucider les mécanismes de vieillissement dans l'antigel grâce à la compréhension au préalable de ceux qui se produisent dans l'eau et le glycol. Ainsi, dans l'antigel, l'action chimique de l'eau, conjuguée à l'action physique du glycol, altèrent les propriétés d'utilisation, avec une fragilisation du composite. En effet, l'hydrolyse conduit à des coupures de chaînes du polymère, tandis que la plastification engendrée par l'absorption de glycol au cours du vieillissement entraîne un désenchevêtrement des chaînes. Ce scénario sera nuancé et complété dans la discussion par l'explication apportée à l'observation de l'épaulement sur le chromatogramme du matériau vieilli. A terme, la masse critique pour laquelle le matériau perd ses propriétés se trouve déplacée, par rapport à celle dans l'eau seule, vers une masse molaire plus proche de la masse molaire initiale, ce qui signifie que la durée de vie du matériau dans l'antigel est plus courte si on la compare à celle dans l'eau à la même température.

A la lumière de ces résultats, le praticien est en mesure de prédire la durée de vie du matériau. Rappelons que ces résultats ont notamment été établis à partir de la détermination des masses molaires en terme de polystyrène ou, mieux encore, en terme de masses absolues. Or, le praticien n'a pas facilement accès à ces méthodes et aux outils de chromatographie d'exclusion stérique mais dispose facilement d'un viscosimètre Ubbelhode.

Nous nous proposons ici de discuter des moyens mis en œuvre dans ce travail pour approcher la masse molaire du polymère au cours du vieillissement. Nous montrerons en particulier les limites de la méthode viscosimétrique au moyen du capillaire Ubbelhode employée chez l'équipementier, par rapport à la CES, et les raisons pour lesquelles elle se révèle infructueuse.

Nous discuterons plus en détail les résultats de chromatographie et, en particulier, de l'évolution des distributions de masses molaires avec l'apparition d'un épaulement, vers 1000 heures de vieillissement à 130°C dans l'antigel. Son identification permet une compréhension approfondie du mécanisme de coupures de chaînes (induit par l'eau seule ou en mélange dans l'antigel) dans la phase amorphe d'un polymère semicristallin.

Enfin, nous tenterons de comprendre la différence de vitesse d'hydrolyse entre celle établie dans l'eau et celle établie dans l'antigel pour les hautes températures, même si elle reste faible, en faisant appel à l'explication avancée par Chaupart sur l'érosion de la partie amorphe près des lamelles cristallines, facilitée ici par l'absorption monotone du glycol au cours du vieillissement.

Dans ce chapitre, la discussion avec les points évoqués ci-dessus a pour objectif une compréhension sans ambiguïté des mécanismes de vieillissement du matériau dans l'antigel, et une estimation non empirique de la durée de vie du composite dans le circuit de refroidissement au contact de l'antigel.

1. Caractérisation en masse molaire absolue

1.1 Rappel sur la méthode de chromatographie d'exclusion stérique

Deux moyens de caractérisation sont classiquement utilisés en chromatographie d'exclusion stérique :

- Le premier est la caractérisation des masses molaires du polymère en équivalent polystyrène (précédemment rapportée). Il consiste en une calibration du volume d'élution (Ve) au moyen de standards polystyrène monodisperses et linéaires de masses molaires connues. On obtient ainsi une courbe de calibration selon : $\log(M/PS) = f(Ve)$, qui permet de déterminer la masse molaire d'un polymère inconnu, connaissant son volume d'élution (Ve). Elle ne tient pas compte de la conformation des molécules de polymères.

- Le second moyen est la caractérisation des masses molaires en masses absolues. L'établissement de la courbe de calibration universelle, log[Mn]=f(Ve) est fondé sur les études de Flory[63] et Benoit[64] qui ont montré que le volume hydrodynamique d'une molécule polymère en solution est proportionnel au produit de la masse molaire par la viscosité intrinsèque $Vh \approx \log([\eta]M) = f(Ve)$. La courbe de calibration universelle ainsi obtenue est indépendante de la structure chimique et de la conformation du polymère.

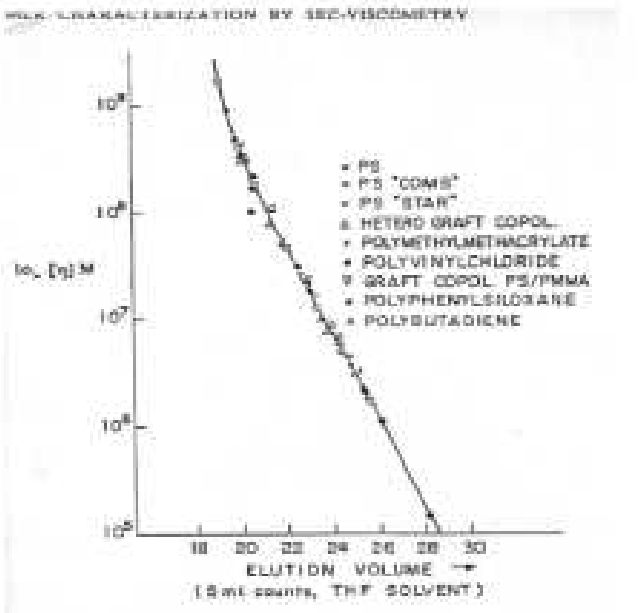


Figure 95 : Linéarité de log[η]M en fonction du temps d'élution, quelle que soit la conformation

Afin de déterminer la masse absolue du polymère, il est nécessaire de connaître la viscosité intrinsèque (déterminée par viscosimétrie capillaire). Notons que pour des concentrations de polymère suffisamment diluées dans le solvant d'élution, la viscosité inhérente est égale à la viscosité intrinsèque du polymère[65]. Dans le cas de la CES, la viscosité intrinsèque est déterminée par un viscosimètre placé en sortie de colonne. On en déduit les coefficients (K et α) de Mark-Houwink, relatifs aux couples solvant-polymère, étudiés selon : $[\eta] = KM^{\alpha}$.

Remarque : un polymère linéaire et un polymère branché pourront avoir la même masse molaire en équivalent polystyrène mais pas la même conformation. Ils n'auront donc pas la même masse molaire absolue.

1.2 Rappel sur les méthodes de détermination de la concentration

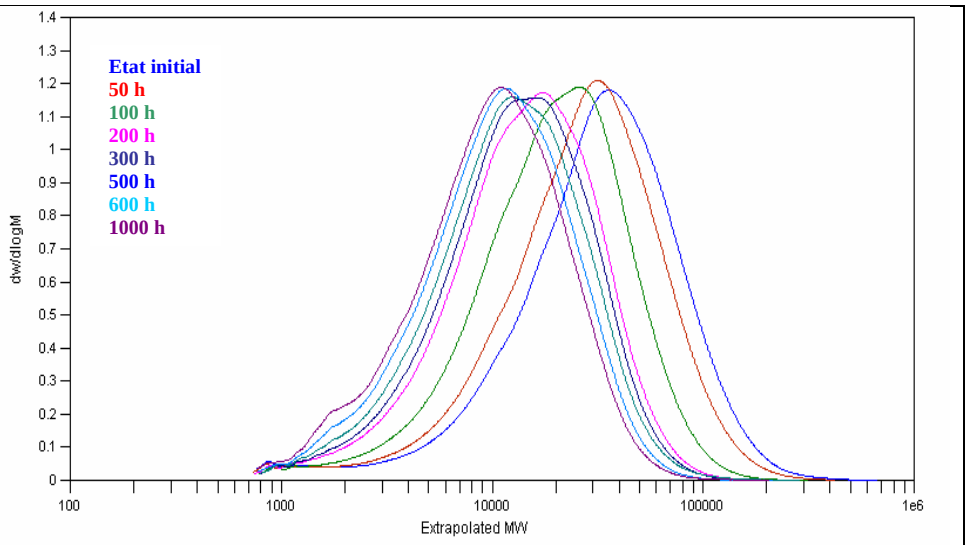
La détermination de la concentration se fait généralement par détection réfractométrique différentielle ou par détection spectroscopique UV.

- La détection réfractométrique différentielle produit un signal proportionnel à la concentration. Elle mesure en continu la différence des indices de réfraction de l'éluat et du solvant pur selon : $\boldsymbol{\Delta n = K.C.\frac{\partial n}{\partial C}}$ où Δn est l'indice de réfraction différentiel obtenu par le réfractomètre, K est une constante inhérente à l'appareil, C est la concentration du polymère et $\frac{\partial n}{\partial C}$ est l'indice de réfraction du polymère dans le solvant d'élution (classiquement compris entre 0 et 0,3 ml/g). Le problème de cette méthode de détermination de la concentration est que sa sensibilité dépend du coefficient $\frac{\partial n}{\partial C}$. Or, dans notre cas, ce coefficient n'est pas suffisamment élevé pour le couple PA66/dichlorométhane. Cette méthode de caractérisation n'est donc pas utilisée dans cette étude.

- La détermination par spectrophotométrie UV produit également un signal proportionnel à la concentration selon la loi de Beer-Lambert selon : $\boldsymbol{A_\lambda = K.C}$ où A est l'absorbance (sans unité) de la solution pour une longueur d'onde λ donnée (ici 240nm), K est une constante inhérente à l'appareil et C la concentration mesurée. Cette méthode est beaucoup plus sensible que celle par réfractométrie, c'est donc celle qui a été utilisée dans notre étude.

1.3 Détermination des masses molaires absolues

Cette détermination a été réalisée dans le cas unique du composite vieilli dans l'antigel à 130°C. La distribution en masses molaires absolues a été établie par CES, puis les masses molaires moyennes en nombre et en poids ont été calculées après troncature des chromatogrammes à 750g/mol (équivalent aux 1800g/mol en équivalent polystyrène) pour la matrice du composite vieilli dans l'antigel à 130°C. La polymolécularité a ainsi pu être calculée.



	PA66GF30		
Temps de vieillissement (heures)	Mn/PA	Mw/PA	I
0	16329	43605	2,7
50	14764	36122	2,4
100	12052	25395	2,1
200	9216	18587	2,0
300	8735	17148	2,0
500	8022	15966	2,0
600	7166	13951	1,9
1000	6551	12890	2,0

Figure 96 : Chromatogrammes et valeurs de Mn/PA au cours du vieillissement dans l'antigel à 130°C pour la matrice du PA66GF30

On observe que :

- l'évolution des chromatogrammes établis en masses absolues est la même que celle en équivalents polystyrène : on observe une diminution des masses molaires pour atteindre un plateau,
- les masses molaires absolues sont plus faibles que les masses molaires déterminées en équivalent polystyrène,
- la polymolécularité tend vers une valeur de 2, ce qui indique un processus d'hydrolyse dans l'antigel par coupures statistiques de chaînes.

On retrouve ici l'ensemble des observations déjà faites avec une calibration en équivalent polystyrène, ce qui permet de valider le travail précédemment réalisé. L'intérêt de l'utilisation du viscosimètre le long de la distribution en masses molaires en série avec le spectromètre UV est la possibilité d'établir la courbe en viscosité correspondante et ainsi d'accéder aux paramètres de Mark-Houwink, ce qui n'est pas le cas avec la viscosimétrie Ubbelhode.

1.4 Analyse des courbes de Mark-Houwink

a. Evolution des courbes lors du vieillissement du composite dans l'antigel à 130°C

L'évolution de la viscosité intrinsèque (déterminée par Rhodia avec un viscosimètre de type pont de Wheatstone en série avec un spectromètre UV) pour l'ensemble de la distribution permet de tracer les courbes de Mark-Houwink à chaque temps de vieillissement. La figure 97 rapporte l'évolution de ces courbes au cours du vieillissement de la matrice du composite à 130°C dans l'antigel en traçant $\log[\eta] = \log K + \alpha M$.

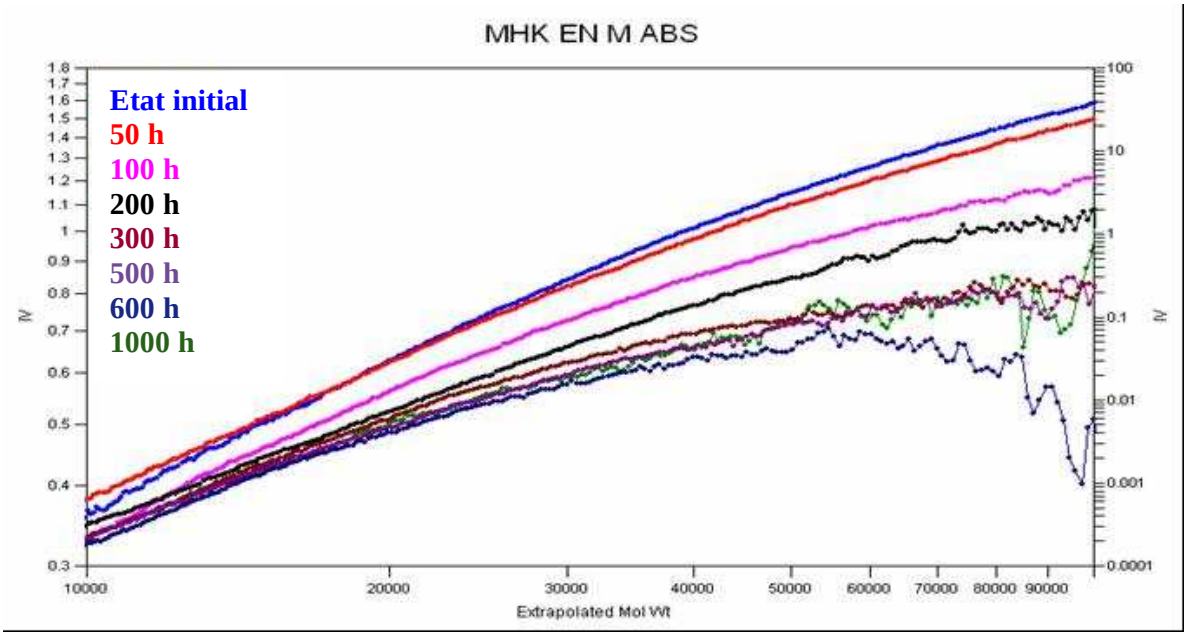


Figure 97 : Evolution des courbes de Mark-Houwink au cours du vieillissement de la matrice du composite dans l'antigel à 130°C

On remarque que les grandeurs K et α ne sont pas constantes. Elles varient en fonction du temps de vieillissement, mais également en fonction de la masse molaire considérée.

L'évolution des courbes de Mark-Houwink, obtenues par détermination de la viscosité, donne des informations sur la conformation des chaînes du polymère. En effet, la viscosité d'une molécule est directement liée à sa conformation, et particulièrement à son rayon de giration ($<Rg^2>^{1/2}$), qui est lié au rayon moyen de la sphère dans laquelle elle est comprise. Ce rayon est lié à la masse molaire selon $< Rg^2 >^{1/2} = AM^{\nu}$ avec A et ν des constantes tenant compte de la forme de la molécule. Si la molécule est branchée, le volume qu'elle occupe est inférieure à celui d'une molécule linéaire de même masse molaire, ce qui implique que le rayon de giration de la molécule branchée est plus petit que celui de son homologue linéaire (voir figure 98). La diminution du volume induit donc une diminution du rayon de giration de la molécule. Le taux de branchements est ainsi habituellement suivi par le rapport $G = \frac{< Rg^2 >^{1/2}_{réél}}{< Rg^2 >^{1/2}_{linéaire}}$ où $< Rg^2 >^{1/2}_{réél}$ est le rayon de

giration de la molécule branchée et $< Rg^2 >^{1/2}_{linéaire}$ est le rayon de giration de la molécule linéaire de même masse molaire.

Ainsi :

- G→1 quand le polymère étudié est linéaire.
- G diminue lorsque le polymère est branché.

La détermination du rayon de giration est possible par une technique de Diffusion Statique de la Lumière (DSL) aux faibles angles[66]. Néanmoins, l'intensité de la réponse dépend du coefficient $\left(\frac{dn}{dC}\right)^2$ du couple dichlorométhane-polyamide 66. On se retrouve avec la problématique de la détermination de la concentration par réfractométrie (cf. Chap VII.1.2). L'utilisation d'une telle technique ne peut donc pas être concluante dans notre cas.

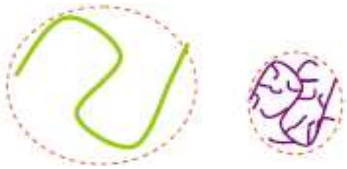


Figure 98 : Schéma du volume occupé par une molécule linéaire (à gauche) et par une molécule branchée de même masse molaire (à droite)

Afin de contourner cette difficulté, il est possible de suivre le taux de branchement en suivant l'évolution de la viscosité au cours du vieillissement, sachant qu'elle est liée à la masse molaire par la relation de Mark-Houwink. On peut ainsi trouver une relation de proportionnalité entre $< Rg^2 >^{1/2}$ et [η] et définir un rapport $G' = \frac{[\eta]_{réél}}{[\eta]_{linéaire}}$ avec $[\eta]_{linéaire}$ la viscosité intrinsèque d'un standard PA66 linéaire et $[\eta]_{réel}$ la viscosité intrinsèque réelle du polymère étudié.

Notons que :

- G'→1 quant le polymère étudié est linéaire.
- G' diminue lorsque le polymère est branché.

L'évolution du facteur G' au cours du vieillissement du composite dans l'antigel à 130°C est rapportée dans le tableau 55.

	I	G’
Etat initial	2,8	0,871
50 h	2,2	0,779
100 h	1,8	0,555
200 h	1,7	0,457
300 h	1,8	0,396
500 h	2,0	0,371
600 h	1,8	0,332
1000 h	1,9	0,337

Tableau 55 : Evolution de l’indice de polymolécularité (I) et du rapport gyroscopique (G’) de la matrice du composite lors du vieillissement dans l’antigel à 130°C

On observe une forte diminution du rapport G’ dans les 300 premières heures de vieillissement, ce qui indique l’existence de ramifications.

Quelle en est l’origine ? Est-elle due aux coupures de chaînes par hydrolyse ? Le glycol joue-t-il un rôle ? Pouvons nous écarter le phénomène de thermo-oxydation proposé par McAuley et al.[9], donnant lieu à des branchements entre chaînes ?

Afin de répondre à ces questions, l’analyse à 300 heures des courbes de viscosimétrie a été réalisée sur des échantillons vieillis dans l’eau, le glycol et l’air (sous oxygène et sous azote).

b. Evolution des courbes lors du vieillissement du composite dans l'eau, le glycol et l'air à 130°C

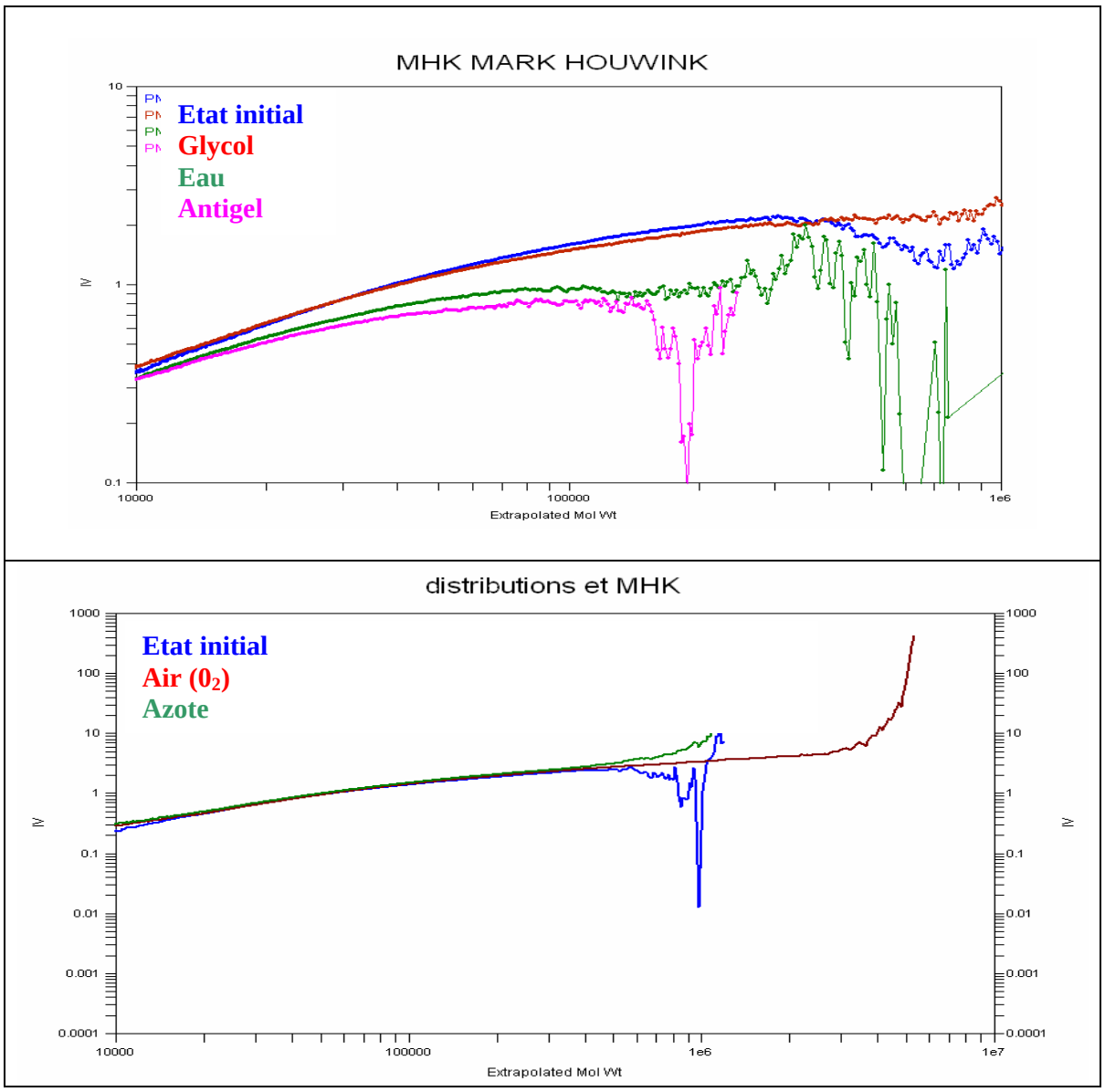


Figure 99 : Evolution des courbes de Mark-Houwink de la matrice du composite vieillie 300 heures dans l'eau, le glycol et l'antigel à 130°C (en haut), et vieillie 300 heures sous azote et sous air à 130°C (en bas)

On observe que :

- les vieillissements dans le glycol et l'air (atmosphère oxydante ou non) n'induisent pas d'évolution de la courbe de Mark-Houwink par rapport à l'état initial.
- le vieillissement dans l'eau induit une modification de la courbe de Mark-Houwink, de la même nature que celle observée dans l'antigel, ce qui induit l'existence de branchements.

Ainsi, les branchements qui apparaissent au cours du vieillissement dans l'eau ou l'antigel mettent en évidence le rôle de l'hydrolyse. Ce sont bien les coupures de chaînes qui sont responsables de la formation de ramifications. On peut proposer l'hypothèse selon laquelle une partie des chaînes coupées viennent se recombiner transversalement aux grandes chaînes

moléculaires (voir figure 100). Cette hypothèse serait une explication possible de l'absence d'observation du phénomène de chimicristallisation, qui est habituellement rapporté pour les polymères semi cristallins[67].



Figure 100 : Représentation schématique des molécules polymères : (a) linéaire (b) ramifiée[68]

Cette hypothèse aurait pu être vérifiable à l'aide d'une caractérisation par diffusion statique de la lumière, qui n'est malheureusement pas utilisable dans les conditions de cette étude (voir chapitre VII. 1.4.a).

Afin de connaître l'intérêt d'étudier plus avant ce phénomène, il faut en étudier l'influence sur la détermination des masses molaires.

1.5 Influence des branchements sur la masse molaire du matériau

Afin d'étudier l'importance du phénomène de branchements sur les valeurs rapportées de masses molaires, la démarche consiste à porter sur un graphique les masses molaires moyennes en équivalent polystyrène en fonction de celles obtenues en masses absolues. Cette corrélation est effectuée sur les valeurs de Mn, Mw et Mz, avec et sans troncatures (à 1800 g/mol en équivalent PS et 750 g/mol en masse absolue), en figure 101.

Remarque : les masses molaires obtenues en équivalent PS ne tiennent pas compte de la conformation des chaînes de polymère (donc des branchements), alors que les masses molaires absolues, obtenues par calibration universelle, en tiennent compte.

On observe une excellente corrélation entre les masses molaires moyennes Mn, Mw et Mz obtenues par les deux techniques de caractérisation. Cela démontre que le phénomène de branchements de chaînes, mis en évidence grâce aux analyses de viscosimétrie de Rhodia, est finalement négligeable sur la détermination des masses molaires moyennes. Notons que si les branchements avaient un effet significatif, la divergence induite par les branchements serait plus visible sur Mz que sur Mn ou Mw. En effet, l'évolution des courbes de Mark-Houwink est plus significative pour les masses molaires élevées, ce qui aurait dû affecter surtout Mz, ce qui n'est pas le cas.

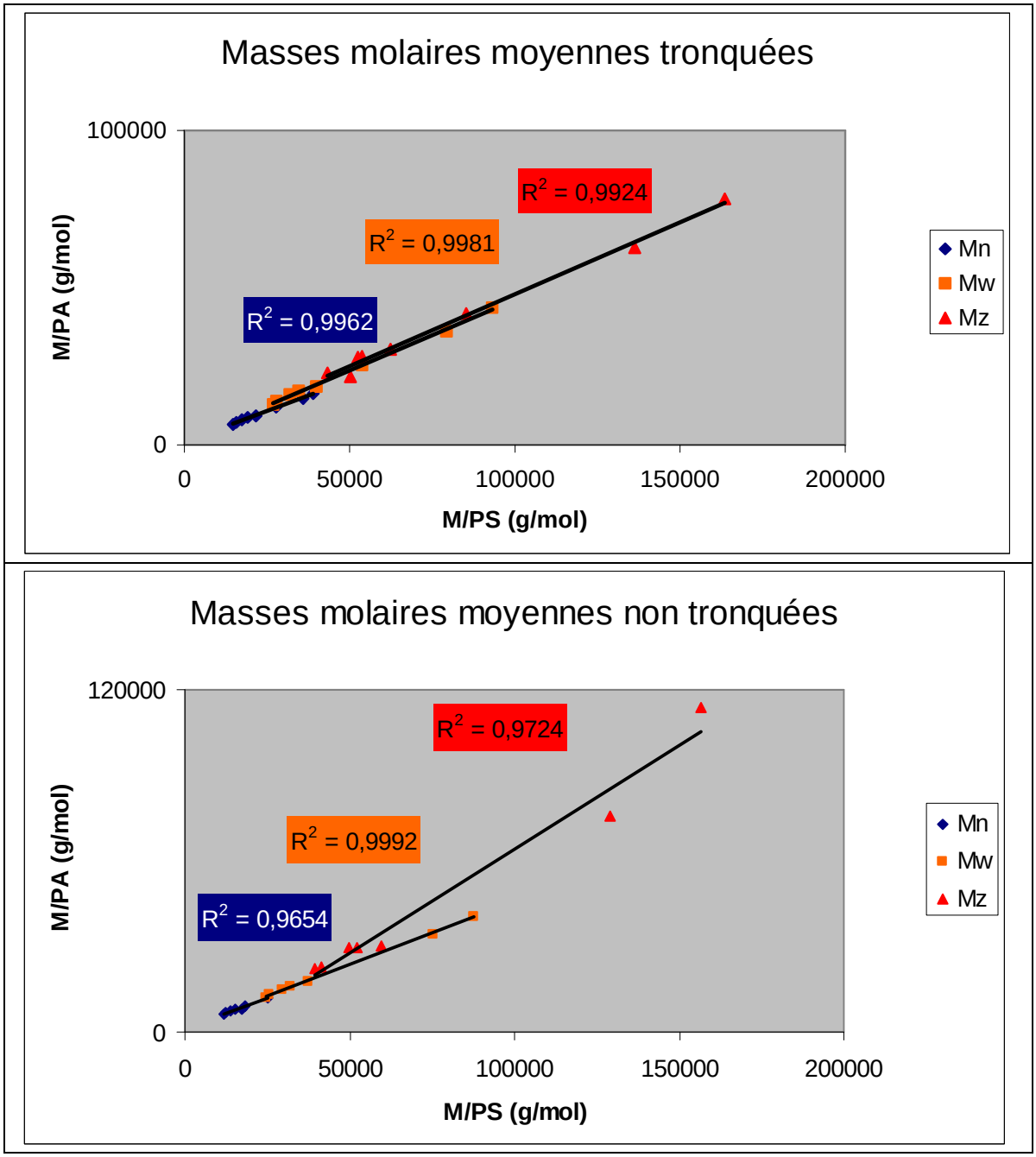


Figure 101 : Corrélation entre masses molaires moyennes obtenues en équivalent polystyrène (M/PS) et celles obtenues en absolue (M/PA) pour la matrice du composite vieillie dans l'antigel à 130°C, avec troncatures en haut, et sans troncatures en bas

De plus, on observe que la corrélation est moins bonne lorsqu'on utilise les masses molaires moyennes non tronquées, ce que nous avons évité en réalisant une troncature, permettant d'éliminer les oligomères du PA66 qui auraient pu entacher les résultats. Notons que nous sommes autorisés à le faire sachant que les oligomères, résultants de la polymérisation, disparaissent dans les premières heures de vieillissement.

Conclusion

Par la chromatographie d'exclusion stérique, nous avons mis en évidence un phénomène négligeable mais bien réel de branchement de chaînes au cours de l'hydrolyse du matériau. La comparaison entre les valeurs de masses molaires trouvées en équivalent polystyrène nous montre que l'utilisation des masses molaires en équivalents polystyrène est bien autorisée.

1.6 Comparaison entre caractérisation des masses molaires par CES absolue et par viscosimétrie capillaire

Le principal écueil de la méthode de viscosimétrie capillaire est l'impossibilité de réaliser la détermination de la distribution des masses molaires. De plus, la mesure de la masse molaire viscosimétrique se trouve entachée par les oligomères, qui restent présents en solution et que l'on ne peut éliminer.

Nous allons ici comparer la masse molaire viscosimétrique obtenue par viscosimétrie capillaire aux masses molaires moyennes absolues en nombre et en poids obtenues par CES au cours du vieillissement du composite dans l'antigel à 130°C.

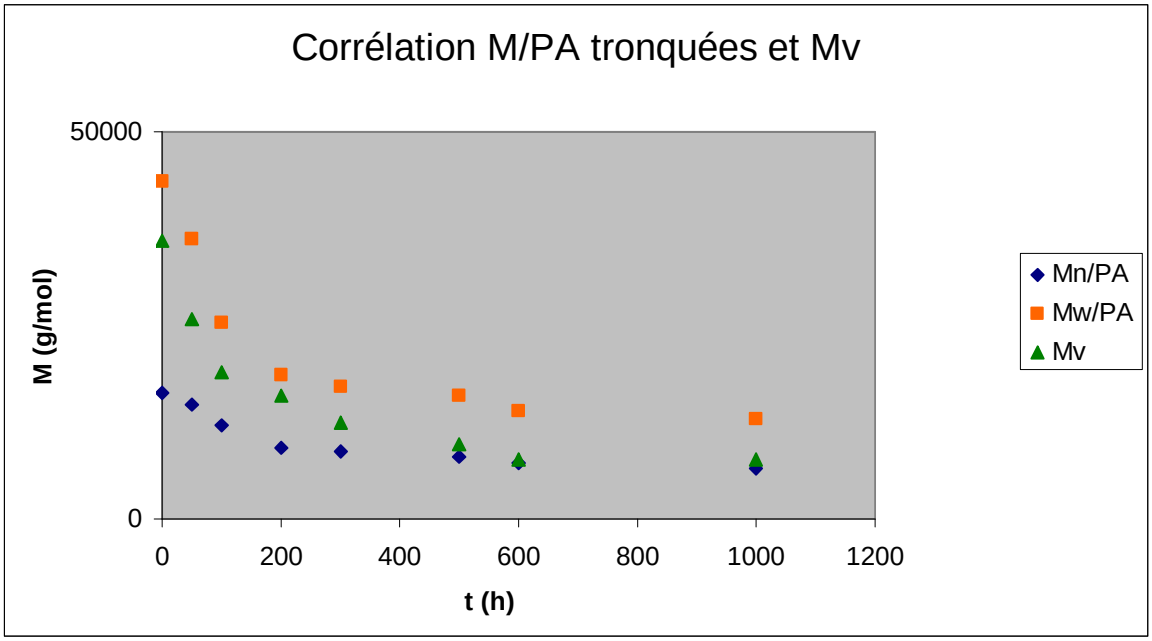


Figure 102 : Corrélation entre masses molaires viscosimétriques et masses molaires moyennes en nombre et en poids obtenues en masses absolues (M/PA) pour la matrice du composite vieillie dans l'antigel à 130°C

On observe que la masse molaire viscosimétrique :

- initiale est proche de Mw/PA (masses molaires absolues, donc en terme de PolyAmide),
- s'éloigne de la valeur de Mw au cours des 300 premières heures de vieillissement,
- est proche de Mn/PA au-delà de 300 heures de vieillissement.

Or, on a vu auparavant que :

- les oligomères du composite disparaissent dans les premières heures du vieillissement,
- les courbes de Mark-Houwink se modifient dans les 300 premières heures de vieillissement.

On sait que : $\overline{Mv} = \frac{\sum_i \left(C_i M_i^{\alpha}\right)}{\sum_i C_i} = \left[\frac{\sum_i \left(n_i M_i^{(1+\alpha)}\right)}{\sum_i n_i M_i}\right]^{1/\alpha}$ où α est la constante de Mark-Houwink du couple solvant-polymère considéré. Ainsi :

- si $\alpha \rightarrow 1$ alors $Mv \rightarrow Mw$
- si $\alpha \rightarrow -1$ alors $Mv \rightarrow Mn$

Or, $\alpha = 0,72$. On a donc normalement une valeur de Mv plus proche de celle de Mw que de celle de Mn. Toutefois, ces considérations ne prennent pas en compte la conformation des molécules. Or, nous avons mis en évidence que les branchements induisent une évolution de la courbe de Mark-Houwink, ce qui se traduit par la diminution du coefficient α. Cela explique la variation de Mv, qui s'éloigne de Mw, pour s'approcher de Mn dans les 300 premières heures du vieillissement.

Conclusion

Il serait hasardeux d'utiliser la masse molaire viscosimétrique pour suivre l'évolution de la masse molaire moyenne du polyamide au cours de l'hydrolyse, car on ne peut ni tenir compte de la fluctuation de masse molaire liée à l'extraction des oligomères, ni de l'évolution des courbes de Mark-Houwink au cours du vieillissement mise en évidence par CES.

2. Vitesses d'hydrolyse dans les milieux eau et antigel

Nous avons montré précédemment (chapitre VI.3.6) que la vitesse d'hydrolyse dans l'eau et celle dans l'antigel sont légèrement différentes aux plus hautes températures.

2.1 Comparaison des vitesses d'hydrolyse dans l'eau et l'antigel

Dans la figure 103, nous montrons l'évolution du paramètre $\lambda = \frac{M_n}{M_{ne}}$ dans l'eau et dans l'antigel aux températures de 115°C, 130°C et 140°C. Les masses molaires de la matrice du composite se superposant, au cours du vieillissement, à celles du polymère PA66, nous ne discuterons que des évolutions du PA66GF30.

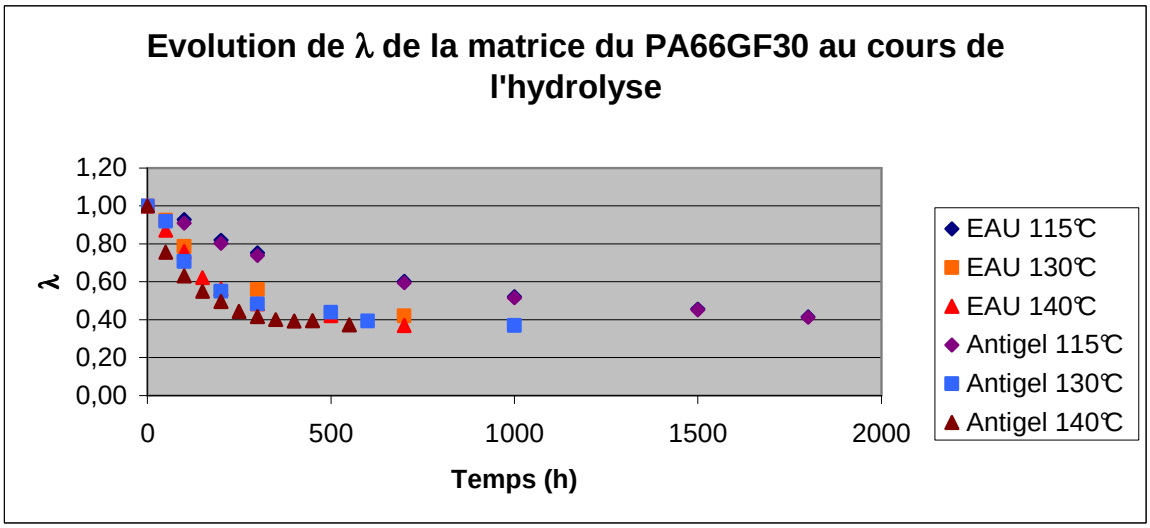


Figure 103 : Evolution des masses molaires du PA66 en fonction de la température pour les éprouvettes vieillies dans l'eau et l'antigel

Si les vitesses d'hydrolyse dans l'eau et dans l'antigel sont les mêmes à 115°C et 130°C, on observe une légère augmentation dès 130°C entre la vitesse d'hydrolyse dans l'antigel et celle dans l'eau. Les valeurs des constantes globales d'hydrolyse sont rapportées dans le tableau ci-dessous.

	K (10^{-4} h^{-1})		
	115°C	130°C	140°C
Eau	9 (±1)	24 (±5)	40 (±8)
Antigel	9 (±1)	29 (±8)	55 (±7)

Tableau 56 : Constantes globales d'hydrolyse de la matrice du PA66GF30 dans l'eau et l'antigel aux différentes températures

A 140°C, l'augmentation de la vitesse d'hydrolyse dans l'antigel par rapport à celle dans l'eau peut être considérée comme significative.

Comment explique-t-on le résultat de l'augmentation de la vitesse d'hydrolyse dans l'antigel avec la température par rapport à la vitesse dans le milieu eau ?

2.2 Analyse des causes possibles d'une augmentation de la vitesse d'hydrolyse dans l'antigel par rapport à celle de l'eau à 140°C

Les causes potentielles d'augmentation de la vitesse d'hydrolyse peuvent être les suivantes :

- l'intervention d'un catalyseur,
- une augmentation de la vitesse d'hydrolyse supérieure à celle de recombinaison,
- une augmentation de l'accessibilité aux replis de chaînes dans le polymère semi cristallin PA66.

Nous allons maintenant étudier chacune de ces hypothèses et discuter de leur bien-fondé.

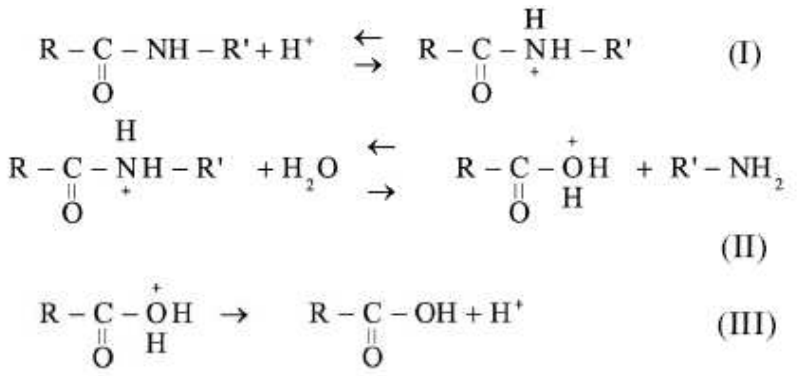
a. Hypothèse de l'intervention d'un catalyseur

Le mélange d'eau et de glycol utilisé est réalisé à partir de mono éthylène glycol pur à 99,9% et d'eau déminéralisée. Ainsi, aucune impureté pouvant jouer le rôle de catalyseur n'a été introduite dans le milieu de vieillissement. Le catalyseur, en revanche, pourrait provenir d'une dégradation de l'antigel dans le temps, comme montré par Rossiter et al.[69] dès 100°C. En effet, l'antigel est susceptible de se dégrader avec la température, en formant de l'acide acétique, formique et lactique. Afin d'étudier cet effet, le suivi de ces espèces a été réalisé par chromatographie ionique (voir annexe 2).

	Glycol à l'état initial	Glycol vieilli à 140°C
Acide Formique (ppm)	2	25
Acide lactique (ppm)	3	38
Acide acétique (ppm)	2	44
Total (ppm)	7	107

Tableau 57 : Quantité d'acide dans le glycol, avant et après vieillissement, caractérisée par chromatographie ionique

On observe la présence initiale de quelques ppm d'acide dans le glycol seul. Au cours du vieillissement, la quantité d'acide formée par dégradation du glycol augmente et atteint 100 ppm après 700 heures de vieillissement à 140°C. Or, la catalyse de l'hydrolyse du polyamide par des acides a été mise en évidence dans de précédents travaux selon le mécanisme proposé par Merdas[70] :



Il est difficile d'affirmer que la présence de quelques ppm d'acide puisse suffire à catalyser la réaction d'hydrolyse. Même si c'était le cas, l'énergie d'activation de l'hydrolyse dans l'antigel serait plus faible que celle dans l'eau. On en déduit que l'effet de la catalyse est négligeable sur la vitesse d'hydrolyse du polyamide.

b. Hypothèse d'une augmentation de la vitesse d'hydrolyse supérieure à celle de la recombinaison

Cette hypothèse pourrait s'expliquer par le pouvoir plastifiant du glycol. En effet, le glycol est absorbé par la matrice et sa concentration à l'équilibre augmente avec la température. L'absorption du glycol entraîne alors plastification et gonflement de la matrice du matériau. Ce gonflement de la matrice éloigne les chaînes et défavorise la recombinaison. Or, la plupart des paires acides/amines formées par coupures statistiques de chaînes restent à proximité dans une « cage », du fait de leur mobilité relativement faible et de leur encombrement stérique important. Cette proximité favorise donc la possibilité d'une recombinaison de la paire acide/amine. Néanmoins, l'absorption de glycol, qui induit un gonflement de la matrice, met les chaînes sous tension et n'aura pas tendance à favoriser la recombinaison, car les paires acides/amines auront tendance à sortir de la cage pour relaxer les chaînes sous tension.

Dans ce cas, un rendement plus élevé en coupures de chaînes serait observable, car la constante d'hydrolyse ne serait pas modifiée mais celle de recombinaison serait diminuée. Ainsi, on constaterait une diminution de Mne dans l'antigel par rapport à la valeur dans l'eau. Or, toutes les observations faites de la valeur de Mne dans les différents milieux et aux différentes températures d'exposition montrent que l'équilibre d'hydrolyse se fait à la même valeur de Mne, ce qui nous amène à rejeter l'hypothèse d'une diminution de possibilité de recombinaison par le gonflement induit par la présence de glycol.

c. Hypothèse d'une augmentation de l'accessibilité aux replis de chaînes dans le polymère semi cristallin PA66

Pour expliquer que la vitesse d'hydrolyse dans l'antigel augmente par rapport à celle de l'eau, il nous faut prendre en compte la morphologie semi cristalline du PA66.

Rappelons que, dans l'antigel ou dans l'eau pure, l'hydrolyse a lieu dans la phase amorphe, avec des coupures statistiques de chaînes, ce qui se traduit par un indice de polymolécularité égal à 2. L'équilibre est atteint, dans les deux cas, à une masse molaire de 14000 g/mol en terme d'équivalents polystyrène. A ces taux de conversion, il se produit aussi des actes d'hydrolyse dans les molécules liens de la phase amorphe, à proximité des lamelles cristallines, comme en témoigne l'épaulement observé sur les chromatogrammes des polymères vieillis dans les deux milieux.

Notons qu'il apparaît, à une température donnée, plus tôt dans l'antigel que dans l'eau (cf. tableau 60).

- Etude de l'épaulement apparaissant sur la distribution

Nous avons étudié la déconvolution de l'épaulement, en terme de masses molaires absolues, dans le cas du composite vieilli 1000 heures à 130°C dans l'antigel (cf. figure 104). La déconvolution tient compte de la relation des distributions gaussiennes des pics selon : $I(t) = I \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{t - t_c}{\sigma}\right)^2\right)$ où I(t) est l'intensité du pic à un instant t, I l'intensité du pic en son maximum, tc le centre de la distribution du pic et σ son écart-type.

Ainsi, on met en évidence trois pics correspondant à la déconvolution de l'épaulement, pour lesquels on détermine les masses molaires (tableau 59). Ce traitement conduit à un résultat satisfaisant : la déconvolution et l'épaulement observé sur le chromatogramme se superposent.

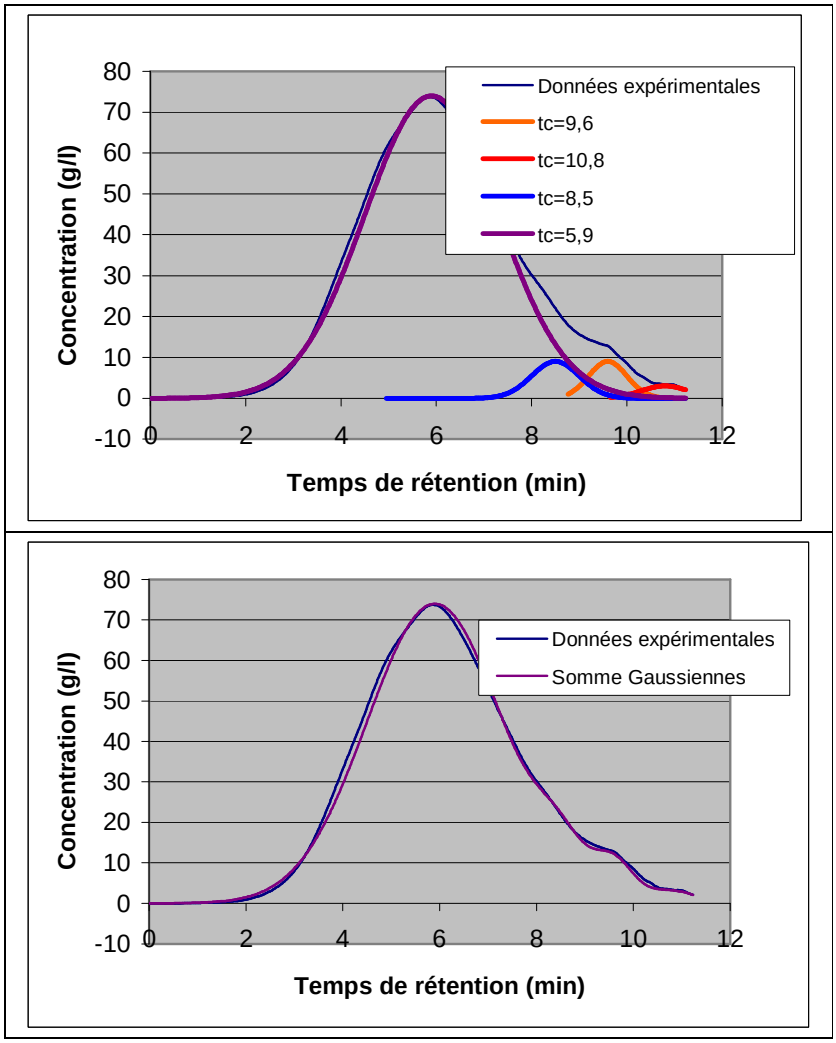


Figure 104 : Déconvolution de la distribution des temps de rétention des chaînes de polyamide 66 vieilli dans l'antigel 1000 heures à 130°C

t_c=10,8 min			t_c =9,6 min			t_c =8,5 min		
Mn/PA (g/mol)	Mw/PA (g/mol)	I	Mn/PA (g/mol)	Mw/PA (g/mol)	I	Mn/PA (g/mol)	Mw/PA (g/mol)	I
950	965	1,02	1875	1885	1,01	2915	2920	1,00

Tableau 58 : Caractérisation des pics déconvolués en terme de masses molaires absolues

Pour ces trois pics :

- la polymolécularité est égale à 1, ce qui signifie que les pics sont monodisperses,
- les masses molaires sont globalement des multiples de 950 g/mol, c'est-à-dire des multiples de l'épaisseur de la lamelle cristalline (Lc). La masse molaire d'un motif monomère de polyamide 66 étant de 226 g/mol, on en déduit que l'épaisseur de la lamelle cristalline (Lc) est de l'ordre de 4 motifs monomères ce qui est en parfaite corrélation avec les données de la littérature[71-72].

Ainsi, nous pouvons compléter le scénario des actes d'hydrolyse au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, avec :

- des coupures statistiques de chaînes dans la phase amorphe au début de la réaction,
- des coupures hydrolytiques dans les molécules liens à proximité de la phase cristalline, à des taux de conversion plus élevés. En effet, sachant qu'une fraction de longueur Lc (correspondante à la largeur de la maille cristalline) est inaccessible à l'hydrolyse, on voit alors émerger de pics correspondants au chaînes de longueur Lc, 2Lc, 3Lc[68], sous l'effet des coupures des molécules liens. Ce phénomène apparaît sans modification de la polymolécularité de la distribution qui reste approximativement voisine de 2.

Une nuance est à apporter à ce scénario d'hydrolyse dans l'antigel. En effet, si elle se déroule de manière identique à celle qui a lieu dans l'eau pure, en revanche, le glycol présent dans le mélange favorise l'accès de l'eau aux molécules liens, par gonflement de la matrice, et ce d'autant plus facilement que la température est élevée. L'apparition de l'épaulement sur le chromatogramme de l'échantillon vieilli dans l'antigel apparaît donc plus tôt que dans le milieu eau. Dans le tableau ci-dessous, on montre, en fonction de la température et en fonction des milieux, les masses molaires, en terme de polystyrène, auxquelles apparaît l'épaulement.

Milieu	Eau			Antigel		
Température (°C)	115	130	140	115	130	140
Mn/PS (g/mol)	-	-	14800	-	17400	17200
Temps de vieillissement (h)	-	-	800	-	450	300

Tableau 59 : Valeurs des masses molaires (en terme de PS) d'apparition de l'épaulement sur les chromatogrammes en fonction du milieu de vieillissement et de la température

Ainsi, dans l'antigel, les coupures statistiques de chaînes ont lieu dans la phase amorphe, comme dans le milieu eau, mais également dans les replis de chaînes, plus tôt que dans l'eau, ce qui explique la vitesse d'hydrolyse légèrement plus importante dans l'antigel que dans l'eau.

Conclusion

Au cours de cette discussion, nous avons pu éclairer le praticien sur les limites de l'utilisation de la viscosimétrie Ubbelhode par rapport à la technique de chromatographie d'exclusion stérique.

Cette dernière a été déterminante, dans cette étude, pour élucider les mécanismes de vieillissement chimique dans l'antigel :

- celui lié aux coupures statistiques de chaînes, généralement observées dans la phase amorphe du polymère semi cristallin,
- celui lié aux coupures de chaînes, plus spécifiques, qui se produisent dans les molécules liens, à proximité immédiate des lamelles cristallines. Ce mécanisme s'observe dans l'antigel à des taux de conversions plus faibles que dans le milieu eau, favorisé par la présence de glycol, dont on a mentionné le fort pouvoir plastifiant. Il a pour conséquence une augmentation significative de la vitesse d'hydrolyse dans l'antigel à 140°C.

CONCLUSION GENERALE

Au terme de cette étude sur le vieillissement du Polyamide 66 et de son composite PA66GF30 en immersion dans l'antigel, nous avons pu mettre en lumière les mécanismes de dégradation. L'objectif à atteindre, en réponse à l'attente de Valeo, était la prédiction de la durée de vie du matériau. Afin d'y répondre, nous avons utilisé une méthode fondée sur l'établissement des relations structures-propriétés. Ainsi, les propriétés mécaniques ont été mises en relation avec les masses molaires, données physicochimiques particulièrement pertinentes et déterminantes dans cette étude. A partir de ces données, il a été possible de définir un critère de fin de vie, directement relié à la durée de vie du matériau par l'intermédiaire des relations issues de la cinétique chimique d'hydrolyse. Dans le cas de matériaux polymères, le critère de fin de vie le plus souvent utilisé est la masse critique, c'est-à-dire la masse molaire à partir de laquelle le réseau des chaînes macromoléculaires est trop souple ou trop fragile pour maintenir la cohésion du matériau.

A partir de cette méthode, la démarche a consisté à étudier d'abord et séparément les interactions entre les solvants eau et glycol (rentrant dans la composition du mélange antigel) et le matériau. Elle s'est révélée fructueuse puisqu'elle a permis de dégager l'action chimique irréversible de l'hydrolyse, ce à quoi on s'attendait, et l'action physique du glycol par désenchevêtrement des chaînes, lui donnant un caractère irréversible, ce qui était moins prévisible. C'est bien l'action combinée de ces deux mécanismes qui conduit au vieillissement irréversible du matériau au contact de l'antigel, avec fragilisation du matériau. Alors la masse critique se déplace, sous l'effet du désenchevêtrement, vers une masse molaire critique de plus en plus élevée et de plus en plus proche de la masse molaire initiale, induisant ainsi une diminution de la durée de vie. Un autre résultat important, celui d'une vitesse d'hydrolyse plus importante dans l'antigel que dans l'eau, a trouvé son explication dans la nature semi cristalline du polymère. En effet, les molécules liens dans les replis proches de la phase cristalline sont le siège de coupures hydrolytiques se produisant à des taux élevés de conversion. Sous l'effet plastifiant du glycol, ces molécules liens sont rendues plus accessibles dans le milieu antigel, conduisant ainsi à une vitesse globale d'hydrolyse plus élevée.

Il est à noter que le parti pris dans ce travail a été de ne pas tenir compte du comportement de l'ensimage des fibres dans le composite, le sujet de thèse n'étant pas focalisé sur l'étude de l'interface fibre/matrice mais sur le vieillissement du matériau au contact de l'antigel. De plus, nous avons montré que ce sont les mêmes mécanismes qui gouvernent la dégradation chimique du polymère et de la matrice du composite, ce qui montre que l'ensimage n'interfère pas dans ces mécanismes.

Avec désormais la connaissance des mécanismes de vieillissement dans l'antigel, la suite naturelle de ce travail de thèse serait l'étude du comportement de la boîte à eau dans les conditions réelles d'utilisation, dans lesquelles le matériau est à la fois en contact avec l'antigel sur sa face intérieure mais aussi exposé au vieillissement par l'oxygène sur sa face extérieure. L'expérimentation est concevable et souhaitable pour estimer au mieux la durée de vie du refroidisseur.

ANNEXE 1 : Détermination de la nature des particules en suspension dans les différents milieux de vieillissement par analyse HPLC inverse

Laboratoire de Déformulation Polymères

DEMANDE D'ANALYSE

Nature et Objet

Dosage des oligomères PA66 dans les liquides de vieillissement d'éprouvettes PA66 (thèse Valeo)

Echantillons

réf. Echantillon	Désignation
09PMZ1118	Liquide vieillissement eau - PA **ou** PA GF30 - 115°C - 700h
09PMZ1119	Liquide vieillissement glycol - PA - 130°C - 200h
09PMZ1120	Liquide vieillissement eau/glycol - PA - 130°C - 500h

RESULTATS

Protocole opératoire

1) Préparation des échantillons : ajout de méthanol pour solubiliser les insolubles

- 09PMZ1118 (id PMZ1120) :

Présence d'insolubles	Ajout de MeOH insuffisant : encore trouble	Bien dilué avec du MeOH
		

- 09PMZ1119 => rose = présence de Nigrosine extraite par le glycol :

Présence d'insolubles	Ajout de MeOH insuffisant : encore trouble	Bien dilué avec du MeOH
		

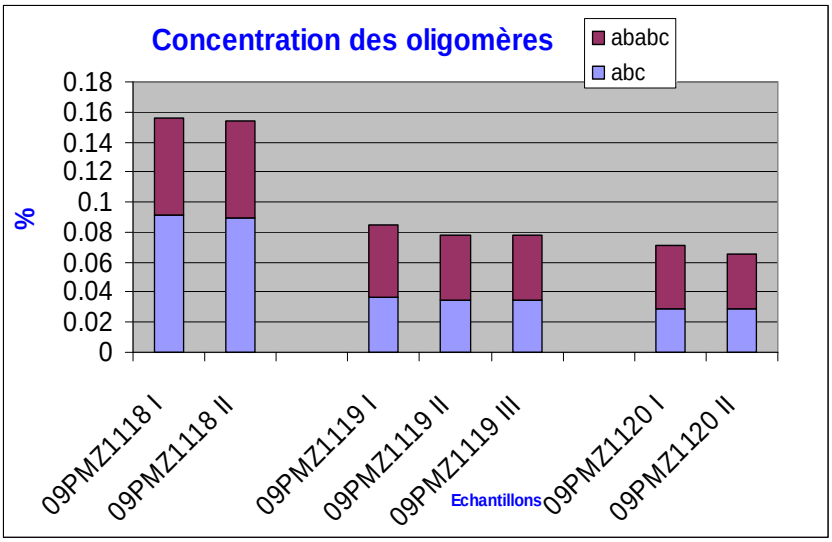
2) Analyse HPLC en phase inverse : colonne C18 – Elution en mode gradient – Détection UV

Deux ou trois préparations ont été réalisées par échantillon.
Les oligomères AB[1] cyclique (ABC) et ABAB cyclique (ABABC) sont quantifiés après calibration à l'aide de substances étalons.

3) Résultats

Le tableau et le graphe ci-dessous comparent les concentrations massiques mesurées pour chaque prise d'essai (masse d'oligomère par masse de liquide de vieillissement).

	% ABC	% ABAB C
09PMZ1118 I	0.091	0.065
09PMZ1118 II	0.0897	0.064
09PMZ1119 I	0.037	0.048
09PMZ1119 II	0.035	0.043
09PMZ1119 III	0.035	0.043
09PMZ1120 I	0.029	0.042
09PMZ1120 II	0.0289	0.037



4) Conclusions

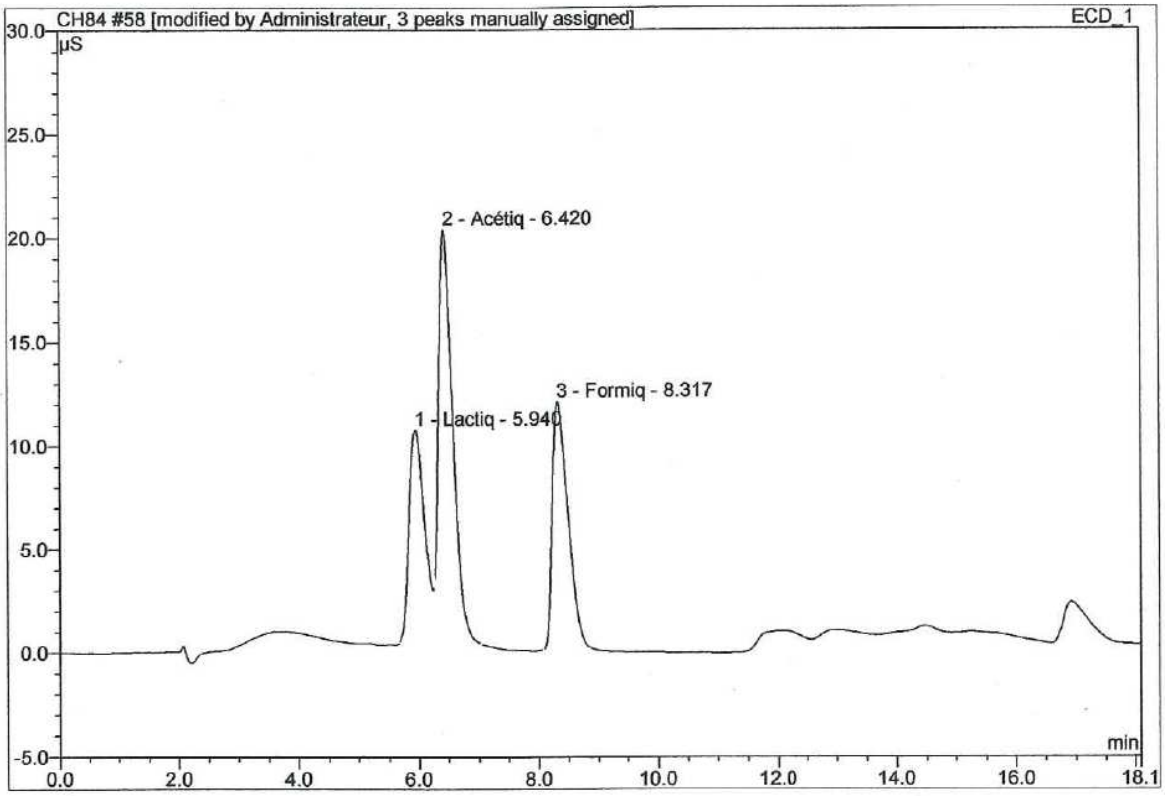
On confirme l'extraction d'oligomères cycliques du PA66 par les liquides de vieillissement. Pour effectuer des comparaisons, il est nécessaire de pouvoir rapporter le volume (ou masse) de liquide vieillissement à la masse de polyamide traitée.

Rédacteurs : Magalie Graullier – Philippe Ménez

[1] A= motif Acide (adipique) B = motif Base (HMD)

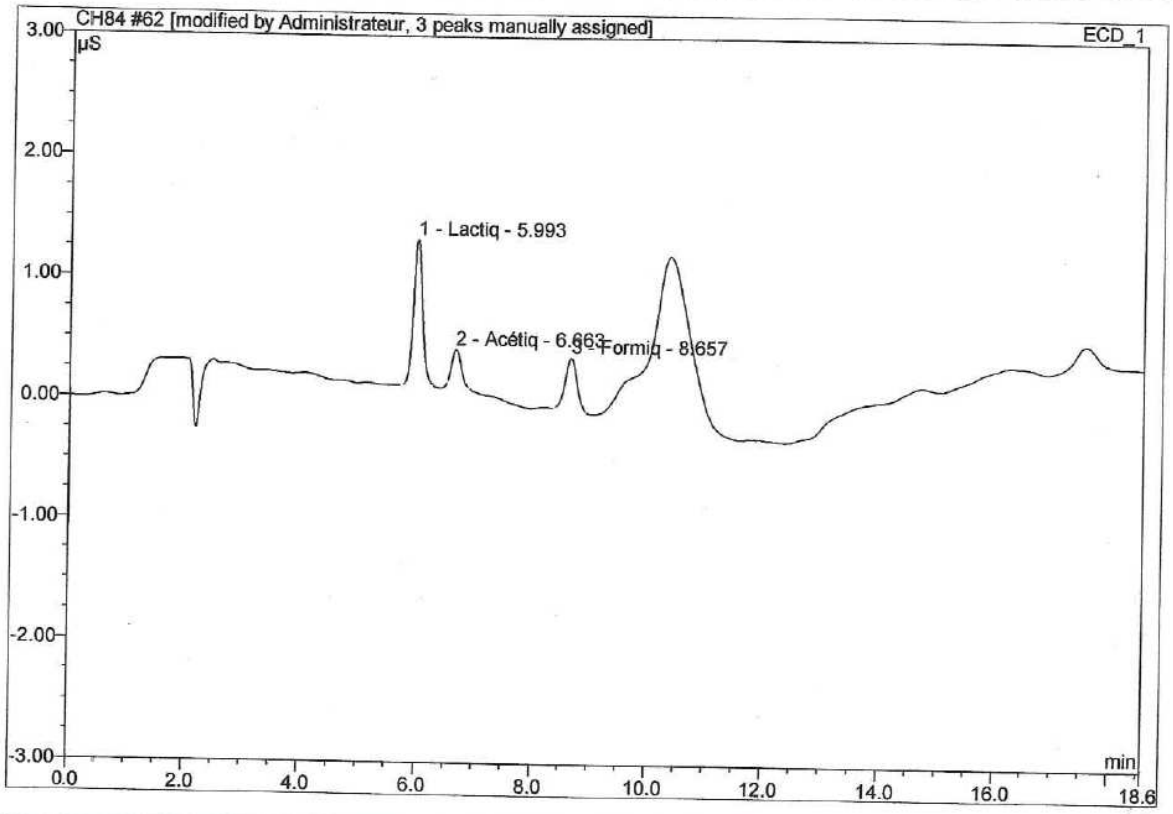
Annexe 2 : Résultat de chromatographie ionique du glycol à l’état initial et après vieillissement 700 heures à 140℃

Sample Name:	**try-1**	*Injection Volume:*	**25.0**
Vial Number:	**41**	*Channel:*	**ECD_1**
Sample Type:	**unknown**	*Wavelength:*	**n.a.**
Control Program:	**les 4 acides_vanne8voies AS40**	*Bandwidth:*	**n.a.**
Quantif. Method:	**acides (4)**	*Dilution Factor:*	**1.0000**
Recording Time:	**8/12/09 11:15**	*Sample Weight:*	**1.0000**
Run Time (min):	**18.08**	*Sample Amount:*	**1.0000**



No.	Ret.Time min	Peak Name	Height µS	Area µS*min	Rel.Area %	Amount	Type
1	5.94	Lactiq	10.346	3.130	25.49	37.922	BM *^
2	6.42	Acétiq	19.977	5.549	45.19	43.941	MB*^
3	8.32	Formiq	11.951	3.600	29.32	25.073	BMB*^
Total:			42.274	12.279	100.00	106.936	

Sample Name:	**50 glycal x10**	*Injection Volume:*	**25.0**
Vial Number:	**45**	*Channel:*	**ECD_1**
Sample Type:	**unknown**	*Wavelength:*	**n.a.**
Control Program:	**les 4 acides_vanne8voies AS40**	*Bandwidth:*	**n.a.**
Quantif. Method:	**acides (4)**	*Dilution Factor:*	**1.0000**
Recording Time:	**8/12/09 13:48**	*Sample Weight:*	**1.0000**
Run Time (min):	**18.57**	*Sample Amount:*	**1.0000**



No.	Ret.Time min	Peak Name	Height µS	Area µS*min	Rel.Area %	Amount	Type
1	5.99	Lactiq	1.206	0.218	59.07	3.020	BM *^
2	6.66	Acétiq	0.290	0.052	14.19	1.600	BMB*^
3	8.66	Formiq	0.426	0.099	26.73	1.932	BMB*^
Total:			1.922	0.369	100.00	6.552	

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] J. Zimmerman, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, **11,** 315 (1988)

[2] C. W. Bunn, E. V. Garner, Proc. Roy. Soc., London, **189, A**, 39-69 (1947)

[3] H. W. Starkweather Jr., G.E. Moore, J. E. Hansen, T. M. Roder, R.E. Brooks, J. Pol. Sci., **21**, 189-204 (1956)

[4] N. S. Murthy, H. Minor, C. Bednarczyk, S. Krimm, Macromolecules, **26,**1712-1721 (1993)

[5] S. Bonfield Cahuzac, Thèse de l'école des Mines de Paris, 1994

[6] E. P. Plueddemann, Ceramic and Metal Matrix Composites, Elsevier Science Pulisher, 17-33 (1988)

[7] M. P. Bozec, Thèse de l'université de Montpellier II, 1999

[8] T.P.Huijgen, H.A.Angad Gaur, T.L.Weeding, L.W.Jenneskens, H.E.C.Scuurs, W.G.B.Huysmans, W.S.Veeman, Macromolecules, **23,** 3063-3068 (1990)

[9] M. A. Schaffer, K. B. McAuley, E. K. Marchildon, M. F. Cunningham, Macromol. React. Eng., **1,** 563–577 (2007)

[10] B. J. Holland, J. N. Hay, Polym Int **49,** 943-948 (2000)

[11] R. Bernstein, D. K. Derzon, K. T. Gillen, Polymer Degradation and Stability, **88,** 480-488 (2005)

[12] G. Ahlblad, D. Forsström, B. Stenberg, B. Tersilius, T. Reitberger, L-G. Svensson, Pol. Deg. Stab., **55,** 287 (1997)

[13] Ying Shu, Lin Ye, Tao Yang, Journal of Applied Polymer Science**, 110,** 945–957 (2008)

[14] S.N. Vouyiouka, E.K. Karakatsani, C.D. Papaspyrides, Polym. Sci. **30**, 10–37 (2005)

[15] C.D. Papaspyrides, S.N. Vouyiouka, I.V. Bletsos, Polymer **47,** 1020–1027 (2006)

[16] S. N. Vouyiouka, C. D. Papaspyrides, J. Weber, D. Marks, J. Appl. Polym. Sci., **97,** 671–681 (2005)

[17] F.K. Mallon, W.Harmon Ray, J. Appl. Polym. Sci., **69**, 1233 (1998)

[18] A. Bergeret, I. Pires, M.P. Foulc, B. Abadie, L. Ferry, A. Crespy, Polymer Testing, **20,** 753–763 (2001)

[19] I. Merdas née Driouich, Thèse de l'école Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (2000)

[20] H. Yasuda, V. Stannet, J. Polym. Sci, **57,** 907-923 (1962)

[21] L. Monson, M. Braunwarth, C.W. Extrand, Journ. Appl. Polym. Sci., **107**, 355 (2008)

[22] D. Valentin, F. Paray, B. Guetta, Journal of Material Science, **22**, 46 (1987)

[23] J. A. Barrie, J. Crank, G. S. Park, chap. 8, p. 260, Academic Press, London (1968)

[24] E. Gaudichet-Maurin, Thèse de l'école nationale supérieure d'Arts et Métiers, 2005

[25] Z.A. Mohd Ishak, J.P. Bery, Polymer Composites, G 14G, N°3 (1994)

[26] I. Pirès, Thèse Université de Montpellier II, 2000

[27] L-T. Lim, I. Britt, M.A. Tung, Journal of applied polymer sciences, **71**, 197-206 (1999)

[28] G. P. Andrianova, A. E. Chalykh, V. N. Lebedeva, Inter. Polym. Sci. and Tech., **6,** 108-111 (1979)

[29] B. H. Zimm, J. L. Lundberg, J. Phys. Chem.; **60**, 425 (1956)

[30] M. J. Starink, L. M. P. Starink, A. R. Chambers, Journal of Materials Science, **37**, 287– 294 (2002)

[31] N. Chaupart, Thèse Université de Paris 6 (1995)

[32] R. Puffr, J.J. Sebenda, J. Polym. Sci., C, **16,** 79 (1967)

[33] Z.A. Mohd Ishak, J. P. Berry, Polymer Composites, **15**, 223-230 (1994)

[34] T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc, **1**, 123 (1956)

[35] R. P. Kambour, J. M. Kelly, M. J. Rich, J. Appl. Polym. Sci., Polym. Phys, **27,** 1979-1992 (1989)

[36] V. A. Mjagkov, A. B. Pakshver, Colloid. Zhur., **14,** 172 (1952)

[37] G. Serpe, N. Chaupart, J. Verdu, Polymer, **38,** 1911-1917 (1997)

[38] N. Chaupart, G. Serpe and J. Verdu, Polymer, **39,** 1375-1380 (1998)

[39] B. Jacques, M. Werth, I. Merdas, F. Thominette, J. Verdu, Polymer, **43,** 6439-6447 (2002)

[40] V. Bellenger, M. Ganemt, B. Mortaigne, J. Verdu, Polymer Degradation and Stability, **49,** 91-97 (1995)

[41] AM Donald, EJ Kramer, J. Polym Sci Part B: Polym Phys, **20**, 899–909 (1982)

[42] J. Verdu, Techniques de l'ingénieur, AM3151 (2002)

[43] S. Wu, Journal of polymer Science : PartB: Polymer Physics, **27**, 723 (1989)

[44] W. W. Graessley, S. F. Edwards, Polumer, **22,** 1329 (1980)

[45] B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu, Polymer, **45,** 4323–4330 (2004)

[46] J. H. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc., **38,** (1916)

[47] R. F. Fedors, Polym. Eng. Sci., **14,** 147 (1974)

[48] A. Bondi, "Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids & Glasses", Ed. Wiley, New York (1968)

[49] P. A. Small, J. Appl. Chem., **3,** 71-80 (1953)

[50] J. E. Mark, Oxford University Press (1999)

[51] I. Pirès, Thèse Université de Montpellier II, 2000

[52] K. J. Kim, D. M. Dhevi, J. S. Lee, Y. D. Cho, E. K. Choe, Polymer Degradation and Stability, **91**, 1545 (2006)

[53] J. L. Thomason, Polymer Composites, 344-354 (2007)

[54] J.L. Thomason, J. Z. Ali, Composites, Part A, **40**, 625-634 (2009)

[55] S. Apichartpattanasiri, J.N. Hay, S.N. Kukureka, Wear **251,** 1557–1566 (2001)

[56] J. Hee Hong, D . Manjula Dhevi, J. Soon Lee, K. Jin Kim, Polymer Composites, DOI 10.1002/pc, 778 (2007)

[57] E. Jacobi, H. Schuttenberg, R.C. Schulz, Makromol. Chem., **1**, 6, 397–402 (1980)

[58] Polymer Data Handbook, Oxford University Press, 1999, Inc.

[59] E. Gaudichet-Maurin, F. Thominette, J. Verdu, J. of App. Polym. Sci., **109**, 3279−3285 (2008)

[60] B. Zimm, J.L. Lundberg, J. Phys. Chem., **60,** 425, (1956)

[61] Z.A. Mohd Ishak, J. P. Berry, Polymer Composites, **15**, 223-230 (1994)

[62] K. J. Kim, D. M. Dhevi, J. S. Lee, Y. D. Cho, E. K. Choe, Polymer Degradation and Stability, **91**, 1545 (2006)

[63] Flory, P. J. "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, NY (1953)

[64] H. Benoit, Z.Grubisic, P. Rempp, D. Decker, J. G. J. Zilliox, Chim. Phys. **63**, 1507, (1966)

[65] M. A. Haney, Am. Lab., **17**, 41, (1985)

[66] N.C. Billingham, A.D. Jenkins, Polymer Sciences, Ed. Jenkins **Vol 1**, 144, 1972,

[67] A. Launay, Thèse Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Centre de Paris (1997)

[68] A. Blaga, CNRC, CBD-154-F. Les matières plastiques (1975)

[69] W.J. Rossiter, J. Godette, P. W. Brown and K. G. Galuk, Solar Energy Materials, **11,** 455-467, (1985)

[70] I. Merdas, F.Thominette, J.Verdu, Polymer Degradation and Stability, **79,** 419–425(2003)

[71] H. Mitomo, K. Nakazato, I. Kuriyama, Polymer, **19,** 1427 (1978)

[72] P. Dreyfuss, A. Keller, J. Polym. Sci. (B) **8,** 253 (1970)

VIEILLISSEMENT EN MILIEU EAU/GLYCOL DU POLYAMIDE 66 RENFORCE FIBRES DE VERRES COURTES POUR L'APPLICATION BOITE A EAU DE RADIATEUR DE REFROIDISSEMENT MOTEUR

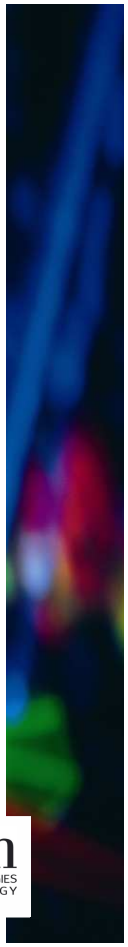
RESUME : Dans les conditions réelles d'utilisation à 130℃, la boîte à eau est susceptible de se dégrader au contact de l'antigel (mélange d'eau et de glycol). L'étude menée dans le cadre de cette thèse a pour objectif d'élucider les mécanismes de vieillissement du composite, constitutif de la boîte à eau, dans le milieu antigel. La démarche a consisté à étudier le polymère PA66 et le composite (PA66GF30) à plusieurs températures au contact des milieux eau, glycol et antigel séparément. Dans chacun des cas, l'évolution des propriétés d'utilisation, et en particulier des propriétés mécaniques, a été mise en relation avec les modifications de la structure chimique à l'échelle macromoléculaire en particulier. Ainsi, l'évolution des masses molaires, suivie par chromatographie d'exclusion stérique, s'est révélée pertinente et déterminante pour la compréhension des mécanismes de vieillissement. Dans le milieu eau, comme on s'y attend, c'est la réaction équilibrée d'hydrolyse, par coupures statistiques de chaînes, qui est responsable de la fragilisation du matériau. Au contact du glycol, il n'y a pas de glycolyse à cette température. Seul le solvant absorbé conduit à une dégradation irréversible par désenchevêtrement des chaînes. Dans le milieu antigel, l'action combinée du vieillissement physique du glycol par désenchevêtrement des chaînes et du vieillissement chimique de l'eau par hydrolyse conduit à la ruine du matériau. Sa durée de vie dans l'antigel est plus courte que dans le milieu eau seul.

Mots clés : PA66, PA66GF30, eau, glycol, antigel, vieillissement chimique par hydrolyse, vieillissement physique par désenchevêtrement des chaînes, prédiction de durée de vie.

AGING IN WATER/GLYCOL MEDIUM OF POLYAMIDE 66 REINFORCED IN SHORT GLASS FIBERS FOR WATER END TANK OF RADIATOR APPLICATION

ABSTRACT : In the real conditions in use at 130℃, the water end tank can degrade when exposed to frozen liquid (mixture of water and glycol). The purpose of this thesis is to describe the aging mechanism of the composite, composing the water end tank, exposed to frozen liquid. The approach consisted in studying the PA66 polymer and the composite (PA66GF30) at several temperatures in contact with water, glycol and frozen liquid medium separately. In all cases, the evolution of the properties in use, and particularly the mechanical properties have been linked to the evolution of the chemical structure at the macromolecular scale. Therefore, the molar mass evolution, followed by steric exclusion chromatography, has been pertinent and determinant for the comprehension of aging mechanisms. Thus, in water medium and as expected, it's the equilibrated hydrolysis reaction, by statistic chains scissions, which leads to the embrittlement of the material. At the glycol exposure, there isn't glycolysis at the temperature considered, only the absorbed solvent leads to the irreversible degradation by chains disentanglement. In frozen liquid medium, the combined action of the physical aging of glycol by chains disentanglement and of water chemical aging by hydrolysis leads to the material collapse. Its lifetime in frozen liquid is shorter than in pure water medium.

Keywords : PA66, PA66GF30, water, glycol, frozen liquid, chemical aging by hydrolysis, physical aging by chains disentanglement, lifetime prediction.



ARTS ET MÉTIERS ParisTech

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY