



**HAL**  
open science

## Dégradation thermique du poly(ether imide)

Emilie Courvoisier, Yoann Bicaba, Xavier Colin

► **To cite this version:**

Emilie Courvoisier, Yoann Bicaba, Xavier Colin. Dégradation thermique du poly(ether imide). Journées Nationales sur les Composites 2017, École des Ponts ParisTech (ENPC), Jun 2017, 77455 Champs-sur-Marne, France. <hal-01621558>

**HAL Id: hal-01621558**

**<https://hal.science/hal-01621558v1>**

Submitted on 23 Oct 2017

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

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



HAL Authorization

## Dégradation thermique du Poly(ether imide)

### *Thermal degradation of poly(ether imide)*

Emilie Courvoisier<sup>1,2</sup>, Yoann Bicaba<sup>1</sup> et Xavier Colin<sup>2</sup>

1 : SAFRAN Composites  
33 avenue de la gare, F - 97601 Itteville

2 : Laboratoire PIMM  
ARTS ET METIERS ParisTech  
151 boulevard de l'Hôpital, F – 75013 Paris  
e-mail : xavier.colin@ensam.eu

### Résumé

La dégradation thermique du PEI a été étudiée dans de larges intervalles de température (entre 180 et 250°C) et de pression partielle d'O<sub>2</sub> (entre 0,21 et 50 bars). D'une part, les mécanismes de vieillissement thermique ont été analysés et élucidés par spectrophotométrie IRTF et par calorimétrie différentielle (DSC) sur des films de PEI suffisamment minces (typiquement de 20 µm d'épaisseur) pour s'affranchir totalement des effets de la diffusion d'O<sub>2</sub>. Comme suspecté, et par analogie avec d'autres polymères aromatiques de structure chimique similaire, l'oxydation se produit préférentiellement sur les groupes méthyle de l'unité isopropylidène, causant la disparition de leur bande d'absorption IR caractéristique à 2970 cm<sup>-1</sup>, et la croissance d'une nouvelle bande d'absorption IR centrée à 3350 cm<sup>-1</sup> et attribuée aux groupes alcool. De plus, l'oxydation conduit successivement à une prédominance relative des coupures de chaîne (diminution de T<sub>g</sub>) et de la réticulation (augmentation de T<sub>g</sub>). D'autre part, les conséquences de l'oxydation sur les propriétés élastiques ont été analysées et élucidées par micro-indentation sur des sections droites préalablement polies de plaquettes de PEI de 3 mm d'épaisseur. L'augmentation du module d'Young dans la couche superficielle oxydée est principalement due au vieillissement physique.

### Abstract

The thermal degradation of PEI has been studied in wide ranges of temperature (between 180 and 250°C) and O<sub>2</sub> partial pressure (between 0.21 and 50 bars). On the one hand, the thermal ageing mechanisms have been analysed and elucidated by FTIR spectroscopy and by differential scanning calorimetry (DSC) on sufficiently thin PEI films (typically of 20µm thickness) to be totally free of the effects of O<sub>2</sub> diffusion. As expected, and by analogy with other aromatic polymers of similar chemical structure, oxidation occurs preferentially on the methyl groups of the isopropylidene unit, leading to the disappearance of their characteristic IR absorption band at 2970 cm<sup>-1</sup>, and the growth of a new IR absorption band centered at 3350 cm<sup>-1</sup> and attributed to alcohol groups. In addition, oxidation leads successively to a relative predominance of chain scissions (decrease in T<sub>g</sub>) and crosslinking (increase in T<sub>g</sub>). On the other hand, the consequences of oxidation on the elastic properties have been analysed and elucidated by micro-indentation on preliminarily polished cross-sections of PEI plates of 3 mm thickness. The increase in Young's modulus in the superficial oxidized layer is mainly due to physical ageing.

**Mots Clés :** PEI, thermo-oxydation, coupures de chaîne, réticulation, module élastique

**Keywords :** PEI, thermal oxidation, chain scissions, crosslinking, elastic modulus

### 1. Introduction

La compétition sur le marché aéronautique dépend d'enjeux à la fois économiques et écologiques tels que la réduction des coûts, de la masse embarquée et de la consommation de carburant. C'est pourquoi, depuis son origine, l'industrie aéronautique est à la recherche de nouveaux matériaux plus légers aux propriétés thermomécaniques élevées. Dans ce contexte, l'emploi de matériaux composites constitués de matrice organique renforcée par des fibres de verre ou de carbone (CMO) n'a cessé de progresser dans le but de remplacer peu à peu les matériaux métalliques. D'abord conçus pour la fabrication de pièces de structure (ailes, queue, fuselage, etc.), les CMO sont maintenant envisagés pour des applications dans des environnements thermochimiques de plus en plus sévères, comme les zones proches des sources de chaleur (environnements de moteur d'avion). Cependant, ils ne pourront être utilisés que si leur durabilité à long terme est clairement démontrée.

L'utilisation de matrices thermoplastiques présente plusieurs avantages, comme l'intégration de fonction ou encore l'assemblage de pièces de même nature ou de natures différentes. Parmi les matrices thermoplastiques pouvant répondre au cahier des charges, le polyétherimide (PEI) apparaît comme un sérieux candidat. Il s'agit d'un polymère amorphe de structure aromatique lui conférant à la fois de hautes performances thermomécaniques ( $T_g \approx 214$  °C) et une grande résistance chimique à la plupart des solvants usuels (acétone, toluène, acétate d'éthyle, etc.) et aux fluides aéronautiques (en particulier, le Skydrol). La dégradation thermique du PEI a été peu étudiée dans la littérature, quasi-exclusivement à l'état caoutchoutique à des températures supérieures à 300°C.

L'oxydation du PEI, comme des polymères aromatiques de structure chimique similaire, se produit principalement au niveau des groupes méthyle de l'unité isopropylidène du motif bisphénol A, qui comporte les H les plus labiles [1],[2]. L'oxydation conduit à la formation d'une grande variété de produits de dégradation détectés par spectroscopie IRTF. Il s'agit de carbonyles, notamment de cétones aromatiques (à  $1690\text{ cm}^{-1}$ ) et aliphatiques ( $1724\text{ cm}^{-1}$ ) et d'anhydrides ( $1840$  et  $1860\text{ cm}^{-1}$ ), ainsi que d'hydroxyles ( $3553$  et  $3514\text{ cm}^{-1}$ ) [2]-[6]. La disparition des bandes d'absorption IR caractéristiques de l'unité isopropylidène (liaison C-CH<sub>3</sub> à  $1186\text{ cm}^{-1}$ ) et de ses groupes méthyle (liaison C-H à  $2870$ ,  $2933$  et  $2970\text{ cm}^{-1}$ ) a aussi été observée [3],[5].

Des mécanismes de coupure de la chaîne macromoléculaire ont été proposés pour expliquer la formation de la grande variété de produits volatils. Ces coupures ont lieu au niveau des liaisons C-C de l'unité isopropylidène du motif bisphénol A, mais aussi au niveau des liaisons éther entre les groupes phényle et phthalimide [1],[6]-[9]. Cependant, au-dessus de 240°C, la réticulation devient prédominante à long terme [1],[5],[7],[10],[11]. La recombinaison bimoléculaire des radicaux méthylènes serait alors la principale source de réticulation.

L'objectif de cet article est d'effectuer une analyse multi-échelle (de l'échelle moléculaire jusqu'à l'échelle macroscopique) des conséquences de l'oxydation du PEI à des températures plus basses et des pressions partielles d'O<sub>2</sub> plus fortes que celles étudiées jusqu'à présent dans la littérature.

## 2. Matériaux et techniques

Le matériau d'étude est le PEI Ultem 1010 fourni par la société Sabic sous forme de granulés. Des plaques de 3 mm d'épaisseur ont été injectées à partir de ces granulés. Ces plaques ont été ensuite découpées au microtome LEICA RM2255 pour obtenir des films suffisamment minces (typiquement entre 10 et 60  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) garantissant une oxydation homogène dans toute l'épaisseur. La cinétique d'oxydation du PEI a été étudiée à l'état caoutchoutique à 220 et 250°C, mais aussi à l'état vitreux à 180 et 200°C, sous des pressions partielles d'O<sub>2</sub> comprises entre 0,21 bar (dans des étuves ventilées réglées à  $\pm 1$ °C) et 50 bars (dans des autoclaves). Tous les films ont été périodiquement sortis des enceintes de vieillissement et refroidis à température ambiante dans un dessiccateur contenant du silica-gel pour éviter une reprise en humidité avant d'être caractérisés. A noter que des échantillons plus épais (plaquettes de 3 mm d'épaisseur) ont aussi été exposés à 220 et 250°C dans des étuves ventilées pour mettre en évidence des profils d'oxydation. Dans tous les cas, les conséquences de l'oxydation ont été analysées à différentes échelles structurales (moléculaire, macromoléculaire et microscopique) par plusieurs techniques complémentaires.

Les modifications de la structure moléculaire ont été suivies par spectroscopie IRTF en mode transmission. Les spectres IRTF des films de PEI ont été mesurés avant et après vieillissement afin de pouvoir détecter et quantifier la disparition de groupes chimiques initialement présents dans la matrice PEI et la formation des principaux produits de dégradation. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un appareil Frontier de chez Perkin Elmer dans un domaine spectral s'étendant de 400 à  $4000\text{ cm}^{-1}$ , après avoir moyenné les 16 enregistrements obtenus avec une résolution minimale de  $4\text{ cm}^{-1}$ . L'oxydation du PEI conduit à deux principales modifications du spectre IRTF (Fig. 1). Tout d'abord, l'intensité des bandes d'absorption IR à  $2970$ ,  $2935$  et  $2875\text{ cm}^{-1}$ , caractéristiques des liaisons C-H des groupes -CH<sub>3</sub> de l'unité isopropylidène initialement présents dans la matrice PEI, mais aussi des groupes -CH<sub>2</sub>- formés au cours du vieillissement, diminue. La seconde modification

est l'apparition et la croissance d'une large bande d'absorption IR centrée à  $3350\text{ cm}^{-1}$  et attribuée aux liaisons O-H des groupes alcool.

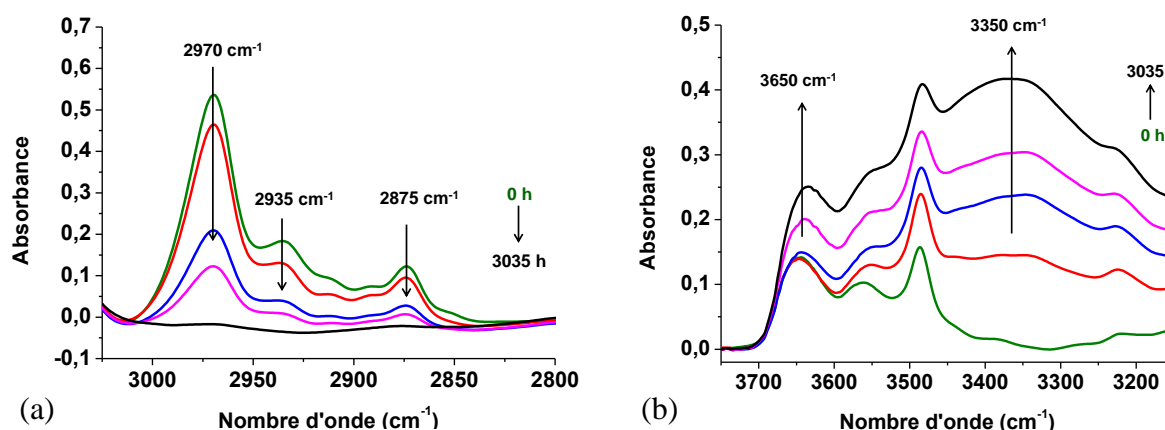


Fig. 1. Modification des régions IR des liaisons C-H (a) et O-H (b) du spectre IRTF dans l'air à  $250^{\circ}\text{C}$ .

Rappelons que la concentration  $C$  des différents produits de dégradation est liée à l'absorbance  $Abs$  de leur bande IR par la loi de Beer-Lambert :

$$C = \frac{Abs}{e \times \varepsilon} \quad (\text{Eq. 1})$$

où  $e$  est l'épaisseur de l'échantillon (cm) et  $\varepsilon$  le coefficient d'extinction molaire dont les valeurs moyennes sont accessibles dans la littérature :  $\varepsilon$  (O-H des alcools) =  $90\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  [12],[13] et  $\varepsilon$  (C-H de  $\text{CH}_3$ ) =  $42\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  [14].

Les conséquences de l'oxydation sur l'architecture macromoléculaire ont été suivies par analyse calorimétrique (DSC). Les thermogrammes DSC des films de PEI ont été mesurés avant et après vieillissement afin d'accéder à l'évolution de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un calorimètre Q1000 de chez TA Instruments entre  $25$  et  $300^{\circ}\text{C}$  avec une vitesse de chauffe de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous flux d'azote. La valeur de  $T_g$  a été prise au point d'inflexion de la courbe de variation du flux de chaleur avec la température.

Enfin, l'impact du vieillissement sur les propriétés élastiques (principalement sur le module d'Young) a été déterminé par des essais de micro-indentation sur des sections droites préalablement polies des plaquette de  $3\text{ mm}$  d'épaisseur. Les analyses ont été réalisées à l'aide du Micro Indentation Tester (MHT) de chez CSM Instrument équipé d'une pointe en diamant de type Vickers de géométrie pyramidale avec une force d'indentation de  $500\text{ mN}$ , et des vitesses de charge et décharge de  $1000\text{ }\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ . Une pause de  $5$  secondes a été appliquée entre la charge et la décharge. Le logiciel d'exploitation Indentation 4.37 donne directement accès à la valeur du module réduit du matériau ( $E_r$ ) qui est calculée selon la méthode d'Oliver and Pharr [3],[15]-[17] :

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}S}{2\beta\sqrt{A_c}} \quad (\text{Eq. 2})$$

où  $S$  est la pente initiale de la courbe de décharge,  $\beta$  est un facteur de forme dépendant du type d'indenteur ( $\beta = 1,012$  dans le cas d'un indenteur de type Vickers) et  $A_c$  est l'aire de contact projetée. Cette dernière est directement donnée par le logiciel d'exploitation. Elle dépend de la profondeur de contact de l'indenteur sur l'échantillon et de la géométrie de l'indenteur.

Le module d'Young a été déterminé à partir du module réduit à l'aide de la relation suivante :

$$E = \frac{1}{\frac{1-\nu^2}{E_r} - \frac{1-\nu_i^2}{E_i}} \quad (\text{Eq. 3})$$

où  $\nu$  est le coefficient de Poisson du PEI vierge égal à 0,44 (données fournisseur), et  $\nu_i$  et  $E_i$  sont le coefficient de Poisson et le module d'Young de l'indenteur en diamant, respectivement égaux à 0,07 et 1141 GPa.

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1 Modifications de la structure moléculaire

La Fig. 2 rapporte l'évolution des concentrations en alcools (à  $3345\text{ cm}^{-1}$ ) et en liaisons C-H ( $2970\text{ cm}^{-1}$ ) au cours du vieillissement du PEI dans l'air entre 200 et  $250^\circ\text{C}$ . Comme attendu, la température accélère la cinétique d'oxydation du PEI.

La consommation des liaisons C-H s'explique à la fois par l'élimination des groupes  $\text{CH}_3$  de l'unité isopropylidène (sous forme de méthane) par rupture thermolytique des liaisons C- $\text{CH}_3$  [1],[6]-[8], mais aussi par la propagation préférentielle de l'oxydation sur les groupes  $\text{CH}_3$ . En effet, rappelons que l'énergie de dissociation des liaisons C-H d'un groupe  $\text{CH}_3$  en  $\alpha$  d'un cycle aromatique est de l'ordre de  $347\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (cas du toluène) contre  $465\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour les liaisons C-H aromatiques [18].

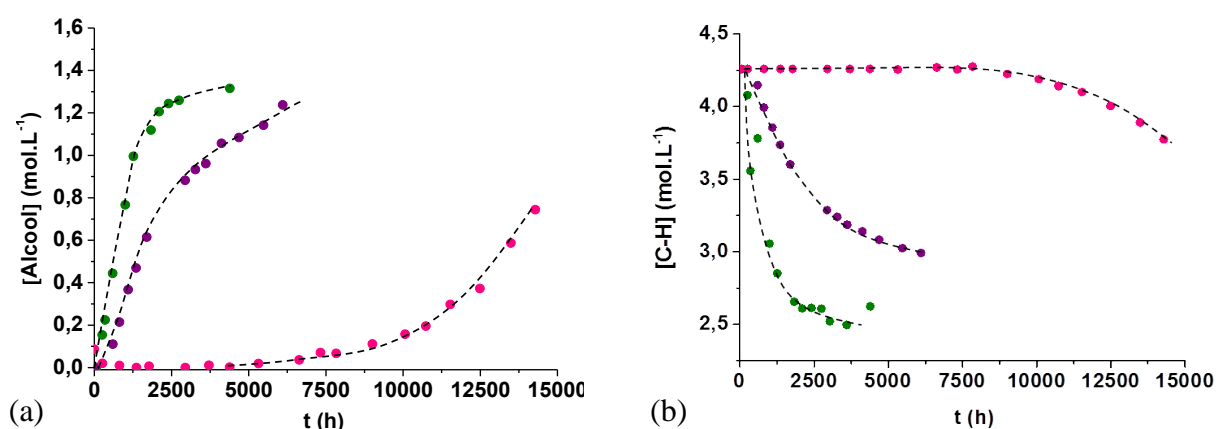


Fig. 2. Evolution des concentrations en alcools (a) et en liaisons C-H (b) dans l'air à 200 (en rose), 220 (violet) et  $250^\circ\text{C}$  (vert).

A titre d'exemple, la Fig. 3 compare l'évolution des concentrations en alcools et en liaisons C-H dans l'air à  $220^\circ\text{C}$ . On constate que les alcools apparaissent dès que les liaisons C-H commencent à disparaître. Pour ces deux espèces, la vitesse (d'accumulation ou de disparition) est maximale après la même (brève) période d'induction, puis se ralentit brutalement pour tendre vers une valeur quasi-constante après la même durée d'exposition. Ce résultat confirme que les alcools se forment par oxydation des groupes  $\text{CH}_3$  du PEI, comme décrit auparavant dans la littérature pour le motif bisphénol A [1],[4].

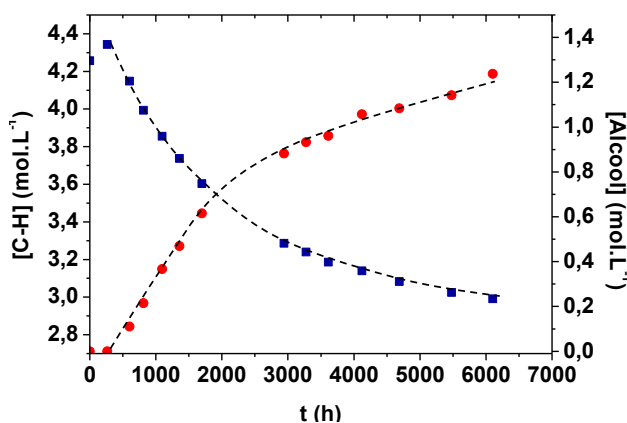


Fig. 3. Comparaison des évolutions des concentrations des liaisons C-H (■) et des alcools (●) dans l'air à  $220^\circ\text{C}$ .

Deux indicateurs de vieillissement ont été déterminés pour l'ensemble des courbes cinétiques. Il s'agit du temps d'induction ( $t_i$ ) marquant le début de la phase d'auto-accélération, et de la vitesse maximale d'oxydation ( $r_{ox}$ ) correspondant à la pente maximale des courbes cinétiques. Ces deux indicateurs ont été portés sur des graphes d'Arrhenius. Malgré la présence d'une transition physique, entre l'état vitreux et l'état caoutchoutique ( $T_g = 214$  °C), ils semblent obéir à une loi d'Arrhenius entre 200 et 250°C. Le Tab. 1 récapitule les énergies d'activation de  $t_i$  et  $r_{ox}$  dans l'air entre 200 et 250°C déterminées pour les liaisons C-H et les alcools. Bien que les évolutions des concentrations de ces deux espèces soient intimement liées (Fig. 3), leurs énergies d'activation ne sont pas pour autant identiques. En effet, il apparaît clairement que la disparition des liaisons C-H est davantage favorisée à haute température que la formation des alcools.

Groupements	$E_a$ de $t_i$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) dans l'air entre 200 et 250°C	$E_a$ de $r_{ox}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) dans l'air entre 200 et 250°C
Liaisons C-H	254	96
Liaisons O-H (alcool)	204	67

Tab. 1. Energie d'activation du temps d'induction ( $t_i$ ) et des vitesses maximales ( $r_{ox}$ ) de disparition des liaisons C-H et d'accumulation des alcools dans l'air entre 200 et 250°C.

Pour mettre en évidence l'influence de la pression partielle d'O<sub>2</sub> sur la cinétique d'oxydation du PEI, des analyses IRTF ont été réalisées sur des films vieillis sous des pressions partielles d'O<sub>2</sub> comprises entre 0,21 (dans l'air) et 50 bars entre 180 et 220°C. A titre d'exemple, la Fig. 4 rapporte l'évolution des concentrations en alcools et en liaisons C-H à 220°C. Il apparaît clairement que la pression partielle d'O<sub>2</sub> accélère la cinétique d'oxydation du PEI.

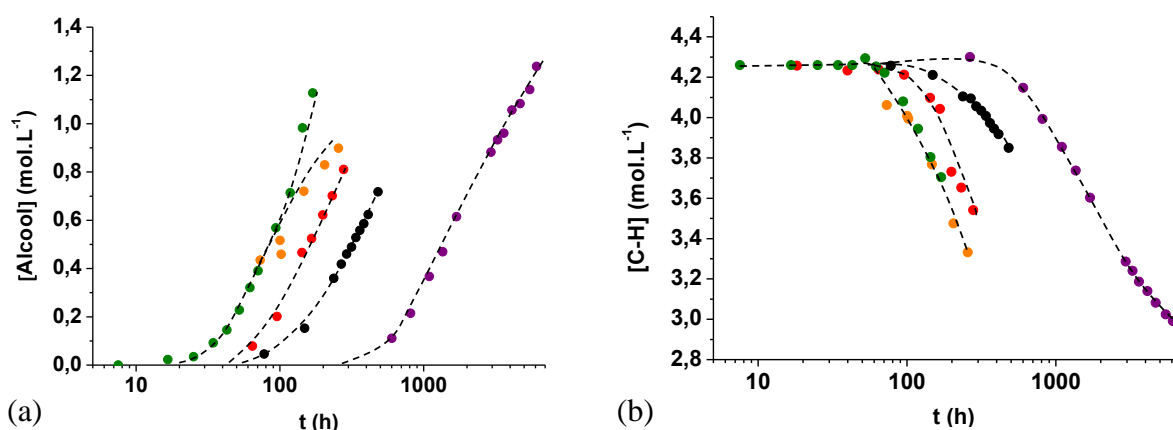


Fig. 4. Evolution des concentrations en alcools (a) et en liaisons C-H (b) sous une pression de 0,21 bar (en violet), 0,4 bar (noir), 1 bar (rouge), 3 bars (orange) et 5 bars d'O<sub>2</sub> (vert) à 220°C.

A titre d'exemple, les valeurs de  $t_i$  et  $r_{ox}$  déterminées pour les liaisons C-H et les alcools à 200°C ont été portées en fonction de la pression partielle d'O<sub>2</sub> sur la Fig. 5. On constate qu'elles sont comparables pour ces deux espèces. De plus, les courbes présentent une allure hyperbolique et atteignent un plateau caractéristique du régime en excès d'O<sub>2</sub> à forte pression partielle d'O<sub>2</sub>. En d'autres termes,  $t_i$  et  $r_{ox}$  deviennent indépendants de la pression partielle d'O<sub>2</sub> à partir d'une valeur critique, notée  $P_c$ . Les valeurs de  $P_c$ , ainsi que les valeurs de  $t_i$  et  $r_{ox}$  en excès d'O<sub>2</sub>, déterminées entre 180 et 220°C sont récapitulées au Tab. 2. On note que l'excès d'O<sub>2</sub> n'est pas complètement atteint dans l'air (c'est-à-dire pour une pression de 0,21 bar d'O<sub>2</sub>) à 200 et 220°C. Cependant, il apparaît clairement que  $P_c$  est une fonction décroissante de la température. En effet, à 180 °C, l'excès d'O<sub>2</sub> n'est atteint qu'à partir de 20 bars d'O<sub>2</sub>.

Le Tab. 3 rapporte les énergies d'activation  $t_i$  et  $r_{ox}$  en excès d'O<sub>2</sub> entre 180 et 220°C. Ces valeurs sont très proches pour les deux espèces considérées. Les écarts plus importants observés dans l'air sont dus à la variation en température de la pression critique. Ici aussi, la présence de la transition vitreuse ( $T_g = 214$ °C) ne semble pas altérer la validité de la loi d'Arrhenius entre 180 et 220°C.

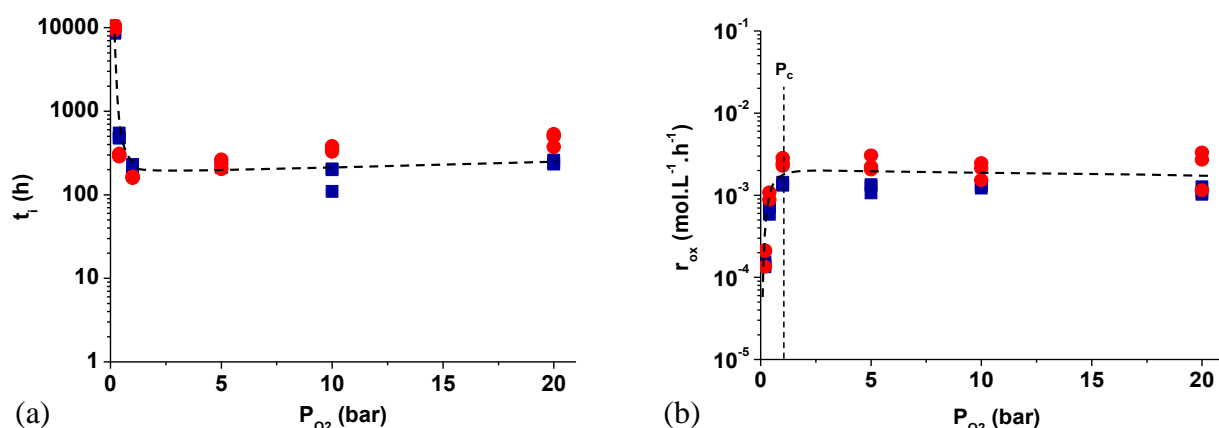


Fig. 5. Variation du temps d'induction (a) et des vitesses maximales (b) de disparition des liaisons C-H (■) et d'accumulation des alcools (●) avec la pression partielle d'O<sub>2</sub> à 200°C.

Température (°C)	P <sub>c</sub> (bar)	t <sub>i</sub> en excès d'O <sub>2</sub> (h)	r <sub>ox</sub> en excès d'O <sub>2</sub> (mol.L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )
180	≤ 20	1519	0,59.10 <sup>-3</sup>
200	1	257	1,8.10 <sup>-3</sup>
220	0,6	53	4,3.10 <sup>-3</sup>

Tab. 2. Pression critique (P<sub>c</sub>), temps d'induction (t<sub>i</sub>) et vitesse maximale (r<sub>ox</sub>) de disparition des liaisons C-H ou d'accumulation des alcools en excès d'O<sub>2</sub> à 180, 200 et 220°C.

Groupements	E <sub>a</sub> de t <sub>i</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> ) en excès d'O <sub>2</sub> entre 180 et 220 °C	E <sub>a</sub> de r <sub>ox</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> ) en excès d'O <sub>2</sub> entre 180 et 220 °C
Liaisons C-H	153	97
Liaisons O-H (alcool)	171	89

Tab. 3. Energie d'activation du temps d'induction (t<sub>i</sub>) et de la vitesses maximales (r<sub>ox</sub>) de disparition des liaisons C-H et de formation des alcools en excès d'O<sub>2</sub> entre 180 et 220°C.

L'ensemble des résultats plaide en faveur du mécanisme de dégradation thermique proposé à haute température pour le PEI et le polycarbonate (PC) dans la littérature [1],[4],[7],[9], à savoir une oxydation amorcée à la fois par la rupture des liaisons C-C de l'unité isopropylidène et par la décomposition des hydroperoxydes, entraînant la disparition des groupes CH<sub>3</sub> ainsi que la formation d'alcools. Rappelons que, à haute température (typiquement au dessus de 200°C), la décomposition des hydroperoxydes est principalement unimoléculaire [19]. Notons que l'oxydation pourrait également entraîner la formation de cétones par coupure β des radicaux alkoxydes (PO<sup>\*</sup>). Malheureusement, ces derniers ne sont pas détectables par spectroscopie IRTF à cause de la présence initiale de deux larges bandes d'absorption IR, entre 1680 et 1800 cm<sup>-1</sup>, attribuées aux vibrations d'élongation de la liaison C-O des imides.

### 3.2 Modifications de la structure macromoléculaire

L'évolution des masses moléculaires pendant le vieillissement des polymères permet de mettre en évidence les modifications au niveau de l'architecture macromoléculaire, c'est-à-dire les coupures de chaîne (notées S) et les actes de réticulation (notés X). Comme chaque coupure de chaîne fait apparaître une nouvelle chaîne tandis que chaque acte de réticulation fait disparaître une chaîne, on peut écrire :

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

où M<sub>n0</sub> et M<sub>n</sub> sont respectivement les masses moléculaires moyennes en nombre avant et après vieillissement.

Cependant, il est impossible de suivre l'évolution des masses moléculaires pendant le vieillissement thermique du PEI par des méthodes d'analyse directes, de type chromatographique (CES ou GPC) ou viscosimétrique (en solution), car ce polymère réticule et devient donc rapidement insoluble dans

les solvants usuels (en particulier, le dichlorométhane et le chloroforme). Nous avons donc eu recours à la calorimétrie différentielle (DSC) qui donne accès à la valeur de  $M_n$  connaissant celle de  $T_g$  via la relation de Fox-Flory [20]:

$$T_g - T_{g0} = -k_{FF} \left( \frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}} \right) \quad (\text{Eq. 5})$$

où  $k_{FF}$  est la constante de Fox-Flory (exprimée en  $\text{K} \cdot \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) qui augmente avec la rigidité des chaînes.  $k_{FF}$  a été déterminée en moyennant les valeurs obtenues par trois méthodes différentes : la relation de Bicerano [21] : la théorie du volume libre et par la théorie des copolymères [22]. Elle vaut :  $k_{FF} = 295 \pm 85 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

En combinant les Eq. 4 et Eq. 5, on obtient la relation suivante entre  $T_g$  et les nombres d'actes de réticulation et de coupures de chaîne :

$$T_g - T_{g0} = k_{FF}(X - S) \quad (\text{Eq. 6})$$

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

La Fig. 6 rapporte l'évolution des écarts entre la  $T_g$  et sa valeur initiale ( $T_g - T_{g0}$ ) et entre les nombres d'actes de réticulation et de coupures de chaîne ( $X - S$ ) pour des films de PEI dans l'air entre 200 et 250°C. On distingue clairement deux comportements successifs. Tout d'abord, une diminution initiale de  $T_g$  qui traduit la prédominance relative des coupures de chaîne sur la réticulation au tout début de l'exposition. Ensuite, une forte augmentation de  $T_g$  jusqu'à une valeur largement supérieure à sa valeur initiale (à 220 et 250°C), indiquant que la réticulation devient à son tour prédominante. Ces deux phénomènes (coupures de chaîne et réticulation) sont thermo-activés.

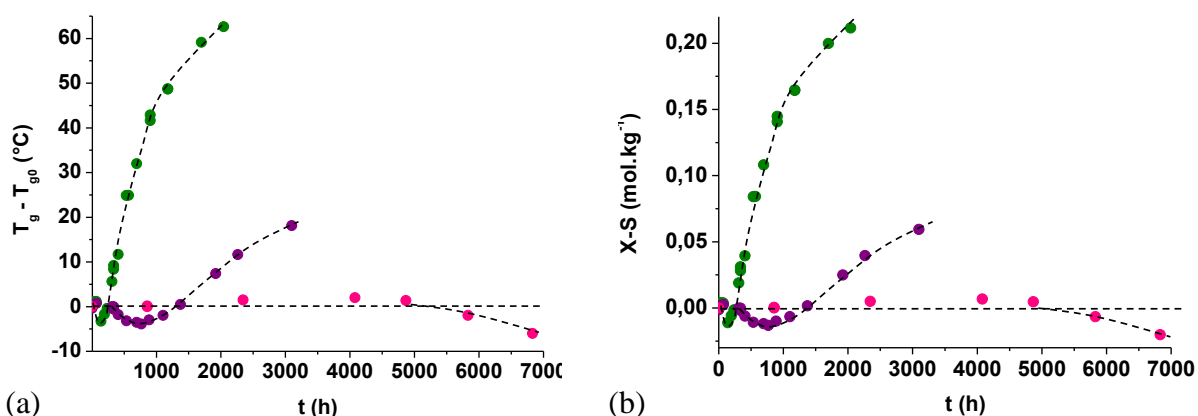


Fig. 6. Evolution des écarts entre la température de transition vitreuse et sa valeur initiale ( $T_g - T_{g0}$ ) (a) et entre les nombres d'actes de réticulation et de coupures de chaîne ( $X - S$ ) dans l'air à 200 (en rose), 220 (violet) et 250°C (vert).

Des analyses DSC ont également été réalisées des films de PEI après vieillissement sous différentes pressions partielles d' $\text{O}_2$  comprises entre 0,21 et 10 bars à 220°C. Les évolutions de ( $T_g - T_{g0}$ ) et de ( $X - S$ ) sont données sur la Fig. 7. On retrouve les mêmes comportements que dans l'air. Cependant, la chute de  $T_g$  s'accroît avec l'augmentation de la pression partielle d' $\text{O}_2$ . D'une manière générale, la pression partielle d' $\text{O}_2$  accélère les phénomènes de coupures de chaîne et de réticulation jusqu'à une pression critique de l'ordre de 0,6 bar à 220°C déjà déterminée, mais avec une plus grande précision, par spectroscopie IRTF. A noter que la réticulation n'a pas pu être suivie au-dessus de la  $T_g$  initiale sous forte pression partielle d' $\text{O}_2$  en raison de l'extrême fragilité des films de PEI.

Les valeurs du temps d'induction ( $t_i$ ) et des vitesses maximales de coupures de chaîne ( $r_s$ ) et de réticulation ( $r_x$ ) déterminées à 220°C ont été portées en fonction de la pression partielle d' $\text{O}_2$  sur la Fig. 8. On constate que les valeurs de  $r_s$  et  $r_x$  sont comparables. De plus, les courbes présentent une allure hyperbolique et atteignent un plateau caractéristique du régime en excès d'oxygène à partir de  $P_c = 3$  bars.

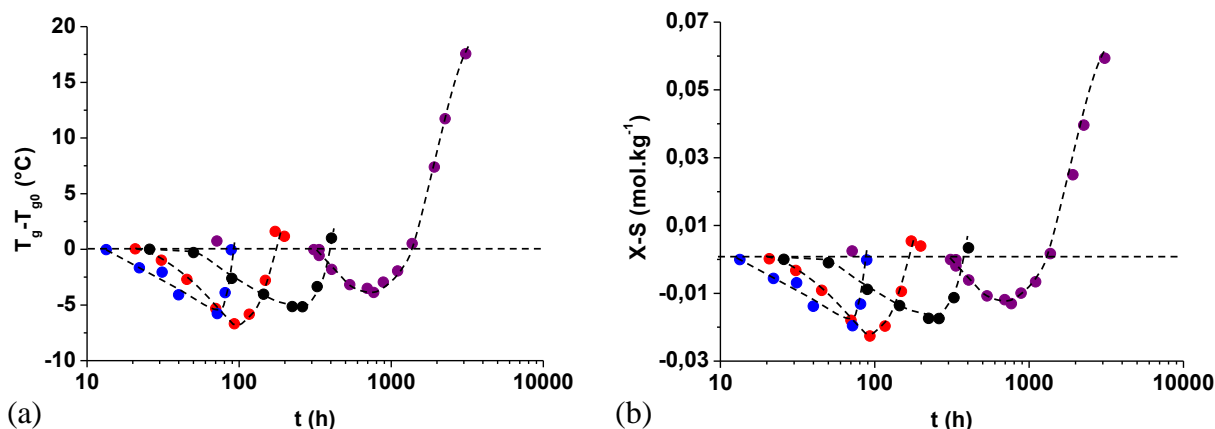


Fig. 7. Evolution des écarts entre la température de transition vitreuse et sa valeur initiale ( $T_g - T_{g0}$ ) (a) et entre les nombres d'actes de réticulation et de coupures de chaîne ( $X - S$ ) sous une pression de 0,21 bar (en violet), 0,4 bar (noir), 3 bars (rouge) et 10 bars d' $O_2$  (bleu) à 220°C.

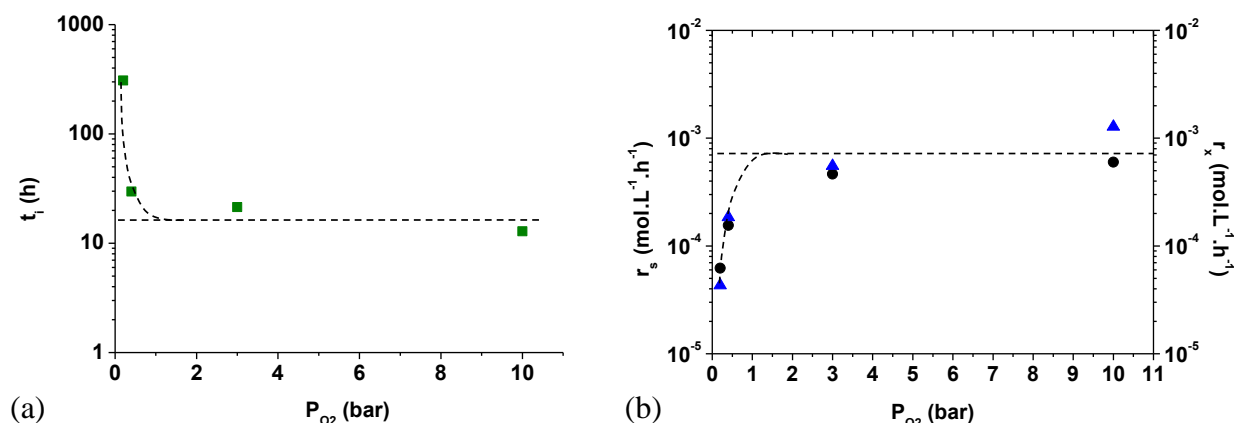


Fig. 8. Variation du temps d'induction des modifications macromoléculaires (a) et des vitesses maximales (b) des coupures de chaîne (●) et de réticulation (▲) avec la pression partielle d' $O_2$  à 220°C.

Les valeurs de  $t_i$ ,  $r_s$  et  $r_x$  en excès d' $O_2$  à 220°C sont récapitulées au Tab. 4 où elles sont comparées aux valeurs obtenues pour les produits de dégradation. On remarque que les valeurs de  $t_i$  sont du même ordre de grandeur. En revanche, les modifications macromoléculaires sont beaucoup plus lentes que la disparition des liaisons C-H ou la formation des alcools.

	$P_c$ (bar)	$t_i$ en excès d' $O_2$ (h)	$r$ en excès d' $O_2$ (mol.L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )
Produits de dégradation	0,6	53	$4,3 \cdot 10^{-3}$
Coupures de chaîne	3	17	$5,3 \cdot 10^{-4}$
Réticulation	3	-	$9,2 \cdot 10^{-4}$

Tab. 4. Pression critique ( $P_c$ ), temps d'induction ( $t_i$ ) et vitesse maximale ( $r$ ) des modifications moléculaires ou macromoléculaires en excès d' $O_2$  à 220°C.

Les coupures de chaîne sont détectées avant la diminution des liaisons C-H des groupes  $CH_3$  et la formation des alcools, quelle que soit la pression partielle d' $O_2$ . On peut donc en déduire qu'elles se produisent majoritairement au niveau des liaisons  $Ph-C(CH_3)_2$  dans les étapes d'amorçage de thermolyse, mais aussi de décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes, en particulier de réarrangement par coupure  $\beta$  des radicaux alkoxydes  $PO^*$ . Rappelons que cette dernière réaction est en compétition avec l'arrachement d'hydrogène conduisant à la formation d'alcools. Concernant la réticulation, elle devient prédominante sur les coupures de chaîne après une certaine durée d'exposition (800 h à 220°C dans l'air), c'est-à-dire lorsque suffisamment de radicaux alkyles  $P^*$  et peroxydes  $PO_2^*$  ont été formés. Elle provient donc du couplage de ces radicaux, comme déjà proposé dans la littérature pour le PC de bisphénol A [3].

En excès d' $O_2$ , la réticulation est également prédominante à long terme. Rappelons que, dans ces conditions, tous les radicaux  $P^\bullet$  sont quasi-instantanément transformés en radicaux  $PO_2^\bullet$ . La seule voie possible de réticulation est donc le couplage des radicaux  $PO_2^\bullet$ . Cette recombinaison conduit à un pont tétraoxyde P $OOOOP$  très instable qui ne survit pas et se décompose quasi-instantanément pour former deux radicaux  $PO^\bullet$ . Ces derniers vont pouvoir se coupler et ainsi, entraîner la formation d'un nœud de réticulation.

### 3.3 Conséquences de l'oxydation sur les propriétés élastiques

Les profils de module d'Young générés par l'oxydation dans l'épaisseur des plaquettes de PEI ont été déterminés par micro-indentation. A titre d'exemple, les profils obtenus avant et après 1270 h d'exposition dans l'air à 220°C sont rapportés sur la Fig. 9. Comme attendu, le profil initial est relativement plat. La valeur moyenne initiale du module d'Young est de  $5,0 \pm 0,2$  GPa. Elle est légèrement inférieure à la valeur déterminée par traction uniaxiale :  $3,5 \pm 0,1$  GPa. Un facteur correctif de 0,7 peut donc être appliqué au module d'indentation pour remonter à la vraie valeur du module d'Young.

Au cours du vieillissement, on observe une augmentation du module d'Young dans la couche superficielle oxydée (Fig. 9). Cette augmentation se corrèle parfaitement avec la disparition des liaisons C-H déterminées par spectroscopie IRTF (Fig. 10). A titre d'information, l'épaisseur de la couche oxydée est de l'ordre de 500  $\mu m$  dans l'air à 220°C.

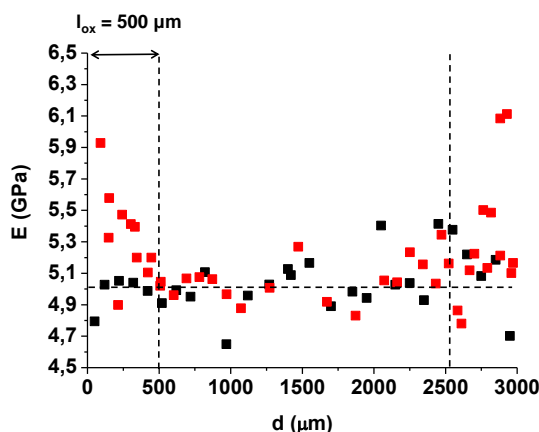


Fig. 9. Profil de module élastique dans l'épaisseur d'une plaquette de PEI avant (en noir) et après (rouge) 1270 h d'exposition dans l'air à 220°C.

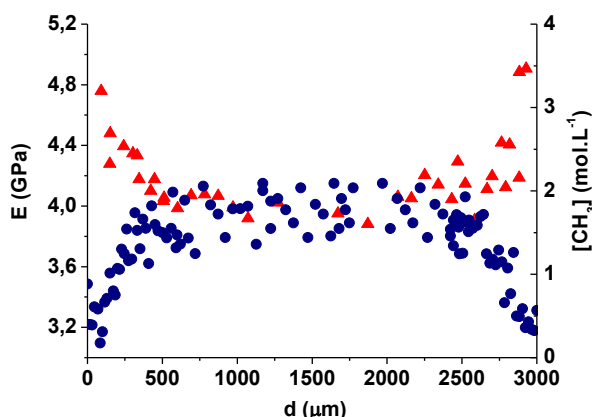


Fig. 10. Comparaison des profils de dégradation déterminés dans l'épaisseur d'une plaquette de PEI par spectroscopie IRTF (●) et par micro-indentation (▲) après 1966 h d'exposition dans l'air à 250°C.

Cependant, cette augmentation n'est pas une conséquence directe de l'oxydation, mais plutôt d'un vieillissement physique révélé par l'apparition et la croissance d'un pic de relaxation structurale sur les thermogrammes DSC. Ainsi, si le PEI est initialement à l'état caoutchoutique, elle n'est

délectable que lorsque la  $T_g$  devient supérieure à la température d'exposition, c'est-à-dire après environ 225 h dans l'air à 220°C et après environ 1250 h dans l'air à 250°C.

Une corrélation a pu être établie entre les valeurs locales du module d'Young, déterminées par micro-indentation avant et après vieillissement thermique dans l'air à 220 et 250°C, et les valeurs correspondantes d'enthalpie de relaxation structurale déterminées par DSC :

$$E = 5,2 + 0,35 \times \Delta H \quad (\text{Eq. 6})$$

#### 4. Conclusion

La dégradation thermique de la matrice PEI a été étudiée à l'état caoutchoutique (220 et 250°C) et à l'état vitreux (180 et 200°C) sous des pressions partielles d'O<sub>2</sub> comprises entre 0,21 et 50 bars, c'est-à-dire dans des domaines de température et de pression partielle d'O<sub>2</sub> encore inexplorés. L'analyse à l'échelle moléculaire a permis de confirmer les mécanismes de thermolyse et de thermo-oxydation proposés dans la littérature impliquant les groupes CH<sub>3</sub> de l'unité isopropylidène, mais aussi d'identifier les alcools comme principaux produits d'oxydation. L'analyse aux échelles supérieures ont permis de montrer d'une part, que les coupures de chaînes sont majoritaires au tout début de l'exposition et que la réticulation devient prédominante à plus long terme, quelle que soit la pression partielle d'O<sub>2</sub>. D'autre part, le contrôle de l'oxydation par la diffusion se traduit par la formation d'une couche superficielle oxydée dans laquelle les propriétés élastiques du PEI sont impactées. Cependant, l'augmentation du module d'Young n'est la conséquence directe de l'oxydation, mais plutôt d'un vieillissement physique.

#### Références

- [1] S. Carroccio, C. Puglisi, G. Montaudo, *Macromolecules*, vol. 38, pp. 6849–6862, 2005.
- [2] A. Rivaton, *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 49, pp. 163–179, 1995.
- [3] S. Collin, PO. Bussièrre, S. Thérias, JM. Lambert, J. Perdereau, JL. Gardette, *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, pp. 2284–2293, 2012.
- [4] A. Rivaton, B. Maillhot, J. Soulestin, H. Varghese, JL. Gardette, *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 75, pp. 17–33, 2002.
- [5] S. Kuroda, I. Mita, *Eur. Polym. J.*, vol. 25, pp. 611–620, 1989.
- [6] MA. Corres, M. Zubitur, M. Cortazar, A. Múgica, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 92, pp. 407–416, 2011.
- [7] S. Carroccio, C. Puglisi, G. Montaudo, *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 200, pp. 2345–2355, 1999.
- [8] G. Lisa, C. Hamciuc, E. Hamciuc, N. Tudorachi, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 118, pp. 144–154, 2016.
- [9] H. Farong, W. Xueqiu, L. Shijin, *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 18, pp. 247–259, 1987.
- [10] RA. Dine-Hart, DB. V. Parker WW. Wright, *Br. Polym. J.*, vol. 3, pp. 222–225, 1971.
- [11] L. Augh, JW. Gillespie, BK. Fink, *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 14, pp. 96–115, 2001.
- [12] S. Commereuc, D. Vaillant, JL. Philippart, J. Lacoste, J. Lemaire, DJ. Carlsson, *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 57, pp. 175–182, 1997.
- [13] DJ. Carlsson, R. Brousseau, DM. Wiles, *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 15, pp. 67–79, 1986.
- [14] VA. Matyshak, OV. Krylov, *Kinet. Catal.*, vol. 43, pp. 391–407, 2002.
- [15] T. Iqbal, BJ. Briscoe, PF. Luckham, *Eur. Polym. J.*, vol. 47, pp. 2244–2258, 2011.
- [16] WC. Oliver, GM. Pharr, *J. Mater. Res.*, vol. 7, pp. 1564–1583, 1992.
- [17] P. Clément, "Détermination des propriétés mécaniques de céramiques poreuses par essais de microindentation instrumentée sphérique," thèse de doctorat, INSA Lyon, 2013.
- [18] JG. Calvert, JN. Pitts, *Photochemistry*. New York: Wiley, 1966.
- [19] X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 86, pp. 309–321, 2004.
- [20] TG. Fox, PJ. Flory, *J. Appl. Phys.*, vol. 21, pp. 581–591, 1950.
- [21] J. Bicerano, *Prediction of polymer properties*. 3rd ed. New York: Marcel Dekker, 2002.
- [22] E. Richaud, P. Ferreira, L. Audouin, X. Colin, J. Verdu, C. Monchy-Leroy, *Eur. Polym. J.*, vol. 46, pp. 731–743, 2010.