



# Fragilisation du poly(butylene terephthalate) induite par injection

Camille Loyer

## ► To cite this version:

Camille Loyer. Fragilisation du poly(butylene terephthalate) induite par injection. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. HESAM Université, 2021. Français. NNT : 2021HESAE065 . tel-03612041v2

**HAL Id: tel-03612041**

**<https://hal.science/tel-03612041v2>**

Submitted on 2 Jun 2022

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

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

**ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DES MÉTIERS DE L'INGÉNIEUR**  
[Laboratoire de recherche PIMM– Campus de Paris]

# THÈSE

présentée par : **Camille LOYER**

soutenue le : **26 Novembre 2021**

pour obtenir le grade de : **Docteur d'HESAM Université**

préparée à : **École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers**

Spécialité : **Mécanique et Matériaux**

## Fragilisation du poly(butylène téréphthalate) induite par injection

THÈSE dirigée par :

**Pr. Emmanuel RICHAUD**

**Pr. Gilles REGNIER**

et encadrée par :

**M. Vincent DUVAL**

**Jury :**

**Mme. Florence DELOR-JESTIN**, MCF (HDR), Sigma Clermont

Rapporteuse

**Mme. Sandra DOMENEK**, MCF (HDR), AgroParisTech – Paris Saclay

Rapporteuse

**M. Jean-Charles MAJESTE**, Pr, Univ. Lyon UJM-Saint-Etienne

Président du jury

**M. Agustin RIOS DE ANDA**, MCF, ICMPE

Examineur

**M. Emmanuel RICHAUD**, Pr, Arts et Métiers Sciences et Technologies

Examineur

**M. Gilles REGNIER**, Pr, Arts et Métiers Sciences et Technologies

Examineur

**M. Vincent DUVAL**, Polymer Materials Senior Engineer, APTIV

Invité



---

*“The most exciting part of science is that you never know what you are going to get. I think that finding new questions can be even more interesting than finding answers.”*

Luca Parmitano, spationaute à l’ESA

*“On ne force pas une curiosité, on l’éveille”*

Daniel Pennac







---

# Remerciements

Mes remerciements vont en premier lieu à la société APTIV et plus particulièrement, M. Mostafa Zindine, M. Yahya Ould et M. Laurent Morin, pour m'avoir confié l'intégralité de ce projet, de la compréhension du phénomène aux expériences menées et les conclusions et précautions qui en ressortent.

Parce qu'une thèse est portée par le(s) directeur(s) et le(s) encadrant(s), je tiens à remercier chaleureusement Emmanuel Richaud, Vincent Duval et Gilles Régnier. La route a été difficile, mais votre présence et votre patience à m'expliquer, me réexpliquer, me conseiller et m'orienter m'ont fait grandir. Je ne pense pas que l'on puisse sortir indifférent d'une thèse sous votre direction et ces 3 ans ont été un véritable plaisir. Je vous remercie également d'avoir toujours été présents, que ce soit pour répondre à de simples questions ou simplement m'aider à traverser cette période sanitaire difficile. Les mots ne permettent pas de tout exprimer : cette thèse restera un très bon souvenir pour moi.

La finalité d'une thèse est représentée dans sa simple forme sous deux aspects : une présentation et un mémoire. Le titre de docteur s'obtient par l'évaluation de ces documents et à ce titre, je tiens à remercier les membres du jury pour m'avoir fait l'honneur de leur présence, leurs évaluations justes, leurs discussions chaleureuses et intéressantes sur bien des plans.

Je vois la thèse comme une toile d'araignée. La compréhension et l'interprétation sont tissées à l'aide des personnes rendant possible la conception, la préparation et la réalisation des expériences. A ce titre, je tiens à remercier :

- au PIMM Isabelle Derue, Paulo Ferreira, Alain Gaudy, Lauriane Truffault, Jean-Baptiste Septiers, Vincent Michel, Anne Grandmontagne et Ana Catarina Costa Ribeiro.
- chez APTIV Abdel Hajila, Fabrice Leblond, Sylvain Le Floch.

pour m'avoir aidée dans la conduite des expériences et des simulations, conseillée dans la réalisation de pièces spécifiques à la thèse et d'avoir accepté de réaliser des expériences de derniers moments. Je ne peux oublier Jean-Baptiste Marijon avec qui j'ai passé des heures à coder (Matlab ou Python). Je ne suis toujours pas sûre de comprendre Python mais au moins j'ai de bonnes bases ! Je tiens à remercier chaleureusement Bertille et Arthur, mes stagiaires. Grâce à eux beaucoup d'essais ont pu être réalisés et la thèse n'en est que plus solide.

Je tiens également à remercier toutes les personnes autour de moi qui m'ont supportée pendant 3 ans. Julie Vera, pour les conseils, l'obtention du créneau d'injection chez APTIV, et surtout pour les

---

discussions téléphoniques relaxantes. Je pense également au bureau H.4.2.3 avec Gwladys et Raphaël, des heures de discussions métaphysiques ou de batailles navales (Gwladys, je crois que tout le labo est au courant ...). Ces petits moments de bonheur et de détente qui aident à avancer et se dire qu'au final on est tous dans la même galère ! Je n'oublie pas non plus les autres membres du PIMM, doctorants : Romain, les Alexis, Agathe, Sarah, Sara, Jing, Amina.... Ainsi que les permanents : Bruno, Ilias, Jorge. Mention spéciale à Alain Guinault avec qui j'ai passé de nombreuses heures à échanger autour de la planche à voile, de notre seule sortie avec ma 6 m<sup>2</sup> et de vans aménagés. Je n'oublie pas Tiphaine, Clément, Fanon avec ton sourire chaleureux et tes mots qui font du bien... Ni, chez APTIV, Yann Kerhello, Gregory Lalet, Nicolas Hermeline et toute l'équipe de l'ADP et RTC. Il est fort possible que des personnes aient été oubliées et si, lecteur, tu te sens concerné, je te prie de m'excuser.

Enfin, Je tiens à remercier de tout mon cœur ma famille, mes proches, mes amis qui ont supporté mon petit caractère pendant 3 ans... Je ne suis toujours pas sûre que vous ayez compris mon sujet et, comme mes directeurs de thèse, je prendrais le temps qu'il faut pour vous le réexpliquer. Merci également à toutes les personnes que j'ai rencontrées au bon endroit, au bon moment et qui m'ont poussée à aller toujours plus loin.

Le dernier remerciement vient pour toi, lecteur, qui va voguer au milieu de ces pages parlant du monde complexe mais merveilleux des polymères. J'espère que tu y trouveras ce que tu cherches...



---

*A Maxime, qui a accepté de partager cette expérience unique avec moi*

*A mes grands-parents, partis avant la fin mais veillant inlassablement*







---

# Résumé

Cette thèse porte sur la compréhension des mécanismes conduisant à la dégradation de pièces PBT se produisant au cours de leur mise en œuvre par injection, afin d'expliquer des phénomènes épidémiques de casse (de l'ordre de la dizaine de ppm) auxquels peut faire face des transformateurs de matière. Nous avons commencé par étudier l'effet du couple « température de fourreau/temps de séjour » sur les propriétés mécaniques d'éprouvettes normalisées, ce qui nous a permis de mettre au point un premier diagramme « temps – température » dont le but est de permettre au transformateur d'optimiser la mise en œuvre. Le phénomène de fragilisation a en premier lieu été expliqué par la dégradation thermique de la matière, conduisant à des coupures de chaînes et une réduction de la masse molaire moyenne des chaînes. En généralisant ces études structure-propriétés à d'autres échantillons (obtenus à partir de différents grades de PBT) pour différents modes de vieillissement (hydrolytique, thermo-oxydant..), nous sommes parvenus à proposer une carte de fragilisation « masse molaire / taux de cristallinité » qui permet de prédire le seuil d'endommagement nécessaire à la perte de propriétés mécaniques. Nous nous sommes ensuite focalisés sur les mécanismes « moléculaires » à l'origine de cette dégradation. Un modèle cinétique complet a été proposé et décrit avec succès la décomposition thermolytique des motifs, qui semble avoir lieu dans une échelle de temps comparable au procédé, et dont l'effet est d'autant plus marqué que les grades destinés à l'injection sont constitués de chaînes de masse molaire modérées ne tolérant qu'un faible nombre de coupures de chaînes sous peine de conduire à la ruine du matériau. Une étude préliminaire des phénomènes d'oxydation suggère qu'ils ne jouent qu'un rôle mineur dans le procédé, mais qu'ils peuvent en revanche prédominer dans les conditions d'utilisation du matériau, où une stabilisation adéquate doit être développée. Enfin, une dernière complexité provient du fait que le PBT, même s'il n'est que modérément hydrophile, subit des phénomènes d'hydrolyse assez rapides et catalysés par les acides carboxyliques (issus des réactions d'hydrolyse, ou présents en bouts de chaînes). La maîtrise du procédé d'injection requiert donc un séchage strict de la matière mais également des mélanges maitres nécessaires à teinter la matière, ceux-ci étant plus fortement hygroscopiques, et les pigments semblant avoir une influence néfaste sur la tenue à l'hydrolyse.

**Mots clés :** dégradation, injection, poly(butylène téréphthalate), modélisation cinétique

---

# Abstract

This work deals with PBT embrittlement mechanisms during injection molding processing causing epidemic breakage (ppm order) that part producer have to face up with. We started this work by studying the influence of “barrel temperature/residence time” couple on normalized dumb-bell samples mechanical properties. Hence we were able to establish a time-temperature diagram that can be used by manufacturers to optimize the process. The dumb-bell samples analysis showed that embrittlement is caused by the used of high temperature leading to average molar mass decrease. We extended this structural-properties study to other PBT grades and several ageing (hydrolysis and thermo-oxidation) and established an “embrittlement map” crystallinity in function of weight molar mass defining ductile/brittle transition frontier essential in mechanical properties study. In a second part, we decided to study degradation at molecular scale. A complete kinetic model successfully described and highlighted that thermolytic decomposition occurring at that the same time scale as injection process. This aspect is fundamental since PBT injection commercial grades have moderated weight molar mass so that only a few chain breaking leads to complete part property loss. A parallel study on oxidation phenomena suggest that they only play a minor role during injection process but can be predominant during part life. That is why stabilizers can be very useful and must be added to polymer formulation, before processing.

Finally, even if PBT is surely moderately hydrophilic, but its hydrolysis reactions can be very fast and catalyzed by carboxylic acid (formed by hydrolysis and present at chain ends). For injection processing, it is mandatory to perfectly dry the PBT pellets but also the masterbatch, since pigments appear to have a negative impact on hydrolysis stability.

**Keywords :** degradation, injection molding, poly(butylene terephthalate), kinetic modelling





---

<i>Introduction Générale.....</i>	<i>29</i>
-----------------------------------	-----------

<i>Chapitre 1 : Etude bibliographique.....</i>	<i>35</i>
--	-----------

I	Introduction.....	39
II	Le Poly(butylène téréphthalate) et les propriétés des polymères semi-cristallins.....	42
II.1	Propriétés des semi-cristallins.....	42
II.2	Le poly(butylène téréphthalate).....	45
II.3	Synthèse .....	55
III	Le procédé de moulage par injection.....	56
III.1	Propriétés mécaniques.....	59
III.2	Problèmes liés au procédé .....	64
III.3	Apport de la simulation rhéologique.....	67
III.4	Synthèse .....	72
IV	Modifications macromoléculaires et morphologiques induites par la dégradation.....	73
IV.1	Les conséquences de la dégradation sur l'architecture et les propriétés mécaniques ....	73
IV.2	Synthèse .....	89
V	Conclusions et stratégie d'étude.....	90
VI	Références.....	94

<i>Chapitre 2 : Matériaux et Méthodes.....</i>	<i>103</i>
--	------------

I	Matériaux .....	107
II	Méthodes et techniques expérimentales .....	108
II.1	Séchage des granulés .....	108
II.2	Préparation des échantillons.....	108
II.3	Conditions d'expositions des films .....	114
III	Techniques de caractérisation .....	115
III.1	Suivi macroscopique du vieillissement : Essais mécaniques.....	115
III.2	Suivi macromoléculaire du vieillissement .....	120
III.3	Suivi morphologique.....	121
IV	Temps d'induction à l'oxydation – température d'induction à l'oxydation.....	127
V	Mesure de prise en eau.....	128
VI	Annexes .....	130
VI.1	Plan du support connecteur .....	130
VI.1	Plan de l'hameçon utilisé pour les tests sur connecteurs .....	131
VII	Références.....	133

---

## *Chapitre 3 : Fragilisation du Poly(butylène téréphthalate) induite par le moulage par injection .....135*

I	Introduction.....	139
II	Comportement mécanique de pièces injectées.....	140
II.1	Comportement mécanique des connecteurs.....	140
II.2	Apport de la simulation rhéologique.....	143
II.3	Comportement mécanique d'éprouvettes injectées .....	147
II.4	Evolution des propriétés macromoléculaires et morphologiques .....	150
II.5	Synthèse .....	154
III	Etude des mécanismes de fragilisation .....	155
III.1	Vieillissement de films.....	155
III.2	Suivi des modifications macromoléculaires .....	158
III.3	Suivi des modifications morphologiques.....	164
III.4	Synthèse .....	175
IV	Mise au point d'un critère de fragilisation .....	176
IV.1	Synthèse .....	179
V	Conclusions.....	180
VI	Annexes .....	181
VI.1	DSC des PBT FM783 et FM927 après vieillissements hydrolytique .....	181
VI.2	Différence entre recuit et chimie-cristallisation .....	182
VII	Références .....	183

## *Chapitre 4 : Vieillissement thermique et oxydatif : modélisation et voies de stabilisation .....187*

I	Introduction.....	191
II	Etude de la dégradation thermique .....	192
II.1	Résultats expérimentaux : identification de l'atmosphère .....	192
II.2	Modélisation.....	195
II.3	Synthèse .....	203
III	Etude de la dégradation thermo-oxydante.....	203
III.1	Résultats expérimentaux.....	203
III.2	Modélisation.....	209
III.3	Stabilisation .....	213
III.4	Synthèse .....	218

IV	Conclusion .....	219
V	Annexes .....	221
V.1	Scripts de modélisation de la dégradation thermique.....	221
V.2	Scripts de modélisation de la dégradation thermo-oxydante.....	223
VI	Références.....	225

## *Chapitre 5 : Etude et modélisation de la dégradation hydrolytique .....229*

I	Introduction.....	233
II	Influence de la présence de l'eau sur les propriétés macroscopique, macromoléculaire et morphologique du PBT coloré.....	234
II.1	Prise en eau par mesure de DVS .....	234
II.2	Evolution macromoléculaire .....	237
II.3	Synthèse .....	241
III	Modélisation.....	242
III.1	Proposition d'un modèle cinétique .....	242
III.2	Influence des fins de chaîne .....	248
III.3	Influence des pigments sur la dégradation .....	250
III.4	Vérifications et applications au cas de l'injection .....	252
IV	Conclusion .....	254
V	Annexes .....	255
V.1	Thermogrammes des PBT FM810 et PBT FM792.....	255
V.2	Programme de modélisation de la dégradation par hydrolyse.....	256
VI	Références.....	259

## *Conclusions générales et perspectives.....263*

*Mots clés : dégradation, injection, poly(butylène téréphthalate), modélisation cinétique .....272*

*Keywords : degradation, injection molding, poly(butylene terephthalate), kinetic modelling .....272*

---

## Liste des figures du chapitre 1

Figure I - 1 : A gauche : assemblage de la partie mâle et femelle d'un connecteur 2 voies. A droite : des exemples de terminaux métalliques produits par APTIV. ....	39
Figure I - 2 : Etape d'assemblage de la partie « femelle » avec la partie « mâle ». ....	40
Figure I - 3 : Différentes échelles dans le polymère semi-cristallin et les techniques expérimentales pour les caractériser. ....	42
Figure I - 4 : Croissance radiale de sphérolites <sup>4</sup> . ....	43
Figure I - 5 : Différents types de « molécules boucle » et « molécules lien », entre deux lamelles cristallines. ....	44
Figure I - 6 : Echelles des différentes grandeurs abordées et des essais permettant d'observer les changements possibles. ....	44
Figure I - 7 : Formule chimique du PBT. ....	45
Figure I - 8 : A gauche forme $\alpha$ du PBT. A droite, forme $\beta$ du PBT <sup>11</sup> . ....	46
Figure I - 9 : Phénomène d'épaississement des lamelles cristallines après par exemple un recuit. ....	48
Figure I - 10 : Influence de la température de mise en œuvre sur la ténacité lors d'un essai de compression <sup>21</sup> . ....	49
Figure I - 11 : A gauche, courbe contrainte déformation du polypropylène à $3,28 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ . A droite, contrainte au seuil en fonction du rayon des sphérolites <sup>25</sup> . ....	51
Figure I - 12 : A gauche, perdre de la résistance à l'impact en fonction du MFI. A droite, contrainte en fonction de la déformation pour 3 échantillons de Tzoganakis et al <sup>30</sup> . ....	52
Figure I - 13 : A gauche allongement à rupture en fonction de la masse molaire pour le PE. A droite : taux de cristallinité en fonction de la masse molaire pour le PE <sup>20</sup> . ....	53
Figure I - 14 : Influence de la contrainte vraie comparée au taux de déformation pour différentes vitesses de sollicitation <sup>33</sup> . ....	54
Figure I - 15 : Différentes étapes du procédé d'injection <sup>51</sup> . ....	57
Figure I - 16 : Evolution des pressions au cours du temps lors d'un cycle d'injection de pièces plastiques <sup>52</sup> . ....	58
Figure I - 17 : Champ de vitesse lors du remplissage d'une cavité du moule. Le repère est lié au front de matière <sup>53</sup> . ....	58
Figure I - 18 : Micrographie en lumière polarisée des 4 couches de morphologies distinctes sur du polypropylène injecté <sup>53</sup> . ....	59



Figure I - 19 : Micrographie en lumière polarisée d'un échantillon de PBT injecté avec une température de moule de 122°F (50°C) <sup>59</sup> .	60
Figure I - 20 : Comportement au fluage du PBT injecté avec une température de moule de 23°C et 40°C <sup>65</sup> .	61
Figure I - 21 : Contrainte au seuil (a), contrainte à rupture (b) et allongement à rupture (c) en fonction de la vitesse d'injection sur le PE <sup>67</sup> .	62
Figure I - 22 : Volume à prendre en compte pour le calcul du temps de séjour.	65
Figure I - 23 : Lignes de soudures de flux après une simulation Autodesk® Moldflow Insight sur un connecteur 2 voies.	69
Figure I - 24 : En haut : Retrait volumique du levier après une simulation Autodesk® Moldflow Insight sur un connecteur 2 voies. En bas : Images réalisées en tomographie (fournies par APTIV) d'un connecteurs 6 voies (Pression de maintien = 40 MPa).	70
Figure I - 25 : En haut : Retrait volumique après une simulation Autodesk® Moldflow Insight sur un connecteur 2 voies. En bas : Images réalisées en tomographie (fournies par APTIV) d'un connecteurs 6 voies (Pression de maintien = 40 MPa).	71
Figure I - 26 : A gauche, évolution du MFR en fonction du temps d'exposition pour le PBT MFR 6.4 après hydrolyse à 85°C, 95% d'humidité relative <sup>45</sup> . A droite relation entre MFR et M <sub>w</sub> .	74
Figure I - 27 : Evolution de M <sub>w</sub> , en fonction du temps d'exposition à 400°C sous azote pour le PEKK 6002 <sup>83</sup> .	74
Figure I - 28 : Différence entre coupure de chaînes et réticulation et leurs conséquences sur les équations de Saito.	76
Figure I - 29 : A gauche l'évolution du taux de cristallinité en fonction du taux de réticulation après vieillissement à 400°C sous azote du PEKK 6002 <sup>83</sup> . A droite l'évolution du taux de cristallinité en fonction du temps d'exposition après vieillissement hydrolytique du PET à 105°C <sup>85</sup> .	77
Figure I - 30 : Schématisation du processus d'épaississement des lamelles après une dégradation par scission de chaînes.	77
Figure I - 31 : A gauche :Allongement à rupture en fonction du MFR pour du PBT à 85°C, 95% d'humidité <sup>45</sup> . A droite contrainte au seuil en fonction du temps d'exposition à différentes températures et taux d'humidité pour du PBT Tenite 6 PROA <sup>89</sup> .	79
Figure I - 32 : Evolution de la contrainte à rupture (en haut) et de la concentration en acides carboxyliques (en bas) en fonction du temps pour différentes températures : x : Original, o : 140°C, □ :160°C, Δ :180°C et ◇ :200°C <sup>80</sup> .	79
Figure I - 33 : Différents alcènes proposés par Samperi et al <sup>37</sup> .	83
Figure I - 34 : Mécanisme de réticulation proposé par Carrocio et al <sup>39</sup> .	84

Figure I - 35 : Variation du spectre ESR du PBT/MNP au cours de sa chauffe (de la température ambiante (RT) jusqu'à 200°C). S <sub>A</sub> et S <sub>B</sub> désignent deux types de radicaux formés <sup>106</sup> .	84
Figure I - 36 : Schéma global de dégradation dans le cadre de la thermo-oxydation.	85
Figure I - 37 : Evolution de la viscosité en fonction du temps à 280°C à plusieurs concentration en oxygène : 0% (0), 0,6% (1), 1% (2), 9% (3) et 21% (4).	86
Figure I - 38 : Zone d'action des antioxydants.	87
Figure I - 39 : Principe de stabilisation des antioxydants phénoliques <sup>108,109</sup> .	87
Figure I - 40 : Evolution de la masse molaire en poids M <sub>w</sub> en fonction du temps d'exposition du PA 11 avec différents taux d'Irganox® 1098 après exposition 90°C <sup>111</sup> .	88

## Liste des figures du chapitre 2

Figure II - 1 : Forme et indication de distance sur des éprouvettes de traction suivant la norme ISO 527-2.	109
Figure II - 2 : à gauche, vue de devant du connecteur 4 voies injectées. A droite, vue de derrière du connecteur (modélisation Catia® V5).	110
Figure II - 3 : Différentes vues de l'assemblage sous Catia® du connecteur injecté et l'hameçon utilisé pour tester les pièces (modélisation Catia® V5).	116
Figure II - 4 : Support pour réaliser les essais sur connecteurs (modélisation Catia® V5).	117
Figure II - 5 : Montage final pour tester les connecteurs. A gauche : Zoom sur l'installation du connecteur. A droite : Vue sur la jonction de l'hameçon avec la traverse.	118
Figure II - 6 : Entailleuse utilisée pour réaliser les entailles des éprouvettes Charpy.	119
Figure II - 7 : Entaille réalisée sur 1 des 10 éprouvettes composant les 7 familles testées.	119
Figure II - 8 : Caractérisation des différentes résines naturelles avant et après transformation par presse à compression. L'indicatif g représente les granulés et l'indicatif f les films.	122
Figure II - 9 : Courbe modèle de pénétration du faisceau pour du PBT de densité 1,31. En bas à droite : zoom sur les 10 premiers degré.	126
Figure II - 10 : Principe de fonctionnement d'une DVS <sup>13</sup> .	128
Figure II - 11 : Profil de sorption et désorption utilisé pour caractériser les échantillons en DVS.	129
Figure II - 12 : Plan du support utilisé pour les essais mécaniques sur les connecteurs 4w.	130
Figure II - 13 : Hameçon réalisé afin de réaliser les tests sur les leviers des connecteurs.	131

---

## Liste des figures du chapitre 3

Figure III - 1 : Simulation Abaqus de la déformation subie par le levier lorsqu'une force plane de 90N est appliquée sur l'extrémité externe du levier. ....	141
Figure III - 2 : Courbe force-déplacement des connecteurs 4W mis en œuvre par injection avec la matière $M_{ref}$ (FM825) (à gauche) et des connecteurs 4W mis en œuvre avec une matière chargée en pigments (à droite). ....	141
Figure III - 3 : Déplacement maximal avant arrêt de l'essai pour une force de 100N des connecteurs 4W mise en œuvre par injection avec la matière $M_{ref}$ (FM825) (à gauche) et avec la matière pigmentée (à droite). ....	142
Figure III - 4 : Ligne de soudure du PBT FM896 après simulation à 280°C avec Moldflow®. ....	145
Figure III - 5 : Retrait volumique du PBT FM896 après simulation à 280°C avec Moldflow® (Pression de maintien= 40 MPa). ....	146
Figure III - 6 : A gauche, courbes contrainte-déformation du $M_{ref}$ à différentes température de fourreau et temps de résidence. A droite : Zoom sur les premiers 50% de déformation. Les codes couleurs sont identiques sur les deux figures. ....	147
Figure III - 7 : Moyenne et écart-type moyen sur l'allongement à la rupture pour le $M_{ref}$ . ....	148
Figure III - 8 : Energie absorbée moyenne et écart-type moyen pour $M_{ref}$ . ....	149
Figure III - 9 : A gauche, évolution de la masse molaire en poids en fonction du temps d'exposition pour les éprouvettes injectées (E) et les connecteurs injectés (4w) avec $M_{ref}$ . A droite, évolution de $M_w$ en fonction du temps de séjour pour les connecteurs (4w) injectés et colorés. ....	150
Figure III - 10 : Thermogrammes de $M_{ref}$ après injection des éprouvettes (en haut) et connecteurs (en bas). ....	152
Figure III - 11 : A gauche, changement du taux de cristallinité en fonction du temps d'exposition pour les éprouvettes injectées (E) et les connecteurs injectés (4w) avec $M_{ref}$ . A droite, évolution de $\chi_c$ en fonction du temps de séjour pour les connecteurs (4w) injectés et colorés. ....	153
Figure III - 12 : En haut : courbe contrainte-déformation pour le FM825 après vieillissement à 210°C (gauche). Elongation à rupture en fonction du temps (droite). En bas : élongation à rupture en fonction du temps de vieillissement hydrolytique à 80°C. ....	156
Figure III - 13 : Viscosité à l'état fondu après vieillissement à 210°C sur le PBT FM825. ....	158
Figure III - 14 : A droite, évolution de la masse molaire en poids en fonction du temps d'exposition après vieillissement thermo-oxydant. A gauche, évolution de la masse molaire en poids en fonction du temps d'exposition après vieillissement hydrolytique. ....	159
Figure III - 15 : Evolution de $M_w$ , $M_n$ et IP pour le FM927 (en haut) et le FM783 (en bas). ....	160

Figure III - 16 : Evolution des coupures de chaînes (s-cond : ▲, ■, ●, ▼, ◀,) et des réticulations (x : Δ, □, ○, ▽, <I) en fonction du temps pour les films de PBT, les éprouvettes injectées (E) et les connecteurs (4w).....	163
Figure III - 17 : Thermogrammes du PBT FM825 après thermo-oxydation à 210°C (en haut) et hydrolyse à 80°C (en bas).....	165
Figure III - 18 : Evolution de la morphologie après exposition in situ sous N <sub>2</sub> (à gauche) à 210°C. Evolution des taux de cristallinité en fonction du temps après exposition sous O <sub>2</sub> et N <sub>2</sub> à 210°C. ....	166
Figure III - 19 : Evolution de L <sub>a</sub> en fonction de la masse molaire en poids M <sub>w</sub> pour le PBT FM825. ....	167
Figure III - 20 : A gauche, changement du taux de cristallinité en fonction du temps d'exposition après vieillissement thermo-oxydant. A droite, changement du taux de cristallinité en fonction du temps d'exposition après vieillissement hydrolytique pour les 3 polymères étudiés. ....	168
Figure III - 21 : Taux de cristallinité lors du premier refroidissement en fonction de la concentration en coupure de chaînes pour les 3 grades après thermo-oxydation (à droite) et hydrolyse (à gauche)..	170
Figure III - 22 : Thermogrammes des PBT FM927 (en haut) et FM783 (en bas) après vieillissement thermo-oxydant à 180°C. ....	171
Figure III - 23 : Images réalisées au microscope à lumière polarisée d'une éprouvette de 4mm moulée à 240°C – 4 min (en haut) et moulée à 280°C – 20 min (en bas). Grossissement x20 .....	173
Figure III - 24 : En haut : Diffractogrammes du PBT réalisés sur la couche de peau des éprouvettes injectées à 240°C – 4 min et 280°C- 16 min . En bas : comparaison avec la couche située à 300μm de profondeur pour l'éprouvette de 4 mm injectée à 240°C - 4 min. ....	174
Figure III - 25 : Frontières de transition (-.) entre comportement ductile et comportement fragile pour les films de PBT FM927(●,○), FM825(★,☆)et FM783 (■,□), éprouvettes injectées avec M <sub>ref</sub> (x,+), des connecteurs (*), M <sub>1,NE</sub> (◀), M <sub>1,E</sub> (▶), M <sub>2,NE</sub> (▲), M <sub>2,E</sub> (▼) et M <sub>4</sub> ( ).....	178
Figure III - 26 : Thermogramme du PBT FM927 après hydrolyse à 80°C.....	181
Figure III - 27 : Thermogramme du PBT FM783 après hydrolyse à 80°C.....	181
Figure III - 28 : Différence entre première et deuxième montée après 264h sous air à 180°C pour le PBT FM783.....	182
Figure III - 29 : Différence entre première et deuxième montée après 216h sous air à 180°C pour le PBT FM927.....	182
Figure III - 30 : Différence entre première et deuxième montée après 10 min sous air à 210°C pour le PBT FM825. ....	182

---

## Liste des figures du chapitre 4

Figure IV - 1 : Profil de concentration en oxygène ( $[O_2]$ ) présent dans une extrudeuse <sup>1</sup> . T représente la température le long de l'extrudeuse. ....	192
Figure IV - 2 : Variation des masses molaires en nombre de Gervat <sup>3</sup> , des éprouvettes de 4 mm (E) et des connecteurs (C) en fonction du temps d'exposition.....	193
Figure IV - 3 : Perte de masses suivies par ATG à 240°C (en haut à gauche) et à 280°C (en haut à droite) avec différents taux d'oxygène. En bas : zoom sur les 5 premières minutes à 280°C. ....	194
Figure IV - 4 : Loi d'Arrhénius basée sur les données de la littérature (à gauche) : ▷ PEN <sup>6</sup> , □ PET <sup>7</sup> and ◁ PET <sup>8</sup> , ▽ PBT <sup>10</sup> , Δ PBT <sup>11</sup> , + PBT <sup>5</sup> and o PBT <sup>4</sup> . ....	196
Figure IV - 5 : Résultats de la simulation à 280°C en considérant plusieurs concentrations initiales en irrégularités comparés aux données de Gervat <sup>3</sup> . ....	197
Figure IV - 6 : Schéma de dégradation proposé à partir des résultats du chapitre.....	198
Figure IV - 7 : Etude paramétrique montrant l'influence de $k_c, k_{d1}$ et $k_{d2}$ sur l'évolution de $M_n$ . Les données sont comparées avec celles obtenues par Gervat <sup>3</sup> à 280°C. ....	201
Figure IV - 8 : Modélisation des données de Devaux par un modèle de thermolyse (en haut). Loi d'Arrhénius pour la constante $k_{d1}$ basée sur les données de Gervat <sup>3</sup> (en bas). ....	202
Figure IV - 9 : Spectre IR du PBT FM825 non vieilli avec les fonctions chimiques suivies lors de la dégradation du PBT après vieillissements thermique (T) et thermo-oxydant (TO). ....	204
Figure IV - 10 : Spectre IR de la région des carbonyles après un vieillissement sous $N_2$ à 280°C (en haut) et sous $O_2$ (en bas).....	205
Figure IV - 11 : Région des carbonyles (en haut) après vieillissement sous air à 180°C et à 210°C du PBT FM825.....	206
Figure IV - 12 : En haut : Thermogrammes du PBT FM825 après exposition à 280°C sous $N_2$ . En bas : OOT relevés du FM825 après différents temps d'exposition sous $N_2$ . ....	208
Figure IV - 13 : Simulation de la dégradation thermo-oxydative à 180°C et 210°C. En haut $[Irreg]_0 = 2.3 \times 10^{-3}$ mol/L. En bas $[Irreg]_0 = 1,0 \times 10^{-1}$ mol/L. ....	211
Figure IV - 14 : Modélisation des données expérimentales à 180°C et 210°C (en haut). Loi d'Arrhénius basée sur les données expérimentales (en bas) pour le PBT FM825.....	212
Figure IV - 15 : OOT des 12 formulations réparties sur 4 antioxydants. 2 références sont ajoutées : PBT FM825 et PBT FM825 après 24h dans du THF. ....	214
Figure IV - 16 : Formule chimique de l'Irganox® 1010. ....	215
Figure IV - 17 : Formule chimique de l'Irganox® 245. ....	215

---

Figure IV - 18 : Formule chimique du Revonox® 608. ....	215
Figure IV - 19 : Temps de fragilisation de la FM825 et des autres mélanges.....	217

## *Liste des figures du chapitre 5*

Figure V - 1 : Prise en masse (%) à 50°C (à gauche) et à 80°C (à droite). ....	234
Figure V - 2 : Evolution de $M_w$ (en haut) et de la concentration en coupure de chaîne (en bas) en fonction du temps de vieillissement. ....	238
Figure V - 3 : Evolution de la cristallinité en fonction du temps de vieillissement pour le FM825 (+), FM927 (○), FM783 (△), FM810 (■) and FM792 (▼). ....	239
Figure V - 4 : Taux de cristallinité lors du premier refroidissement en fonction de la concentration en coupure de chaînes pour le FM810 et FM792. ....	240
Figure V - 5 : Modèle cinétique basé sur les données de Goje <sup>16</sup> . ....	245
Figure V - 6 : Modélisation cinétique correspondant aux grades étudiés ....	247
Figure V - 7 : Loi d'Arrhénius suivant le « best » fit pour $k_u$ (+) et $k_{ac}$ (o). ....	248
Figure V - 8 : Modélisation cinétique (--) basées sur les données expérimentales de Kelleher et al <sup>24</sup> pour le MFR4 (+), MFR6 (□), MFR14 (▽) et le MFR55 (o). ....	249
Figure V - 9 : Modélisation de la dégradation (-) pour le FM825 (+), le FM810 (■), et le FM792 (▼). Ajustement de la modélisation (--) pour le FM810 et le FM792. ....	251
Figure V - 10 : Simulation de dégradation hydrolytique à 240°C et 280°C en comparaison des points expérimentaux obtenus à 240°C au PIMM(●) et APTIV (▼) et à 280°C au PIMM(■) et APTIV (▲)...	252
Figure V - 11 : Thermogrammes du FM792 après hydrolyse à 80°C. ....	255
Figure V - 12 : Thermogrammes du FM810 après hydrolyse à 80°C. ....	255

## *Liste des figures de la conclusion*

Figure 1 : Carte de mise en œuvre pouvant être utilisée pour limiter la dégradation du PBT. ....	268
--	-----

---

## Liste des tableaux du chapitre 2

Tableau II - 1 : Propriétés initiales des différents grades utilisés dans cette étude.....	107
Tableau II - 2 : Composition en antioxydant des échantillons utilisés lors du vieillissement à 180°C.	109
Tableau II - 3 : Temps de séjour et températures de fourreau utilisés lors de la campagne d'injection sur le site du PIMM. ....	110
Tableau II - 4 : Différents mélanges réalisés lors de la campagne d'injection sur le site d'APTIV. ....	111
Tableau II - 5 : Calcul des temps de séjour réels lors des campagnes d'injection sur le site d'APTIV et du PIMM. ....	112
Tableau II - 6 : Quantité d'eau dans les différentes résines en fonction du temps de séchage. ....	113
Tableau II - 7 : Température et enthalpie de cristallisation des différents PBT non colorés. ....	123

## Liste des tableaux du chapitre 3

Tableau III - 1 : Conditions de procédé et résultats partiels de simulation.....	144
Tableau III - 2 : temps pour atteindre l'allongement à rupture critique pour chaque polymère et chaque condition de vieillissement.....	157
Tableau III - 3 : Masse molaire critique $M'_c$ et d'enchevêtrement $M_e$ pour différents polymères de la littérature. ....	161
Tableau III - 4 : Masse molaire critique pour le PBT suivant les conditions de vieillissements et les grades. ....	161
Tableau III - 5 : taux de chimie-cristallisation pour les différents grades de PBT étudié et les différentes conditions. ....	170
Tableau III - 7 : taux de chimie-cristallisation pour le PBT FM825 dans le cadre de l'injection. ....	172

## Liste des tableaux du chapitre 4

Tableau IV - 1: Valeurs des constantes de polycondensation extraites de la littérature.....	196
Tableau IV - 2 : Constantes cinétiques, concentrations initiales en produits et leur provenance à 280°C. ....	209
Tableau IV - 3 : Constantes de vitesses théoriques à 280°C et empiriques à 180°C et 210°C. ....	211
Tableau IV - 4 : Rappel des compositions, des température de réaction à l'oxydation et de la déformation à rupture avant vieillissement.....	216

---

## Liste des tableaux du chapitre 5

Tableau V - 1 : Paramètres de Henry (pente et coefficient de corrélation) et coefficient H extrapolé lors de la saturation..... 236

Tableau V - 2: Masse molaire en poids critique  $M'_{wc}$  et taux de chimie-cristallisation pour chaque grade de PBT..... 241

Tableau V - 3 : Constante de dégradation  $k_u$  (L/mol/h),  $k_{ac}$  (L<sup>2</sup>/mol<sup>2</sup>/h) avec les concentrations en eau ( $w$ , en mol/L) et l'énergie d'activation  $E_a$  (kJ/mol)..... 247

Tableau V - 4 : Masses molaires en poids initiales pour les PBT utilisés dans l'étude de Kelleher et al<sup>24</sup>.  
..... 249





# *Introduction Générale*



Selon PlasticsEurope, la demande en matière plastique dans l'industrie automobile européenne représentait 9,9% en 2018<sup>1</sup> contre 6% dans les années 60/70<sup>2</sup>. Cette augmentation est liée à l'instauration de nombreuses contraintes relatives à la diminution des émissions sonores, la protection de l'environnement (consommation de carburant, émission de gaz...), ou encore de la sécurité lors de chocs (frontaux ou latéraux). Dans ce contexte, les grands constructeurs ont mis en place des innovations liées aux matériaux utilisés dans la production de voitures. Il est communément admis qu'une diminution de la masse de 100kg permettrait la réduction des émissions de CO<sub>2</sub> de 10g/km et de carburant de 0,4L/100 km<sup>2</sup>. C'est ainsi qu'en 1955, Chevrolet et Renault mettent respectivement sur le marché la Corvette et l'Alpine avec leurs châssis et leurs panneaux de carrosserie fabriqués en composite à matrice thermodurcissable polyesters et renfort en fibres de verre. On assiste alors à un véritable essor de l'utilisation de matériaux organiques composites car on estime que l'utilisation de matière plastique à la place des métaux permet un allègement de 30 à 50%<sup>2</sup> pour des propriétés mécaniques comparables (module de Young à 70GPa<sup>3</sup> pour l'aluminium et de 20 à 50GPa pour des composites renforcés fibres de verre<sup>4</sup> mais un allongement supérieur à celui des métaux).

On dénombre de nombreux avantages à l'utilisation de composites à matrice organique :

- Une densité plus faible comprise entre 1 et 2 (densité de l'acier : 7,8, aluminium : 2,7).
- Résistance à la corrosion.
- Un bon comportement aux chocs et en fatigue.
- Des procédés de production ayant un meilleur rendement.

Les matrices organiques servant à la production de composites appartiennent à deux familles : les thermodurcissables et les thermoplastiques. Les premières, obtenues par une réaction chimique lente, conduisent à des chaînes linéaires réticulées entre elles. Les temps de cycles étant particulièrement longs, 30 secondes à 5 minutes, cela en fait des composites pour des pièces produites en moyenne et grande série.<sup>5</sup> Les matrices thermoplastiques, offrent l'avantage d'une mise en œuvre plus aisée et un recyclage possible grâce à leur chaînes linéaires ou ramifiées. Dans l'industrie automobile, les composites à matrice thermoplastiques sont mis en œuvre le plus souvent par injection moulage. Avec des temps de cycles compris entre 30 secondes et 1 minute cette méthode est idéale pour des petites pièces types connecteurs produits en grande voire très grande série.

Le moulage par injection nécessite de travailler au-delà de la température de fusion, ou de la transition vitreuse du/des polymère(s) concerné(s). Afin d'assurer une constance dans la qualité des pièces, deux aspects doivent être suivis :

- Les conditions de stockage et de préparation de la matière avant sa transformation.
- Les conditions de mise en forme utilisées pour mouler les pièces, rendues nécessaire par la viscosité de la matière.

On peut alors se demander quelle est l'influence de chacun de ces deux aspects sur les propriétés mécaniques finales de la pièce.

C'est dans ce contexte que s'inscrit la problématique à laquelle APTIV fait face régulièrement depuis une dizaine d'années. Sur un certain nombre de ses produits moulés en poly(butylène téréphthalate) des casses imprévisibles se produisent très ponctuellement (échelle du ppm) lors de l'étape d'assemblage chez le client.

Nous nous proposons ici d'étudier pourquoi l'injection, procédé majoritairement utilisé pour sa cadence horaire importante, peut générer des problèmes de casses sur en PBT. Ce travail d'investigation s'articulera autour de 5 axes représentant les différentes parties de ce manuscrit :

- **Tout d'abord**, un premier chapitre traitant de la structure et des propriétés des semi-cristallins et du PBT en particulier en lien avec le procédé de mise en œuvre par injection et les phénomènes de dégradation de la matière. Les termes de longueurs de chaînes et de taux de cristallinité seront abordés. L'influence de la vitesse de sollicitation lors d'essais mécanique sur la mobilité de la phase non orientée sera également traitée. Un rapide aperçu du procédé d'injection et des différents paramètres pouvant jouer sur les propriétés mécaniques sera exposé. Enfin, les conséquences de l'utilisation des hautes températures sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques de la matière ainsi que des moyens de se prémunir de ces phénomènes de pertes de propriétés seront abordés.
- **Ensuite**, nous établirons les protocoles expérimentaux et nous décrirons les propriétés des matières étudiées. Cette partie sera découpée en plusieurs aspects : tout d'abord les matières, ensuite les méthodes de mise en œuvre d'échantillons, et enfin les techniques de caractérisation de ces échantillons.
- **Une troisième partie**, présentera les résultats obtenus. Elle traitera tout d'abord des propriétés physico-chimiques et mécaniques et de leur évolution en fonction du couple température de fourreau/temps de résidence sur différentes géométries de pièces. Dans un second temps, un moyen de visualisation basé sur des échantillons de géométrie plus simple documentera la possible interaction longueur de chaînes/taux de cristallinité.

- Puis, parce que la perte de propriétés mécaniques liés au procédé est un aspect important pour les industriels, des modélisations permettant la prédiction de la dégradation seront explicités. **Dans une quatrième partie**, une modélisation liée à l'utilisation de hautes températures dans le cadre de l'injection et une modélisation liée au couplage température/atmosphère seront proposées en partant du postulat que nous avons affaire à une matière séchée dans les conditions optimales. Nous déterminerons par le biais d'une expérience simple quelle atmosphère régit la dégradation que nous aurons observé lors de l'injection.
- Enfin, **dans une cinquième partie** nous aborderons la sensibilité des polyesters à l'humidité. L'influence de la présence de colorant sur la pris en masse du polymère sera examinée. Une modélisation de la dégradation lors de l'exposition du PBT à un environnement humide sera proposée. Ce modèle présentera également l'influence de la concentration en bout de chaînes ainsi que la présence de colorant sur la vitesse de dégradation sera démontrée et des paramètres liés à la modélisation seront ajustés pour rendre compte des résultats expérimentaux.

## Références

- (1) Cornilleau, A. L'industrie Automobile Peine à Augmenter La Quantité de Plastique Recyclé, 2020.
- (2) Piccirelli, N.; Giocosa, A. Les Composites Dans l'industrie Automobile. Techniques de l'ingénieur 2011.
- (3) Dequatremare, M.; Devers, T. *Précis Des Matériaux - De La Conception Aux Contrôles*, Dunod.; 2012.
- (4) Avantages des composites <https://solutionscomposites.fr/les-composites/avantages-des-composites/> (accessed 2021 -09 -16).
- (5) Renault, T. Les Matériaux Composites Dans l'automobile. *Mécaniques & Industries* **2001**, 2 (3), 211–218.



---



# *Chapitre 1 :* *Etude bibliographique*





## Tables des matières

I	Introduction.....	39
II	Le Poly(butylène téréphthalate) et les propriétés des polymères semi-cristallins.....	42
II.1	Propriétés des semi-cristallins.....	42
II.2	Le poly(butylène téréphthalate).....	45
II.2.1	Echelle morphologique : influence du taux de cristallinité sur les propriétés mécaniques .....	47
II.2.1.1	Taux de cristallinité.....	47
II.2.1.2	Taille des sphérolites .....	50
II.2.2	Echelle macromoléculaire : influence de la masse molaire sur les propriétés mécaniques .....	51
II.2.3	Echelle macroscopique : influence de la vitesse de sollicitation sur les propriétés mécaniques .....	53
II.3	Synthèse .....	55
III	Le procédé de moulage par injection.....	56
III.1	Propriétés mécaniques.....	59
III.1.1	Température du moule .....	59
III.1.2	Vitesse d'injection .....	61
III.1.3	Pression de maintien .....	63
III.1.4	Synthèse .....	63
III.2	Problèmes liés au procédé .....	64
III.2.1	Temps de séjour et temps de cycle .....	64
III.2.2	L'utilisation de hautes températures .....	66
III.2.3	Synthèse .....	67
III.3	Apport de la simulation rhéologique.....	67
III.4	Synthèse .....	72
IV	Modifications macromoléculaires et morphologiques induites par la dégradation.....	73
IV.1	Les conséquences de la dégradation sur l'architecture et les propriétés mécaniques ....	73
IV.1.1	Mécanismes de vieillissement à l'échelle macromoléculaire et relations structure propriétés impliquées dans le vieillissement .....	73
IV.1.1.1	Mécanismes de vieillissement à l'échelle macromoléculaire .....	73
IV.1.1.2	Mécanismes de vieillissement à l'échelle morphologique .....	76
IV.1.1.3	Mécanismes de vieillissement à l'échelle macroscopique.....	78
IV.1.1.4	Synthèse .....	81
IV.1.2	Mécanismes de dégradation .....	82
IV.1.2.1	Hydrolyse .....	82

	IV.1.2.2 Thermolyse et Thermo-oxydation.....	83
	IV.1.3 Stabilisation .....	86
	IV.2 Synthèse .....	89
V	Conclusions et stratégie d'étude.....	90
VI	Références .....	94

## I Introduction

La société APTIV est un équipementier automobile concevant et produisant des solutions de connectiques pour la transmission de signaux, transmission de courant et toute une gamme dédiée aux véhicules électriques (connecteurs hautes puissances pour batterie, prises de charge ou autres éléments de motorisation). Une connectique est généralement composée d'un connecteur « femelle » et un connecteur « mâle ». Un connecteur est composé d'un boîtier, de terminaux (voir Figure I - 1 à droite) et différents accessoires suivant l'application. Les boîtiers (communément appelés « housings »), et accessoires (grille, TPA, CPA, étriers, capots, etc...) sont principalement moulés en polyamide et poly(butylène téréphthalate), PBT, par le procédé de moulage par injection.

Les composants plastiques, après leur production, sont assemblés entre eux avant d'accueillir les terminaux qui seront ajoutés par les câbleurs avant leur intégration sur les faisceaux. Lors de l'intégration du faisceau sur le véhicules les connecteurs mâles sont accouplés à des connecteurs femelles.

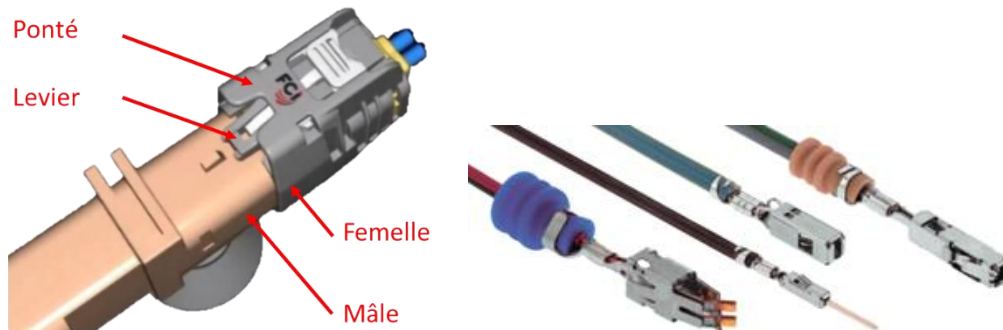


Figure I - 1 : A gauche : assemblage de la partie mâle et femelle d'un connecteur 2 voies. A droite : des exemples de terminaux métalliques produits par APTIV.

Le PBT est un thermoplastique possédant un bon équilibre entre propriétés diélectriques, résistance mécanique et stabilité dimensionnelle<sup>1</sup>. Sa cristallisation rapide et sa facilité de mise en œuvre font de ce polymère un polymère adéquat pour une mise en œuvre par le procédé d'injection<sup>2,3</sup>.

Sur une grande famille de produit, lors de l'accouplement d'un connecteur mâle avec sa contrepartie « femelle », le levier de la partie « femelle » vient buter contre l'ergot de verrouillage côté « mâle », générant une déflexion du levier (Figure I - 2 (b)). Si la pièce présente une fragilité inattendue,

cette opération d'accouplement va générer la casse du levier (souvent à sa base). Cette fragilité inattendue n'étant pas contrôlable sur 100% des pièces à priori, ce phénomène lorsqu'il apparaît par vagues à l'échelle de la partie par million (le ppm) est difficile à appréhender puisqu'il se produit chez le câbleur, lors de l'étape d'assemblage.

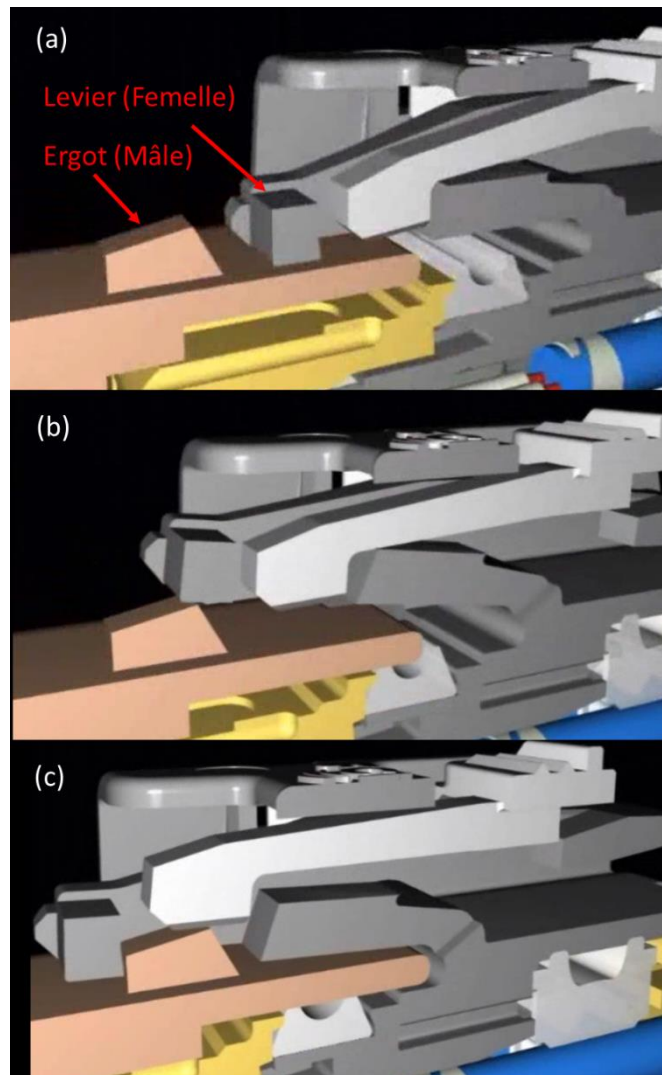


Figure 1 - 2 : Etape d'assemblage de la partie « femelle » avec la partie « mâle ».

Cette rupture, est aléatoire et lorsqu'elle se produit sur des polymères non chargés demeure difficilement explicable. Des conditions de procédé aux limites (température de fondu, temps de résidence ou temps de séchage) peuvent, par effet cumulatif, générer ces vagues de casse. Des modifications dans la structure de la matière causée par ces hypothèses peuvent probablement entraîner une perte des propriétés mécaniques nécessaires à l'assemblage.

Nous proposons dans ce chapitre de recenser les modifications de la matière et les conséquences qu'elles engendrent à l'échelle macroscopique. Nous nous intéresserons principalement aux essais mécaniques réalisés par les différents acteurs et leurs observations faites sur l'état de la matière.

Pour cela, nous aborderons dans un premier temps les différentes échelles (macromoléculaire, morphologique et macroscopique) et les relations structure-propriétés décrivant le comportement du PBT. Dans un second temps, nous verrons comment le procédé peut modifier la structure du PBT à ces différentes échelles et enfin les problématiques liées à l'utilisation de températures excessives lors du procédé ainsi que les moyens de s'en prémunir.

## II Le Poly(butylène téréphthalate) et les propriétés des polymères semi-cristallins

### II.1 Propriétés des semi-cristallins

Les polymères semi-cristallins se différencient des polymères amorphes par l'existence d'une phase cristalline se formant lors du refroidissement du polymère à partir d'un point de germination. La croissance de lamelles sous forme radiale formera le sphérolite de rayon moyen  $\bar{R}$  qui contiendra l'alternance de domaines cristallins et amorphes d'épaisseur moyenne respective  $\bar{l}_c$  et  $\bar{l}_a$ . Le matériau aura un taux de cristallinité global  $\chi_c$ .

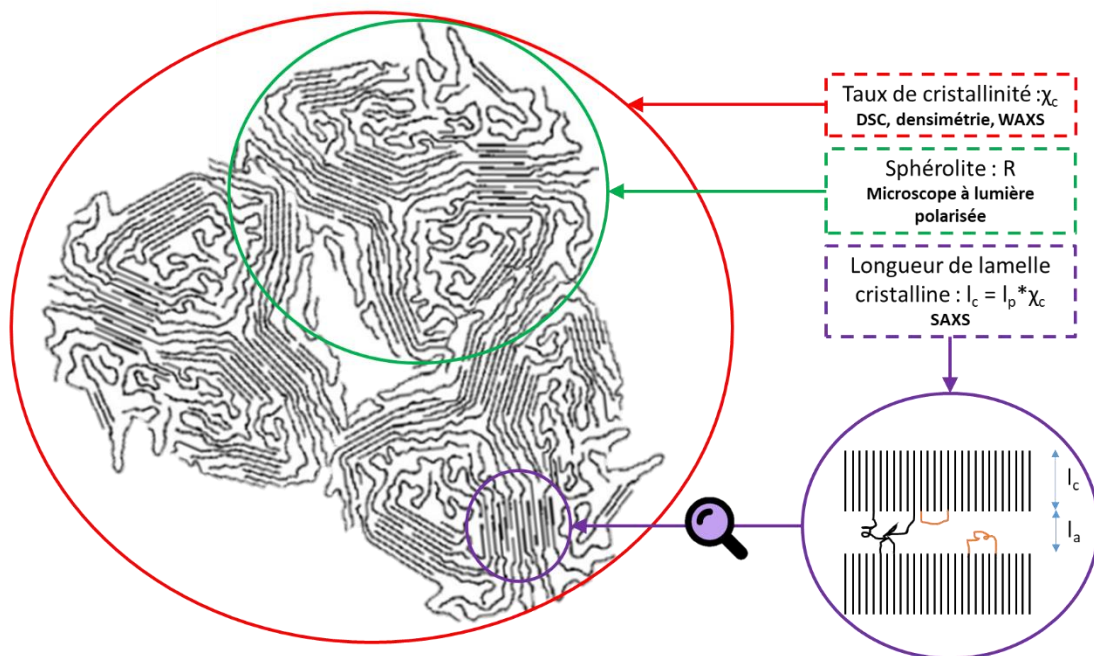


Figure I - 3 : Différentes échelles dans le polymère semi-cristallin et les techniques expérimentales pour les caractériser.

Lors de la croissance du sphérolite de manière radiale (c.f Figure I - 4), les chaînes vont commencer à former des domaines cristallins.

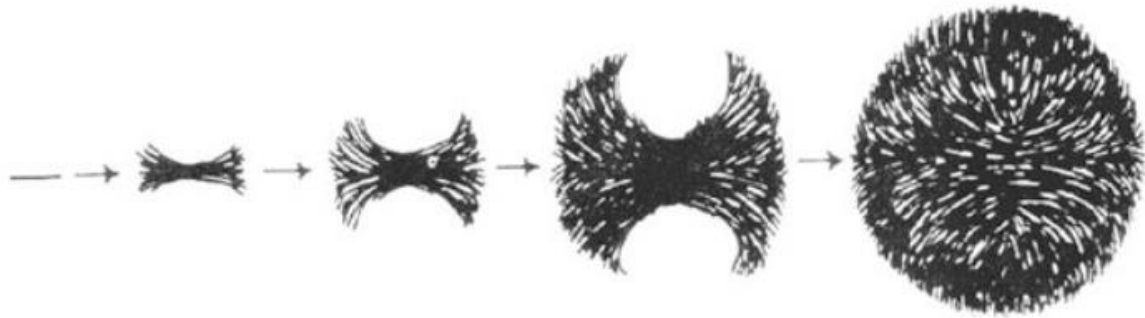


Figure I - 4 : Croissance radiale de sphérolites<sup>4</sup>.

On définit cette proportion par le taux de cristallinité, noté  $\chi_c$ . Cette dernière peut se caractériser par plusieurs types de mesure (voir Figure I - 3). On peut citer par exemple la mesure de double densité où  $\chi_c$  est extrait grâce à la relation suivante :

$$\chi_c = \frac{\rho_c(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_c - \rho_a)} \quad (I - 1)$$

où  $\rho$  la masse volumique du matériau,  $\rho_a$  et  $\rho_c$  les masses volumiques respectivement du domaine amorphe et du domaine cristallin.

$\chi_c$  peut également être défini après les mesures de DSC<sup>5-10</sup> par la relation :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad (I - 2)$$

dans laquelle on définit  $\Delta H_f$  et  $\Delta H_f^0$  comme étant respectivement l'enthalpie de fusion du polymère étudié et l'enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin. Le taux de cristallinité en volume peut également être mesuré en WAXS par déconvolution des pics si on a affaire à un matériau isotrope.

Les différents domaines cristallins sont reliés entre eux par des « molécules boucles » ou « lien », comme le schématise la Figure I - 5. Les « molécules liens » ou « tie chains » en anglais sont définies de plusieurs manières : comme définies sur la Figure I - 5 ou comme un réseau d'enchevêtrement des chaînes reliant deux lamelles cristallines. Par la suite, nous considérerons « molécules lien » indifféremment du type (chaîne unique ou enchevêtrement).



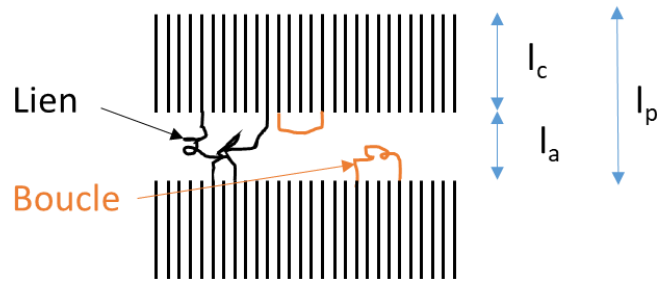


Figure I - 5 : Différents types de « molécules boucle » et « molécules lien », entre deux lamelles cristallines.

L'addition des longueurs de la partie cristalline et de la partie amorphe forme ce que l'on appelle la longue période  $l_p$ . L'analyse SAXS permet de déterminer la valeur  $l_p$  dans un volume défini. Par extension, on peut également calculer le taux de cristallinité en volume  $v_c$  mais celui-ci risque d'être maximisé.

$$v_c = \frac{l_c}{l_p} \quad (I - 3)$$

Les propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins peuvent dépendre au premier ordre de deux facteurs : la masse molaire moyenne des chaînes et le taux de cristallinité ou tout autre grandeur exprimant la morphologie. Ces deux propriétés caractéristiques ou leurs influences, peuvent s'observer à l'aide de différentes techniques expérimentales :

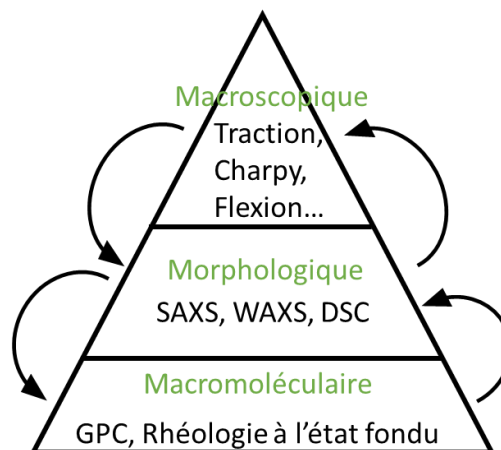


Figure I - 6 : Echelles des différentes grandeurs abordées et des essais permettant d'observer les changements possibles.

Observer les comportements du matériau à l'une ou/et l'autre des échelles permet d'inférer sur l'état de la matière. On comprend donc par exemple que plus les masses molaires en poids ou en nombre déterminées par la chromatographie par perméation de gel (GPC) sont importantes, plus le taux de

cristallinité sera faible (déterminé par DSC, WAXS, SAXS...) impactant ainsi les propriétés mécaniques. La phase amorphe sera plus importante mais la déformation sera limitée. Un faible allongement à la rupture observée en traction serait ainsi expliqué à l'échelle morphologique par un haut taux de cristallinité. Enfin ce dernier aspect serait expliqué à l'échelle macromoléculaire par des chaînes courtes pouvant cristalliser de manière à limiter la déformation de la phase amorphe. Cet aspect sera discuté plus tard dans ce chapitre.

## II.2 Le poly(butylène téréphthalate)

Le poly(butylene terephthalate), ou PBT, est un polymère de la famille des semi-cristallins. Il est issu de la polycondensation de l'acide téréphthalique et du butylène glycol (aussi appelé butane-1,4-diol).

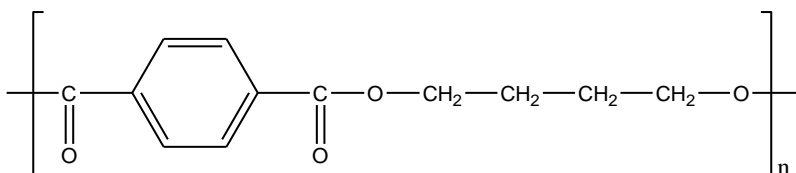


Figure I - 7 : Formule chimique du PBT.

Yokouchi *et al*<sup>11</sup> et Dobrovolny-Maraud *et al*<sup>12</sup> montrent que le PBT possède deux phases cristallines :  $\alpha$  et  $\beta$  toutes les deux appartenant au réseau de Bravais triclinique<sup>1</sup>.

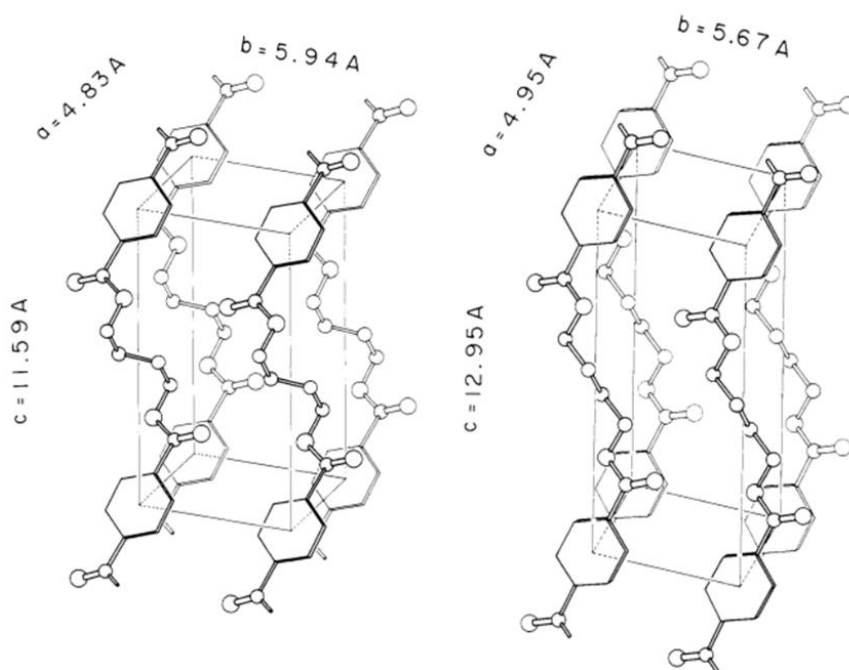


Figure 1 - 8 : A gauche forme  $\alpha$  du PBT. A droite, forme  $\beta$  du PBT <sup>11</sup>.

Ils calculent alors les paramètres de maille et la conformation des chaînes dans chacune de ses formes. Ils concluent qu'au repos, les deux phases existent mais que si l'on soumet un échantillon à une elongation supérieure à 12% (conditions d'expériences non précisées)<sup>11</sup> ou une contrainte supérieure à 80MPa (essais à 1,5%/min)<sup>12</sup> il est possible d'obtenir 100% de phase  $\beta$ . La transformation étant réversible, la suppression de toute contrainte ou elongation permet le rétablissement de la phase  $\alpha$  précédemment transformée. Tashiro *et al* montrent des comportements identiques pour une déformation sensiblement identique (16%, essais à 5%/min) mais à des contraintes beaucoup plus faible (10MPa)<sup>13</sup>. Leurs essais sur des monofilaments de PBT leurs permettent d'obtenir 80% de forme  $\beta$ .

De manière générale, la mise en œuvre des polymères se fait à l'état fondu, c'est-à-dire des températures supérieures à 230°C pour du PBT. Lors du refroidissement du polymère depuis l'état fondu, les domaines cristallins vont se former à partir de points de germination, et grossir de manière radiale jusqu'à former le sphérolite (c.f Figure I - 4). Le rayon du sphérolite dépend des conditions de refroidissement. A titre d'exemple, il a été mesuré à 8 $\mu$ m pour du PBT par Stein et Misra pour une température de cristallisation isotherme à 180°C<sup>14</sup>.

Nous avons expliqué précédemment que les lamelles cristallines sont composées de fraction de chaînes organisées ou souvent repliées en « boucle » <sup>15</sup> (c.f Figure I - 5). Ces dernières sont reliées entre elles par des macromolécules à l'état amorphe, appelées aussi « molécules lien ».

Pour le PBT, Tashiro *et al*<sup>13</sup> ont estimé la longue période à 151 Å et l'épaisseur des lamelles cristallines,  $l_c$ , à 53 Å pour un taux de cristallinité de 35%, un maximum atteint pour le PBT<sup>16,17</sup>. Plus généralement, Illers a mesuré une longue période comprise entre 90 et 160 Å<sup>18</sup>.

L'équation de Gibbs-Thomson relie l'épaisseur des lamelles cristalline  $l_c$  à la température de fusion  $T_m$  du polymère par la relation suivante :

$$T_m(l_c) = T_m^0 \left[ 1 - \frac{2\sigma_e}{l_c \Delta H_f} \right] \quad (I - 4)$$

où  $T_m^0$  est la température de fusion thermodynamique,  $l_c$  l'épaisseur de lamelle cristalline,  $\Delta H_f$  l'enthalpie de fusion du matériau et  $\sigma_e$  l'énergie interfaciale entre le fondu et la surface des lamelles cristallines. De plus, Alberola *et al* montrent que la largeur du pic de fusion permet de connaître la distribution de l'épaisseur des lamelles cristallines<sup>19</sup>.

A ce stade nous pouvons nous demander en quoi la connaissance de l'épaisseur des lamelles cristallines ou du rayon de sphérolites peut avoir une influence sur la perte de propriétés mécaniques observée sur les connecteurs. Il s'agit d'observer ces différents paramètres aux différentes échelles précédemment citées.

## II.2.1 Echelle morphologique : influence du taux de cristallinité sur les propriétés mécaniques

Nous avons expliqué précédemment qu'un polymère semi-cristallin à l'état solide était représenté, entre autre, par l'alternance de domaine cristallin et de domaines amorphes. L'alternance de ces domaines confère au matériau certaines propriétés mécaniques. Lors d'un essai de traction par exemple, les chaînes vont s'orienter dans la direction de sollicitation alignant ainsi tout le système.

### II.2.1.1 Taux de cristallinité

Nous avons défini précédemment que les propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins sont gouvernées par la phase cristalline : une augmentation de  $\chi_c$  entraîne de façon générale une

augmentation du module et de la contrainte au seuil d'écoulement et une diminution des propriétés à rupture. Pour modifier celui-ci on peut penser à plusieurs techniques : un refroidissement lent ou un recuit du polymère à une température située entre sa température de cristallisation et sa température de fusion qui peut augmenter alors l'épaisseur de la phase cristalline  $l_c$  comme montré sur la Figure I - 9.

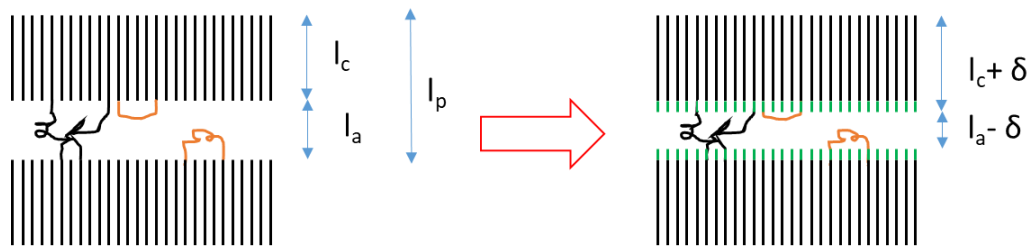


Figure I - 9 : Phénomène d'épaississement des lamelles cristallines après par exemple un recuit.

On peut en premier lieu citer Pukánszky *et al*<sup>5</sup>, qui ont étudié la germination de différents types de polypropylène (PP) : homopolymère, aléatoire et copolymère bloc. Lors de leurs essais de traction à 0,5mm/min, ils ont ainsi observé une augmentation du module de Young avec la température de cristallisation. Les auteurs ne montrent pas les courbes de traction mais on peut supposer que l'augmentation du module peut conduire à une diminution de l'allongement à rupture. Comme montré sur la Figure I - 6, cette diminution peut s'expliquer par l'augmentation du taux de cristallinité épaississant les lamelles cristallines (voir Figure I - 9) et conduisant à une diminution de la capacité des chaînes à s'aligner dans la direction de sollicitation. Des résultats similaires ont été observés par Jordens *et al*<sup>20</sup> sur le polyéthylène (PE) avec une chute de l'allongement à rupture et une augmentation du module de Young avec l'augmentation du taux de cristallinité.

A l'instar des deux études précédentes, on peut également citer l'étude de Chu et Schultz sur le Poly(éther éther cétone) (PEEK)<sup>21</sup> dans laquelle les auteurs montrent que pour un PEEK à faible masse molaire ( $M_w \approx 23 \text{ kg/mol}$ ), plus la température de mise en œuvre est élevée, plus les chaînes vont avoir de la mobilité pour se réorganiser. La densité de germination va donc diminuer et les sphérolites formés auront un rayon plus important. Le taux de cristallinité et la température de fusion seront alors plus élevés. En effectuant des essais de compression, Figure I - 10, les auteurs observent la même tendance que les études précédentes, c'est-à-dire une diminution de la ténacité avec l'augmentation de la température de mise en œuvre.

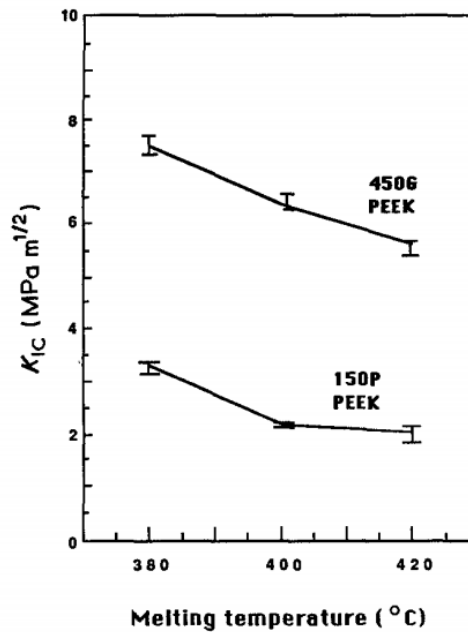


Figure I - 10 : Influence de la température de mise en œuvre sur la ténacité lors d'un essai de compression<sup>21</sup>.

Des résultats similaires avec des polymères ayant leur phase amorphe à l'état vitreux-ont été obtenus par Talbott *et al*<sup>6</sup> sur le PEEK. L'augmentation du taux de cristallinité de 16 à 39% conduit à une augmentation du module de Young de 3,5 à 4,6GPa. Le matériau devient donc plus rigide avec des lamelles cristallines probablement plus épaisses, restreignant ainsi la mobilité de la phase amorphe. Enfin, en 2017 Choupin *et al*<sup>22</sup> montrent également sur le poly(éther cétone cétone) (PEKK) une augmentation du module de Young et une diminution de l'allongement à rupture en fonction du taux de cristallinité.

Nous avons jusqu'ici abordé l'évolution des propriétés mécaniques pour des polymères cristallisant « facilement » lors d'un refroidissement contrôlé. Nous pouvons également évoquer l'évolution des propriétés mécaniques pour un polymère cristallisant très peu : l'acide polylactique (PLA). Dans l'étude effectuée par Li et Huneault<sup>7</sup>, le PLA ayant subi un refroidissement anisotherme va avoir un taux de cristallinité variant entre 6 et 14%. L'augmentation d'un facteur 2 du taux de cristallinité sur le PLA n'a pas de conséquences manifestes sur le module de Young – 3,68GPa et 3,70GPa -, la contrainte à rupture – 69,2MPa et 70,2MPa -et l'allongement à rupture situé entre 6,0% et 5,8%. Il est supposé que la cohésion entre la partie amorphe et la partie cristalline est relativement faible comparée à des polymères types poly(éthylène téréphthalate) (PET)<sup>23</sup>, probablement à cause de la faible proportion de molécule « lien » (cf. Figure I - 5).

Dans le cas du PBT, nous pouvons citer Zhang *et al*<sup>8</sup> qui montrent, comme précédemment, qu'une augmentation d'environ 15% du taux de cristallinité conduit certes à une diminution de l'allongement à rupture de 50% à 30°C mais à une augmentation du module de Young de seulement 0,2MPa.

Il s'agit donc de définir la pertinence des différents paramètres évoqués plus haut. On rappelle que la connaissance du rayon des sphérolites n'est pas pertinent car à l'ordre 1 les propriétés mécaniques sont gouvernées par le taux de cristallinité et les dimensions de la phase cristalline. Il serait donc pertinent, en première approche et comme l'ont fait Zhang *et al* d'étudier l'effet de  $\chi_c$  sur les propriétés mécaniques.

### II.2.1.2 Taille des sphérolites

Des études majoritairement menées sur du polypropylène<sup>21,24-26</sup>, ont montré que modifier la taille des sphérolites permet de modifier les propriétés mécaniques. Cependant, en modifiant la taille des sphérolites, on modifie bien souvent aussi le taux de cristallinité qui a une influence au premier ordre sur les propriétés mécaniques.

On peut notamment citer Way *et al*<sup>25</sup> qui se sont intéressés à l'influence de la taille des sphérolites sur les propriétés mécaniques du PP en sollicitant leurs échantillons en traction à différentes vitesses de sollicitation. Ils montrent ainsi qu'en multipliant par 3 le rayon des sphérolites on passe d'un comportement ductile à un comportement fragile (voir Figure I - 11).

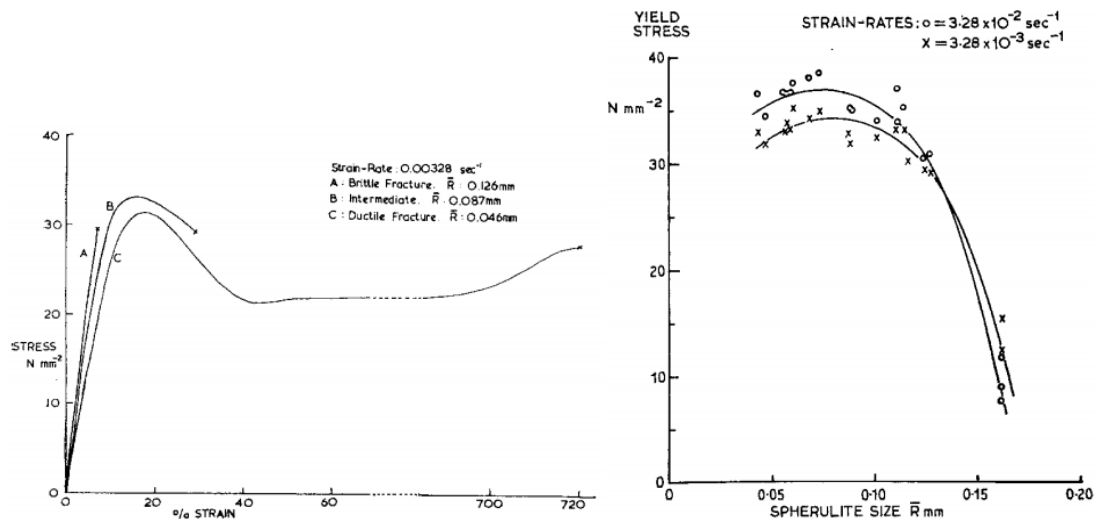


Figure I - 11 : A gauche, courbe contrainte déformation du polypropylène à  $3,28 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ . A droite, contrainte au seuil en fonction du rayon des sphérolites<sup>25</sup>.

Les auteurs supposent que le comportement fragile vient de la présence de cavités entre les sphérolites ayant un rayon élevé, d'une concentration importante de chaînes à faible poids moléculaire et d'autre impuretés entre sphérolites. Ces résultats sont confirmés plus tard par Huan *et al*<sup>26</sup>. En ajoutant du talc comme agent nucléant et par conséquent en augmentant le taux de cristallinité, ces auteurs ont également voulu observer l'influence du couplage taille de sphérolites / orientation des lamelles et obtiennent le même type de courbe qu'en Figure I - 11.

Il faut noter cependant que, à l'instar du taux de cristallinité, l'obtention de sphérolites de rayon aussi important passe principalement par un refroidissement lent et contrôlé de la matière ce qui ne semble pas être le cas lors du processus d'injection. De plus, les études de Bédoui *et al*<sup>27,28</sup> et Diani *et al*<sup>29</sup> sur du PP, du PE et du PET ont montré que les propriétés mécaniques sont gouvernées au premier ordre par la morphologie à l'échelle macromoléculaire, autrement dit par les dimensions des lamelles cristallines (largeur, longueur, épaisseur) et des espaces amorphes intercristallins.

## II.2.2 Echelle macromoléculaire : influence de la masse molaire sur les propriétés mécaniques

Grâce à la partie précédente, on aura pu comprendre que le taux de cristallinité dans un polymère est fonction de la longueur de ses chaînes (si  $M_w$  augmente,  $\chi_c$  diminue). Cet aspect transparait dans la notion de masse molaire en nombre  $M_n$ , principalement influencée par les petites chaînes et masse



molaire en poids  $M_w$ , influencée par les longues chaînes. La polymérisation à partir du/des monomère(s) conduit à des chaînes plus ou moins longues suivant une distribution de Gauss. Des mesures comme la chromatographie par perméation de gel (GPC) permet l'obtention de cette distribution et la valeur moyenne  $\overline{M}_n$  et  $\overline{M}_w$ .

La diminution de la masse molaire sur du polypropylène a été étudiée par Tzoganakis *et al*<sup>30</sup>. Ils ont ainsi montré que la diminution de celle-ci conduisait non seulement à une diminution de la viscosité, liés par  $\eta = KM_w^{3.431}$  mais également à une diminution de la résistance à l'impact de 50% et une chute de l'allongement à rupture.

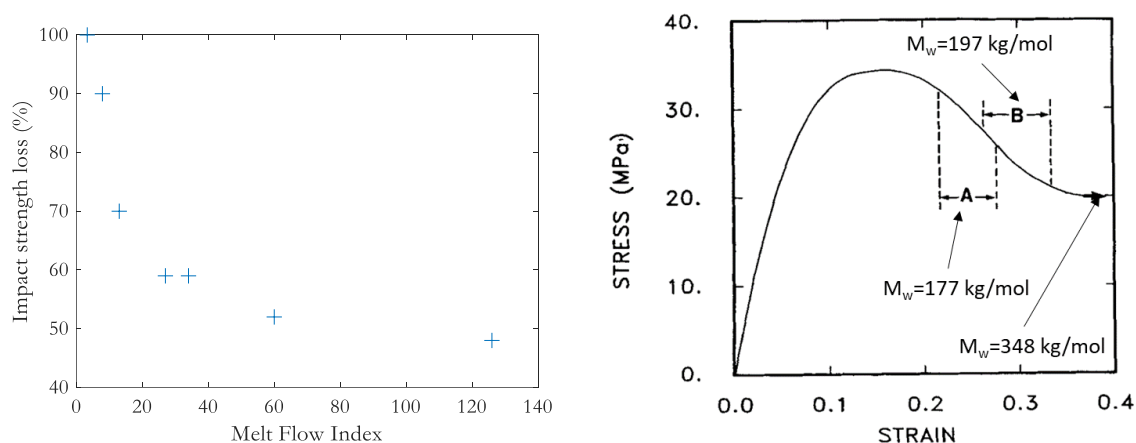


Figure I - 12 : A gauche, perdre de la résistance à l'impact en fonction du MFI. A droite, contrainte en fonction de la déformation pour 3 échantillons de Tzoganakis *et al*<sup>30</sup>.

Des résultats identiques ont été montrés par Perego *et al*<sup>32</sup> sur du PLA. Ainsi, une augmentation de  $M_v$  (masse molaire viscosimétrique) de 44kg/mol conduit à une augmentation de 5,5% au niveau de l'allongement à rupture et de 7J/m sur la résistance à l'impact. En revanche, cette augmentation de masse molaire viscosimétrique ne semble pas avoir d'influence sur le module de Young. Malheureusement, les auteurs n'ont pas précisé le taux de cristallinité pour les échantillons étudiés.

Enfin, nous pouvons citer Jordens *et al*<sup>20</sup> et son étude sur le PE montrant des résultats identiques à ceux précédemment exposés. Les auteurs montrent également une augmentation du taux de cristallinité avec la diminution de  $M_w$ , comme montré sur la Figure I - 13.

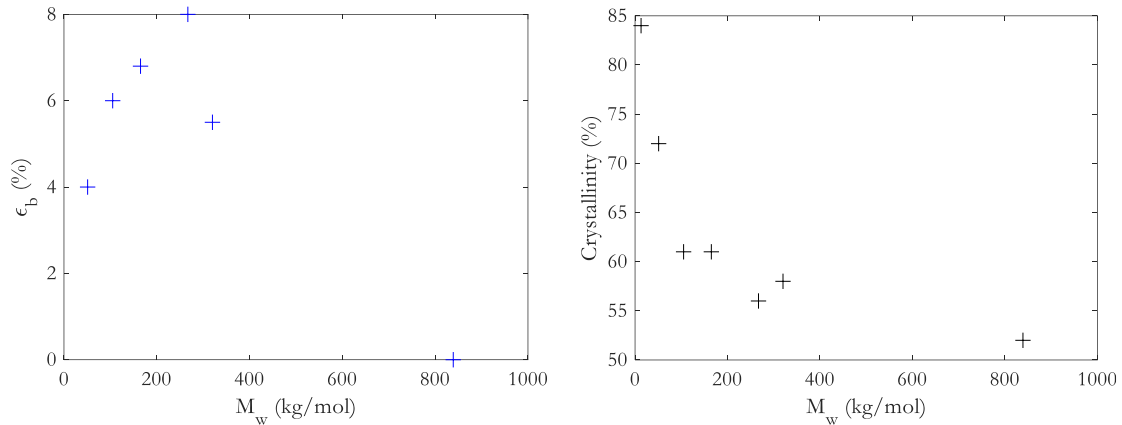


Figure I - 13 : A gauche allongement à rupture en fonction de la masse molaire pour le PE. A droite : taux de cristallinité en fonction de la masse molaire pour le PE<sup>20</sup>.

On peut alors constater deux phénomènes distincts :

- L'augmentation de  $M_w$  permet une amélioration des propriétés à rupture (cf. Figure I - 12 et Figure I - 13) mais ne modifie pas la composante élastique du matériau. En revanche, cette augmentation de  $M_w$  conduit à une diminution du taux de cristallinité. La Figure I - 13 montre également qu'au-delà d'une certaine masse molaire une diminution de l'allongement à rupture  $\epsilon_b$  peut être observée.
- L'augmentation de  $\chi_c$  conduit à une diminution de l'allongement à rupture (cf. Figure I - 11). La phase amorphe est alors moins mobile. En revanche, la composante élastique augmente fortement (cf. Figure I - 11).

La modification de l'un ou l'autre de ces paramètres peut se faire de deux manières : en contrôlant la quantité de monomères introduite lors de la réaction de polymérisation ou en modifiant la longueur des chaînes lors de l'exposition de celui-ci à des conditions pouvant amener sa modification. Cet aspect sera discuté ultérieurement.

### II.2.3 Echelle macroscopique : influence de la vitesse de sollicitation sur les propriétés mécaniques

En 1992 Salem<sup>33</sup> s'intéresse à l'influence de la vitesse de sollicitation sur le comportement mécanique du PET amorphe. Il observe alors une augmentation du module de Young et une diminution de l'allongement à rupture lorsque la vitesse de déformation augmente.

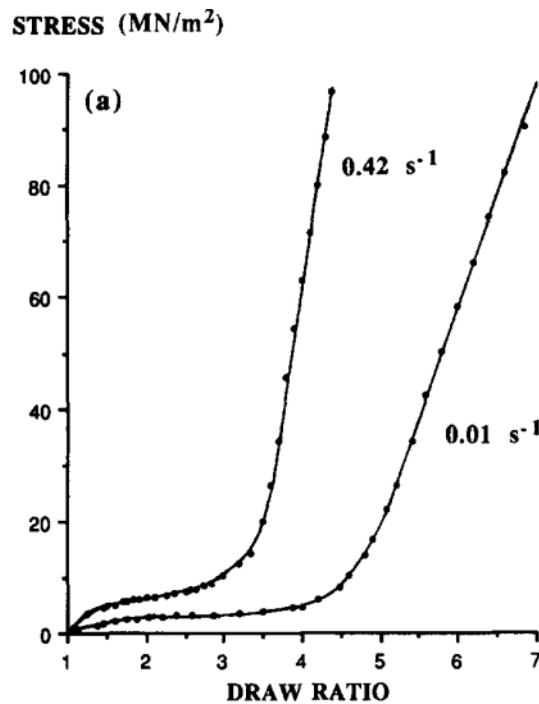


Figure I - 14 : Influence de la contrainte vraie comparée au taux de déformation pour différentes vitesses de sollicitation<sup>33</sup>.

Cette diminution de l'allongement à la rupture observée sur du PET amorphe est également vraie pour des polymères semi-cristallins tels que le PEEK<sup>34</sup>. Cette perte de l'allongement à rupture avec l'augmentation de la vitesse de sollicitation est due au temps nécessaire à l'alignement des chaînes. Plus ce temps est court, moins celles-ci pourront se réorienter dans un laps de temps identique, conduisant à la rupture précoce du matériau. On peut donc supposer qu'au-delà d'une certaine vitesse de sollicitation le matériau aura un comportement fragile, sans domaine plastique. En revanche, le module de Young reste constant avec l'augmentation de la vitesse de sollicitation dans le cas du PEEK, ce qui suggère que la partie élastique n'est pas dépendante de la vitesse de déformation. Cet aspect est vérifié lorsque la température d'essai est inférieure à la température de transition vitreuse du polymère étudié (i.e phase amorphe à l'état vitreux). La phase amorphe est alors beaucoup moins mobile. En revanche, pour des polymères comme le PE ou le PP où la phase amorphe se trouve le plus souvent à l'état caoutchoutique, les propriétés mécaniques vont dépendre de la vitesse de sollicitation car la phase amorphe va être beaucoup plus mobile.

Rapportant cet aspect à notre problématique initiale, on peut supposer que lors de l'assemblage du connecteur, la vitesse de sollicitation de celui-ci est très élevée malgré un déplacement faible du levier. En complément des tests mécaniques classique, une étude sur l'effet de la vitesse de déformation sur les propriétés mécaniques de films ou éprouvettes peu vieilles en PBT serait intéressante à effectuer.

## II.3 Synthèse

Le PBT possède deux phases cristallines distinctes,  $\alpha$  et  $\beta$  co-existantes au repos. La transformation de la phase  $\alpha$  en phase  $\beta$  se fait lorsque le matériau est sous contrainte. L'assemblage de la partie « mâle » avec la partie « femelle » induit un déplacement limité du levier (cf. Figure I - 2). Il serait intéressant de savoir si le déplacement et la contrainte lors de l'assemblage sont suffisants à l'augmentation de la proportion de phase  $\beta$  et ainsi conduire à la fragilisation.

A une température donnée, Les propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins sont dépendantes de trois paramètres : la vitesse de sollicitation, la cristallinité et la masse molaire. Cette influence est très bien montrée dans l'étude de Zhang *et al*<sup>8</sup>.

On espère ainsi deux comportements distincts :

- L'augmentation de la vitesse de sollicitation amène à une diminution de l'allongement à la rupture mais sans modification significative de la composante élastique car la phase amorphe reste dans tous les cas à l'état vitreux. Cette explication tient au fait que plus la vitesse est élevée, moins les chaînes ont le temps de s'adapter à la contrainte qui leur est appliquée.
- La modification des propriétés physico-chimiques et mécaniques des polymères semi-cristallins peut être (générée) de trois façons :
  - L'augmentation de la taille des sphérolites, jusqu'à un rayon critique, mais cela n'est pas facile à faire sans augmenter la cristallinité.
  - L'augmentation du taux de cristallinité, conduisant à une rigidité plus élevée mais à un allongement plus faible dans la mesure d'une bonne cohésion entre les deux phases du matériau.
  - L'utilisation de polymère à masses molaires plus ou moins élevées suivant l'application souhaitée.

Le temps d'assemblage des parties femelle et mâle du levier est d'approximativement 1 seconde. La vitesse de déformation lors de l'assemblage est probablement très élevée. Par ailleurs, nous avons vu jusqu'ici des résultats d'essais mécaniques « simples ». En revanche, le levier du connecteur subit une contrainte du type flexion encastrée, modifiant sans doute la répartition des contraintes dans la matière. Enfin, les articles présentés ici traitant du changement du rayon des sphérolites, de  $l_c$  et  $l_p$  ont été réalisés dans des conditions permettant le contrôle de ces derniers. Lors de la mise en œuvre par moulage par injection, des caractéristiques comme la taille des sphérolites ou encore le taux de cristallinité ne sont pas contrôlables et deviennent ainsi dépendant du gradient de température entre le moule et le front de matière.

Enfin, les modifications de propriétés des polymères présentées dans cette section ont comme hypothèse principale que la mise en œuvre de la matière de l'état de poudre/granulés à la forme voulue des échantillons n'induit pas de modification profonde de la structure du polymère, c'est-à-dire n'induit pas de phénomènes de coupures de chaînes ou de branchement/réticulation. Cependant, la chauffe du polymère proche ou au-delà de sa température de fusion ou son exposition à des conditions particulières peut induire des modifications morphologiques dans le matériau<sup>35-48</sup>.

### III Le procédé de moulage par injection

Les polymères peuvent être mis en œuvre à l'aide de différentes techniques telles que l'extrusion, le rotomoulage, l'impression 3D ou encore la technique majoritaire de l'injection. Le marché de l'injection plastique a été estimé à 258 milliards de dollars en 2019<sup>49</sup> et est annoncé avec une croissance de 5% par an jusqu'en 2027<sup>49</sup>. Il représentait, en 2015, 53% du chiffre d'affaire de la plasturgie<sup>50</sup>.

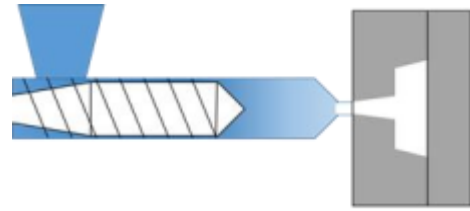
L'injection est l'une des méthodes les plus courantes pour mettre en œuvre les polymères et présente plusieurs avantages :

- Les temps de cycles sont courts, typiquement entre 10 et 30 secondes.
- La production des pièces se fait en grande voire très grande série à des cadences horaires élevées.
- Le procédé est automatisé, et ne demande qu'une faible part de main d'œuvre.
- Les tailles des pièces produites sont variées, des pare-chocs de voitures aux connecteurs automobiles.

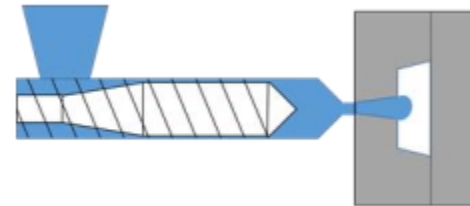
Pour obtenir les formes désirées, la matière est chauffée au-dessus de sa température de fusion pour un semi-cristallin et de sa température de transition vitreuse pour un polymère amorphe dans un fourreau équipé de colliers chauffants. Il s'agit d'un procédé que l'on peut considérer en 5 étapes découpées en 2 phases expliquées sur la Figure I - 15 .

Dosage :

La matière est convoyée dans la trémie régulée en température. Les granulés dosés fondent et sont progressivement véhiculés sur le devant de la vis grâce au mouvement de rotation.

Remplissage :

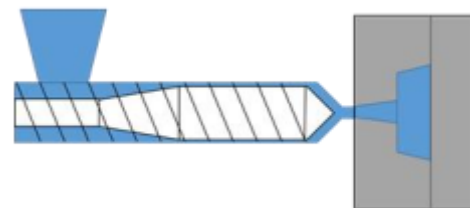
Le polymère fondu est injecté et remplit le moule fermé jusqu'à 99% de sa capacité.



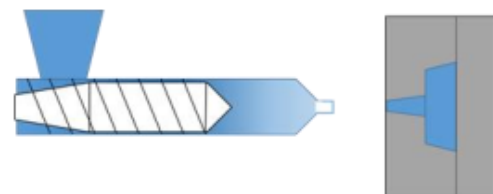
Un maximum de pression, dit pression de commutation, est atteint.

Maintien ou compactage :

Passage de la phase dynamique à la phase de maintien. Un apport complémentaire de matière a lieu par une pression appliquée à la vis et ce jusqu'à ce que le seuil soit figé. Cette pression permet de contrôler le retrait de la pièce.

Refroidissement :

Le (ou les) seuil(s) sont solidifiés. La pièce, dans le moule est refroidie jusqu'à atteindre la température d'éjection. Le dosage de la matière pour le cycle suivant peut s'effectuer à ce moment-là.

Ejection :

Ejection de la pièce grâce aux éjecteurs.

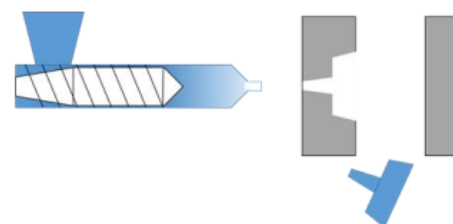


Figure I - 15 : Différentes étapes du procédé d'injection<sup>51</sup>.

On peut suivre in situ les paramètres d'injection, pression et température, grâce à l'instrumentation des presses et des moules comme illustré sur la Figure I - 16 :

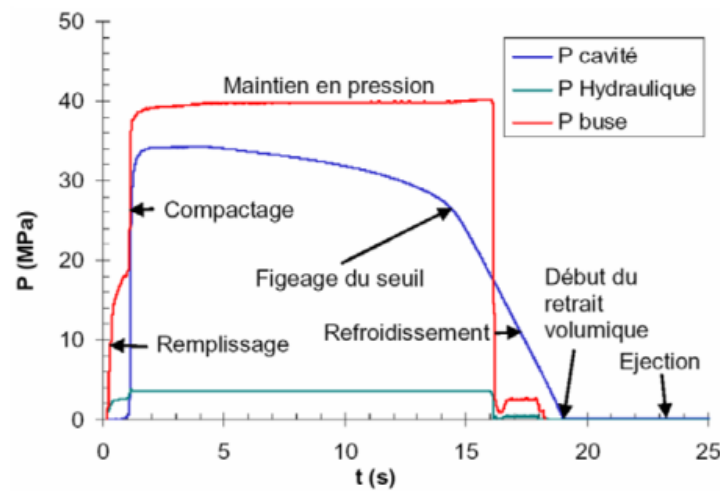


Figure I - 16 : Evolution des pressions au cours du temps lors d'un cycle d'injection de pièces plastiques<sup>52</sup>.

La nature du procédé d'injection, l'orientation moléculaire induite et l'« effet fontaine » (voir Figure I - 17) peuvent mener à différentes propriétés mécaniques. L'effet fontaine est le phénomène par lequel un polymère fondu va, lorsqu'il est mis au contact de la paroi froide du moule, se solidifier formant la gaine solide. Le polymère conserve tout de même la possibilité de se déformer légèrement lors de l'écoulement du polymère fondu. La pression engendrée par la matière fondue restante au centre du canal augmente et celle-ci est expulsée vers « l'avant » et vers la paroi du moule.

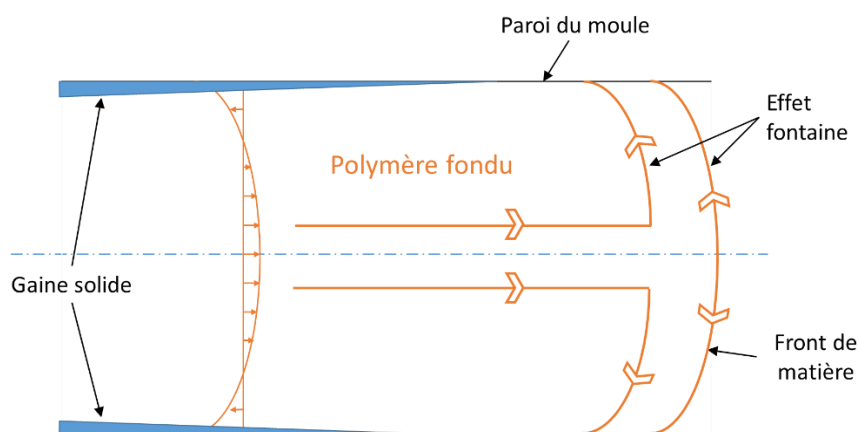


Figure I - 17 : Champ de vitesse lors du remplissage d'une cavité du moule. Le repère est lié au front de matière<sup>53</sup>.

Cet écoulement de matière est principalement contrôlé par la vitesse d'injection lors du passage de la matière du fourreau au moule.

### III.1 Propriétés mécaniques

A l'instar de la vitesse d'injection amenant une orientation plus ou moins forte des chaînes macromoléculaires, on peut également citer le maintien en pression lors de la phase de maintien, la température du moule et celle de la matière ainsi que le temps de refroidissement, qui vont piloter l'orientation des chaînes macromoléculaires et la cristallinité du matériau donnant à ce dernier, comme le laisse supposer la partie précédente, des propriétés mécaniques très différentes.

#### III.1.1 Température du moule

L'arrivée de la matière fondue dans le moule à une température plus basse que celle du fourreau induit un refroidissement soudain de la matière conduisant à une morphologie complexe dans l'épaisseur<sup>53-58</sup>.

Des études récentes<sup>52,53,55</sup> sur le PP ont montré l'existence d'au moins 4 couches de tailles de sphérolites différentes comme montré sur la Figure I - 18 .

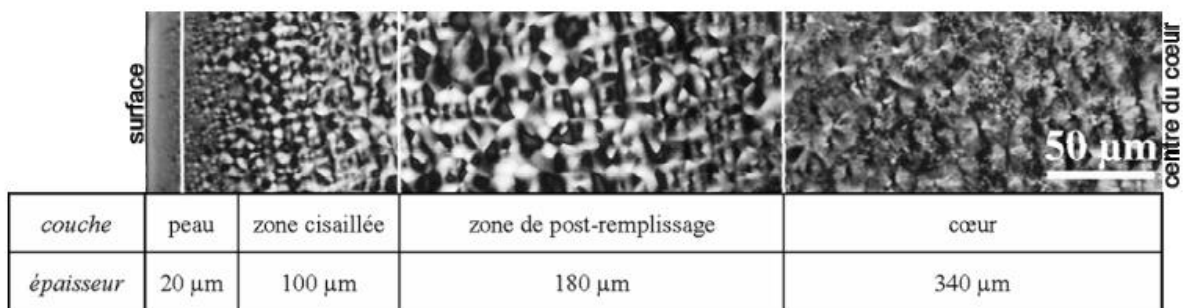


Figure I - 18 : Micrographie en lumière polarisée des 4 couches de morphologies distinctes sur du polypropylène injecté<sup>53</sup>.

Ce changement de morphologie avec l'épaisseur a également été mis en lumière par Hobbs et Pratt sur du PBT injecté<sup>59</sup>, montré sur la Figure I - 19.



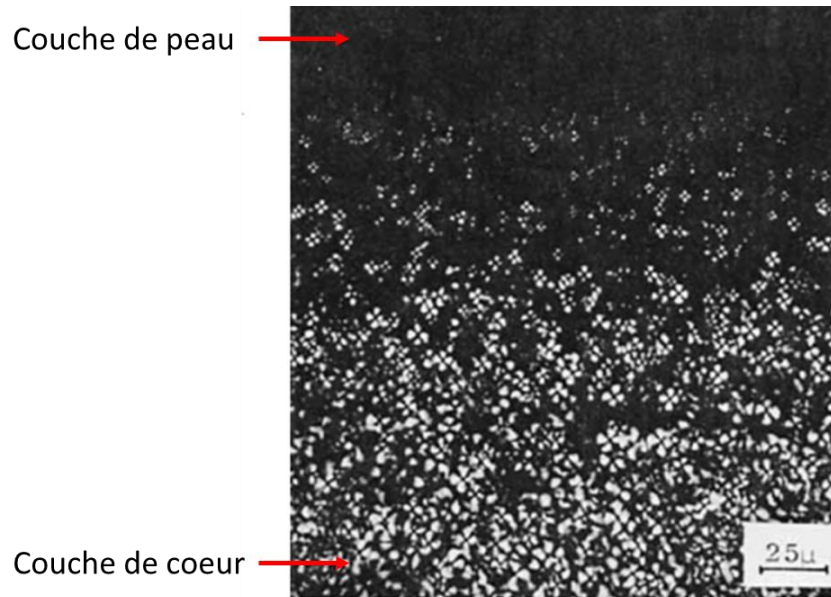


Figure I - 19 : Micrographie en lumière polarisée d'un échantillon de PBT injecté avec une température de moule de 122°F (50°C)<sup>59</sup>.

Cet aspect cœur/peau est également observé avec Stein et Misra<sup>14</sup> qui complètent l'étude de Hobbs et Pratt<sup>59</sup> en observant que la couche de peau passe de 180 à 50μm en augmentant la température de moule de 21°C à 66°C.

Cette différence de morphologie conduit à une différence de taux de cristallinité avec l'épaisseur. Ainsi, Vera et Vite ont pu observer une augmentation d'environ 25% du taux de cristallinité entre la couche de peau et celle de cœur sur du polypropylène injecté<sup>51,53</sup>. A l'inverse, Baradi n'a pas observé cette différence du taux de cristallinité<sup>60</sup> sur PBT. Toutefois, ces différences peuvent être dues aux distances prises par rapport au bord lors de la mesure et au fait que le PBT soit un polymère qui cristallise très rapidement.

Cette différence de taux de cristallinité conduit à des différences de propriétés mécaniques<sup>58,59,61-66</sup>. On peut notamment citer Banik et Menning<sup>65</sup> et leurs essais en fluage sur du PBT après injection et après vieillissement de 1 jour sous une contrainte de 20MPa représentés sur la Figure I - 20.

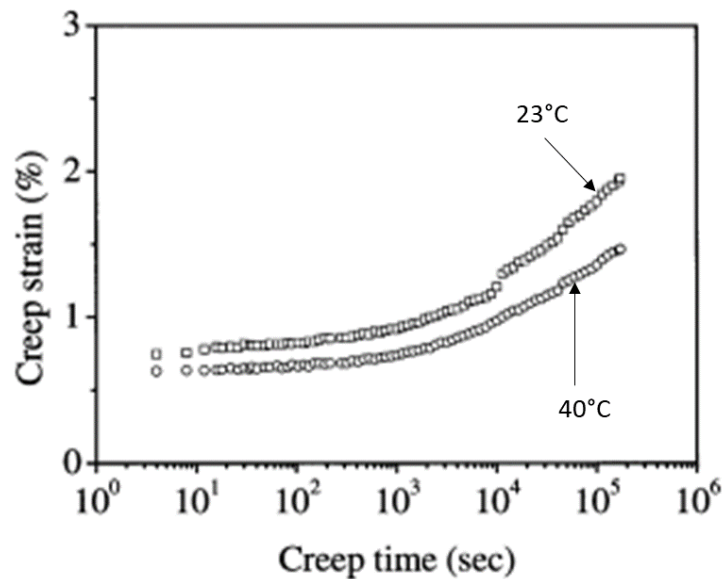


Figure I - 20 : Comportement au fluage du PBT injecté avec une température de moule de 23°C et 40°C<sup>65</sup>.

Ils expliquent alors les différences entre les deux résultats par l'augmentation du taux de cristallinité avec l'augmentation de la température de moule, modifiant ainsi la morphologie du matériau. La différence de taux de cristallinité entre la couche de cœur et la couche de peau de la pièce injectée est donc plus floue.

On notera par ailleurs que la Figure I - 19 montre des sphérolites de tailles légèrement plus faibles ( $\approx 3\mu\text{m}$  pour la couche de peau et  $\approx 7\mu\text{m}$  pour la couche de cœur) à celles évoquées dans le paragraphe II.2.1.2. Cette différence est due au procédé de mise en œuvre. Pour obtenir des sphérolites aussi grands que ceux présentés précédemment, la matière doit refroidir très lentement et de manière contrôlée. Dans le procédé d'injection, le delta de température entre le moule et la matière fondue étant très important, il en résulte une couche de peau présentant soit des sphérolites de rayons inférieurs (densité de germination très élevée) à la longueur d'onde du visible due aux chaînes très orientées (c.f Figure I - 18 et Figure I - 19) soit une couche de peau amorphe, ce qui peut expliquer l'aspect noir sur les Figure I - 18 et Figure I - 19.

### III.1.2 Vitesse d'injection

L'influence de la vitesse d'injection a été très bien démontrée sur du PE par Bociaga<sup>67</sup>. Il a ainsi observé une chute de la contrainte à la rupture et au seuil mais une augmentation de l'allongement à rupture avec l'augmentation de la vitesse d'injection. Nous avons vu précédemment que les propriétés

mécaniques étaient principalement régies par la mobilité de la phase amorphe. De plus, l'injection est un phénomène pouvant conduire à une orientation très forte des chaînes ainsi qu'à une épaisseur plus importante de la couche solidifiée pendant le remplissage. L'augmentation de la vitesse d'injection permet une diminution de l'orientation des chaînes et de la couche solidifiée<sup>56</sup>. Il en résulte une mobilité des chaînes de la phase amorphe plus importante.

D'autres auteurs tels que Fitchmun *et al*<sup>68</sup> et Choi *et al*<sup>69</sup> ont observé une réduction de l'épaisseur des couches cisailées avec l'augmentation de la vitesse d'injection.

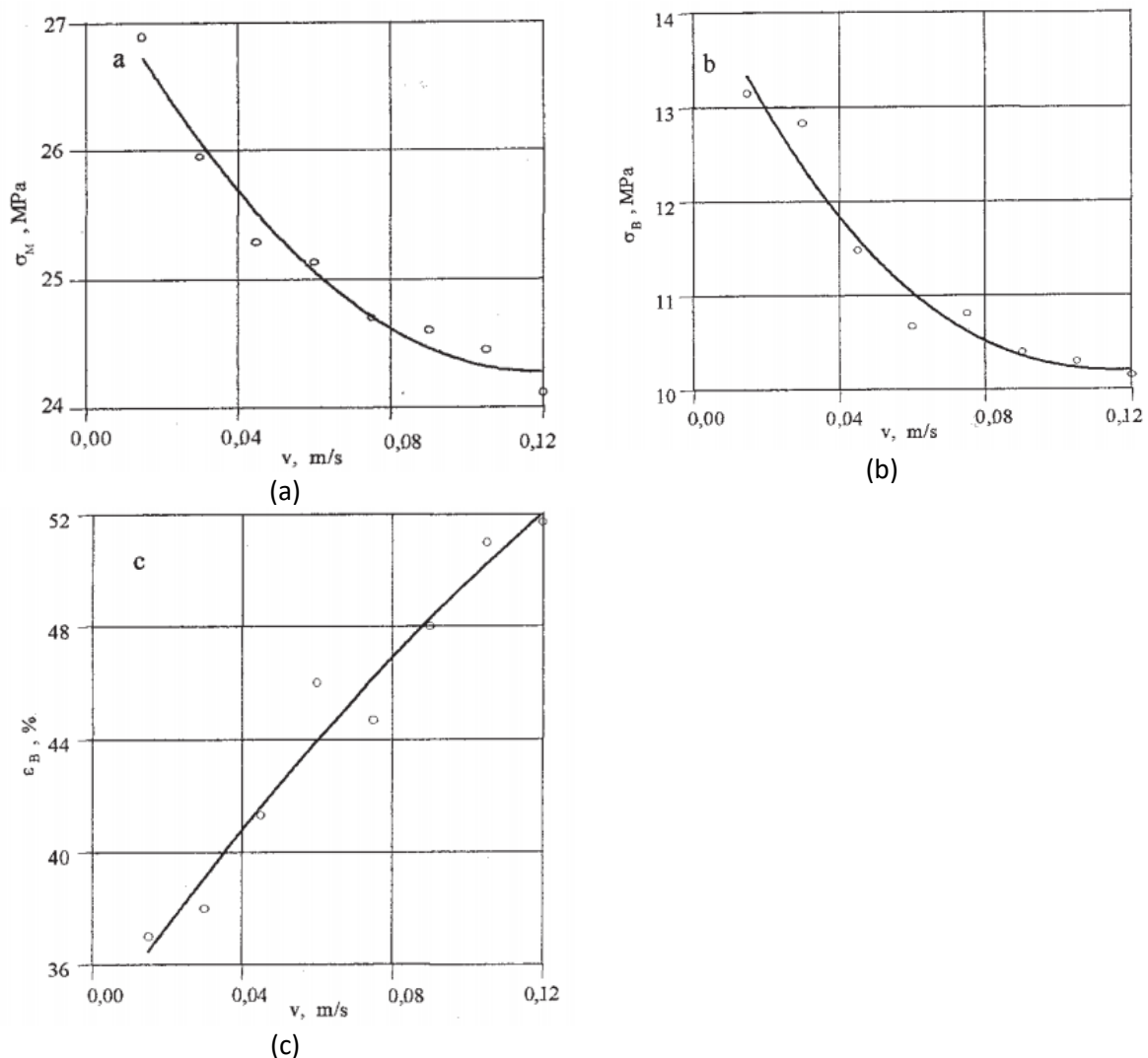


Figure I - 21 : Contrainte au seuil (a), contrainte à rupture (b) et allongement à rupture (c) en fonction de la vitesse d'injection sur le PE<sup>67</sup>.

En revanche, ces auteurs ne mentionnent pas l'influence de la température d'injection pouvant dégrader le matériau et modifier la longueur des chaînes comme nous l'aborderons plus loin.

### III.1.3 Pression de maintien

L'influence de la pression de maintien a notamment été étudiée par Kalay et Bevis<sup>70</sup> et montre que l'augmentation de celle-ci conduit à l'augmentation de l'allongement et la contrainte au seuil ainsi que du module de Young.

Selon Čermák *et al*<sup>55</sup>, l'augmentation de la pression de maintien, de 5 à 13MPa ne semblent pas influencer la largeur de la couche de peau, ni le taux de cristallinité suivant la profondeur. Ces résultats sont en contradiction avec d'autres études comme celles de Kalay et Bevis<sup>70</sup> ou encore Zipper *et al*<sup>71</sup>, qui montrent que l'augmentation de la pression de maintien favorise la formation de structures  $\gamma$  propres et rares au polypropylène isotactique.

### III.1.4 Synthèse

La majorité des études indiquées ici ont été faites sur le PP mais tous les auteurs s'accordent pour dire que les propriétés mécaniques sont dépendantes des conditions d'injection choisies. Il s'agit donc de trouver un compromis afin d'obtenir un bon équilibre entre mise en œuvre de pièces et propriétés mécaniques voulues. Nous avons considéré dans cette étude que les paramètres tels que la température du moule ou la pression de maintien ont déjà été optimisés et sont fournis grâce aux fiches de réglages utilisées lors de la production de pièce.

Dans le cadre l'injection de connecteurs, il est possible que le critère pour la détermination des paramètres d'injection, outre les préconisations des fournisseurs, ait été centré autour du déplacement subi par le connecteur lors de l'assemblage (cf. Figure I - 2).

Toutefois, lors de l'injection des connecteurs, il n'est pas rare que dans un même lot de connecteurs, des moulées aient été injectées dans des conditions légèrement différentes. En effet, on estime que la reproductibilité des presses à injecter n'est pas de 100% et les conditions d'injection sont ajustées en fonction de la température et de l'hygrométrie de l'atelier. La température du fourreau peut également être légèrement plus élevée que celles préconisées par le fournisseur afin d'avoir une matière plus fluide permettant un meilleur remplissage du moule. Il arrive également d'augmenter le temps de refroidissement afin que la matière reste plus longtemps dans le moule. La pièce sera donc

plus froide lors de l'éjection. On évite alors les déformations post-démoulage ou un retrait trop important.

Cependant, l'utilisation de températures plus importantes ou de temps plus conséquents peut avoir une influence sur la qualité de la pièce finie. Cet aspect est l'objet de la partie suivante.

### III.2 Problèmes liés au procédé

Nous avons déjà pu voir dans la partie précédente la complexité inhérente au procédé d'injection et les différents paramètres jouant un rôle majeur lors de la mise en œuvre. Pour une forme de pièce donnée, il va être nécessaire d'utiliser des températures élevées ou limites par rapport aux recommandations fournisseurs afin d'avoir une matière fluide et ainsi remplir des parois fines. Une pièce mise en œuvre par le procédé d'injection conduit nécessairement à la présence de lignes de soudure pouvant jouer sur les propriétés mécaniques de la pièce.

#### III.2.1 Temps de séjour et temps de cycle

Le procédé d'injection nécessite que le polymère soit à l'état fondu lors de sa mise en forme. Lors de la mise en œuvre du moulage par injection nous pouvons définir deux temps : le temps de cycle et le temps de séjour. Ce dernier est le temps que passe la matière à l'état fondu de la trémie jusqu'à l'entrée du moule et est donc plus long que le temps de cycle (c.f Figure I - 22).

Le temps de séjour est défini comme le ratio du volume de matière chaude dans le fourreau par le volume de la moulée (pièce + carotte) multiplié par le temps de cycle :

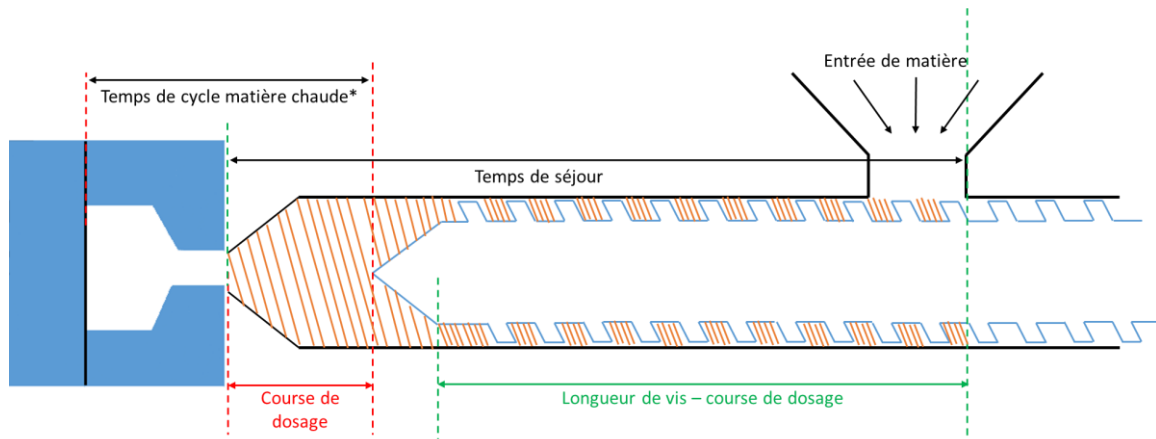
$$\text{temps de séjour} = \frac{\text{Volume de matière chaude}}{\text{Volume de la moulée}} \times \text{temps de cycle} \quad (I - 5)$$

Avec :

$$\text{Volume de la moulée} = \frac{\text{masse de la moulée (pièce(s) + carotte(s))}}{\text{masse volumique du matériau solide}} \quad (I - 6)$$

Le volume de matière chaude est calculé grâce aux dimensions de la vis : longueur, diamètre extérieur, diamètre intérieur, pas, largeur de la spire et sa hauteur.

Une vis est généralement de profil conique. Cependant, nous ferons l'approximation d'un diamètre moyen entre le début et la fin de la vis. Le volume de matière chaude est calculé comme étant la somme du volume correspondant au dosage plus la quantité de matière contenue entre les spires de la vis.



Temps de cycle matière chaude : temps de dosage + temps de remplissage

Figure I - 22 : Volume à prendre en compte pour le calcul du temps de séjour.

Ainsi, le volume de matière fondue à calculer est représenté en hachures oranges sur la Figure I - 22. Nous supposons également que les spires de la vis sont réparties de manière homogène sur l'ensemble de sa longueur. Finalement, le volume de matière chaude  $V$  est calculé comme suit :

$$V = \left[ \frac{\pi(D_{ext}^2 - d_{int}^2)}{4} (l_{vis} - l_{dosage}) - \frac{\pi(D_{ext}^2 - d_{int}^2)}{4} L_{spire} N_{spire} \right] + \frac{\pi D_{ext}^2}{4} l_{dosage} \quad (I - 7)$$

Avec  $D_{ext}$  le diamètre extérieur de la vis,  $d_{int}$  le diamètre intérieur de la vis ; c'est également  $D_{ext}$  — hauteur des spires,  $l_{vis}$ , la longueur de la vis de l'alimentation au clapet anti-retour,  $l_{dosage}$  la course de dosage utilisée pour l'injection et  $L_{spire}$  et  $N_{spire}$  respectivement largeur de la spire et nombre de spires sur la vis.

Enfin, on notera, d'après l'équation I - 6 que le temps de séjour est dépendant du temps de cycle et de la taille du fourreau de la presse (diamètre et longueur), d'où un dimensionnement adapté de celui-ci en fonction de la surface projetée de la pièce.

### III.2.2 L'utilisation de hautes températures

La dégradation de la matière tient à trois aspects : l'utilisation de hautes températures, la présence d'oxygène ainsi que la présence d'eau. On peut également citer la vitesse d'injection ou de cisaillement mais ces aspects ne seront pas abordés lors de cette étude. De plus, nous avons vu dans la section précédente que la dégradation de la matière à haute température était de l'ordre de la seconde. On peut notamment citer Goje<sup>44</sup> dans le cadre de la dégradation hydrolytique du PBT ou encore Samperi *et al*<sup>37</sup> dans le cadre de la thermolyse du PBT.

Une étude sur le polycarbonate montre une chute de l'allongement à la rupture vrai de 0,3 pour une augmentation de 60°C (260°C et 320°C) pour la température du fondu. A contrario, les auteurs observent une augmentation de la contrainte au seuil de 8MPa, probablement due à une diminution de la viscosité et une augmentation de la vitesse d'injection<sup>66</sup>.

Enfin, on peut également noter l'étude de Feldmann sur des mélanges PP/ fibre de cellulose<sup>63</sup>. Lors d'expériences d'analyse thermogravimétrique, une dégradation plus rapide de la matrice PP et des fibres de cellulose avec l'augmentation de la température d'injection a été observée. Cette augmentation de perte de masse pour le même temps d'exposition est expliquée par l'auteur par la dégradation du PP à partir de 260°C et le dégazement d'eau de la cellulose à partir de 200°C. Ils ont également observé une chute du module de Young et l'allongement à rupture qu'il attribue à une dégradation des fibres de cellulose à 269°C.

Kalay et Bevis n'ont, en revanche, pas observé d'influence du temps de cycle sur les propriétés mécaniques du polypropylène<sup>70</sup>.

Un dernier aspect important à traiter est la réutilisation de matière déjà injectée dans la mise en œuvre de pièces injectées. On peut notamment parler de l'influence du nombre de cycles sur le PE réalisé par Mendes *et al*<sup>72</sup>. Ils ont étudié l'influence du nombre de cycles sur l'indice de fluidité à chaud (MFI). Ils montrent ainsi que l'augmentation du nombre de cycles conduit globalement à une diminution du rapport  $MFI/MFI_0$  lié à la dégradation thermique. Ces changements sont expliqués par une compétition entre coupure de chaînes et réticulation du PE amenant à une diminution de

l'allongement à rupture de 75% à 53% après 1 cycle et 10 cycles respectivement. Des observations similaires ont été faites par Torres *et al*<sup>73</sup> en 2000 sur du PET vierge et du granulé de PET déjà injectés contenant du PVC. La masse molaire décroît après injection et le taux de cristallinité augmente.

La réutilisation de la matière ne se fait jamais de manière « pure ». La matière dit rebroyée est souvent mélangée à de la matière vierge. Même si l'effet d'une matière avec des chaînes plus courtes est en principe moindre, cette matière rebroyée peut altérer la stabilité de la matière face à un procédé utilisant des hautes températures.

### III.2.3 Synthèse

Cette partie nous a permis de mettre en avant deux aspects pouvant amener une perte de propriétés des leviers de connecteurs : le temps et la température.

Le temps que passe la matière dans le fourreau d'injection induit une modification de la structure macromoléculaire comme nous en discuterons par la suite. La diminution du rapport  $MFI/MFI_0$ <sup>72</sup> traduit l'existence de modifications majeures susceptibles d'impacter les propriétés mécaniques. Ces phénomènes vont être présentés dans la partie suivante. A contrario de la partie précédente où les auteurs prenaient la matière avec ses caractéristiques spécifiques, le procédé d'injection amène une dégradation de la matière.

Il s'agit souvent d'une combinaison des deux facteurs temps/température qui amènent à cette modification. Nous allons voir par la suite comment la dégradation se transmet à l'échelle macroscopique.

## III.3 Apport de la simulation rhéologique

Lors de la détermination de la forme de la pièce et avant la réalisation de prototypes, il est fréquent de réaliser des simulations des différentes étapes de mise en œuvre de la matière (remplissage, compactage...) grâce à des logiciels tels que Moldflow® Insight de la société Autodesk® ou encore Ansys® et Comsol®. Ces simulations nous permettent, par exemple, d'apprécier la position des lignes de soudure ou encore le retrait de la matière, ces deux aspects pouvant entraîner une modification des propriétés mécaniques initialement prévues<sup>74-76</sup>.



Lors du remplissage de l'empreinte, la matière part dans plusieurs directions. Ces fronts de matières vont ensuite se rencontrer à nouveau en certains points de la pièce, on parle alors de ligne de soudure. Idéalement ces lignes de soudure ne sont pas situées aux endroits névralgiques de la pièce que l'on souhaite mettre en œuvre. On peut notamment citer l'étude réalisée par Kim *et al*<sup>75</sup> sur l'influence de la position des lignes de soudure de flux sur les propriétés mécaniques d'éprouvettes injectées en PBT. Ils montrent ainsi que la position des lignes de soudure n'a pas d'influence sur la contrainte au seuil pour du PBT non chargé mais provoque une chute d'environ 45MPa pour du PBT chargé fibre de verre pour les éprouvettes ayant leur ligne de soudure au niveau de la zone utile.

Dans notre cas, l'effort majoritaire doit se faire au niveau du levier du connecteur. Les simulations Moldflow® sur un connecteur 2 voies ont été réalisées afin d'observer la position des lignes de soudure et sont montrées Figure I - 23. Il est ainsi possible d'apprécier la position des lignes de soudures après une simulation à 280°C et de constater que leur position n'est pas préjudiciable pour le mouvement du levier lors de l'assemblage de celui-ci avec d'autres composants.

Une simulation de remplissage et de compactage permet également de calculer le retrait volumique représentant la différence entre le volume théorique de la pièce et son volume réel. Lors de l'arrivée de la matière dans le moule, il y a formation d'une gaine solide (cf. Figure I - 17). Cette dernière se trouve être de la matière froide, presque solide, mais pouvant s'écouler et se déformer légèrement. La différence de température et de temps de refroidissement entre la gaine solide et la matière plus chaude entraîne une différence de retrait de la matière pouvant amener la formation de cavitation lorsque les épaisseurs sont importantes. Ce résultat n'est pas directement disponible dans Moldflow® mais peut être observé à travers le résultat du retrait volumique et est présenté Figure I - 24 et Figure I - 25. On estime qu'une différence supérieure ou égale à 10% peut entraîner la formation de cavitation(s).

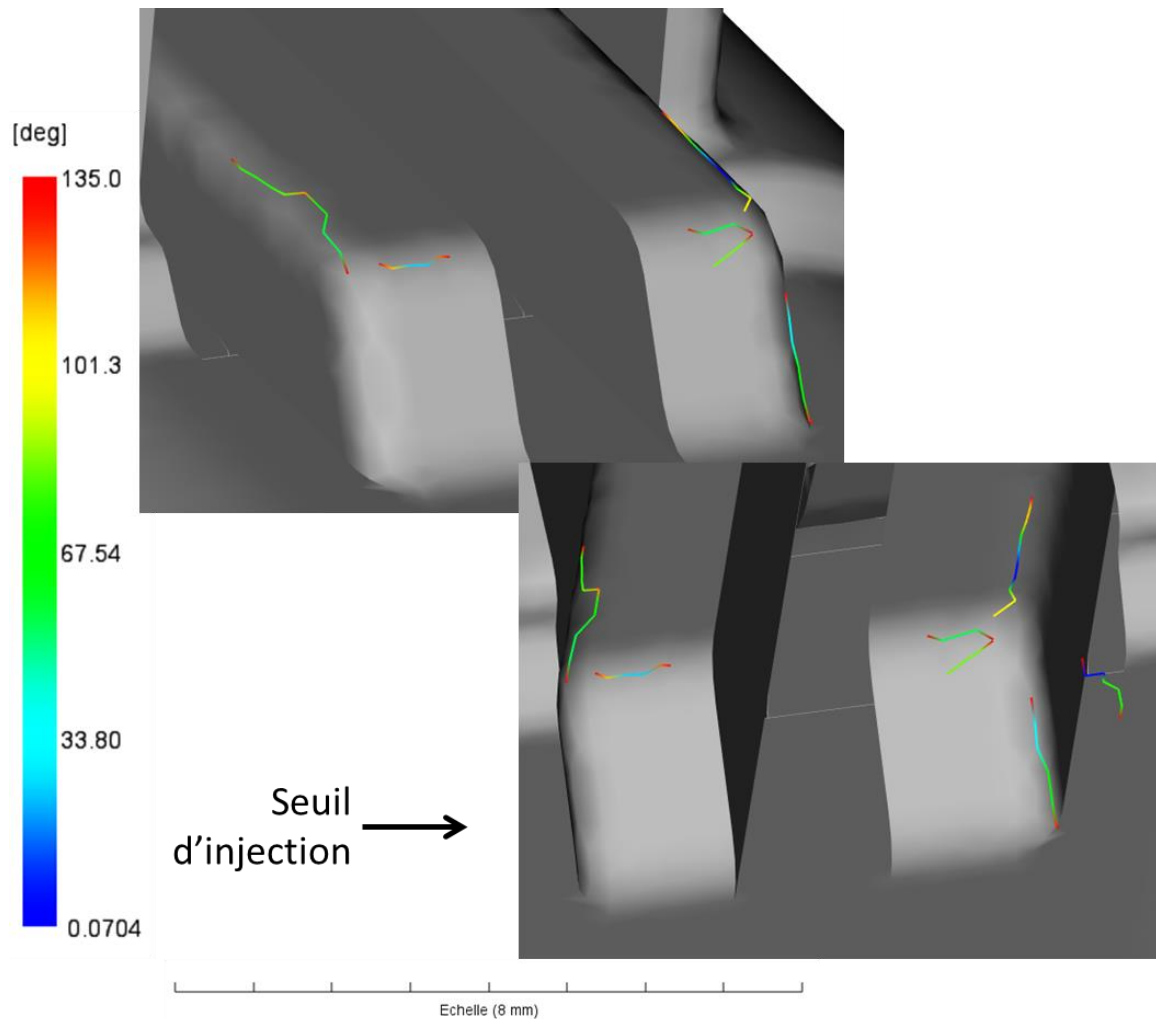


Figure I - 23 : Lignes de soudures de flux après une simulation Autodesk® Moldflow Insight sur un connecteur 2 voies.

Le couplage des résultats de retrait volumique avec des analyses de tomographie à rayons X va permettre de confirmer ou d'infirmer la présence de cavitations. Les Figure I - 24 et Figure I - 25 montrent effectivement la présence de cavitation sur des connecteurs 6 voies lors d'une étude préliminaire réalisée par APTIV. Ces cavitations sont présentes aux endroits ayant le plus fort retrait volumique dans la pièce.

La position des lignes de soudures de flux et le retrait volumique dépendent de la géométrie de la pièce et de la position du (ou des) seuil(s) lors de l'injection. Il est donc important de réfléchir à ces paramètres lors de l'établissement de la géométrie de la pièce et du moule car cela peut modifier les propriétés mécaniques finales. Il faut cependant préciser que le retrait donné par la simulation numérique n'implique pas forcément la présence de cavitation, c'est un résultat informatif.

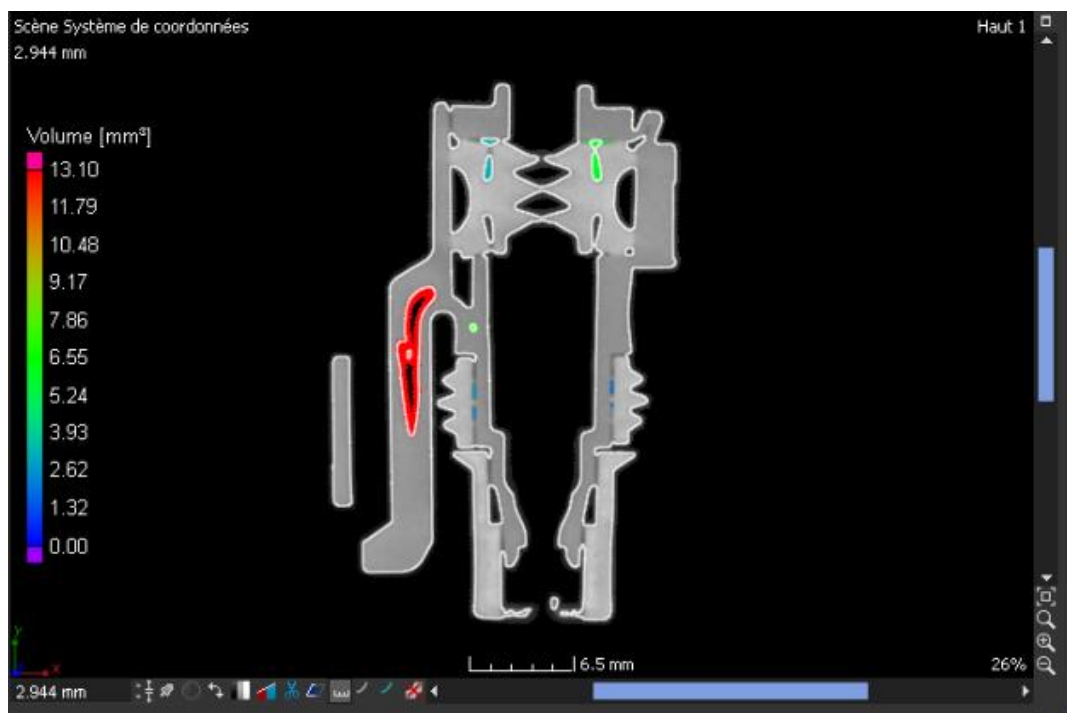
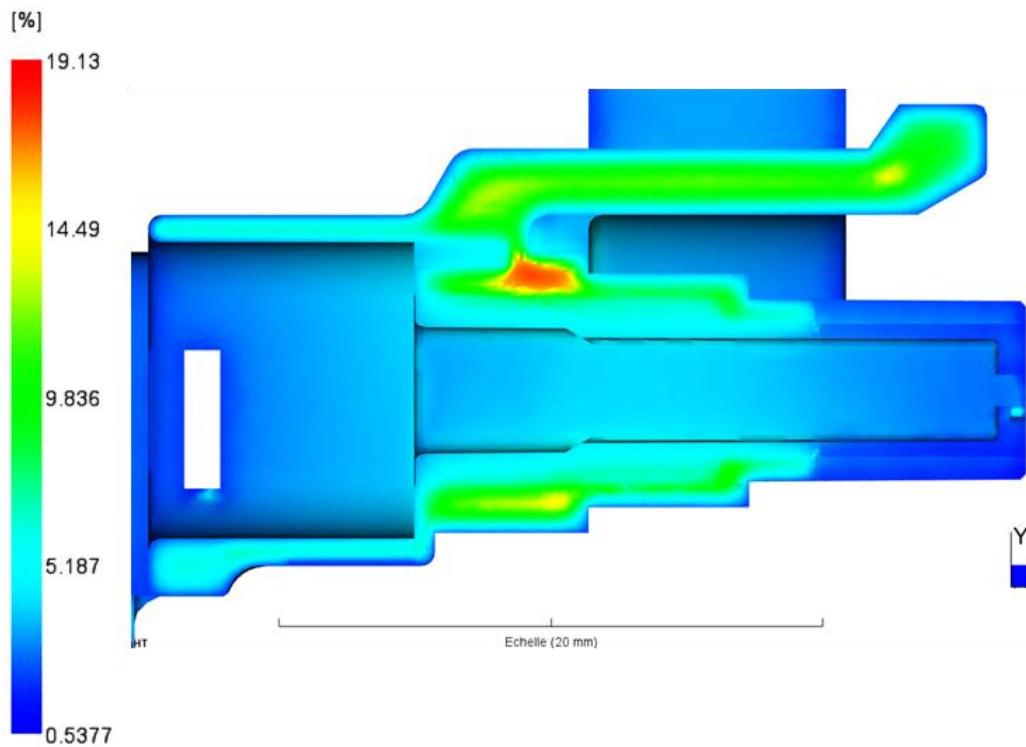


Figure I - 24 : En haut : Retrait volumique du levier après une simulation Autodesk® Moldflow Insight sur un connecteur 2 voies. En bas : Images réalisées en tomographie (fournies par APTIV) d'un connecteurs 6 voies (Pression de maintien = 40 MPa).

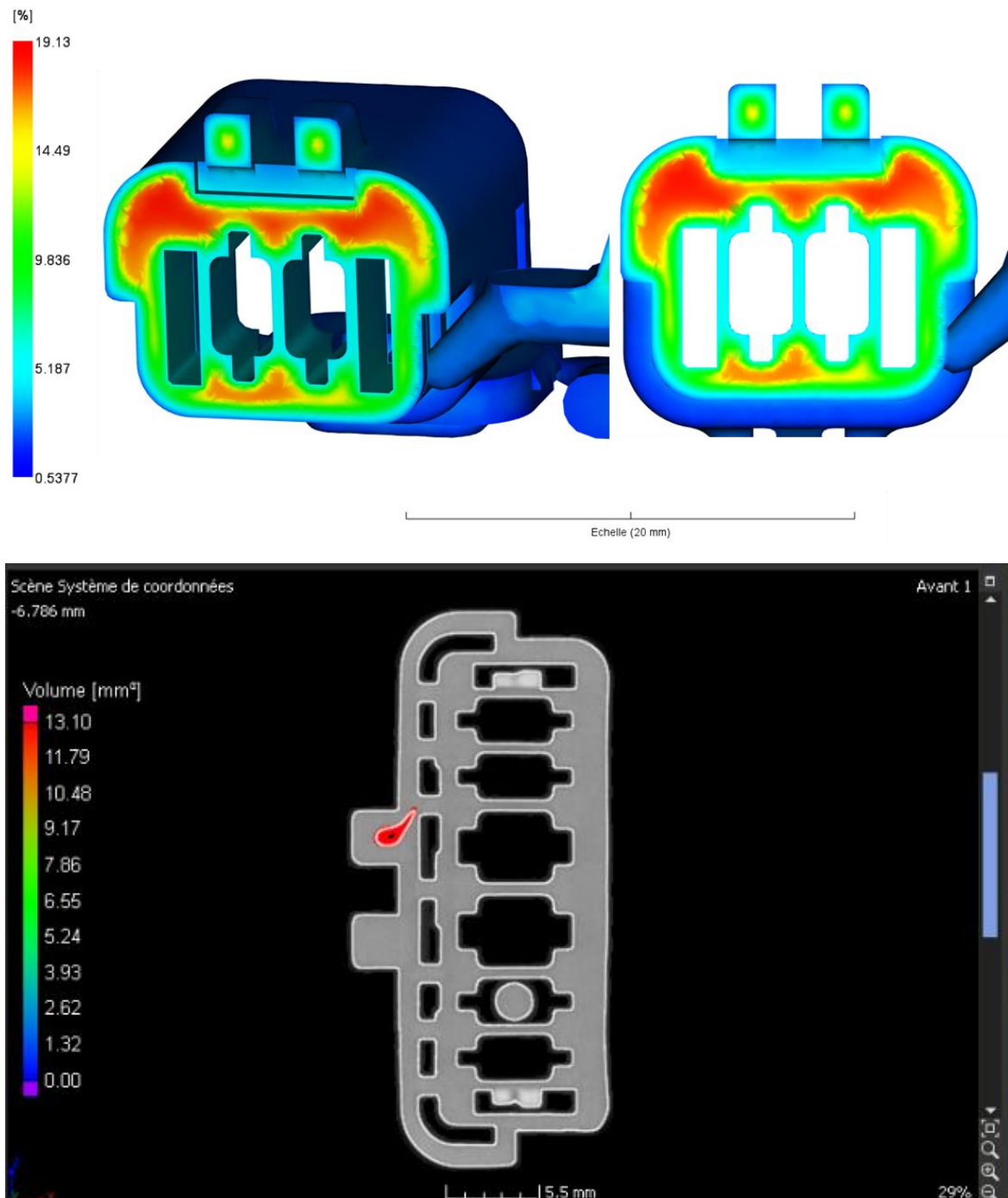


Figure I - 25 : En haut : Retrait volumique après une simulation Autodesk® Moldflow Insight sur un connecteur 2 voies. En bas : Images réalisées en tomographie (fournies par APTIV) d'un connecteurs 6 voies (Pression de maintien = 40 MPa).

Lors de l'injection, la matière subit un auto-échauffement supposant alors une température plus élevée que la température de consigne. Il est possible que l'utilisation de hautes températures puissent amener la dégradation prématurée de la matière et ainsi améliorer le remplissage. Il faudra cependant prendre soin d'adapter les paramètres d'injection afin d'éviter les effets indésirables tels que les bavures.

La réalisation de simulations numériques permet de se faire une idée globale sur l'aspect final de la matière et notamment la position du (des) seuil(s) afin d'éviter les lignes de soudures de flux à certains endroits ou encore s'assurer que la pièce soit complète avant que le seuil ne fige lors des phases de compactage et de maintien. Ces simulations permettent donc de diminuer les coûts relatifs à la réalisation de prototype.

### III.4 Synthèse

La mise en œuvre par injection est un procédé complexe où le contrôle de paramètres comme la pression de maintien, la température du moule ou encore la vitesse d'injection ont des impacts non négligeables sur les propriétés mécaniques de la pièce finie. Le choix de la matière est également important car sa fluidité et la présence de charges vont changer la qualité du remplissage de la pièce et donc ses propriétés mécaniques finales.

La réalisation de prototype de moule étant coûteuse, la simulation rhéologique du remplissage d'une pièce en cours de développement est une étape importante. Elle permet d'avoir déjà une idée de la qualité du remplissage par rapport à la position du (des) seuil(s) et de relancer des simulations en changeant la position de ceux-ci. La simulation numérique permet également de se faire une idée de la position des lignes de flux de soudure, le retrait de la matière et la potentielle présence de cavitations, ou encore la nécessité des événements (résultats « bulles d'air » dans Moldflow®).

## IV Modifications macromoléculaires et morphologiques induites par la dégradation

Il nous paraît donc clair que ces mécanismes pourront, aux températures élevées auxquelles ont lieu le procédé, jouer un rôle majeur sur les propriétés du matériau transformé. On trouve beaucoup d'études sur la modification des propriétés physico-chimiques à des températures inférieures à leur température de fusion. On peut notamment citer les études sur le polyamide (PA)<sup>77</sup>, le PE<sup>36</sup>, le PET<sup>38,42,78,79</sup>, le PP<sup>35,43,48</sup> et le PBT<sup>37,39,44,45,47,48,80-82</sup>.

Ces études ont montré que les polymères étaient sensibles à des facteurs tels que la température, la présence d'oxygène ou encore la lumière. L'exposition du polymère à un ou plusieurs de ces facteurs entraîne la formation de radicaux amenant à une modification profonde de la structure du matériau et de ses chaînes polymériques.

### IV.1 Les conséquences de la dégradation sur l'architecture et les propriétés mécaniques

#### IV.1.1 Mécanismes de vieillissement à l'échelle macromoléculaire et relations structure propriétés impliquées dans le vieillissement

##### IV.1.1.1 Mécanismes de vieillissement à l'échelle macromoléculaire

Le vieillissement hydrolytique du PBT conduit à la diminution de la masse molaire comme montré par Kelleher et al<sup>45</sup> (cf. Figure I - 26), traduite par une augmentation de l'indice de fluidité (MFR pour Melt Flow Rate).

Les auteurs ont ainsi mis en avant que le MFR (Melt Flow Rate) et la masse molaire sont reliés par une loi de type « puissance », tous deux dépendant de la vitesse de coupure des chaînes.

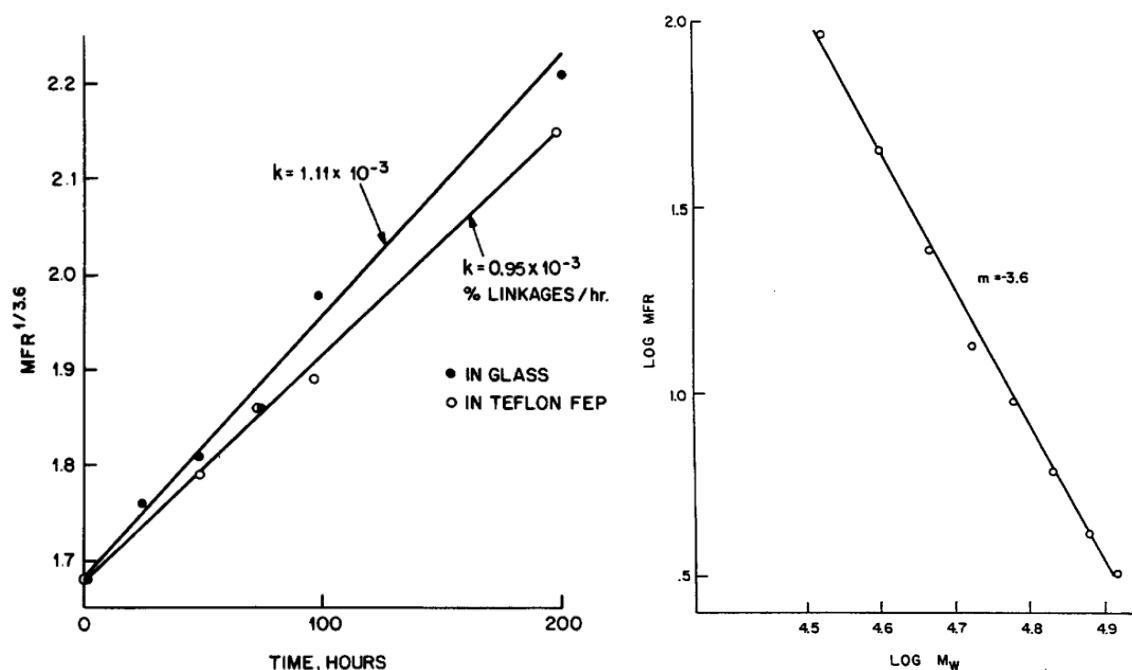


Figure I - 26 : A gauche, évolution du MFR en fonction du temps d'exposition pour le PBT MFR 6.4 après hydrolyse à 85°C, 95% d'humidité relative<sup>45</sup>. A droite relation entre MFR et  $M_w$ .

A contrario, Choupin<sup>83</sup> a montré que le vieillissement thermolytique du PEKK conduisait à l'augmentation de  $M_w$  avec le temps d'exposition comme montré en Figure I - 27.

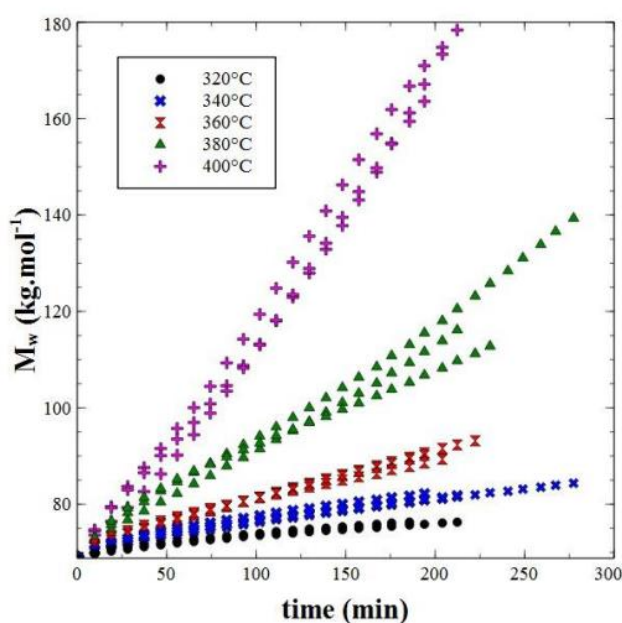


Figure I - 27 : Evolution de  $M_w$ , en fonction du temps d'exposition à 400°C sous azote pour le PEKK 6002<sup>83</sup>.

Cette augmentation de  $M_w$  est la conséquence directe d'un mécanisme de vieillissement par réticulation/branchement des chaînes du polymère étudié. Il complète son raisonnement en exposant le PEKK à 400°C dans une étuve sous air et observe l'augmentation de  $M_w$  et l'IP avec le temps d'exposition.

De manière plus générale, cette évolution de la masse molaire peut être représentée par les équations de Saito<sup>84</sup> :

$$\frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_{w0}} = \frac{s}{2} - 2x \quad (I - 8)$$

Et

$$\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}} = s - x \quad (I - 9)$$

où  $M_w$  et  $M_{w0}$  sont respectivement les masses molaires en poids à l'instant  $t$  et à l'état initial,  $M_n$  et  $M_{n0}$  les masses molaires en nombre respectivement à l'instant  $t$  et à l'état initial,  $s$  représente la concentration en coupures de chaînes et  $x$  la concentration en nœuds de réticulation/branchement.

On peut alors noter dans le cadre du PEKK, que l'utilisation des équations de Saito permet d'apprécier l'évolution de la concentration en coupure de chaînes aussi bien que le phénomène de réticulation.

Par ailleurs, on peut voir que :

- Dans le cas du PET
  - Lors de l'hydrolyse,  $x = 0$ <sup>85</sup>.
  - Lors d'un vieillissement thermo-oxydant sous air,  $s > x$ <sup>78</sup>.
  - Lors d'un vieillissement sous air pour  $P(O_2) < 0,21$  bar,  $s$  augmente très lentement laissant penser que la vitesse de coupure doit être très faible<sup>78</sup>.
- Dans le cas du PBT
  - Lors de l'hydrolyse,  $x = 0$ <sup>44</sup>.
  - Lors d'un vieillissement thermo-oxydant et thermique, la contribution de  $s$  et  $x$  reste à définir.

La variation de la masse molaire s'accompagne d'une modification des propriétés des polymères aussi bien à l'échelle macroscopique qu'à l'échelle morphologique.



### IV.1.1.2 Mécanismes de vieillissement à l'échelle morphologique

La modification de l'état d'un polymère à l'échelle morphologique peut s'effectuer de manière physique ou chimique. Le premier, appelé recuit, amène une augmentation du taux de cristallinité sans modifier la structure chimique du polymère. La valeur maximale de  $\chi_c$  dépendra donc de la concentration en molécules lien, chaînes servant de lien entre différentes lamelles (cf. Figure I - 5).

Nous avons vu précédemment que le vieillissement de polymères pouvait amener à une modification de la longueur des chaînes soit par un mécanisme de coupure soit par un phénomène de réticulation. Il n'est donc pas question de parler de recuit.

Si nous reprenons l'exemple de Choupin<sup>83</sup>, l'augmentation de la masse molaire conduit à la diminution du taux de cristallinité lors d'un refroidissement. Ceci s'explique par un encombrement plus important des chaînes et une difficulté à s'organiser lors de l'allongement de celles-ci (cf. Figure I - 28).

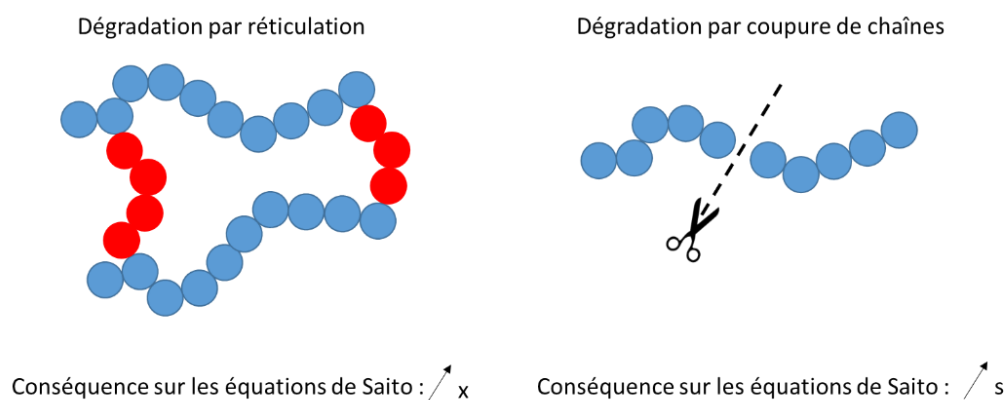


Figure I - 28 : Différence entre coupure de chaînes et réticulation et leurs conséquences sur les équations de Saito.

Inversement, nous pouvons prendre l'étude de Arhant *et al*<sup>85</sup> qui montrent une augmentation du taux de cristallinité consécutive à la baisse de la masse molaire lors du vieillissement hydrolytique et isotherme du PET. Ces deux phénomènes sont montrés Figure I - 29.

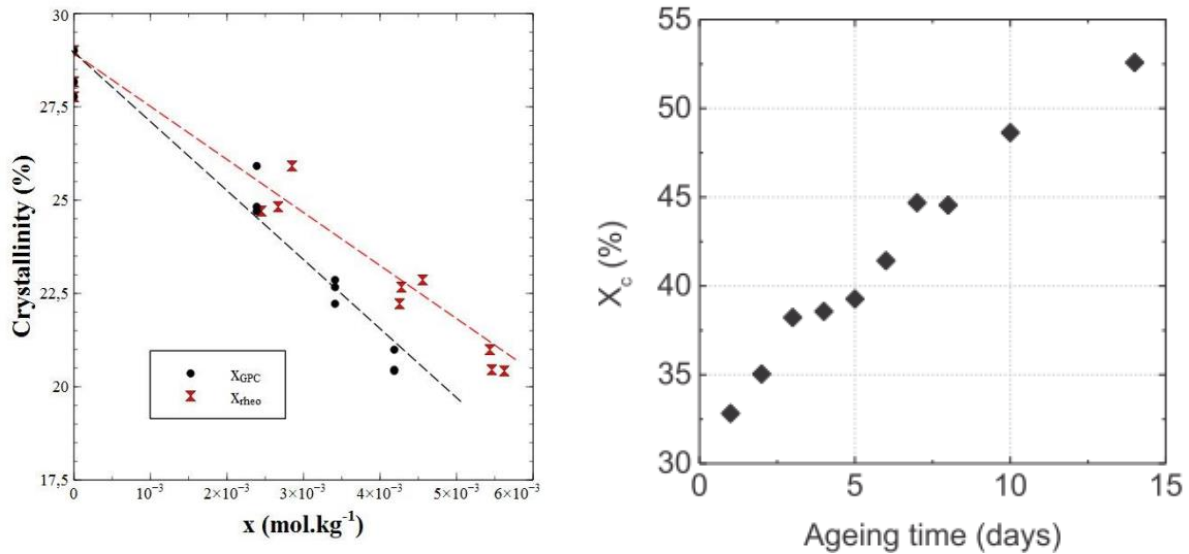


Figure I - 29 : A gauche l'évolution du taux de cristallinité en fonction du taux de réticulation après vieillissement à 400°C sous azote du PEKK 6002<sup>83</sup>. A droite l'évolution du taux de cristallinité en fonction du temps d'exposition après vieillissement hydrolytique du PET à 105°C<sup>85</sup>.

Dans le cas du vieillissement hydrolytique du PBT, il semble plausible que celui-ci se dégrade par un mécanisme de coupure de chaînes. Ce phénomène étant identique à celui montré par Arhant *et al*, nous pouvons supposer que le taux de cristallinité va augmenter avec le temps d'exposition.

Cette augmentation s'explique de la manière suivante : les scissions de chaîne s'effectuent dans la phase amorphe du matériau comme observé par Ballara et Verdu<sup>42</sup>. Ainsi, lorsque les chaînes sont sectionnées, les bouts de chaînes restants vont pouvoir se réorganiser et participer à l'épaississement des lamelles cristallines comme montré sur la Figure I - 30.

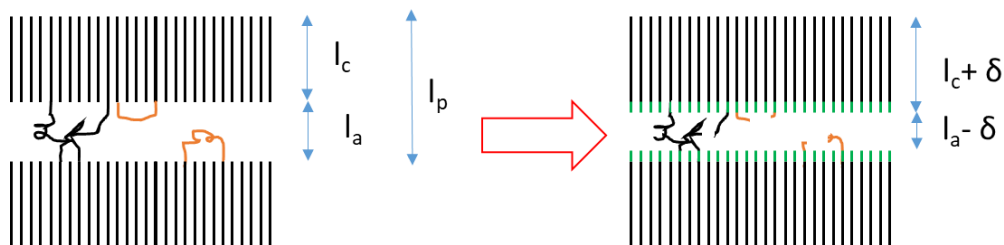


Figure I - 30 : Schématisation du processus d'épaississement des lamelles après une dégradation par scission de chaînes.

Cette modification apparaît par exemple après un vieillissement par photo-oxydation<sup>47,48</sup>, par thermo-oxydation<sup>35,36,77,83,86</sup> ou hydrolytique<sup>42,85,87</sup>. On parle alors de chimie-cristallisation.

Le chimie-cristallisation représente l'augmentation du taux de cristallinité générée par les coupures de chaînes. Le taux de cristallinité final dépendra donc de la concentration en bout de chaînes qui ne participeront pas à l'épaississement des lamelles. La chimie-cristallisation est exprimée par la relation suivante :

$$y = \frac{1}{M_m} \times \frac{d\chi_c}{ds} \quad (I - 10)$$

où  $M_m$  est la masse molaire du monomère,  $\chi_c$  le taux de cristallinité et  $s$  la concentration en coupure de chaînes. Dans le cas du PA11,  $y$  est égal à 4 par unité monomère mais peut être plus élevé comme par exemple égal à 20 ou 45 pour le PE<sup>36,88</sup> ou compris entre 40 et 50 pour le poly(oxyméthylène) (POM)<sup>88</sup>.

On comprend alors que les échelles morphologique et macromoléculaire peuvent être liées par un double critère  $\chi_c$ /longueur de chaînes. La modification de l'un ou l'autre de ce critère peut s'effectuer et avoir une influence sur différents aspects comme par exemple les propriétés mécaniques.

Si les coupures de chaînes ont lieu à l'état fondu, on va pouvoir observer une augmentation de  $\chi_c$  et de la température de cristallisation  $T_c$ . Dans le cas de la réticulation du PEKK<sup>83</sup> on observe bien une diminution de  $\chi_c$  car la réticulation a lieu à l'état fondu. En revanche, lors de la réticulation d'un polymère à l'état solide, le taux de cristallinité ne devrait pas varier.

#### IV.1.1.3 Mécanismes de vieillissement à l'échelle macroscopique

La variation de la masse molaire a également pour conséquence l'évolution des propriétés mécaniques. On peut notamment penser aux études de Kelleher *et al*<sup>45</sup> et de Kishore et Sankaralingam<sup>89</sup> sur le PBT. L'exposition de ce polymère à une combinaison de la température et de l'humidité conduit à la perte de propriétés mécaniques au travers du raccourcissement des chaînes. Cet aspect est visible sur la Figure I - 31 avec la diminution du MFR (et par analogie de  $M_w$ ) avec l'allongement à la rupture.

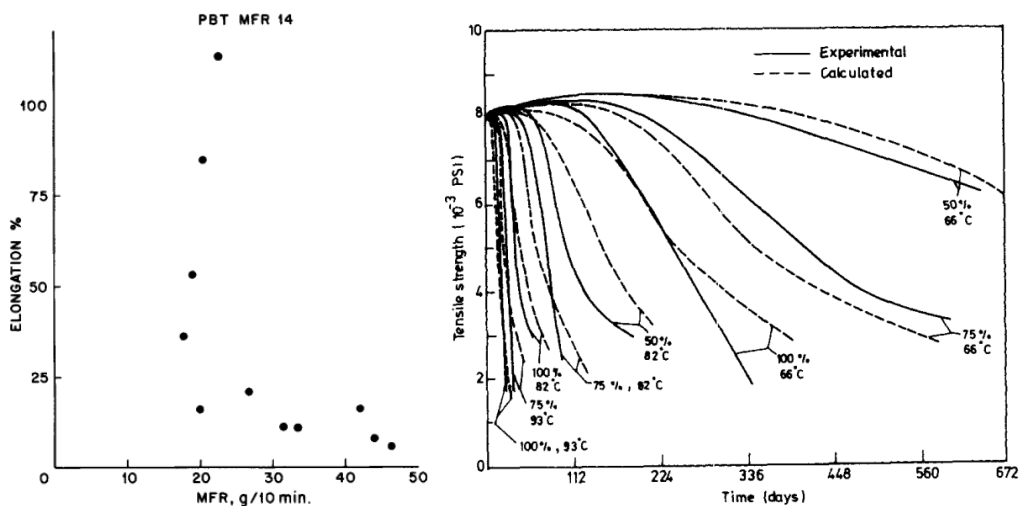


Figure I - 31 : A gauche : Allongement à rupture en fonction du MFR pour du PBT à 85°C, 95% d'humidité<sup>45</sup>. A droite : contrainte au seuil en fonction du temps d'exposition à différentes températures et taux d'humidité pour du PBT Tenite 6 PROA<sup>89</sup>.

Cette perte de propriétés mécaniques est également montrée par Manabe et Yokota<sup>80</sup> lors du vieillissement thermo-oxydant du PBT (voir Figure I - 32).

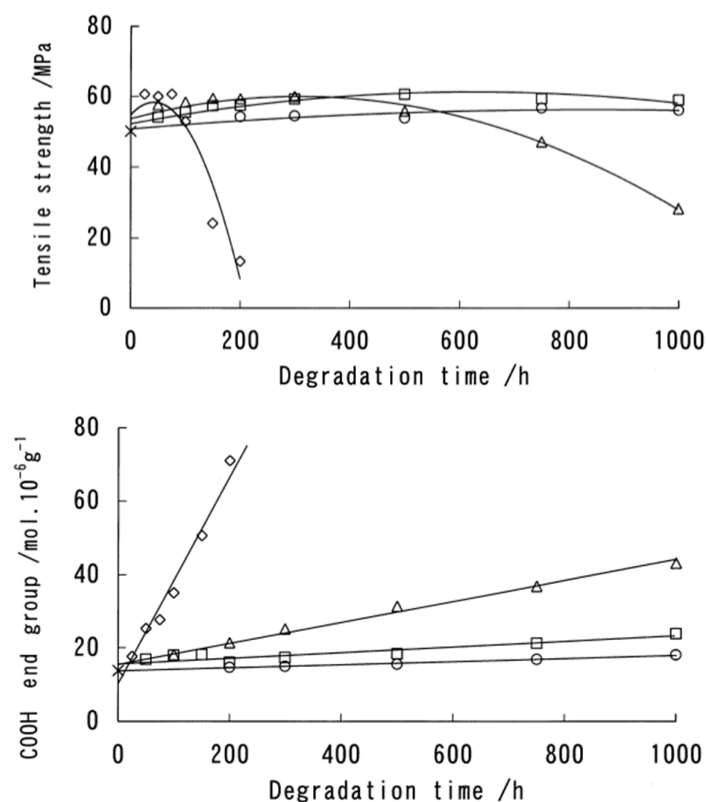


Figure I - 32 : Evolution de la contrainte à rupture (en haut) et de la concentration en acides carboxyliques (en bas) en fonction du temps pour différentes températures : x : Original, o : 140°C, □ : 160°C, Δ : 180°C et ◇ : 200°C<sup>80</sup>.

Ils constatent que l'exposition du polymère à la température conduit à une modification des propriétés mécaniques entraînant la chute de la contrainte à rupture, passant par exemple de 50MPa à 10MPa à 200°C. Il est important de noter que ces observations sont faites sur des temps relativement long, 1000h à 140°C et 200h à 200°C.

Des vieillissements à l'état fondu sur du PLA<sup>90,91</sup> montrent un comportement similaire de diminution de la masse molaire. En revanche, Le Marec *et al*<sup>90</sup> montrent une augmentation de  $\chi_c$  avec la diminution de la masse molaire. Des études similaires sur du PET par Nait-Ali *et al*<sup>78</sup> et Assadi *et al*<sup>92</sup> montrent que cette variation de la masse molaire dépend de la quantité d'oxygène présente lors du vieillissement. En revanche, les auteurs n'étudient pas la variation du taux de cristallinité consécutive à ces études.

Lors du suivi des propriétés mécaniques en fonction du temps et de la masse molaire, nous avons constaté que ces deux paramètres sont liés. Le polymère présente une déformation plastique jusqu'à une certaine gamme de valeurs de masse molaire. Cette gamme de valeurs est appelée masse molaire critique, ou  $M'_c$ , par Fayolle *et al*<sup>88</sup>.

Nous avons vu précédemment que des propriétés telles que l'allongement à la rupture ou la résistance aux chocs étaient majoritairement gouvernées par la phase amorphe du matériau. Nous avons également vu qu'il existe un réseau d'enchevêtrement par lequel les chaînes de la phase amorphe pouvaient s'aligner dans la direction de sollicitation (cf. Figure I - 5) caractérisé par ce que l'on appelle la masse entre enchevêtrement  $M_e$ . Ainsi :

- Lorsque  $M_w > M'_c$  : le réseau d'enchevêtrement des chaînes est suffisamment conséquent pour autoriser une déformation plastique
- Lorsque  $M_w < M'_c$  : le polymère ne peut plus subir de déformation plastique car le réseau d'enchevêtrement n'est plus suffisamment important pour autoriser une déformation de la phase amorphe.

La fragilisation est donc dépendante du réseau d'enchevêtrement du polymère suivant la relation :

$$\frac{M'_c}{M_e} = r \quad (I - 11)$$

Pour des polymères amorphes, on estime que  $r \approx 5$ <sup>93,94</sup>. Pour les polymères semi-cristallins,  $r$  est estimé à 50 pour le PE<sup>95</sup>, entre 10 et 20 pour le PET<sup>96-98</sup> et 10 pour le PLA<sup>99</sup> et le PA11<sup>41</sup>.

On parle de  $M'_{nc}$  ou  $M'_{wc}$  selon si le polymère est respectivement à l'état vitreux ou caoutchoutique au moment de l'essai et s'observant suivant différents traceurs, par exemple :

- Quand la contrainte à rupture est inférieure à la contrainte à rupture initiale<sup>85,100</sup>.
- Quand l'allongement à rupture vaut 50% de sa valeur initiale<sup>41,86</sup>.

L'allongement à rupture comme critère de fin de vie est, à notre connaissance, déterminé pour le PE<sup>36,88</sup>, le PA<sup>41,101</sup>, le PLA<sup>99</sup> et le PET<sup>85,98</sup>. Il est intéressant de constater que ce critère de fin de vie est soit uniquement dépendant de la masse molaire, soit un double critère masse molaire/taux de cristallinité. Il est intrinsèque à un polymère donné<sup>100</sup> mais semble dépendre de l'indice de polydispersité (IP) comme le montrent Reano *et al*<sup>36</sup> sur du PE avec des IP compris entre 2,9 et 33.  $M'_{wc}$  est donc approximativement égal à 40 kg/mol et 165 kg/mol respectivement. Ils expliquent ce phénomène par le fait que les chaînes longues favorisent la plasticité mais rendent également le polymère plus sensible à l'oxydation.

#### IV.1.1.4 Synthèse

Il est montré que l'exposition de polymères tels que le PA11, PE ou PET à des températures élevées conduit à une diminution de la longueur des chaînes ainsi qu'à une augmentation de  $\chi_c$ . Cet aspect est très bien montré par Pillin *et al*<sup>102</sup> lors de la mise en œuvre de PBT à l'aide d'un mélangeur ouvert type Brabender. Les auteurs montrent que plus la matière est exposée longtemps à une température supérieure à sa température de fusion, plus la concentration en bout de chaînes et la température de cristallisation augmentent. En effet, plus les chaînes sont petites et plus la matière aura tendance à cristalliser facilement. Cette influence du couple temps/température est également montré par Assadi *et al* dans leur étude sur les modifications structurales du PET lors de sa mise en œuvre par extrusion<sup>78</sup>.

Nous avons également pu voir qu'un polymère exposé à des conditions conduisant à la diminution de sa masse molaire continuait à avoir la capacité à se déformer plastiquement jusqu'à une certaine valeur de masse molaire appelée  $M'_c$ . Cette valeur peut être dépendante de l'indice de polydispersité initial comme dans le cas du PE<sup>36</sup> ou indépendante comme dans le cas du PA6<sup>41</sup>. Le PBT étant un polymère synthétisé par polycondensation de l'acide téréphthalique et du butane-1,4-diol, son IP est toujours situé aux alentours de 2 et, en ce sens, se rapproche plus du PA6. Sa masse molaire critique devrait être indépendante de la masse molaire initiale. En revanche, si la diminution de la masse molaire entraîne une augmentation du taux de cristallinité, il serait intéressant de savoir si la transition

du comportement ductile au comportement du PBT est uniquement dépendante de la masse molaire ou d'une combinaison  $\chi_c$ - $M_w$ .

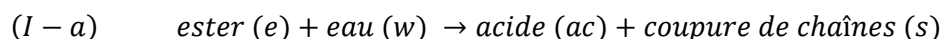
### IV.1.2 Mécanismes de dégradation

La variation de masse molaire par le mécanisme de scission de chaînes implique que la rupture de celles-ci conduit à la formation de différentes fonctions chimiques. Cette variation a lieu suivant une cinétique différente en fonction par exemple de l'espèce chimique, de la température et de la concentration en oxygène.

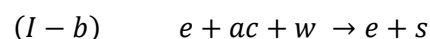
Il existe plusieurs méthodes pour suivre cette évolution de fonctions chimiques. On peut notamment penser à la spectrométrie de masse ou à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

#### IV.1.2.1 Hydrolyse

Lors de l'étude de la dégradation du PBT par hydrolyse de Goje<sup>44</sup>, celui-ci montre l'augmentation de la concentration en acides. Cela suppose que la dégradation a lieu comme suit :



Goje propose également un modèle de dégradation par autocatalyse. On rajoute alors l'équation suivante :



La notion d'autocatalyse peut être discutée car selon Launay *et al*<sup>103</sup> l'hydrolyse du PET n'est pas un phénomène autocatalytique. A l'inverse, l'étude plus récente par Richaud *et al*<sup>104</sup> sur les polyesters tridimensionnels suggère que l'hydrolyse de cette famille de polymère est un phénomène autocatalytique. Nous verrons par la suite si l'hydrolyse du PBT en est un.

L'établissement de constantes cinétiques a été réalisé par exemple sur les polyesters tridimensionnels par Richaud *et al*<sup>104</sup> et par Launay *et al*<sup>103</sup> dans le cadre du PET et par Bardin *et al*<sup>105</sup> dans le cadre des élastomères thermoplastiques et permet de prédire la dégradation du polymère en accord avec les conditions expérimentales choisies.

La résine non colorée utilisée par APTIV pour l'injection des connecteurs est séchée minimum pendant 4h à 120°C dans une étuve à point de rosée à -60°C. Les mesures de taux d'humidité effectuées par APTIV révèlent que celui-ci est inférieur à 0,04%, tel que préconisé par le fournisseur.

#### IV.1.2.2 Thermolyse et Thermo-oxydation

Nous avons évoqué précédemment les équations de dégradation dans le cadre de l'hydrolyse du PBT. Nous pouvons effectuer la même démarche dans cas d'un vieillissement thermique.

On notera tout d'abord l'étude de Samperi *et al*<sup>37</sup> sur la dégradation du PBT dans le cas de la thermolyse. Ils identifient de nombreux produits de dégradation, contenant principalement des fonctions alcool et acides carboxyliques et la formation d'alcènes, montrés sur la Figure I - 33.

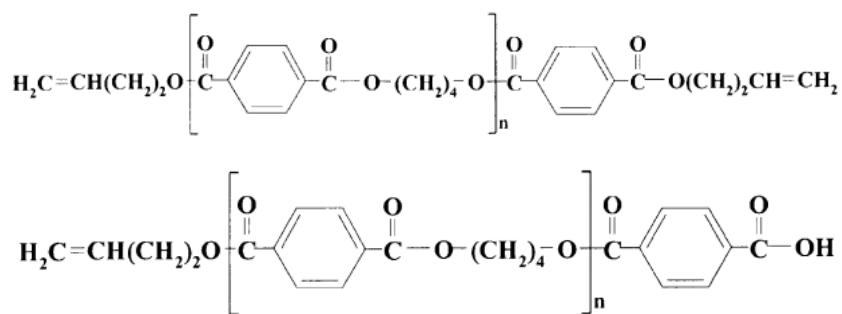


Figure I - 33 : Différents alcènes proposés par Samperi *et al*<sup>37</sup>.

Dans le cas de la thermo-oxydation, on peut notamment penser à l'étude de Carrocio *et al*<sup>39</sup> qui observent globalement les mêmes produits de dégradation basés sur des fonctions alcools et acides carboxyliques que Samperi *et al*. En revanche, Carrocio *et al* proposent également une réticulation du polymère au niveau des noyaux aromatiques, montrés Figure I - 34.



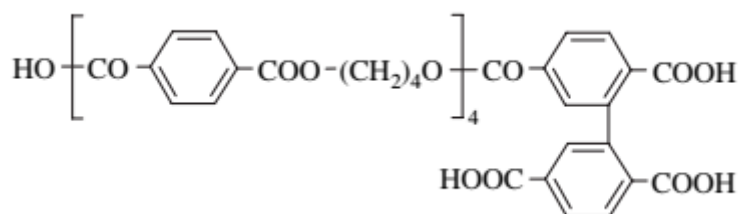


Figure I - 34 : Mécanisme de réticulation proposé par Carrocio et al<sup>39</sup>.

L'étude de la dégradation du PBT par Sono *et al*<sup>106,107</sup> par résonance électronique (RPE pour Résonance Paramagnétique Élémentaire), montrent que la génération de ces produits de dégradation passe par la formation de radicaux. La Figure I - 35 montre l'évolution de la ligne de base du détecteur en fonction de la température d'exposition :

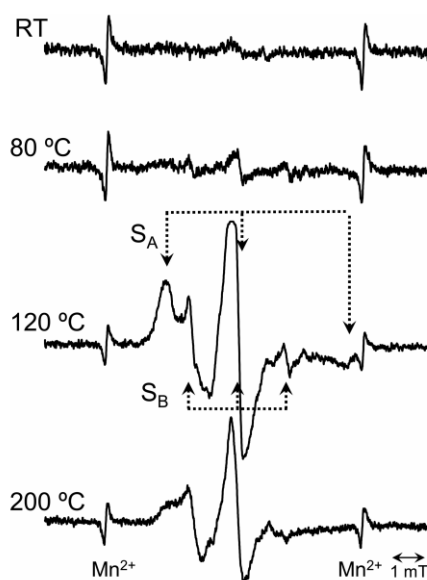


Figure I - 35 : Variation du spectre ESR du PBT/MNP au cours de sa chauffe (de la température ambiante (RT) jusqu'à 200 °C).

*S<sub>A</sub> et S<sub>B</sub> désignent deux types de radicaux formés<sup>106</sup>.*

La déformation de la ligne de base au-delà de RT, par ces creux et ces crêtes appelés S<sub>A</sub> et S<sub>B</sub> permet de confirmer la génération de radicaux lors du vieillissement thermique du PBT. Dans l'étude de 2018, Sono *et al*<sup>107</sup> proposent des schémas de dégradation, complétant les observations faites par Carrocio *et al* à cela près que la réticulation proposée se situe au niveau de la chaîne butylène et non plus du noyau aromatique.

En présence d'oxygène, les radicaux alkyles ( $P\bullet$ ) peuvent réagir avec l'oxygène dissous dans le polymère et conduire à un mécanisme plus complexe qui s'écrit de manière générale comme indiqué sur la Figure I - 36.

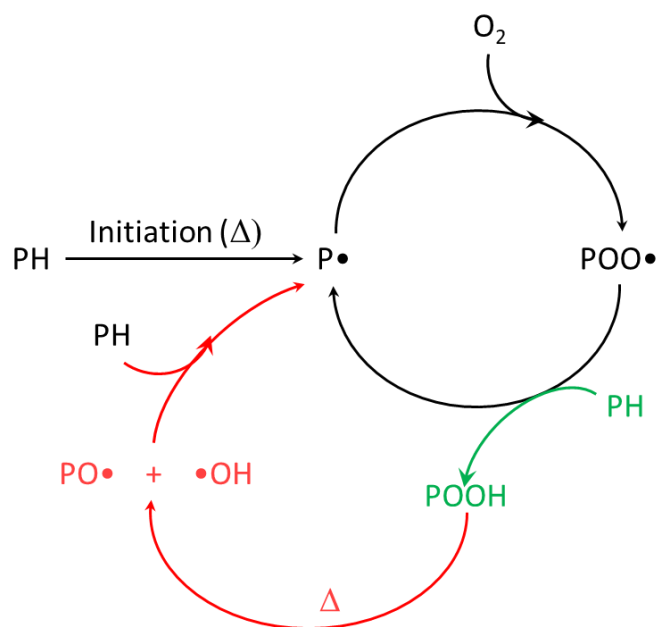


Figure I - 36 : Schéma global de dégradation dans le cadre de la thermo-oxydation.

On remarque donc que la cinétique de formation des radicaux  $POO\bullet$  va dépendre de la concentration en oxygène présent lors du vieillissement. Ce phénomène est très bien montré par Nait-Ali *et al* lors de la modélisation cinétique de la dégradation du PET après sa mise en œuvre par extrusion<sup>78</sup>. Ils montrent que l'évolution de la viscosité dépend de la concentration en  $O_2$  (voir Figure I - 37).

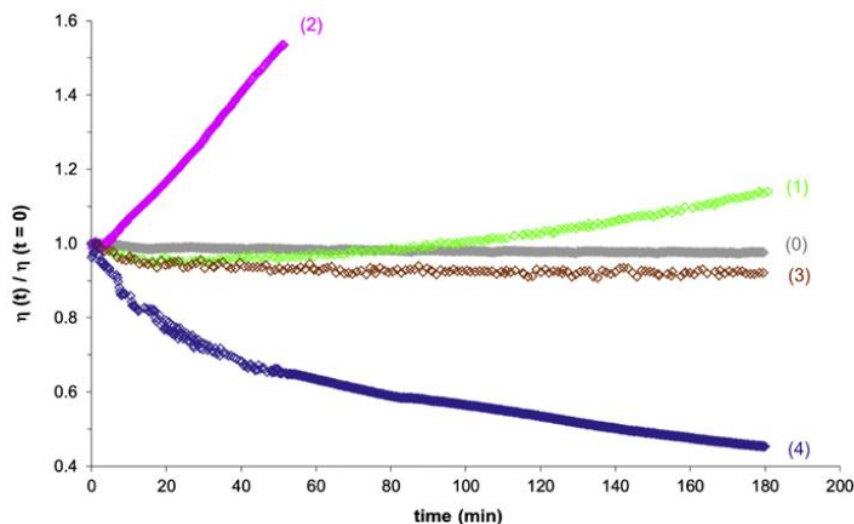


Figure I - 37 : Evolution de la viscosité en fonction du temps à 280°C à plusieurs concentration en oxygène : 0% (0), 0,6% (1), 1% (2), 9% (3) et 21% (4).

D'après la Figure I - 37, à des temps très courts, il ne semble pas y avoir de différence entre une concentration en oxygène de 0,6% et une concentration de 9%. Dans les conditions propres au procédé d'injection des connecteurs et le temps de séjour de l'ordre de la minute, ceci suggérerait que la dégradation potentielle du PBT soit principalement due à une dégradation thermique.

La dégradation amenant une perte de propriétés mécaniques, il est important de protéger la pièce/ la matière contre des facteurs pouvant occasionner à une fragilisation du système. Pour cela, il existe des additifs réagissant à la place de la matière lors de la formation des radicaux  $P\bullet$  et  $POO\bullet$  lors de l'élévation de la température.

#### IV.1.3 Stabilisation

Nous avons exposé dans les parties précédentes la sensibilité des polymères face à un environnement oxydant. Cette dégradation présente un caractère auto-entretenu par la décomposition des hydroperoxydes permettant la formation de nouvelles espèces radicalaires qui réagissent en boucle fermée comme montré sur la Figure I - 36. Cette boucle fermée présente en général un caractère auto-accéléré sauf dans le cas où des antioxydants bloquent les espèces instables (flèche jaune et violettes sur la Figure I - 38). Les antioxydants peuvent fonctionner suivant deux principes : la capture de radicaux alkyles  $P\bullet$  et peroxydes  $POO\bullet$  selon les voies de stabilisation 1a et 1b sur la Figure I - 38 ou la réaction avec les hydroperoxydes  $POOH$  selon la voie de stabilisation 2 sur la même figure. Comme

auteur majoritaire dans l'étude de l'effet des antioxydants sur la dégradation de la matière, on peut citer Pospíšil *et al*<sup>108-110</sup>.

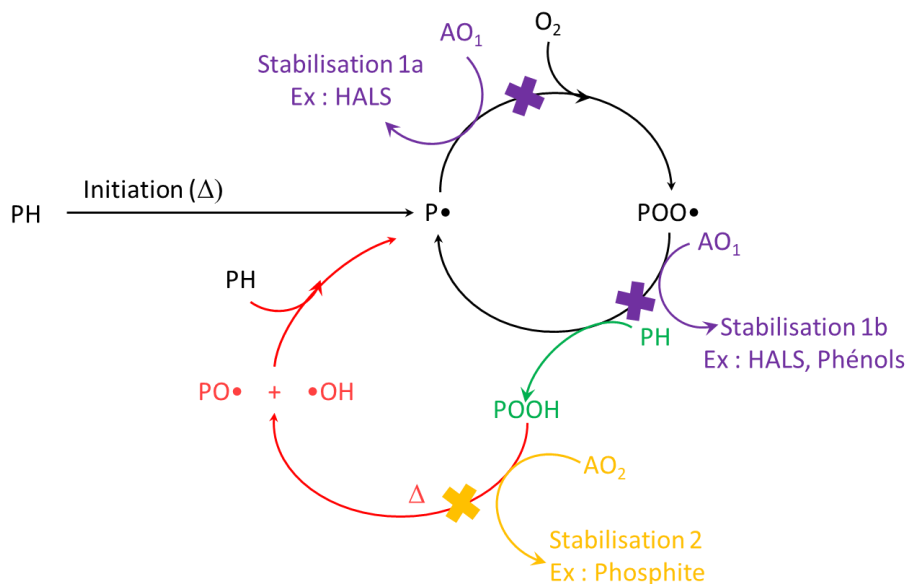


Figure I - 38 : Zone d'action des antioxydants.

Les antioxydants les plus communs sont les antioxydants phénoliques dont un des modes d'action est décrit comme suit<sup>108,109</sup> sur la Figure I - 39, correspondant à la voie de stabilisation 1b dans la Figure I - 38.

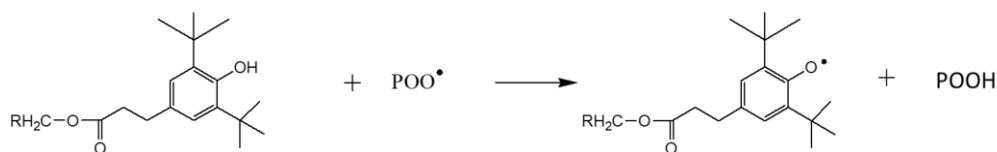


Figure I - 39 : Principe de stabilisation des antioxydants phénoliques<sup>108,109</sup>.

Sachant que le radical phénoxy formé dans la partie droite de l'équation Figure I - 39 est un radical stable ne pouvant propager la réaction d'oxydation (voie de stabilisation 1b sur la Figure I - 38) et qu'au contraire, il peut capter un deuxième radical  $POO\bullet$  formé lors de la dégradation du polymère, limitant ainsi la propagation de la dégradation.

On peut notamment citer l'étude d'Okamba-Diogo *et al*<sup>111</sup> sur l'influence du taux d'antioxydant sur la cinétique de coupures de chaînes du PA11 comme montré Figure I - 40.

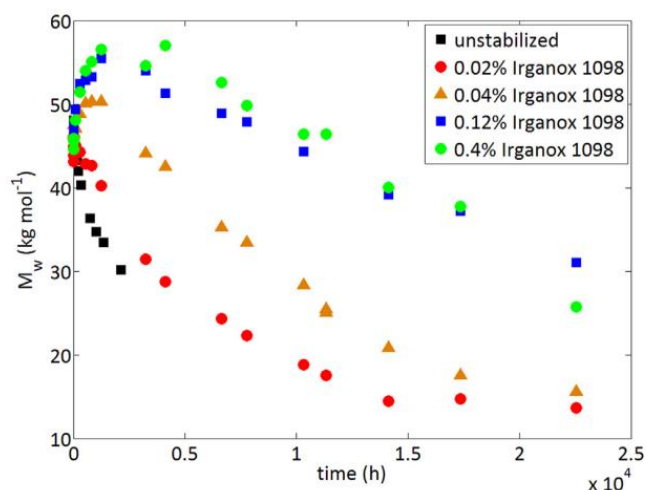


Figure I - 40 : Evolution de la masse molaire en poids  $M_w$  en fonction du temps d'exposition du PA 11 avec différents taux d'Irganox® 1098 après exposition 90°C<sup>111</sup>.

La Figure I - 40 montre deux phénomènes intéressants. Tout d'abord, pour une masse molaire en poids donnée, l'ajout de l'antioxydant Irganox® 1098 permet de retarder l'atteinte de cette  $M_w$ , par exemple pour  $M_w=30$  kg/mol,  $t(I=0\%) = 0,25$  h et  $t(I=0,04\%)=1,2$  h.

Ensuite, au-delà d'un certain pourcentage, la masse molaire augmente sur les premiers instants de vieillissement. Cette augmentation est due selon les auteurs à la postpolycondensation rendue possible par la présence en excès de l'antioxydant.

## IV.2 Synthèse

Les propriétés mécaniques et physico-chimiques dépendent du taux de cristallinité ou des masses molaires. L'augmentation du taux de cristallinité génère une augmentation de la rigidité du matériau (augmentation du module de Young) diminuant ainsi la capacité du matériau à se déformer.

Cette modification des caractéristiques physico-chimiques peut s'effectuer non seulement par des procédés spécifiques de mise en œuvre d'échantillons, comme par exemple un refroidissement lent, mais également par une exposition prolongée à certaines températures. Nous avons vu par exemple que l'exposition du PBT à des températures entre 140°C et 200°C conduit à une augmentation de la concentration en acides carboxyliques de bouts de chaînes (Figure I - 32) mais également une diminution de la contrainte à rupture. L'exposition du PBT dans des conditions de chaleur humide conduit à une diminution de la masse molaire par un phénomène de coupure de chaînes et à une diminution de l'allongement à rupture (Figure I - 31). Si l'on suit le raisonnement établi dans la première partie, cette diminution de la masse molaire s'accompagne d'une augmentation du taux de cristallinité. La fragilisation du polymère est donc le résultat d'un phénomène conjugué : l'augmentation de  $\chi_c$  et la diminution de  $M_w$ . Cet aspect a été mis en exergue lors de l'étude de l'hydrolyse du PET par Arhant *et al*<sup>85</sup>.

La fragilisation du polymère, c'est-à-dire la disparition de sa capacité à se déformer plastiquement, a été identifiée à travers une valeur particulière, la masse molaire critique  $M'_c$ . Cette masse molaire critique peut être intrinsèque au polymère étudié, mais peut également dépendre de l'indice de polydispersité comme dans le cas du PE. Nous allons prendre par la suite l'hypothèse que le PBT, du fait de son IP égal à 2 et de sa polymérisation par polycondensation, aura une masse molaire critique constante quel que soit le grade étudié.

Nous avons, dans un second temps, abordé rapidement l'aspect cinétique des dégradations thermique ou hydrolytique. La connaissance des fonctions chimiques issues de la dégradation et leur cinétique de formations permet d'établir des équations de dégradation permettant une connaissance approfondie de la dégradation et d'établir par exemple une température d'utilisation optimale.

Enfin, un autre moyen de limiter la dégradation du polymère consiste à protéger celui-ci avec des additifs qui vont se sacrifier lors de l'exposition du matériau à différentes conditions. Ces antioxydants sont ajoutés en faible quantité et permettent une protection de la matière, de sa mise en œuvre jusqu'à sa fin de vie. En principe, ceux-ci n'influencent pas les propriétés mécaniques mais jouent le rôle de bouclier face aux facteurs de dégradation.

## V Conclusions et stratégie d'étude

Cette étude bibliographique nous a permis de mettre en valeur le fait que les propriétés mécaniques des polymères sont dépendantes de leurs propriétés physico-chimiques et des conditions d'expérimentation.

Tout d'abord, le PBT est un polymère semi-cristallin dont la phase cristalline peut présenter deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  au repos. L'existence du polymère contenant 100% de phase  $\beta$  nécessite la sollicitation du polymère à une déformation supérieure à 12% ou supérieure à 80MPa. A ce stade, nous ne pensons pas que la contrainte et le déplacement du levier soient suffisants pour induire la formation de la phase  $\beta$  et la fragilisation des leviers.

Ensuite, les propriétés mécaniques annoncées sont dépendantes des conditions de test. C'est pour cela que lors d'un essai de traction par exemple la vitesse de sollicitation est toujours précisée. L'augmentation de celle-ci conduit à une diminution du temps de relaxation nécessaire aux chaînes macromoléculaires pour se déformer. On observera donc un changement de l'allongement à rupture mais également de la contrainte au seuil ou à rupture lorsque la vitesse de sollicitation varie.

Troisièmement, on comprend également que les propriétés physico-chimiques sont dépendantes de la mise en œuvre du polymère. Par exemple un refroidissement lent mènera probablement à un taux de cristallinité plus élevé qu'un refroidissement rapide. Cette modification du taux de cristallinité, représentant la rigidité du matériau, va donc amener une augmentation du module de Young mais empêcher le matériau de se déformer,  $\epsilon_R$  va donc diminuer.

Quatrièmement, on observe que les propriétés mécaniques sont également liées aux masses molaires en nombre et en poids, la première sensible aux courtes chaînes et la deuxième aux chaînes plus longues. De petites chaînes auront moins de capacité à se réorienter que de longues chaînes. La connaissance de ce(s) paramètre(s), avec les produits de dégradation, permet d'établir des équations de dégradation de la matière et éventuellement un modèle de dégradation pouvant servir à la détermination des paramètres optimaux pour la mise en œuvre ou l'utilisation du polymère.

Enfin, on constate que les polymères sont sensibles aux conditions de mise en œuvre et au profil d'utilisation. Ainsi, l'exposition de polymères à des facteurs tels que la température ou la présence d'eau conduit irrémédiablement à une modification des propriétés physico-chimiques et mécaniques. Cet aspect se traduit par une augmentation du taux de cristallinité, par l'épaississement des lamelles cristallines dues aux coupures de chaînes en phase amorphe (i.e. diminution de  $M_n$  et  $M_w$ ). Plus la masse molaire diminue, plus le matériau va perdre sa capacité à se déformer plastiquement, jusqu'à

la disparition de ce domaine liée à l'atteinte d'une masse molaire critique  $M_c$ . On peut alors établir une carte de fragilisation  $\chi_c$ - $M_w$  sur laquelle va se dessiner une frontière correspondant à cette zone de transition du comportement ductile vers un comportement fragile. On pourra donc l'utiliser avec, par exemple, un modèle de dégradation cinétique pour connaître le comportement du matériau. Il ne faut cependant pas oublier que même si cette cartographie est utile, le design de la pièce finie n'en reste pas moins important et conduira à des modulations de l'impact anticipé.

Les connecteurs APTIV sont fabriqués par le procédé de moulage par injection. Ce procédé implique une structure cristallographique complexe qui peut être impactée par de nombreux paramètres tels que la température du moule, la vitesse d'injection ou encore le temps de maintien. Dans le cadre de cette étude, nous avons décidé de nous focaliser principalement sur la température de fourreau et le temps de résidence, c'est-à-dire le temps que va passer la matière à l'état fondu. Suivant le raisonnement précédent, il est aisé de supposer que la matière va se dégrader lors de sa mise en œuvre.

Lors de l'élaboration d'une pièce et de son moule, il est possible d'effectuer une simulation numérique du cycle d'injection (hors dosage) et de constater l'effet d'un paramètre tel que le temps de remplissage ou la position du seuil, sur l'état de la pièce. Ces simulations ne conduisent pas à une vérité absolue et ne dispensent pas d'essais avec des prototypes, mais permettent d'effectuer des changements (rajouter des seuils, modifier leur position, modifier le temps de remplissage...) si les résultats ne sont pas ceux attendus ou s'il y a un risque sur l'état final de la pièce. Dans le cadre du PBT, les simulations numériques représentent plutôt bien la présence de bulles d'air dans le levier au travers du résultat « retrait ». Si l'on se réfère au résultat de ligne de soudure, celui-ci montre que la position des lignes de soudure n'est « à priori » pas préjudiciable pour le mouvement du levier. En conséquence, il ne s'agit pas d'un phénomène sur lequel nous allons nous attarder.

Lors de la mise en production de pièce, des pièces incomplètes peuvent être produites. Ce sont des pièces sur lesquelles il va y avoir des manques de matière, qui vont se casser lors de leur démoulage par les éjecteurs. Dans un souci d'amélioration de l'empreinte carbone des connecteurs APTIV, les carottes ou autres pièces incomplètes sont rebroyées et ajoutées dans un certain pourcentage à la matière vierge et au colorant. Nous avons alors la composition suivante : X% de matière vierge, Y% de colorant (facultatif) et Z% de rebroyé.

Il est possible de protéger la matière face à ces facteurs de dégradation en ajoutant des additifs tels que les antioxydants phénoliques pouvant cependant avoir un impact sur les propriétés mécaniques des polymères.



Enfin, l'établissement de la géométrie du levier du connecteur s'est décidée afin que celui-ci puisse subir un déplacement au moins égal à celui subi lors de l'assemblage de la partie « mâle » et « femelle ». Avant de livrer les pièces, et pour chaque lot de production, un échantillon représentatif de la taille du lot est testé par le département qualité à l'aide du test, appelé calibre hors limite. Ce test consiste à lever levier jusqu'à une valeur légèrement supérieure à la hauteur de l'ergot lors de l'assemblage avec la partie « mâle ». En cas de non casse lors de test, on considérera qu'aucune pièce ne cassera lors de l'assemblage chez le câbliez.

Nous proposons donc dans ce manuscrit une étude, non exhaustive, de la dégradation du PBT dans le cadre d'une exposition à la température et à l'eau. Cela nous permettra de lever certains verrous exposés ici :

- L'évolution des propriétés mécaniques du PBT lors son exposition à des températures inférieures à sa température de fusion dans le cadre de la thermo-oxydation et de l'hydrolyse.
- L'établissement du  $M'_{wc}$  suite aux différentes expositions avec un traceur de fragilisation sélectionné.
- L'évolution des propriétés mécaniques du PBT lors de son exposition à des températures supérieures à sa température de fusion par l'intermédiaire du procédé d'injection.
- La modélisation de la dégradation du PBT dans le cadre de l'hydrolyse et d'une exposition thermique.



## VI Références

- (1) Radusch, H. -J. Poly(Butylene Terephthalate). In *Handbook of Thermoplastic Polyesters*; Fakirov, S., Ed.; Wiley, 2002; pp 389–419. <https://doi.org/10.1002/3527601961.ch8>.
- (2) Cheng, S. Z. D.; Pan, R.; Wunderlich, B. Thermal Analysis of Poly(Butylene Terephthalate) for Heat Capacity, Rigid-Amorphous Content, and Transition Behavior. *Makromol. Chem.* **1988**, *189* (10), 2443–2458. <https://doi.org/10.1002/macp.1988.021891022>.
- (3) Pyda, M.; Nowak-Pyda, E.; Heeg, J.; Huth, H.; Minakov, A. A.; Di Lorenzo, M. L.; Schick, C.; Wunderlich, B. Melting and Crystallization of Poly(Butylene Terephthalate) by Temperature-Modulated and Superfast Calorimetry. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2006**, *44*, 1364–1377.
- (4) Gránásy, L.; Pusztai, T.; Douglas, J. F. Insights into Polymer Crystallization from Phase-Field Theory. In *Encyclopedia of Polymers and Composites*; Palsule, S., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013; pp 1–35. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-37179-0\\_30-1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-37179-0_30-1).
- (5) Pukánszky, B.; Mudra, I.; Staniek, P. Relation of Crystalline Structure and Mechanical Properties of Nucleated Polypropylene. *J. Vinyl. Addit. Technol.* **1997**, *3* (1), 53–57. <https://doi.org/10.1002/vnl.10165>.
- (6) Talbott, M. F.; Springer, G. S.; Berglund, L. A. The Effects of Crystallinity on the Mechanical Properties of PEEK Polymer and Graphite Fiber Reinforced PEEK. *J. Compos. Mater.* **1987**, *21* (11), 1056–1081. <https://doi.org/10.1177/002199838702101104>.
- (7) Li, H.; Huneault, M. A. Effect of Nucleation and Plasticization on the Crystallization of Poly(Lactic Acid). *Polymer* **2007**, *48* (23), 6855–6866. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.09.020>.
- (8) Zhang, W.; Li, J.; Shang, Y.; Li, H.; Jiang, S.; An, L. Temperature Dependence of Tensile Behavior in Poly(Butylene Terephthalate) with Different Crystallinity. *Mater. Des.* **2017**, *129*, 143–150. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.04.035>.
- (9) Yu, T.; Wu, C. M.; Chang, C. Y.; Wang, C. Y.; Rwei, S. P. Effects of Crystalline Morphologies on the Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforcing Polymerized Cyclic Butylene Terephthalate Composites. *Express Polym. Lett.* **2012**, *6* (4), 318–328. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2012.35>.
- (10) Song, F.; Wang, Q.; Wang, T. The Effects of Crystallinity on the Mechanical Properties and the Limiting PV (Pressure×velocity) Value of PTFE. *Tribol. Int.* **2016**, *93*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.09.017>.
- (11) Yokouchi, M.; Sakakibara, Y.; Chatani, Y.; Tadokoro, H.; Tanaka, T. Structures of Two Crystalline Forms of Poly(Butylene Terephthalate) and Reversible Transition between Them by Mechanical Deformation. *Macromolecules* **1976**, *9* (2), 266–273.
- (12) Dobrovolny-Maraud, E. Spectroscopic Characterization of the  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  Crystalline Phase Transition in Poly(Butylene Terephthalate) and Its Copolymers with Poly(Tetramethylene Oxide). *Macromolecules* **1987**, *20* (5), 1022–1029.
- (13) Tashiro, K.; Nakai, Y.; Kobayashi, M.; Tadokoro, H. Solid-State Transition of Poly(Butylene Terephthalate) Induced by Mechanical Deformation. *Macromolecules* **1980**, *13*, 137–145.
- (14) Stein, R. S.; Misra, A. Morphological Studies on Polybutylene Terephthalate. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1980**, *18* (2), 327–342. <https://doi.org/10.1002/pol.1980.180180215>.
- (15) Fayolle, B. Fragilisation Du Polypropylène Induite Par Oxydation, Ecole nationale supérieure des arts et métiers, 2001.

- (16) Misra, A.; Garg, S. N. Morphology and Properties of Poly(Butylene Terephthalate). *J. Polym. Sci. B Polym. Lett. Ed.* **1982**, 20 (2), 121–125. <https://doi.org/10.1002/pol.1982.130200208>.
- (17) Konishi, T.; Sakatsuji, W.; Fukao, K.; Miyamoto, Y. Temperature Dependence of Lamellar Thickness in Isothermally Crystallized Poly(Butylene Terephthalate). *Macromolecules* **2016**, 49 (6), 2272–2280. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00126>.
- (18) Illers, K.-H. Heat of Fusion and Specific Volume of Poly(Ethylene Terephthalate) and Poly(Butylene Terephthalate). *Colloid Polymer. Sci.* **1980**, 258 (2), 117–124. <https://doi.org/10.1007/BF01498267>.
- (19) Alberola, N.; Cavaille, J. Y.; Perez, J. Mechanical Spectrometry of Alpha Relaxations of High-Density Polyethylene. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1990**, 28 (4), 569–586. <https://doi.org/10.1002/polb.1990.090280410>.
- (20) Jordens, K. The Influence of Molecular Weight and Thermal History on the Thermal, Rheological, and Mechanical Properties of Metallocene-Catalyzed Linear Polyethylenes. *Polymer* **2000**, 41 (19), 7175–7192. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00073-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00073-2).
- (21) Chu, J.-N.; Schultz, J. M. The Influence of Microstructure on the Failure Behaviour of PEEK. *J. Mater. Sci.* **1990**, 25, 3746–3752.
- (22) Choupin, T. Performances mécaniques de matériaux composites à matrice thermoplastique PEKK liées aux paramètres de mise en oeuvre; Champs-sur-Marne, 2017; p 77455.
- (23) Arnoult, M.; Dargent, E.; Mano, J. F. Mobile Amorphous Phase Fragility in Semi-Crystalline Polymers: Comparison of PET and PLLA. *Polymer* **2007**, 48 (4), 1012–1019. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.12.053>.
- (24) Lustiger, A.; Marzinsky, C. N.; Mueller, R. R. Spherulite Boundary Strengthening Concept for Toughening Polypropylene. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1998**, 36, 2047–2056.
- (25) Way, J. L.; Atkinson, J. R.; Nutting, J. The Effect of Spherulite Size on the Fracture Morphology of Polypropylene. *J. Mater. Sci.* **1974**, 9 (2), 293–299.
- (26) Huan, Q.; Zhu, S.; Ma, Y.; Zhang, J.; Zhang, S.; Feng, X.; Han, K.; Yu, M. Markedly Improving Mechanical Properties for Isotactic Polypropylene with Large-Size Spherulites by Pressure-Induced Flow Processing. *Polymer* **2013**, 54 (3), 1177–1183.
- (27) Bédoui, F.; Diani, J.; Régnier, G. Micromechanical Modeling of Elastic Properties in Polyolefins. *Polymer* **2004**, 45 (7), 2433–2442. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.01.028>.
- (28) Bedoui, F.; Diani, J.; Regnier, G.; Seiler, W. Micromechanical Modeling of Isotropic Elastic Behavior of Semicrystalline Polymers. *Acta Mater.* **2006**, 54 (6), 1513–1523. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.11.028>.
- (29) Diani, J.; Bédoui, F.; Régnier, G. On the Relevance of the Micromechanics Approach for Predicting the Linear Viscoelastic Behavior of Semi-Crystalline Poly(Ethylene)Terephthalates (PET). *Mater. Sci. Eng. A* **2008**, 475 (1–2), 229–234. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.05.002>.
- (30) Tzoganakis, C.; Vlachopoulos, J.; Hamielec, A. E.; Shinozaki, D. M. Effect of Molecular Weight Distribution on the Rheological and Mechanical Properties of Polypropylene. *Polym. Eng. Sci.* **1989**, 29 (6), 390–396. <https://doi.org/10.1002/pen.760290607>.
- (31) Bueche, F. The Viscoelastic Properties of Plastics. *J. Chem. Phys.* **1954**, 22 (4), 603–609. <https://doi.org/10.1063/1.1740133>.
- (32) Perego, G.; Cella, G. D.; BASTIOLI, C. Effect of Molecular Weight and Crystallinity on Poly(Lactic Acid) Mechanical Properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 59, 37–43.

- (33) Salem, D. R. Development of Crystalline Order during Hot-Drawing of Poly(Ethylene Terephthalate) Film: Influence of Strain Rate. *Polymer* **1992**, 33 (15), 3182–3188. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(92\)90232-L](https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)90232-L).
- (34) Barba, D. Temperature and Strain Rate Dependences on Hardening and Softening Behaviours in Semi-Crystalline Polymers: Application to PEEK. *Int. J. Solids Struct.* **2020**, 182–183, 205–217.
- (35) Fayolle, B.; Audouin, L.; Verdu, J. Oxidation Induced Embrittlement in Polypropylene - a Tensile Testing Study. *Polym. Deg. Stab.* **2000**, 70 (3), 333–340.
- (36) Reano, A. F.; Guinault, A.; Richaud, E.; Fayolle, B. Polyethylene Loss of Ductility during Oxidation: Effect of Initial Molar Mass Distribution. *Polym. Deg. Stab.* **2018**, 149, 78–84. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.01.021>.
- (37) Samperi, F.; Puglisi, C.; Alicata, R.; Montaudo, G. Thermal Degradation of Poly(Butylene Terephthalate) at the Processing Temperature. *Polym. Deg. Stab.* **2004**, 83 (1), 11–17. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00167-8](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00167-8).
- (38) Montaudo, G.; Puglisi, C.; Samperi, F. Primary Thermal Degradation Mechanisms of Poly(Ethylene Terephthalate) and Poly(Butylene Terephthalate). *Polym. Deg. Stab.* **1993**, 42 (1), 13–28. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(93\)90021-A](https://doi.org/10.1016/0141-3910(93)90021-A).
- (39) Carroccio, S.; Rizzarelli, P.; Scaltro, G.; Puglisi, C. Comparative Investigation of Photo- and Thermal-Oxidation Processes in Poly(Butylene Terephthalate). *Polymer* **2008**, 49 (16), 3371–3381. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.05.015>.
- (40) Carroccio, S.; Puglisi, C.; Montaudo, G. Mechanisms of Thermal Oxidation of Poly(Bisphenol A Carbonate). *Macromolecules* **2002**, 35 (11), 4297–4305. <https://doi.org/10.1021/ma012077t>.
- (41) Okamba-Diogo, O.; Richaud, E.; Verdu, J.; Fernagut, F.; Guilment, J.; Fayolle, B. Investigation of Polyamide 11 Embrittlement during Oxidative Degradation. *Polymer* **2016**, 82, 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.11.025>.
- (42) Ballara, A.; Verdu, J. Physical Aspects of the Hydrolysis of Polyethylene Terephthalate. *Polym. Deg. Stab.* **1989**, 26 (4), 361–374. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(89\)90114-6](https://doi.org/10.1016/0141-3910(89)90114-6).
- (43) Richaud, E.; Farcas, F.; Bartolomé, P.; Fayolle, B.; Audouin, L.; Verdu, J. Effect of Oxygen Pressure on the Oxidation Kinetics of Unstabilised Polypropylene. *Polym. Deg. Stab.* **2006**, 91 (2), 398–405. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.043>.
- (44) Goje, A. S. Auto-Catalyzed Hydrolytic Depolymerization of Poly(Butylene Terephthalate) Waste at High Temperature. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2006**, 45 (2), 171–181. <https://doi.org/10.1080/03602550500374012>.
- (45) Kelleher, P. G.; Wentz, R. P.; Falcone, D. R. Hydrolysis of Poly(Butylene Terephthalate). *Polym. Eng. Sci.* **1982**, 22 (4), 260–264. <https://doi.org/10.1002/pen.760220408>.
- (46) Pryde, C. A.; Kelleher, P. G.; Hellman, M. Y.; Wentz, R. P. The Hydrolytic Stability of Some Commercially Available Polycarbonates. *Polym. Eng. Sci.* **1982**, 22 (6), 370–375. <https://doi.org/10.1002/pen.760220608>.
- (47) Rivaton, A. Photochemistry of Poly(Butyleneterephthalate): 2—Identification of the IR-Absorbing Photooxidation Products. *Polym. Deg. Stab.* **1993**, 41 (3), 297–310. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(93\)90076-U](https://doi.org/10.1016/0141-3910(93)90076-U).
- (48) Rivaton, A.; Serre, F.; Gardette, J. L. Oxidative and Photooxidative Degradations of PP/PBT Blends. *Polym. Deg. Stab.* **1998**, 62 (1), 127–143. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00271-1](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00271-1).

- (49) Injection Molded Plastics Market Size, Share & Trends Analysis Report By Raw Material (Polypropylene, ABS, HDPE, Polystyrene), By Application (Packaging, Automotive & Transportation, Electronics, Medical), By Region, And Segment Forecasts, 2020 - 2027 <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/injection-molded-plastics-market> (accessed 2020 -09 -10).
- (50) Fédération Plasturgie et Composites. Publication Du Panorama 2015 : Découvrez Les Indicateurs Économiques de Référence de La Plasturgie et Des Composites. Fédération de la plasturgie et des composites.
- (51) VERA, J. Texturation de Surface de Pièces Polymères Injectées à Partir de La Structuration Submicronique Du Moule, Université de Lyon, Lyon, 2017.
- (52) Mendoza, R. Morphologies Induites Dans Les Pièces En Polyoléfine Moulées Par Injection. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers, 2005.
- (53) Vite, M. Relations Entre Microstructure, Propriétés Mécaniques et Résistance à La Rayure Du Polypropylène Injecté. Thèse de doctorat, Université de Savoie, 2009.
- (54) Fujiyama, M.; Wakino, T. Structure of Skin Layer in Injection-molded Polypropylene.Pdf. *J. Appl. Polym. Sci.* **1988**, *35*, 29–49.
- (55) Čermák, R.; Obadal, M.; Ponížil, P.; Polášková, M.; Stoklasa, K.; Lengálová, A. Injection-Moulded  $\alpha$ - and  $\beta$ -Polypropylenes: I. Structure vs. Processing Parameters.Pdf. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 1838–1845.
- (56) Mendoza, R.; Régnier, G.; Seiler, W.; Lebrun, J. L. Spatial Distribution of Molecular Orientation in Injection Molded IPP: Influence of Processing Conditions. *Polymer* **2003**, *44* (11), 3363–3373. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00253-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00253-2).
- (57) Pantani, R.; Coccorullo, I.; Speranza, V.; Titomanlio, G. Modeling of Morphology Evolution in the Injection Molding Process of Thermoplastic Polymers. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30* (12), 1185–1222. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2005.09.001>.
- (58) Hnatkova, E.; Dvorak, Z. Effect of the Skin-Core Morphology on the Mechanical Properties of Injection-Moulded Parts. *Mater. Tehnol.* **2016**, *50* (2), 195–198. <https://doi.org/10.17222/mit.2014.151>.
- (59) Hobbs, S. Y.; Pratt, C. F. The Effect of Skin-Core Morphology on the Impact Fracture of Poly(Butylene Terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.* **1975**, *19* (6), 1701–1722. <https://doi.org/10.1002/app.1975.070190621>.
- (60) Baradi, M. B. A Step towards Predicting the Mechanical Properties of Weld Lines in Injection-Molded Short Fiber-Reinforced Thermoplastics, Ecole nationale supérieure des arts et métiers, 2019.
- (61) Laiarinandrasana, L.; Selles, N.; Klinkova, O.; Morgeneyer, T. F.; Proudhon, H.; Helfen, L. Structural versus Microstructural Evolution of Semi-Crystalline Polymers during Necking under Tension: Influence of the Skin-Core Effects, the Relative Humidity and the Strain Rate. *Polym. Test.* **2016**, *55*, 297–309. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.09.012>.
- (62) Kuzmanović, M.; Delva, L.; Cardon, L.; Ragaert, K. The Effect of Injection Molding Temperature on the Morphology and Mechanical Properties of PP/PET Blends and Microfibrillar Composites. *Polymers* **2016**, *8* (10), 355. <https://doi.org/10.3390/polym8100355>.
- (63) Feldmann, M. The Effects of the Injection Moulding Temperature on the Mechanical Properties and Morphology of Polypropylene Man-Made Cellulose Fibre Composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2016**, *87*, 146–152. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.04.022>.

- (64) Shibaya, M.; Ishihara, H.; Yamashita, K.; Yoshihara, N.; Nonomura, C. Effect of Mold Temperature on Structure and Property Variations of PBT Injection Moldings in the Thickness Direction. *Intern. Polymer Processing* **2004**, 3 (XIX), 303–307.
- (65) Banik, K.; Mennig, G. Influence of the Injection Molding Process on the Creep Behavior of Semicrystalline PBT During Aging Below Its Glass Transition Temperature. *Mech. Time-Depend. Mater.* **2005**, 9 (4), 45–55. <https://doi.org/10.1007/s11043-005-9003-9>.
- (66) Dar, U. A.; Xu, Y. J.; Zakir, S. M.; Saeed, M.-U. The Effect of Injection Molding Process Parameters on Mechanical and Fracture Behavior of Polycarbonate Polymer. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, 134 (7). <https://doi.org/10.1002/app.44474>.
- (67) Bociaga, E. The Effect of Mold Temperature and Injection Velocity on Selected Properties of Polyethylene Moldings. *Polimery* **2000**, 45 (11/12), 830–836. <https://doi.org/10.14314/polimery.2000.830>.
- (68) Fitchmun, D. R.; Mencik, Z. Morphology of Injection-Molded Polypropylene. *J. Polym. Sci. A-2 Polym. Phys.* **1973**, 11 (5), 951–971. <https://doi.org/10.1002/pol.1973.180110512>.
- (69) Choi, E. Y.; Kim, S. W.; Kim, C. K. In Situ Grafting of Polybutylene Terephthalate onto Multi-Walled Carbon Nanotubes by Melt Extrusion, and Characteristics of Their Composites with Polybutylene Terephthalate. *Compos. Sci. Technol.* **2016**, 132, 101–107. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.07.003>.
- (70) Kalay, G.; Bevis, M. J. Processing and Physical Property Relationships in Injection-molded Isotactic Polypropylene. 1. Mechanical Properties. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1997**, 35, 241–263.
- (71) Zipper, P.; Jánosi, A.; Geymayer, W.; Ingolic, E.; Fleischmann, E. Comparative X-Ray Scattering, Microscopical, and Mechanical Studies on Rectangular Plates Injection Molded from Different Types of Isotactic Polypropylene: Studies on Injection Molded Polypropylene Plates. *Polym. Eng. Sci.* **1996**, 36 (4), 467–482. <https://doi.org/10.1002/pen.10433>.
- (72) Mendes, A. A.; Cunha, A. M.; Bernardo, C. A. Study of the Degradation Mechanisms of Polyethylene during Reprocessing. *Polym. Deg. Stab.* **2011**, 96 (6), 1125–1133. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.02.015>.
- (73) Torres, N.; Robin, J. J.; Boutevin, B. Study of Thermal and Mechanical Properties of Virgin and Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) before and after Injection Molding. *Eur. Polym. J.* **2000**, 36 (10), 2075–2080. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(99\)00301-8](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(99)00301-8).
- (74) Kuo, H.-C.; Jeng, M.-C. Effects of Part Geometry and Injection Molding Conditions on the Tensile Properties of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Polymer. *Mater. Des.* **2010**, 31 (2), 884–893. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.07.041>.
- (75) Kim, J. K.; Song, J. H.; Chung, S. T.; Kwon, T. H. Morphology and Mechanical Properties of Injection Molded Articles with Weld-lines. *Polym. Eng. Sci.* **1997**, 37 (1), 228–241.
- (76) Nicodeau, C. Continuous Welding Modeling of Thermoplastic Matrix Composites. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers, 2005.
- (77) Okamba-Diogo, O. Thermo-oxydation des polyamides. Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des arts et métiers, Paris, 2015.
- (78) Nait-Ali, L. K.; Colin, X.; Bergeret, A. Kinetic Analysis and Modelling of PET Macromolecular Changes during Its Mechanical Recycling by Extrusion. *Polym. Deg. Stab.* **2011**, 96 (2), 236–246. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.11.004>.



- (79) Samperi, F.; Puglisi, C.; Alicata, R.; Montaudo, G. Thermal Degradation of Poly(Ethylene Terephthalate) at the Processing Temperature. *Polym. Deg. Stab.* **2004**, *83* (1), 3–10. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00166-6](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00166-6).
- (80) Manabe, N.; Yokota, Y. The Method for Analyzing Anhydride Formed in Poly(Butylene Terephthalate) (PBT) during Thermal and Photo-Degradation Processes and Applications for Evaluation of the Extent of Degradation. *Polym. Deg. Stab.* **2000**, *69* (2), 183–190. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(00\)00059-8](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00059-8).
- (81) Passalacqua, V.; Pilati, F.; Zamboni, V.; Fortunato, B.; Manaresi, P. Thermal Degradation of Poly(Butylene Terephthalate). *Polymer* **1976**, *17* (12), 1044–1048. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(76\)90004-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(76)90004-5).
- (82) Devaux, J.; Godard, P.; Mercier, J.-P. Etude cinétique de la dégradation du poly(oxytétraméthylèneoxytéréphtaloyle). *Makromol. Chem.* **1978**, *179* (9), 2201–2209. <https://doi.org/10.1002/macp.1978.021790909>.
- (83) Choupin, T. Mechanical Performances of PEKK Thermoplastic Composites Linked to Their Processing Parameters. Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des arts et métiers, Paris, 2017.
- (84) Saito, O. Effects of High Energy Radiation on Polymers II. End-Linking and Gel Fraction. *J. Phys. Soc. Japan* **1958**, *13*, 1451–1464.
- (85) Arhant, M.; Le Gall, M.; Le Gac, P.-Y.; Davies, P. Impact of Hydrolytic Degradation on Mechanical Properties of PET - Towards an Understanding of Microplastics Formation. *Polym. Deg. Stab.* **2019**, *161*, 175–182. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.01.021>.
- (86) Fayolle, B.; Audouin, L.; Verdu, J. Radiation Induced Embrittlement of PTFE. *Polymer* **2003**, *44* (9), 2773–2780. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00116-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00116-2).
- (87) Bastioli, C.; Guanella, I.; Romano, G. Effects of Water Sorption on the Physical Properties of PET, PBT, and Their Long Fibers Composites. *Polym. Compos.* **1990**, *11* (1), 1–9. <https://doi.org/10.1002/pc.750110102>.
- (88) Fayolle, B.; Richaud, E.; Colin, X.; Verdu, J. Review: Degradation-Induced Embrittlement in Semi-Crystalline Polymers Having Their Amorphous Phase in Rubbery State. *J. Mater. Sci.* **2008**, *43* (22), 6999–7012. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3005-3>.
- (89) Kishore, K.; Sankaralingam, S. Kinetic analysis of the data on the effect of humidity on the stability of poly(butylene terephthalate). *Polym. Eng. Sci.* **1984**, *24* (13), 1043–1046. <https://doi.org/10.1002/pen.760241308>.
- (90) Le Marec, P. E.; Ferry, L.; Quantin, J.-C.; Bénézet, J.-C.; Bonfils, F.; Guilbert, S.; Bergeret, A. Influence of Melt Processing Conditions on Poly(Lactic Acid) Degradation: Molar Mass Distribution and Crystallization. *Polym. Deg. Stab.* **2014**, *110*, 353–363. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.10.003>.
- (91) Gogolewski, S.; Jovanovic, M.; Perren, S. M.; Dillon, J. G.; Hughes, M. K. The Effect of Melt-Processing on the Degradation of Selected Polyhydroxyacids: Polylactides, Polyhydroxybutyrate, and Polyhydroxybutyrate-Co-Valerates. *Polym. Deg. Stab.* **1993**, *40* (3), 313–322. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(93\)90137-8](https://doi.org/10.1016/0141-3910(93)90137-8).
- (92) Assadi, R.; Colin, X.; Verdu, J. Irreversible Structural Changes during PET Recycling by Extrusion. *Polymer* **2004**, *45* (13), 4403–4412. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.04.029>.
- (93) Creton, C.; Kramer, E.; Brown, H.; Hui, C. Adhesion and Fracture of Interfaces between Immiscible Polymers: From the Molecular to the Continuum Scale. *Adv. Polym. Sci.* **2001**, *156*, 53–136.



- (94) Sha, Y.; Hui, C. Y.; Kramer, E. J. Continuum and Discrete Modeling of Craze Failure at a Crack Tip in a Glassy Polymer. *Macromolecules* **1995**, *28* (7), 10.
- (95) Popli, R.; Mandelkem, L. Influence of Structural and Morphological Factors on the Mechanical Properties of the Polyethylenes. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1987**, *25*, 441–483.
- (96) Gervat, L. Structure, Propriétés Mécaniques et Renforcement Au Choc Du PBT. Thèse de doctorat, Paris 6, 2001.
- (97) Fetters, L. J.; Lohse, D. J.; Colby, R. H. In *Chain dimensions and entanglement spacing*; Physical properties of polymers Handbook; New York, NY, 2007; pp 447–454.
- (98) Stearne, J. M.; Ward, I. M. The Tensile Behaviour of Polyethylene Terephthalate. *J. Mater. Sci.* **1969**, *4* (12), 1088–1096. <https://doi.org/10.1007/BF00549849>.
- (99) Rasselet, D.; Ruellan, A.; Guinault, A.; Miquelard-Garnier, G.; Sollogoub, C.; Fayolle, B. Oxidative Degradation of Polylactide (PLA) and Its Effects on Physical and Mechanical Properties. *Eur. Polym. J.* **2014**, *50*, 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.10.011>.
- (100) Fayolle, B.; Colin, X.; Audouin, L.; Verdu, J. Mechanism of Degradation Induced Embrittlement in Polyethylene. *Polym. Deg. Stab.* **2007**, *92* (2), 231–238. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.11.012>.
- (101) Hocker, S. J. A.; Kim, W. T.; Schniepp, H. C.; Kranbuehl, D. E. Polymer Crystallinity and the Ductile to Brittle Transition. *Polymer* **2018**, *158*, 72–76. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.10.031>.
- (102) Pillin, I.; Pimbert, S.; Feller, J.-F.; Levesque, G. Crystallization Kinetics of Poly(Butylene Terephthalate) (PBT): Influence of Additives and Free Carboxylic Acid Chain Ends. *Polym. Eng. Sci.* **2001**, *41* (2), 178–191. <https://doi.org/10.1002/pen.10720>.
- (103) Launay, A.; Thominet, F.; Verdu, J. Hydrolysis of Poly(Ethylene Terephthalate): A Kinetic Study. *Polym. Deg. Stab.* **1994**, *46* (3), 319–324. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(94\)90148-1](https://doi.org/10.1016/0141-3910(94)90148-1).
- (104) Richaud, E.; Gilormini, P.; Coquillat, M.; Verdu, J. Crosslink Density Changes during the Hydrolysis of Tridimensional Polyesters: Crosslink Density Changes during Hydrolysis. *Macromol. Theory Simul.* **2014**, *23* (5), 320–330. <https://doi.org/10.1002/mats.201300143>.
- (105) Bardin, A.; Le Gac, P.-Y.; Cérantola, S.; Simon, G.; Bindi, H.; Fayolle, B. Hydrolytic Kinetic Model Predicting Embrittlement in Thermoplastic Elastomers. *Polym. Deg. Stab.* **2020**, *171*, 109002. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.109002>.
- (106) Sono, M.; Kinashi, K.; Sakai, W.; Tsutsumi, N. Spin-Trapping Analysis of Thermal Degradation Reaction of Poly(Butylene Terephthalate). *Macromolecules* **2017**, *50* (1), 254–263. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01942>.
- (107) Sono, M.; Kinashi, K.; Sakai, W.; Tsutsumi, N. Spin-Trapping Analysis and Characterization of Thermal Degradation of Thermoplastic Poly(Ether–Ester) Elastomer. *Macromolecules* **2018**, *51* (3), 1088–1099. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b02654>.
- (108) Pospíšil, J. Mechanistic Action of Phenolic Antioxidants in Polymers—A Review. *Polym. Deg. Stab.* **1988**, *20* (3–4), 181–202. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(88\)90069-9](https://doi.org/10.1016/0141-3910(88)90069-9).
- (109) Pospíšil, J. Chemical and Photochemical Behaviour of Phenolic Antioxidants in Polymer Stabilization—a State of the Art Report, Part I. *Polym. Deg. Stab.* **1993**, *40*, 217–232.
- (110) Pospíšil, J. Chemical and Photochemical Behaviour of Phenolic Antioxidants in Polymer Stabilization: A State of the Art Report, Part II. *Polym. Deg. Stab.* **1993**, *39* (1), 103–115. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(93\)90130-B](https://doi.org/10.1016/0141-3910(93)90130-B).

- (111) Okamba-Diogo, O.; Fernagut, F.; Guilment, J.; Pery, F.; Fayolle, B.; Richaud, E. Thermal Stabilization of Polyamide 11 by Phenolic Antioxidants. *Polym. Deg. Stab.* **2020**, *179*, 109206. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109206>.



# *Chapitre 2 : Matériaux et Méthodes*



## Tables des matières

I	Matériaux .....	107
II	Méthodes et techniques expérimentales .....	108
II.1	Séchage des granulés .....	108
II.2	Préparation des échantillons.....	108
II.2.1	Réalisation de films.....	108
II.2.2	Réalisation d'éprouvettes de traction .....	109
II.2.3	Réalisation de connecteurs .....	110
II.2.4	Vérification des temps de séjour .....	112
II.2.5	Vérification des temps de séchage .....	113
II.2.6	Conditionnement des éprouvettes de traction et des connecteurs .....	114
II.3	Conditions d'expositions des films .....	114
II.3.1	Vieillissement thermique.....	114
II.3.2	Vieillissement humide .....	114
III	Techniques de caractérisation .....	115
III.1	Suivi macroscopique du vieillissement : Essais mécaniques .....	115
III.1.1	Essais de traction .....	115
III.1.2	Essais de traction sur les connecteurs .....	115
III.1.3	Essais Charpy .....	118
III.2	Suivi macromoléculaire du vieillissement .....	120
III.2.1	Rhéologie à l'état fondu .....	120
III.2.2	Chromatographie par perméation de gel .....	120
III.2.3	Spectroscopie InfraRouge à transformée de Fourier .....	121
III.3	Suivi morphologique .....	121
III.3.1	Analyse calorimétrique différentielle à balayage .....	121
III.3.2	Etude de la morphologie sous atmosphère inerte .....	124
III.3.3	Microscope à lumière polarisée .....	124
III.3.4	Diffraction des rayons X.....	125
III.3.4.1	Diffraction des rayons X aux petits angles .....	125
III.3.4.2	Diffraction des rayons X à angle rasant.....	125
IV	Temps d'induction à l'oxydation – température d'induction à l'oxydation .....	127
V	Mesure de prise en eau .....	128
VI	Annexes .....	130
VI.1	Plan du support connecteur.....	130
VI.1	Plan de l'hameçon utilisé pour les tests sur connecteurs .....	131
VII	Références .....	133



## I Matériaux

Ce projet a été réalisé autour des 3 résines principales fournies par la société APTIV. La résine appelée FM825 a été la résine majoritairement utilisée. La seconde matière la plus utilisée lors de production de connecteurs et que nous étudierons est la résine FM927. Enfin, il a été décidé d'observer l'influence d'une résine comprenant un agent nucléant en étudiant la résine appelée FM783.

Les caractéristiques de chaque résine à l'état initial (sous forme de granulés et de film) sont données dans le Tableau II - 1.

Pour des raisons de confidentialité nous avons choisi de garder la notation utilisée au sein d'APTIV pour chaque grade étudié. A ce titre, seule la teneur en PBT et en pigment sera indiquée.

Tableau II - 1 : Propriétés initiales des différents grades utilisés dans cette étude.

Matière	MI (g/10 min)		M <sub>n</sub> (kg/mol)	M <sub>w</sub> (kg/mol)	IP	χ <sub>c</sub> (%)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)
FM825	25,2	Granulé	38	83	2.2	33	224.3	186.5
	-	Film	34	75	2.2	26	223.1	187.4
FM927	18-22	Granulé	34	79	2.3	35	223.9	187.6
	-	Film	36	77	2.2	33	222.9	189.8
FM783 (+ agent nucléant)	50,4	Granulé	29	64	2.2	34	224.8	202.1
	-	Film	30	63	2.1	37	223.9	202.6
FM810	-	Granulé	16	44	2.7	39	223.2	202.9
	-	Film	13	35	2.8	38	222.7	203.6
FM792	-	Granulé				38	222.7	208.2
	-	Film	25	57	2.3	38	223.2	206.9

Parmi les pièces générant le plus de casses, APTIV a remarqué que les pièces noires étaient particulièrement critiques. Ces pièces sont moulées en utilisant un mélange maître formulé (FM810) avec 11% noir de carbone et 82,5% de PBT. Cet FM810 sera principalement utilisé afin de comprendre l'impact du pigment dans la fragilisation de la matière. Dans cette optique, un mélange appelé « teinté masse » noir, composé de noir et carbone et de PBT sera également étudié (que nous appellerons M<sub>4</sub>).

Un mélange maître vert (FM792) anciennement utilisé par APTIV, contenant 70% de PBT et un taux de pigments inférieur à 5% a également été étudié mais uniquement sous forme de films.



## II Méthodes et techniques expérimentales

### II.1 Séchage des granulés

Avant toute mise en œuvre des granulés, et sauf indication contraire par la suite, ceux-ci auront été séchés à 120°C pendant au moins 4h :

- Dans une cloche sous vide dans le cas des granulés utilisés pour presser des films.
- Dans un dessiccateur DR30H à air sec de la marque Engin Plastic Due dans le cas de la mise en œuvre des éprouvettes de 4mm (point de rosée à -30°C).
- Dans une étuve avec point de rosée à -60°C dans le cadre de la production de connecteurs.

Le contrôle du séchage est effectué régulièrement et est détaillé dans la section II.2.5 : *Vérification des temps de séchage*.

### II.2 Préparation des échantillons

#### II.2.1 Réalisation de films

Des granulés des différentes résines (FM825, FM783, FM927, FM810 et FM792), sont pressés pendant 1min30 au moyen d'une presse à compression GIBITRE (plateaux chauffés à 230°C) sous forme de films de  $150 \pm 20\mu\text{m}$  d'épaisseur. L'absence de dégradation pendant la mise en œuvre a été vérifiée par GPC (résultats dans le Tableau II - 1).

Une étude parallèle visant à étudier l'influence des antioxydants sur les propriétés mécaniques a également été réalisée. 3 types d'antioxydants ont été utilisés : l'Irganox® 1010, l'Irganox® 245 et le Revonox® 608. Le Tableau II - 2 donne la notation et la composition des différents mélanges étudiés.

Tableau II - 2 : Composition en antioxydant des échantillons utilisés lors du vieillissement à 180°C.

Nom d'échantillon	0,10- I1010	0,20- I1010	0,10- I1010+R608	0,10-I245	0,20-I245	0,10- I245+R608
Irganox® 1010	0,10 wt%	0,20 wt%	0,10 wt%			
Irganox® 245				0,114 wt%	0,228 wt%	0,114 wt%
Revonox® 608			0,10 wt%			0,10 wt%

## II.2.2 Réalisation d'éprouvettes de traction

Un des aspects de ce travail de thèse a été d'établir des critères de fragilisation. La société APTIV réalise ses processus de qualification matière sur des éprouvettes moulées suivant la norme ISO-527-2 (1A). La forme est donnée en Figure II - 1.

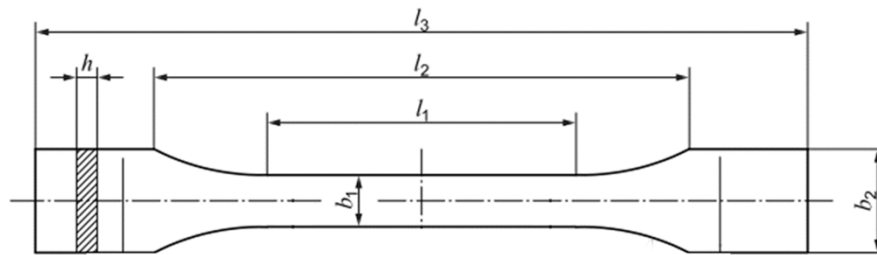


Figure II - 1 : Forme et indication de distance sur des éprouvettes de traction suivant la norme ISO 527-2.

Avec  $l_0 = 50\text{mm}$ ,  $l_1 = 80\text{mm}$ ,  $l_2 = 108\text{mm}$ ,  $l_3 = 47,5\text{mm}$ ,  $h = 4\text{mm}$ ,  $b_1 = 10\text{mm}$  et  $b_2 = 20\text{mm}$ .

Nous avons décidé d'injecter ces éprouvettes avec de la résine FM825 sur la presse à injecter DK Codim 175/140 ayant un diamètre de vis de 36mm et une force de fermeture de 175 tonnes. La température du moule a été fixée à 40°C.

Nous avons fait varier deux paramètres pour les conditions d'injection : le temps de résidence dans le fourreau et la température de ce dernier. Ainsi, nous réalisons une dégradation de la matière in situ au lieu d'un vieillissement post-injection.

Ainsi, nous avons identifié 6 conditions d'injection intéressantes à étudier (Tableau II - 3).

Tableau II - 3 : Temps de séjour et températures de fourreau utilisés lors de la campagne d'injection sur le site du PIMM.

Temps de séjour souhaités	3 min	10 min	15 min	10min	3 min	10 min	15 min
Température de fourreau	240°C	240°C	240°C	260°C	280°C	280°C	280°C

Ces températures ont été choisies comme suit : 240 et 260°C se trouvent être la limite respectivement basse et haute d'injection recommandée par le fournisseur de matière. Il se trouve également que 240°C est aussi la fin du pic de fusion (cf. Figure II - 8). La température la plus élevée (280°C) a été choisie car elle est proche de la température de dégradation située à 300°C.

### II.2.3 Réalisation de connecteurs

Pour essayer de répondre aux questions de l'industriel nous avons décidé de mouler des pièces pouvant être commandées par les clients de la société. Notre choix s'est tourné vers un connecteur à 4 voies de la 4<sup>ème</sup> génération Figure II - 2 :

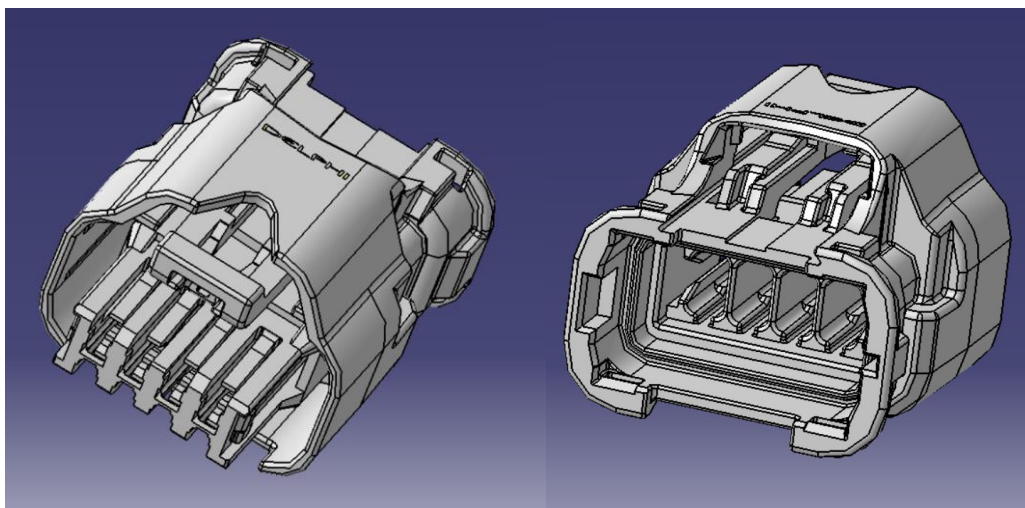


Figure II - 2 : à gauche, vue de devant du connecteur 4 voies injectées. A droite, vue de derrière du connecteur (modélisation Catia® V5).

Afin de connaître la prépondérance de l'hydrolyse par rapport à la thermo-oxydation ou à la thermolyse, nous avons décidé de réaliser des mélanges avec le colorant non étuvé et des mélanges avec le colorant étuvé dans une étuve ventilée pendant 4 h à 120°C. Les résines seules ont toutes été étuvées pendant 4 h à 120°C. Les mélanges contenant de la matière rebroyée non étuvée sont basés sur la résine  $M_{1,NE}$ . Les connecteurs et les carottes issus de cette résine ont été ensuite broyés et les granulés obtenus ont été ensuite injectés à nouveau. Le mélange  $M_{2,E}$  est sur le même principe que le mélange  $M_{2,NE}$  excepté que le colorant a été séché pendant 4 h à 120°C. Le temps entre la sortie du moule et la rentrée dans trémie après broyage est considéré comme négligeable.

Nous avons alors 5 mélanges différents (en plus des résines vierges) pouvant permettre de répondre aux questions précédemment évoquées :

- La résine FM825 seule appelée  $M_{ref}$ .
- FM825 + 2% FM810 non étuvé : appelé  $M_{1,NE}$ .
- FM825 + 2% FM810 étuvé : appelé  $M_{1,E}$ .
- FM825 + 2% FM810 non étuvé + 30% Rebroyé non étuvé : appelé  $M_{2,NE}$ .
- FM825 + 2% FM810 étuvé + 30% Rebroyé étuvé : appelé  $M_{2,E}$ .
- Une résine teintée masse noire : appelé  $M_4$ .

Les essais d'injection ont été réalisés sur une presse à injection SE100 DUZ C250M de Sumitomo avec une force de verrouillage de 100 tonnes et un diamètre de vis de 36mm. La température du moule a été réglée à 40°C.

Tableau II - 4 : Différents mélanges réalisés lors de la campagne d'injection sur le site d'APTIV.

Composition	240°C - 3 min	240°C - 10 min	250°C - 1,8 min	260°C - 10 min	280°C - 3 min	280°C - 10 min
$M_{ref}$	x	x		x	x	x
$M_{1,NE}$	x	x	x	x	x	x
$M_{2,NE}$	x	x	x	x	x	
$M_{1,E}$	x	x	x	x	x	
$M_{2,E}$	x	x			x	
$M_4$				x		

## II.2.4 Vérification des temps de séjour

Nous avons défini dans le chapitre précédent le temps de séjour comme étant dépendant des dimensions du fourreau de la presse à injecter. Seulement, si nous avons été capable de mesurer celui de la presse sur le site du PIMM, nous n'avons pas été capable de mesurer celui du site d'APTIV. Ainsi, nous avons décidé d'utiliser la formule utilisée par APTIV :

$$t_{\text{séjour}} = \frac{8 \times \text{diamètre}_{\text{vis}}}{\text{course injectée}} \times \text{tps de cycle} \quad (II - 1)$$

Sachant que le coefficient 8 correspond à un rapport longueur de vis/diamètre de 20 mm, qui est un standard en plasturgie. La course injectée correspond à la course de dosage soustraite de l'épaisseur du matelas.

Ainsi, nous pouvons calculer les temps de séjour de la matière dans le cas de l'injection des éprouvettes et des connecteurs.

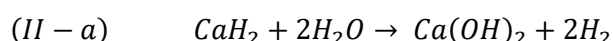
Tableau II - 5 : Calcul des temps de séjour réels lors des campagnes d'injection sur le site d'APTIV et du PIMM.

		240°C	240°C	240°C	260°C	280°C	280°C	280°C
<i>Temps de séjour souhaités</i>		3 min	10 min	15 min	10 min	3 min	10 min	15 min
<i>Course de dosage</i>	APTIV	46 mm	46 mm		46 mm	46 mm	46 mm	
	PIMM	27 mm	27 mm	27 mm	27 mm	27 mm	27 mm	27 mm
<i>Matelas</i>	APTIV	7,76 mm	7,46 mm		7,46 mm	7,98 mm	7,98 mm	
	PIMM	1,3 mm	2,2 mm	2,0 mm	4,0 mm	4,2 mm	4,7 mm	4,3 mm
<i>Temps de cycle</i>	APTIV	22,4 sec	79,4 sec		79,9 sec	22,4 sec	79,4 sec	
	PIMM	22,4 sec	84,1 sec	123 sec	78,5 sec	22,1 sec	74,2 sec	113 sec
<i>Temps de séjour réels</i>	APTIV	2,8 min	9,9 min		9,9 min	2,8 min	10 min	
	PIMM	4,2 min	16,3 min	23,6 min	16,4 min	4,7 min	15,9 min	23,9 min

On remarque alors que les temps de séjour réels obtenus sur le site du PIMM sont bien plus élevés que ceux souhaités. Il est donc possible que les pièces obtenues sur le site du PIMM soient plus dégradées que celles obtenues sur le site d'APTIV.

## II.2.5 Vérification des temps de séchage

Afin d'être certain qu'une durée de 4h était suffisante pour avoir un matériau sec (taux d'humidité < 0,04% dans la matière) des mesures ont été réalisées sur l'HydroTracer FLV de la marque Aboni. Cette méthode permet une analyse rapide de la quantité d'eau présente dans la matière par la chauffe de celui-ci. L'échantillon est déposé sur un plateau chauffé à une température prédéfinie par l'appareil (120°C pour le PBT). L'eau s'évapore et vient réagir avec un réactif ( $\text{CaH}_2$ ) déposé dans une nacelle au-dessus de l'échantillon selon la réaction suivante :



Le détecteur de l'appareil mesure ainsi la quantité d'hydrogène généré par cette réaction. Pour avoir des résultats répétables, il est important de toujours réaliser le test avec des tailles d'échantillon et de réactif similaires. Si le réactif n'est pas mis en excès, le risque de saturation de celui-ci avant l'évaporation complète de l'eau est possible et la mesure sera incorrecte.

Dans le cadre de l'injection des éprouvettes de 4mm, des mesures ont été réalisées toutes les heures pendant le séchage à 120°C. Dans le cadre de l'injection des connecteurs les mesures ont été réalisées en prenant de la matière directement à l'entrée de la trémie.

Le temps de séchage du mélange maître FM810 a été estimé à 4h en suivant les préconisations établies pour la résine FM825. Ainsi, nous avons vérifié que 4 h à 120°C était suffisant en prélevant de la matière FM825 dans le dessiccateur du PIMM toutes les heures.

Tableau II - 6 : Quantité d'eau dans les différentes résines en fonction du temps de séchage.

$T_{\text{séchage}}=120^\circ\text{C}$	Non séché	1 h	3 h	4 h
FM825 (PIMM)	$5,2 \times 10^{-2}\%$	$1,6 \times 10^{-2}\%$	$8,0 \times 10^{-3}\%$	$8,0 \times 10^{-3}\%$
FM825 (APTIV)				$3,3 \times 10^{-2}\%$
FM810	$2,2 \times 10^{-1}\%$		$2,5 \times 10^{-2}\%$	

Grâce au Tableau II - 6 on peut ainsi constater que 4 h à 120°C suffisent pour atteindre un taux d'humidité inférieur à celui préconisé. Et pour éviter de trop sécher la matière, il est même possible

de s'arrêter à 3h de séchage, ce qui permet de rester dans les préconisations du fournisseur (entre 2h et 4h de séchage).

### II.2.6 Conditionnement des éprouvettes de traction et des connecteurs

Suivant la norme ISO 527-1, avant tout test, les échantillons doivent être conditionnés au moins 16h à  $23\pm 2^{\circ}\text{C}$  avec  $50\pm 10\%$  RH. Nous avons décidé par la suite que seules les éprouvettes d'épaisseur 4 mm et les connecteurs seraient conditionnés suivant ces paramètres.

Pour cela, un dessiccateur a été rempli avec une solution saturée de Nitrate de magnésium hexahydraté suivant la norme ISO 291 afin d'avoir 53% d'humidité relative à  $25^{\circ}\text{C}$ . Nous prendrons par la suite l'écart admissible tel qu'indiqué par la norme ISO 527-1.

## II.3 Conditions d'expositions des films

### II.3.1 Vieillissement thermique

Les films ont été exposés à différentes températures dans des étuves sous air AP60 de System Climatic Service. Nous avons choisi 2 températures pour exposer les films précédemment formés :  $180^{\circ}\text{C}$  et  $210^{\circ}\text{C}$ . Les mélanges contenant les antioxydants ont été vieillis uniquement à  $180^{\circ}\text{C}$ .

### II.3.2 Vieillissement humide

Le vieillissement humide a deux objectifs principaux : l'identification d'un critère de fragilisation et l'étude de l'influence des pigments sur la vitesse de dégradation de la matière.

Pour ce faire, des films ont été immergés dans de l'eau distillée à l'intérieur d'un bocal fermé dont l'air aura préalablement été purgé à l'aide de différentes techniques (cloche à vide, azote, plateau vibrant). Les bocaux ont ensuite été placés dans une étuve à  $80^{\circ}\text{C}$ .

Le prélèvement des films a été réalisé de manière hebdomadaire.

### III Techniques de caractérisation

#### III.1 Suivi macroscopique du vieillissement : Essais mécaniques

La première échelle, macroscopique est la plus facile à observer. Les essais à réaliser permettent d'avoir rapidement l'état de la matière à un instant donné. On compte parmi les essais mécaniques possibles les essais de traction, de flexion, ou encore les essais chocs : Charpy, Izod. Le vieillissement est généralement suivi par des essais de traction<sup>1,2</sup>.

##### III.1.1 Essais de traction

Les essais de traction ont été réalisés sur les films ainsi que les éprouvettes basées sur la norme ISO 527-2. Des machines de traction de type INSTRON 4301 et 5581 ont été utilisées :

La machine INSTRON 4301, utilisée pour les films, a été configurée avec une cellule de 1kN et des mors à air comprimé. La vitesse de sollicitation a été gardée constante à 10mm/min.

La caractérisation des éprouvettes injectées au sein du PIMM a été réalisée avec la machine INSTRON 5581 équipée d'une cellule de 5kN et d'un extensomètre mécanique. Trois vitesses de sollicitation ont été choisies : 10, 50 et 100 mm/min.

##### III.1.2 Essais de traction sur les connecteurs

Une fois injectés, les connecteurs ont été soumis à un essai mécanique visant à reproduire la sollicitation qu'ils subissent lors de l'assemblage avec d'autres pièces. Cet essai vise à soulever le levier à l'aide d'un hameçon en acier qui a été dessiné pour répondre à cette problématique. Le type de montage utilisé est présenté en Figure II - 3 et Figure II - 5.



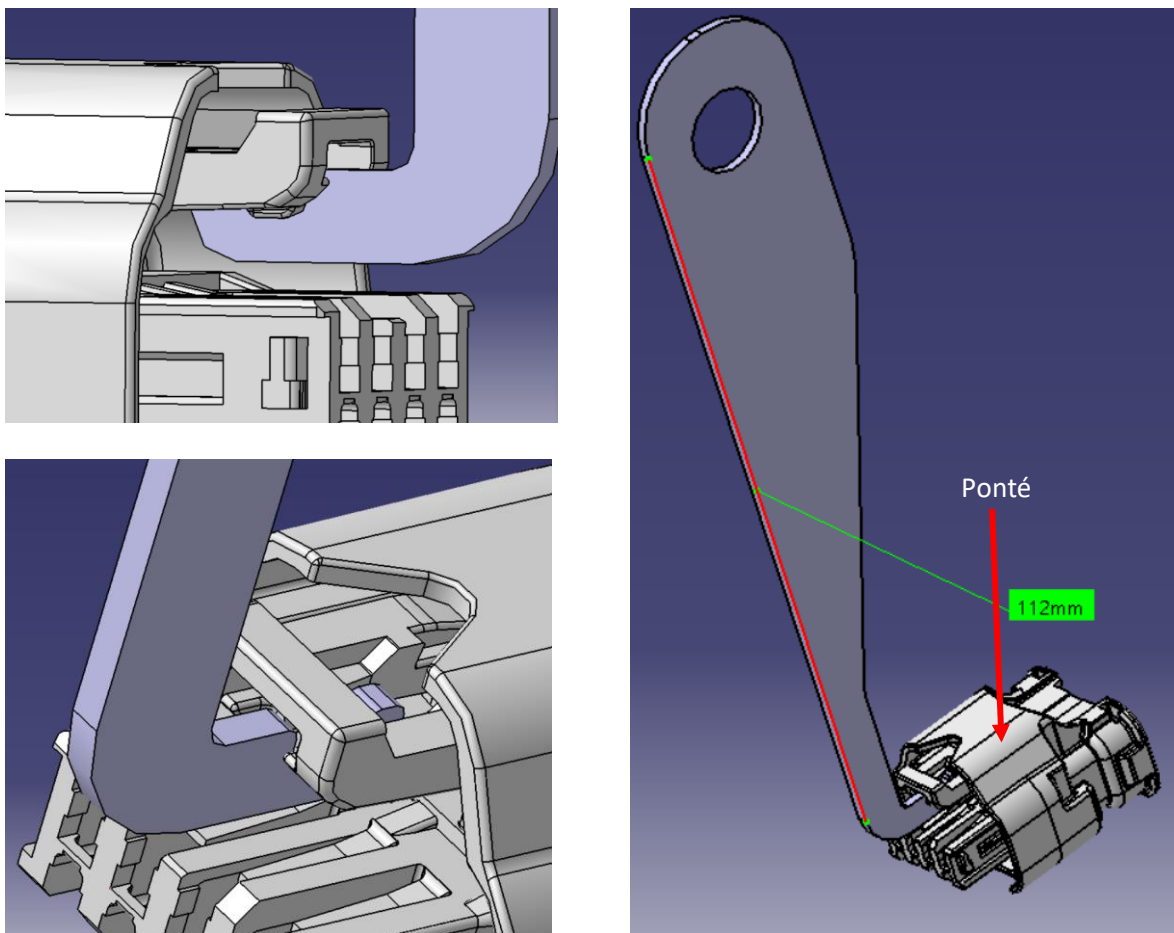


Figure II - 3 : Différentes vues de l'assemblage sous Catia® du connecteur injecté et l'hameçon utilisé pour tester les pièces (modélisation Catia® V5).

L'hameçon a été établi afin qu'à chaque étape de l'essai, le contact entre le levier et l'hameçon soit de type plan/plan et éviter un glissement du levier en dehors de l'hameçon. Celui-ci a été découpé dans une plaque d'acier inoxydable d'épaisseur 1,5 mm avec la technique du jet d'eau.

Par ailleurs, lors des essais préliminaires, nous avons constaté qu'au-delà d'une force de 100N, l'extrémité du crochet avait tendance à se déformer. Ainsi nous avons décidé d'arrêter l'essai lorsque la charge atteignait une valeur de 100N. Enfin, ces essais préliminaires réalisés sur 10 connecteurs ont permis de montrer une très bonne reproductibilité de l'essai. Nous avons donc décidé par la suite de n'effectuer que 5 essais.

Un support adaptable a également été conçu afin de pouvoir maintenir les échantillons lors de l'essai. Ce support, en acier inoxydable contient 2 tiges pouvant être insérées dans les 2 voies centrales du connecteur. L'ajustement est serré afin de minimiser les déplacements du connecteur lors de l'essai.

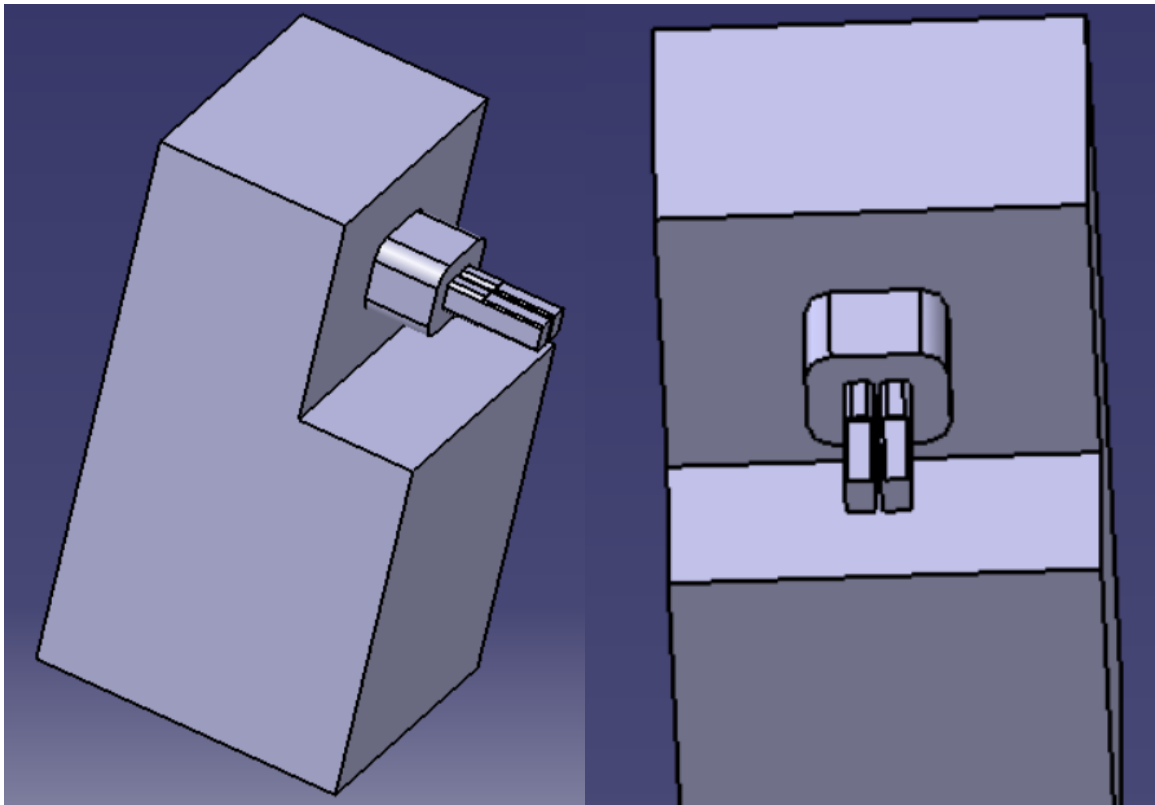


Figure II - 4 : Support pour réaliser les essais sur connecteurs (modélisation Catia® V5).

L'adaptateur exposé en Figure II - 4 présente l'avantage de pouvoir être utilisé pour tester plusieurs famille de connecteurs (2 voies, 4 voies, 6 voies...) tant que les voies possèdent les mêmes dimensions que celles utilisées lors de la conception et de la réalisation de ce montage. Le même raisonnement peut être tenu pour l'hameçon présenté en Figure II - 3. On obtient finalement le montage montré en Figure II - 5.

Les plans de l'hameçon et du support de connecteur sont disponibles en annexes VI.1 et VI.2.

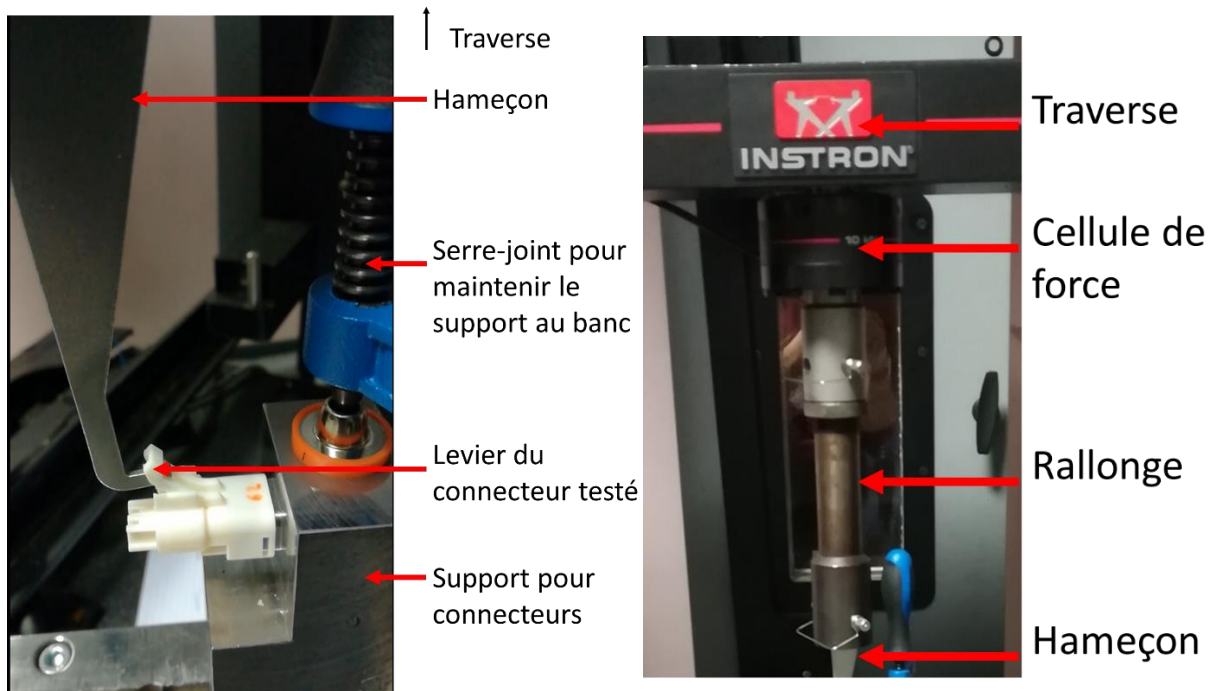


Figure II - 5 : Montage final pour tester les connecteurs. A gauche : Zoom sur l'installation du connecteur. A droite : Vue sur la jonction de l'hameçon avec la traverse.

### III.1.3 Essais Charpy

Dans l'objectif de trouver un traceur de fragilisation pour des pièces dites épaisses (éprouvettes de 4mm) ou complexes (i.e. connecteur), différents essais ont été réalisés. Les essais Charpy ont été réalisés en prenant la partie centrale (indiquée  $I_1$  sur la Figure II - 1) des éprouvettes ISO 527.

Ces éprouvettes ainsi générées ont été entaillées grâce à un entailleur montré Figure II - 6 afin de respecter les conditions indiquées par la norme ISO 179-1. Des images ont été prises au microscope (cf. Figure II - 7) afin de vérifier la profondeur de l'entaille par rapport à la norme :



Figure II - 6 : Entailleuse utilisé pour réaliser les entailles des éprouvettes Charpy.

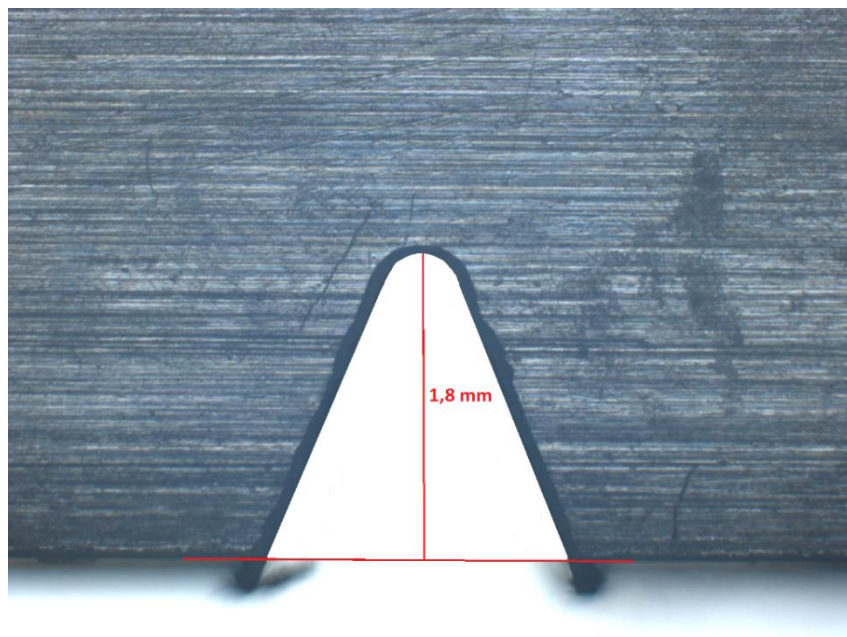


Figure II - 7 : Entaille réalisée sur 1 des 10 éprouvettes composant les 7 familles testées.

La Figure II - 7, indique que la distance entre la base de l'entaille et le bord est de 1.8 mm ce qui permet de conclure que l'épaisseur restante est de 8,2 mm, limite maximale autorisée par la norme ISO 179-1.

Les essais Charpy ont été réalisés sur le site du PIMM sur un testeur d'impact de la marque CEAST. L'énergie du marteau était de 2 J avec une vitesse de 30 m/s.

## III.2 Suivi macromoléculaire du vieillissement

### III.2.1 Rhéologie à l'état fondu

Les essais de rhéologie ont été réalisés afin d'avoir un ordre d'idée de la masse molaire en poids,  $M_w$  en utilisant la formule suivante<sup>3,4</sup> :

$$\eta = KM_w^{3,4} \quad (II - 2)$$

Avec  $\eta$  la viscosité,  $K$  un facteur dépendant du polymère,  $M_w$  la masse molaire en poids.

Ainsi, si la viscosité diminue, la masse molaire diminue. L'effet est amplifié par l'exposant 3.4.

Les essais de balayage en fréquence ont été réalisés à 230°C (pour une plage de vitesses angulaires de 100 rad/s à 1 rad/s avec 3 points par décade). Les essais ont été faits en partant des hautes fréquences vers les basses fréquences afin de limiter la dégradation des résinées étudiées.

Le taux de déformation a été fixé à 2% correspondant à la plage de viscoélasticité linéaire sur la matière FM825, c'est-à-dire le domaine pour lequel la réponse des modules de stockage  $G'$  et de pertes  $G''$  ainsi que la viscosité complexe  $\eta^*$  ne sont pas dépendants de la déformation.

L'inconvénient des essais rhéologiques est la chauffe supplémentaire appliquée au matériau pouvant entraîner une dégradation supplémentaire de la matière. Pour une exploitation quantitative des valeurs de masse molaire, nous avons également choisi d'effectuer la chromatographie par perméation de gel.

### III.2.2 Chromatographie par perméation de gel

Les mesures de chromatographie par perméation de gel ou GPC pour gel permeation chromatography, permettent notamment d'obtenir la distribution des masses molaires en nombre  $M_n$ , en poids,  $M_w$  et l'indice de polydispersité (noté IP).

Les mesures de chromatographie par perméation de gel, GPC, ont été réalisées par l'entreprise Peak Expert suivant le protocole établi pour des mesures sur le polyamide 11 et 12<sup>5</sup>.

Les échantillons de PBT ont été dissous dans de l'hexafluoroisopropanol (HFiP) avec 0,1M trifluorure de potassium (KTFA) à un débit de 2,0g/L. Le volume injecté est de 100µL à 40°C.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'une GPC e2695 de la marque Waters équipé d'un détecteur réfractomètre RID Waters 2414.

Les mesures ont été réalisées à l'aide de 3 colonnes :

- Une colonne PSS PFG 10 µm, 1000 Å, ID 8,0 mm\*100 mm
- Une colonne PSS PFG 10 µm, 1000 Å, ID 8,0 mm\*300 mm
- Une colonne PSS PFG 10 µm, 100 Å, ID 8,0 mm x 300 mm

Le traitement des données a été réalisé en utilisant le logiciel PSS-WinGPC Unity.

Les mesures données par la suite sont en équivalent PMMA car les coefficients de Mark-Houwink pour le couple HFiP/PBT ne sont pas connus.

### III.2.3 Spectroscopie InfraRouge à transformée de Fourier

Afin d'identifier les différentes fonctions chimiques liées à la dégradation du PBT, nous avons décidé de réaliser de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode reflectance totale atténuée (ATR pour Attenuated Total Reflectance) avec un cristal de diamant. Les mesures ont été réalisées en utilisant le modèle Frontier 100 de la société PerkinElmer®. 16 scans ont été réalisés entre 650 et 4000 cm<sup>-1</sup>.

Le traitement des données s'est fait sur le logiciel PerkinElmer® Spectrum. Une correction automatique de la ligne de base a été faite ainsi qu'une normalisation au maximum du pic de la fonction ester (à 1708,9cm<sup>-1</sup>).

## III.3 Suivi morphologique

### III.3.1 Analyse calorimétrique différentielle à balayage

Les changements des propriétés rhéologiques ou mécaniques peuvent trouver leur explication dans la morphologie du polymère. On comprend ici par changements morphologiques la modification-du taux de cristallinité ou de la longue période.

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage, appelée aussi DSC (Differential Scanning Calorimetry), a été réalisée sur la Q1000 de la société TA Instruments. Pour cela, un échantillon d'environ 5mg de matière est placé dans une coupelle en aluminium standard. Toutes les analyses ont été réalisées sous azote afin d'éviter une dégradation supplémentaire de la matière après vieillissement.

Le cycle thermique a été défini comme suit :

- Une montée à 10°C/min de 35°C à 250°C
- Une isotherme à 250°C pendant 2min
- Une descente à 10°C/min de 250°C à 0°C
- Une isotherme à 0°C pendant 2min

La caractérisation des matières à l'état initial s'est faite comme précédemment décrit avant et après transformation des granulés en films afin de voir l'influence du procédé de compression sur la matière.

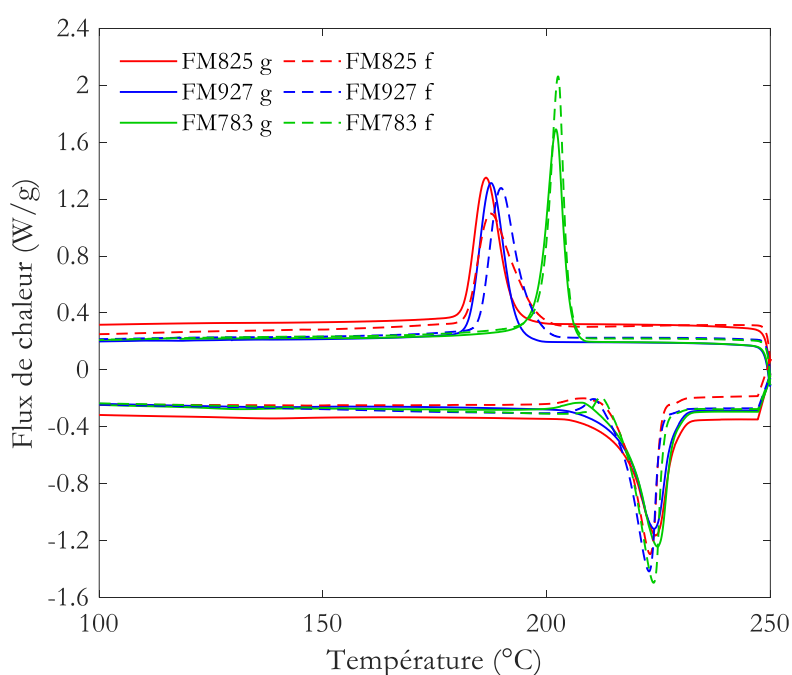


Figure II - 8 : Caractérisation des différentes résines naturelles avant et après transformation par presse à compression.  
L'indicatif g représente les granulés et l'indicatif f les films.

Au regard des thermogrammes des résines montrés sur la Figure II - 8, on peut remarquer plusieurs choses.

Tout d'abord la résine FM783 possède un maximum de cristallisation à plus haute température (205°C) que les résines FM927 et FM825 (voir Tableau II - 1), confirmant ainsi l'indication du fournisseur que la matière FM783 est une résine possédant un agent nucléant. Ceci semble confirmé par la comparaison avec les deux autres résines (FM927 et FM825) dont le maximum de cristallisation se situe aux alentours de 186°C.

Ensuite, on peut noter que la température de fusion située vers 223°C et les différentes températures de cristallisation ne présentent pas ou très peu d'évolution suite à la mise en œuvre des films. On peut noter la présence d'un pic exothermique précédant le pic de fusion. Selon la littérature existante du PBT, ce pic correspondrait à une recristallisation partielle de la phase amorphe<sup>6</sup>. Les cristaux alors formés vont fondre à 223°C et leur enthalpie est donc comprise dans ce que nous appellerons par la suite le pic principal. La cristallisation du PBT est un sujet sur lesquels se sont penchés de nombreux scientifiques mais qui ne sera pas abordée en détail ici<sup>6-10</sup>.

Concernant la forme des pics, on peut noter l'évolution du pic de cristallisation du film de la résine FM825 semble plus large mais moins intense. Il semble alors judicieux de comparer les enthalpies des différents PBT non colorés (Tableau II - 7).

Tableau II - 7 : Température et enthalpie de cristallisation des différents PBT non colorés.

Matériau		T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)
FM825	Granulé	186.5	46.17
	Film	187.4	47.82
FM927	Granulé	187.6	47.81
	Film	189.8	50.52
FM783	Granulé	202.1	50.69
	Film	202.6	53.14

L'extraction des enthalpies de fusion permet d'estimer le taux de cristallinité  $\chi_c$

$$\chi_c = \frac{100 * \Delta H_f}{w_{PBT} * \Delta H_f^\circ} \quad (II - 3)$$

Où  $\Delta H_f$  est l'enthalpie de fusion de la matière étudiée en J/g,  $w_{PBT}$  est le ratio en poids de PBT contenu dans l'échantillon en % et  $\Delta H_f^\circ$  est l'enthalpie de fusion du PBT 100% cristallin prise égale à 140 J/g<sup>11</sup>.



### III.3.2 Etude de la morphologie sous atmosphère inerte

Afin de déterminer si les augmentations de taux de cristallinité sont dues à la chimie-cristallisation ou au recuit, il a été décidé d'effectuer des expositions in situ en atmosphère inerte.

Pour le FM825, des expositions à 210°C (pour différentes durées) ont été réalisées grâce à la Q1000 de TA Instrument. Pour cela, environ 5mg de film ont été placés dans un creuset en aluminium puis scellé hermétiquement. Ce creuset a ensuite été placé dans le four de la Q1000. Le programme suivant a été effectué :

- Une montée sous azote à 10°C/min jusqu'à 210°C.
- Une isotherme pendant différents temps (2, 5 et 10 minutes).
- Une descente à 10°C/min jusqu'à 30°C.
- Une montée sous azote à 10°C/min jusqu'à 250°C.
- Une isotherme pendant 5 minutes.
- Une descente à 10°C/min jusqu'à 30°C.

Pour les grades FM783 et FM927, les expositions étant plus longues, il a été décidé d'effectuer les expositions sous autoclave avec 0,5 bar de pression. Le gaz utilisé était du N<sub>2</sub>. Les expositions ont été réalisées à 180°C avec un prélèvement au bout de 24, 48 et 72h. Une fois l'échantillon de film placé dans l'autoclave et celle-ci fermée, du diazote a été injecté à 1 bar. Une fois l'autoclave à 180°C, un dégazage a été effectué afin de redescendre à 0,5 bar.

### III.3.3 Microscope à lumière polarisée

L'étude de la morphologie des éprouvettes de traction injectées au PIMM a été réalisée grâce à un microscope optique Axio Imager.A2m équipé d'une caméra AxioCam Hdc1, tous les deux de la marque Zeiss. Des échantillons de 10µm d'épaisseurs ont été découpés grâce à un microtome modèle RM2255 de la marque Leica. Les échantillons ont ensuite été placés entre deux lamelles de verres. Seules les deux familles extrêmes, 240°C – 4min et 280°C - 15min ont été observées.

### III.3.4 Diffraction des rayons X

#### III.3.4.1 Diffraction des rayons X aux petits angles

Malgré des risques liés à l'utilisation de rayons X, la diffraction des rayons aux petits angles (ou SAXS pour Small Angle X-Ray Scattering) présente l'avantage de pouvoir connaître la longue période  $l_p = l_a + l_c$  (voir Figure I-2). Grâce à cette valeur et au taux de cristallinité mesuré en DSC, on peut en déduire la longueur de la phase amorphe par la formule suivante :

$$l_a = l_p - l_p \frac{\chi_c}{100} \quad (II - 4)$$

Avec  $\chi_c$  le taux de cristallinité.

La longue période a été mesurée à température ambiante avec un diffractomètre Genix Xenocs en utilisant une anode en cuivre  $\text{Cu}_\alpha$  avec  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ , piloté par le logiciel MAR3000. La distance entre l'échantillon et le détecteur a été fixée à 1205 mm. Le vecteur de diffraction  $Q$ , a été calibré en utilisant un échantillon standard en bécéanate d'argent. Les échantillons ont ensuite été exposés aux RX pendant 3 heures avec une surface active de  $1 \text{ mm}^2$ . Une mesure à vide a également été réalisée comme « background » afin d'être soustraite aux diffractogrammes des échantillons. Ces derniers ont ensuite été extraits à l'aide du logiciel Foxtrot 3.2.7 software. Toutes les courbes ont ensuite été importées dans le logiciel Fityk. Pour trouver le maximum du pic du vecteur de diffraction  $Q$ , nous avons utilisé la fonction Pseudo Voigt.  $l_p$  est ensuite obtenu en utilisant la formule suivante :

$$l_p = 2 \frac{\pi}{Q} \quad (II - 5)$$

Enfin, nous obtenons  $l_a$  grâce à l'équation (II - 4).

#### III.3.4.2 Diffraction des rayons X à angle rasant

La diffraction des rayons X sous incidence rasante est une méthode puissante pour déterminer la structure de la région de surface d'un polymère. En faisant varier l'angle d'incidence du faisceau de rayons X, la profondeur de pénétration peut être ajustée pour permettre une comparaison directe de

l'arrangement moléculaire entre le volume immédiatement sous la surface et le volume au cœur du polymère.

L'analyse aux rayons X a été réalisée sur un diffractomètre PANalytical X'Pert équipé d'un générateur de rayons X Philips PW3040, d'un miroir de Göbel (divergence :  $0,02^\circ$  dans l'optique du faisceau incident) et d'un détecteur multi-bandes en temps réel X'Celerator. Un tube avec une anode en cuivre a été utilisé émettant principalement à travers le rayonnement  $K_\alpha$  à une longueur d'onde de  $0,15416\text{nm}$  (fonctionne sous une haute tension de  $45\text{kV}$  avec un courant de  $40\text{mA}$ ). Les données de diffraction  $2\theta$  ont été collectées de  $5^\circ$  jusqu'à  $110^\circ$  avec un pas de  $0,0501^\circ$  avec un temps d'acquisition intégré de  $300\text{s}$ . Des fentes fixes d'anti-diffusion et de divergence de  $0,04\text{rad}$  ont été utilisées avec un masque de faisceau de  $10\text{mm}$  et tous les balayages ont été effectués en mode dit continu.

L'objectif de cette technique étant d'analyser la couche de peau des échantillons injectés, il était essentiel de déterminer la profondeur de pénétration du faisceau. Cette analyse a été effectuée grâce à une courbe maîtresse donnée sur la Figure II - 9.

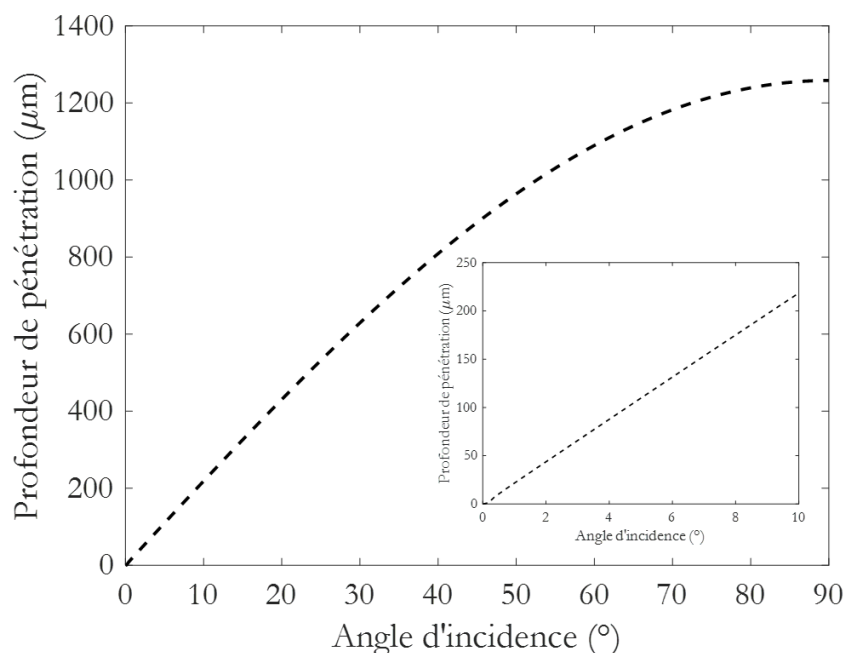


Figure II - 9 : Courbe modèle de pénétration du faisceau pour du PBT de densité 1,31. En bas à droite : zoom sur les 10 premiers degrés.

Afin de caractériser la couche de peau, nous avons décidé de prendre un angle d'incidence du faisceau à 3°, le faisceau pénétrant d'une profondeur d'environ 65 µm. Nous verrons par la suite que nous qu'à cette profondeur, nous sommes certains d'analyser la couche de peau.

Pour éventuellement comparer les évolutions de la microstructure entre la surface et le cœur des éprouvettes, un polissage mécanique a permis d'exposer le cœur de l'éprouvette à des rayons X en incidence rasante.

#### IV Temps d'induction à l'oxydation – température d'induction à l'oxydation

La dégradation par oxydation apparaît après un laps de temps appelé temps d'induction à l'oxydation (TIO). Lorsqu'un échantillon exposé à une atmosphère oxydante, il s'écoule un laps de temps avant la formation de radicaux, appelé temps d'induction à l'oxydation. Si l'on expose ce même échantillon à des temps de plus en plus longs (toujours en atmosphère oxydante), on va observer ce temps d'induction diminuer car la concentration en radicaux sera de plus en plus importante favorisant la propagation de l'oxygène dans le matériau.

Des mesures de TIO ont été réalisées sur les appareils Q10 et Q20 de TA Instrument sur des granulés de polypropylène ainsi que sur des plaques de PP injectées. Le protocole a été établi comme suit : une montée à 10°C/min de 50°C à 200°C sous azote, suivi d'une isotherme pendant 120 minutes.

Pour le PBT, les expériences de TIO n'ont pas été très concluantes en suivant le protocole proposé par Motori *et al*<sup>12</sup>. Nous avons donc décidé de réaliser des expériences de température de début de réaction à l'oxydation (OOT pour Oxidative-Onset Temperature) sur les granulés et sur les pièces injectées. A la différence du TIO, l'OOT se fait sous oxygène avec augmentation constante de la température. Nous les avons réalisées sur les Q10 et Q20 de TA Instruments sous oxygène sur une plage de 30°C à 400°C à 10°C/min.

## V Mesure de prise en eau

La mise au point du modèle cinétique pour l'hydrolyse nécessite de connaître la quantité d'eau présente dans le matériau. Pour ce faire, il existe différentes méthodes. On peut notamment citer la technique consistant en l'immersion dans l'eau distillée d'un échantillon préalablement séché, suivi de pesées successives. L'opération est répétée jusqu'à ce que la masse relevée soit stable. On peut également citer les mesures par DVS (Dynamic Vapor Sorption). Cette méthode présente l'avantage de pouvoir combiner différents taux d'humidité et de température tout en étant en atmosphère neutre.

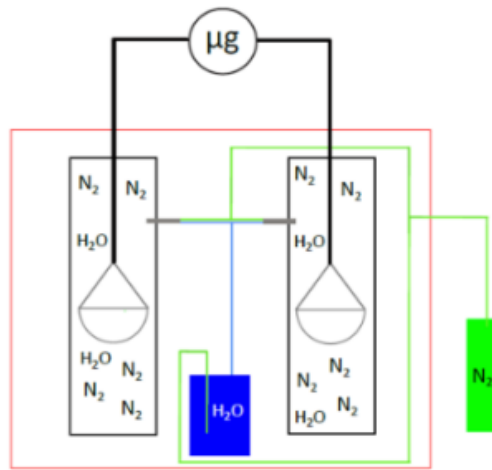


Figure II - 10 : Principe de fonctionnement d'une DVS<sup>13</sup>.

On contrôle alors la température et l'humidité relative dans l'enceinte. On mesure la prise en eau de l'échantillon par la variation de poids :

$$\Delta m = 100 \times \frac{m(t) - m_0}{m_0} \quad (II - 6)$$

Où  $m(t)$  est la masse de l'échantillon à l'instant  $t$  en mg et  $m_0$  est la masse de l'échantillon à l'état sec (initial) en mg.

Le PBT étant un polyester, il est sensible à l'humidité. La présence d'eau dans le matériau peut engendrer une dégradation supplémentaire lors de la mise en œuvre. A ce stade, nous savons que la société APTIV fait sécher sa résine au moins 4h à 120°C. A contrario, les colorants ne sont pas séchés.

Deux questions peuvent être posées :

- La présence de colorant augmente-t-elle la quantité d'eau maximale que peut absorber la résine ?
- Comment la dégradation prématurée des colorants impacte-t-elle la dégradation du mélange lors de la mise en œuvre ?

Pour répondre à cette question nous avons décidé d'appliquer le profil suivant aux différentes matières décrites plus haut :

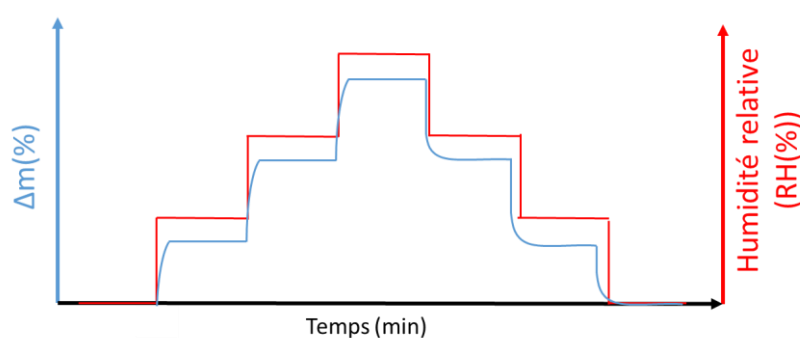


Figure II - 11 : Profil de sorption et désorption utilisé pour caractériser les échantillons en DVS.

La prise en eau maximale du matériau étudié est relevée quand la variation  $\Delta m$  atteint le plateau de sorption ou de désorption. On vérifie ainsi qu'il n'y a pas d'hystérésis et que les valeurs obtenues sont reproductibles.

Les mesures ont été faites à deux températures : 60°C et 80°C avec des taux d'humidité de 30%, 50% et 90%. Des mesures à 30°C de la résine FM825 ont également été réalisées. Les taux d'humidité ont été choisis afin de représenter le plus possible les sites d'APTIV.

## VI Annexes

## VI.1 Plan du support connecteur

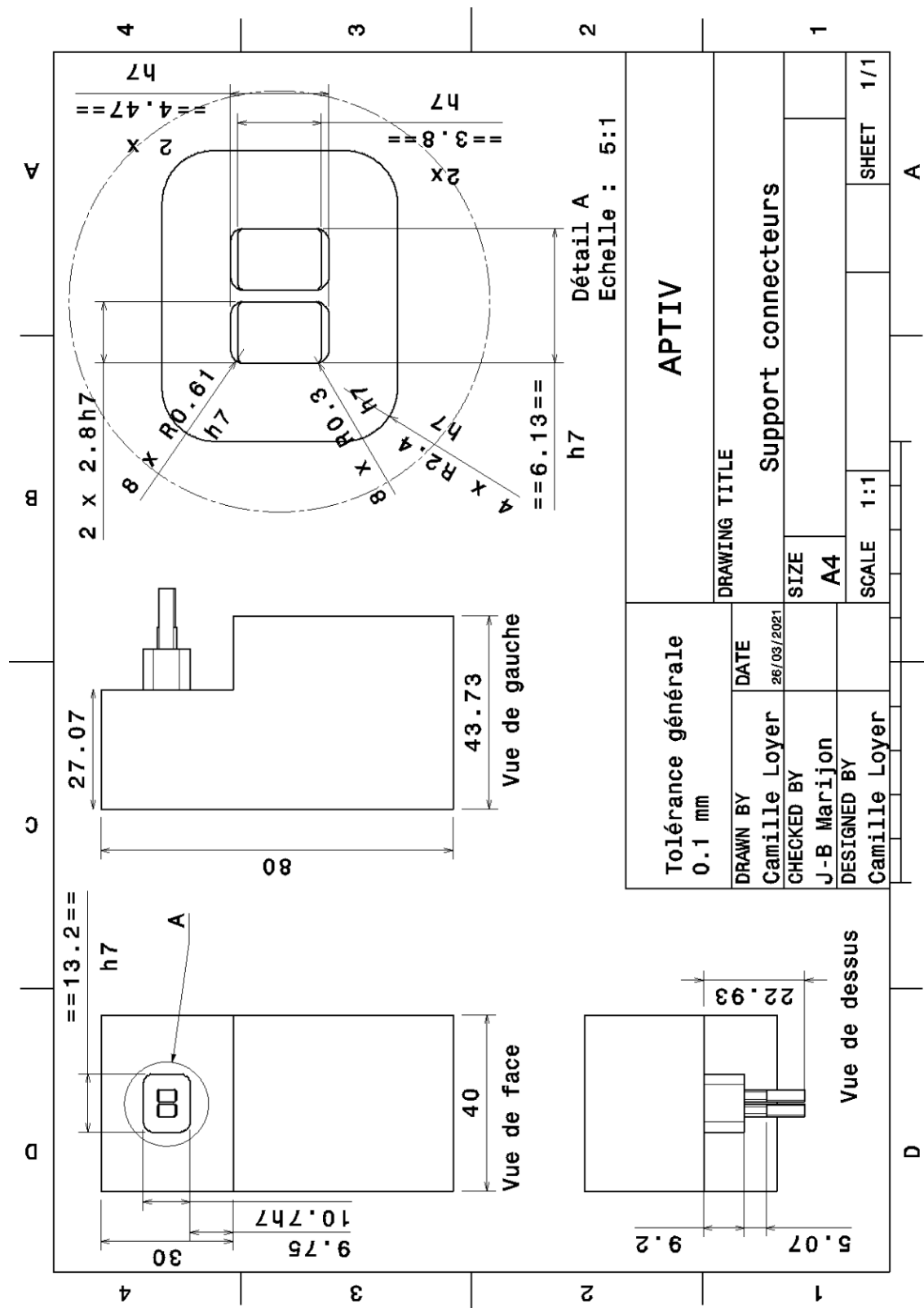


Figure II - 12 : Plan du support utilisé pour les essais mécaniques sur les connecteurs 4w.

# VI.1 Plan de l'hameçon utilisé pour les tests sur connecteurs

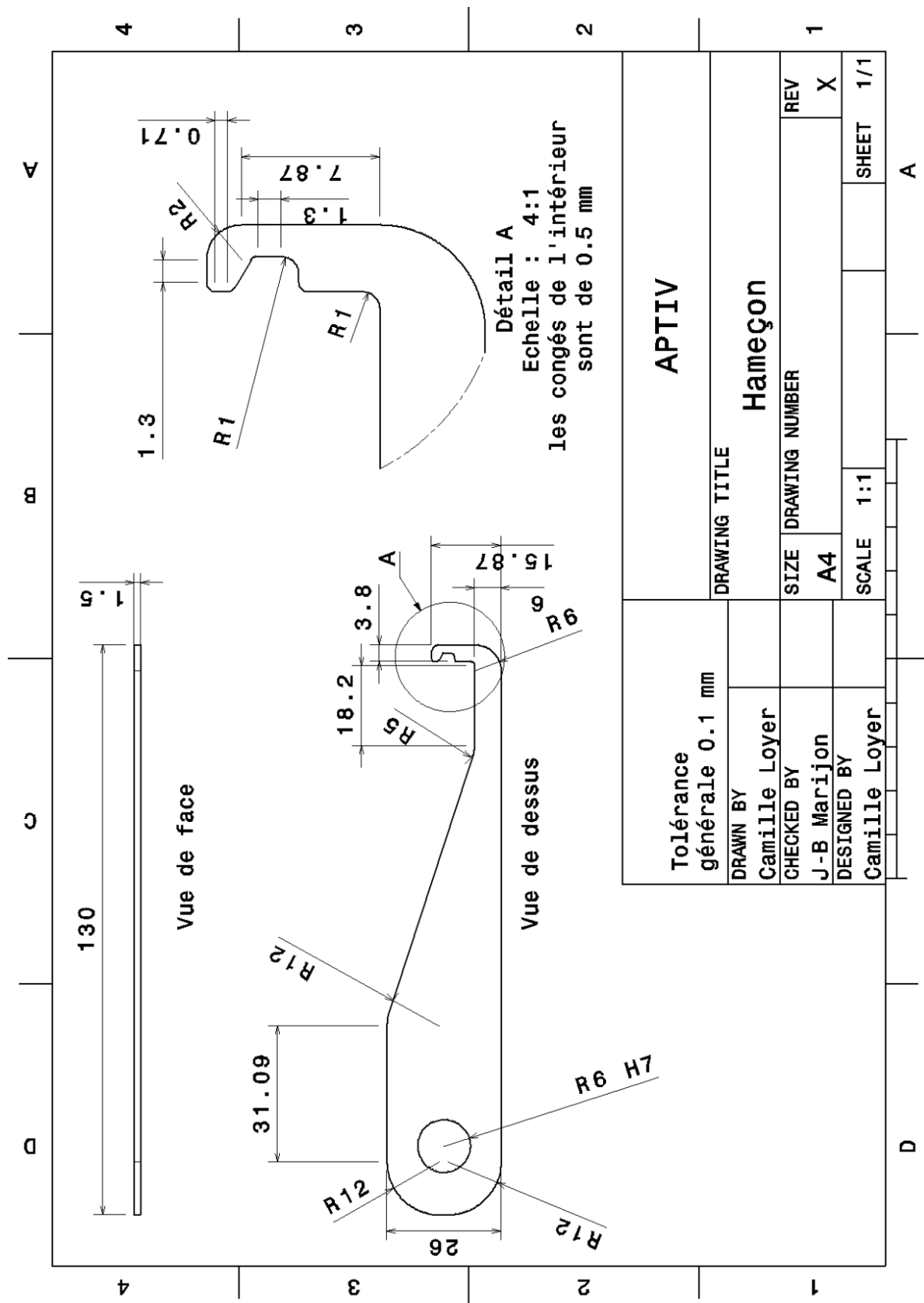


Figure II - 13 : Hameçon réalisé afin de réaliser les tests sur les leviers des connecteurs





## VII Références

- (1) Okamba-Diogo, O. Thermo-oxydation des polyamides. Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des arts et métiers, Paris, 2015.
- (2) Fayolle, B.; Richaud, E.; Colin, X.; Verdu, J. Review: Degradation-Induced Embrittlement in Semi-Crystalline Polymers Having Their Amorphous Phase in Rubbery State. *J. Mater. Sci.* **2008**, *43* (22), 6999–7012. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3005-3>.
- (3) Bueche, F. The Viscoelastic Properties of Plastics. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22* (4), 603–609. <https://doi.org/10.1063/1.1740133>.
- (4) Bueche, F. Viscoelastic Properties of Polymers in Concentrated Solution. *J. Chem. Phys.* **1956**, *25* (3), 599–601.
- (5) Laun, S.; Pasch, H.; Longi  ras, N.; Degoulet, C. Molar Mass Analysis of Polyamides-11 and -12 by Size Exclusion Chromatography in HFiP. *Polymer* **2008**, *49* (21), 4502–4509. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.08.017>.
- (6) Yeh, J. T.; Runt, J. Multiple Melting in Annealed Poly(Butylene Terephthalate). *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1989**, *27* (7), 1543–1550. <https://doi.org/10.1002/polb.1989.090270714>.
- (7) Kim, J.; Nichols, M. E.; Robertson, R. E. The Annealing and Thermal Analysis of Poly(Butylene Terephthalate). *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1994**, *32* (5), 887–899. <https://doi.org/10.1002/polb.1994.090320512>.
- (8) Bassett, D.; Olley, R.; Alraheil, I. On Crystallization Phenomena in PEEK  . *Polymer* **1988**, *29* (10), 1745–1754. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(88\)90386-2](https://doi.org/10.1016/0032-3861(88)90386-2).
- (9) Jariyavidyanont, K.; Androsch, R.; Schick, C. Crystal Reorganization of Poly (Butylene Terephthalate). *Polymer* **2017**, *124*, 274–283. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.07.076>.
- (10) Hobbs, S. Y.; Pratt, C. F. Multiple Melting in Poly(Butylene Terephthalate). *Polymer* **1975**, *16* (6), 462–464. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(75\)90258-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(75)90258-X).
- (11) Illers, K.-H. Heat of Fusion and Specific Volume of Poly(Ethylene Terephthalate) and Poly(Butylene Terephthalate). *Colloid Polymer. Sci.* **1980**, *258* (2), 117–124. <https://doi.org/10.1007/BF01498267>.
- (12) Motori, A.; Montanari, G. C.; Saccani, A.; Giannoni, S. Effect of Recrystallization on the Oxidative Stability of Poly(Butylene Terephthalate). *J. Mater. Res.* **2000**, *15* (1), 243–247.
- (13) Lacuve, M. Etude de la diffusion de l’eau dans une jonction HTA. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, Paris, 2019.



*Chapitre 3 :  
Fragilisation du Poly(butylène  
téréphthalate) induite par le  
moulage par injection*



*Table des matières*

I	Introduction.....	139
II	Comportement mécanique de pièces injectées.....	140
II.1	Comportement mécanique des connecteurs.....	140
II.2	Apport de la simulation rhéologique.....	143
II.3	Comportement mécanique d'éprouvettes injectées .....	147
II.4	Evolution des propriétés macromoléculaires et morphologiques .....	150
II.4.1	A l'échelle macromoléculaire .....	150
II.4.2	A l'échelle morphologique .....	151
II.5	Synthèse .....	154
III	Etude des mécanismes de fragilisation .....	155
III.1	Vieillissement de films .....	155
III.2	Suivi des modifications macromoléculaires .....	158
III.3	Suivi des modifications morphologiques.....	164
III.3.1	Vieillissement des films .....	164
III.3.2	Cas de l'injection .....	172
III.4	Synthèse .....	175
IV	Mise au point d'un critère de fragilisation .....	176
IV.1	Synthèse .....	179
V	Conclusions.....	180
VI	Annexes .....	181
VI.1	DSC des PBT FM783 et FM927 après vieillissements hydrolytique .....	181
VI.2	Différence entre recuit et chimie-cristallisation .....	182
VII	Références.....	183



## I Introduction

L'étude bibliographique sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques des polymères semi-cristallins nous a permis de comprendre que les paramètres les plus importants à étudier et à suivre sont principalement le taux de cristallinité  $\chi_c$ , l'allongement à rupture, le module de Young et les masses molaires en nombre  $M_n$  et en poids  $M_w$ . Ce sont également ces facteurs qui sont les plus susceptibles d'évoluer lors du vieillissement de la matière.

Nous avons également pu voir que la dégradation du PBT se faisait principalement par un mécanisme de coupure de chaînes. Ce mécanisme conduit à deux phénomènes : l'un macromoléculaire (la diminution de  $M_w$ ) et l'autre morphologique (l'augmentation de  $\chi_c$ ). Enfin, le passage d'un état ductile à fragile se traduit par un double critère de  $M_w$ - $\chi_c$ . Les études du chapitre 1 se sont faites sur des échantillons de forme simple (type plaque ou film) et d'épaisseur suffisamment mince pour s'affranchir du phénomène de diffusion dans le matériau. Ainsi les vieillissements se sont majoritairement faits à l'état solide.

Il s'agit dorénavant d'étudier in situ l'influence du temps de séjour et de la température de fourreau sur les propriétés mécaniques des pièces injectées. L'injection moulage nous permet de produire des pièces qui auront « subi » cette variation de la température ou du temps de résidence, ici des connecteurs produits par APTIV et des éprouvettes de traction de type haltère de 4 mm d'épaisseur.

Des vieillissements de films à l'état solide ont également été réalisés afin d'étudier les comportements macroscopiques, macromoléculaires et morphologiques afin, dans un second temps, d'expliquer les modifications observées lors de l'injection de pièces.

Finalement, l'application du traceur et du critère de fragilisation vu dans le chapitre 1 ( $M_w$ - $\chi_c$ ) aux différents types d'échantillons et de conditions d'exposition, pourrait nous permettre d'établir un moyen de visualisation des domaines ductile/fragile pour les différents grades de PBT étudiés. L'idéal étant que ce moyen de visualisation soit indépendant du type d'échantillon étudié et basé uniquement sur un critère mécanique.



## II Comportement mécanique de pièces injectées

Nous avons décidé dans un premier temps d'observer la dégradation liée à l'utilisation de hautes températures lors de l'injection de pièces comme décrit dans le chapitre 1.

Pour cela nous avons décidé d'injecter 2 types de pièces : des connecteurs 4 voies, que nous nommerons 4w par la suite, et des éprouvettes de traction de 4mm d'épaisseur, nommées E, comme indiqué dans le chapitre 2.

3 températures ont été sélectionnées : 240°C, 260°C et 280°C correspondant respectivement à la fin du pic de fusion (Figure II - 6), la température recommandée de mise en œuvre par les fournisseurs de matière et la température utilisée ponctuellement par APTIV lors de la mise en œuvre de certaines familles de connecteurs.

Le procédé d'injection est un procédé de mise en œuvre aux temps de cycle courts avec une matière qui n'est donc pas censée se dégrader. Nous avons donc choisi des temps de séjour de 2min, 10min et 15min, afin de représenter par exemple un arrêt de production et le redémarrage de celle-ci sans purge de la matière.

### II.1 Comportement mécanique des connecteurs

Afin de mieux identifier le problème, nous avons tout d'abord décidé de caractériser les connecteurs 4w. Il est important de noter que dans le cadre de la caractérisation mécanique de ces derniers, des courbes force-déplacement ont été préférées aux courbes contrainte-déformation qui nécessitaient d'identifier une loi de comportement propre à la flexion d'une géométrie complexe. Précisons qu'une simulation par éléments finis nous a permis d'identifier la présence d'une forte concentration de contraintes (zone en gris sur la Figure III - 1) située à une extrémité du bras de levier.

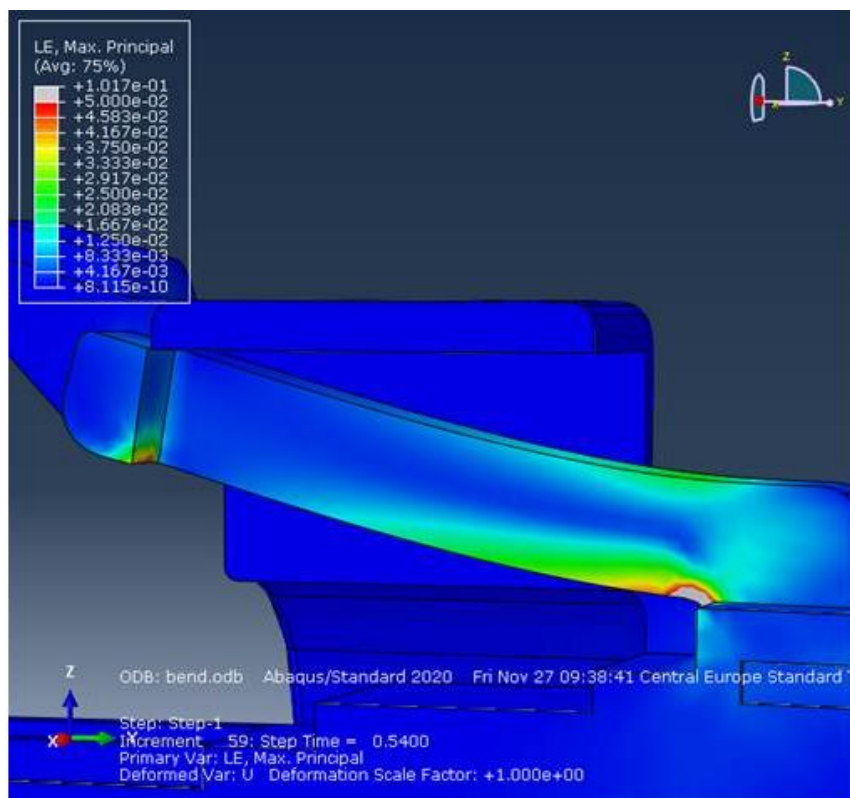


Figure III - 1 : Simulation Abaqus de la déformation subie par le levier lorsqu'une force plane de 90N est appliquée sur l'extrémité externe du levier.

Nous avons donc réalisé les tests suivant le protocole établi dans le chapitre 2. Nous obtenons les résultats présentés sur les Figure III - 2 et Figure III - 3.

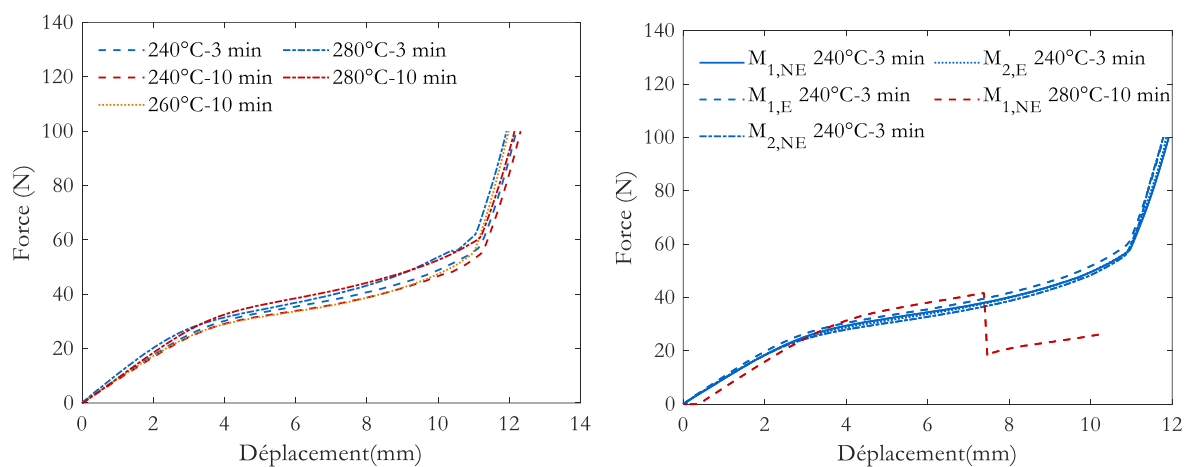


Figure III - 2 : Courbe force-déplacement des connecteurs 4W mis en œuvre par injection avec la matière  $M_{ref}$  (FM825) (à gauche) et des connecteurs 4W mis en œuvre avec une matière chargée en pigments (à droite).

Les courbes montrées en Figure III - 2 montrent un aspect important de cette étude. Tout d'abord, il semblerait que la combinaison température de fourreau / temps de séjour n'ait pas d'influence sauf pour le mélange  $M_{1,NE}$  (composé de FM825+ 2% de FM810 non séché) moulé à 280°C avec un temps de séjour de 10 minutes, montré sur la Figure III-2 à droite, pour lequel le levier se rompt brutalement à  $\approx 8\text{mm}$ .

De manière identique, la présence de colorant et de matière rebroyée ne semble pas avoir d'impact sur les propriétés de la matière.

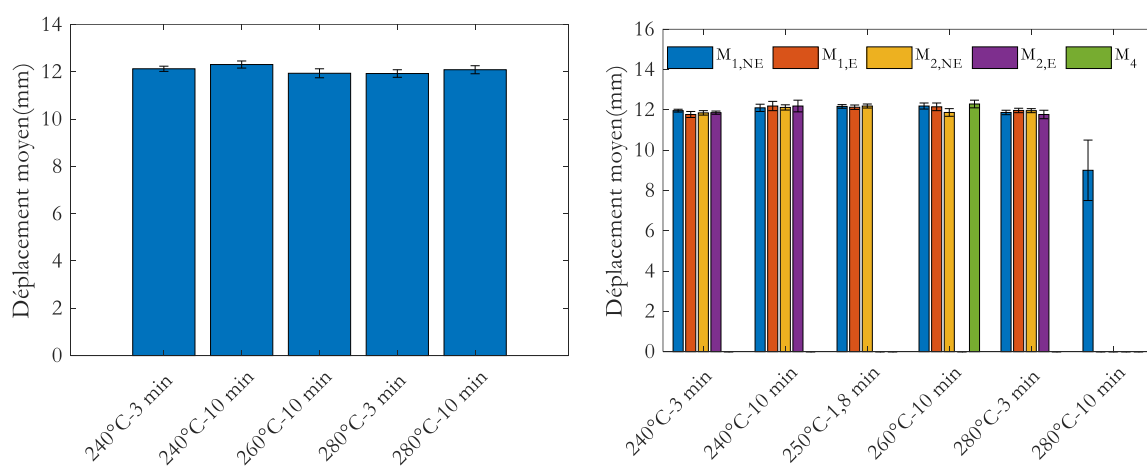


Figure III - 3 : Déplacement maximal avant arrêt de l'essai pour une force de 100N des connecteurs 4W mise en œuvre par injection avec la matière  $M_{ref}$  (FM825) (à gauche) et avec la matière pigmentée (à droite).

On peut observer que, malgré des conditions d'injection sévères, il n'y a pas de modification des propriétés mécaniques que dans la condition extrême 280°C - 10 min. Cela suppose que les conditions d'injection n'induisent pas une altération suffisante de la matière pour provoquer sa fragilisation, ce qui est en décalage avec les résultats présentés dans le chapitre 1 : *III.2 Problèmes liés au procédés*. La deuxième hypothèse serait que les temps de séjour ne sont pas suffisamment longs pour provoquer une évolution des propriétés mécaniques des connecteurs.

Les tests mécaniques sur des pièces colorées noires avec du colorant séché et non séché présentés sur la Figure III - 3 à gauche permettent les observations suivantes :

- L'ajout de colorant ne semble pas amener une perte des propriétés mécaniques des pièces lors de l'injection.
- L'absence de séchage du colorant ne semble pas être un facteur impactant pour des courts temps de résidence ou des températures modérées. Cependant pour des temps de résidence

plus longs, en présence de températures plus élevées (280°C – 10min), la présence d’humidité semble accélérer le processus de vieillissement (cf. Figure III - 2). Il serait intéressant de produire des connecteurs dans des conditions identiques mais avec du colorant séché afin de voir l’impact.

La comparaison entre un matériau naturel et un matériau contenant du noir de carbone nous indique que le noir de carbone, avec sa chimie complexe mettant en avant des liaisons hydrogène<sup>1,2</sup>, accélère la prise en eau d’une manière importante. Il est fort possible que lors de l’arrivée de la matière (colorant + polymère naturel) à l’entrée de la trémie, la faible quantité d’humidité présente dans la matière s’évapore de manière instantanée. La concentration en eau restante n’aura finalement que peu d’influence pour des temps de résidence courts.

En conséquence, nous avons décidé de reproduire cette expérience sur des échantillons de forme simple, des éprouvettes de traction type 1A dans la norme ISO 527-2 uniquement sur la matière blanche FM825.

## II.2 Apport de la simulation rhéologique

Nous avons vu dans le chapitre 1 (*III.3 Apport de la simulation rhéologique*) que des simulations rhéologiques du moulage par injection montraient une influence du procédé sur la qualité de la pièce. Nous avons notamment vu que des retraits volumiques importants pouvaient induire des porosités par cavitation alors que les lignes de soudure pouvaient impacter les propriétés mécaniques. De plus, nous avons vu que l’exposition du PBT à de hautes températures conduisait à la dégradation de celui-ci par un mécanisme de coupures de chaînes qui engendre une chute de ses propriétés mécaniques.

Nous avons donc voulu simuler l’influence de la fluidité de la matière sur le remplissage de la pièce, le retrait volumique ou encore le nombre et la position des lignes de soudure. Nous avons opté pour une simulation à 280°C avec une matière plus fluide censée représenter une dégradation liée au temps de séjour dans le fourreau. Nous allons regarder comme dans le chapitre I (cf. Figure I - 23, Figure I - 24 et Figure I - 25) la position des lignes de soudures de flux, le retrait mais également la pression à la commutation (passage de la phase dynamique à la phase de maintien) et le temps de remplissage. Les résultats sont présentés en partie dans le Tableau III - 1 et sur les Figure III - 4 et Figure III - 5.

Tableau III - 1 : Conditions de procédé et résultats partiels de simulation.

		<b>FM825</b>	<b>FM896</b>
<i>Caractéristiques initiales de la matière et conditions de simulation</i>	MVR (cm <sup>3</sup> / 10 min)	20	44
	Température matière (°C)	280°C	280°C
	Température de régulation moule (°C)	50	50
	Temps de cycle (s)	12,3	12,3
	Temps maintien + compactage (s)	2,3	2,3
	Pression de maintien (MPa)	40	40
<i>Résultats de la simulation</i>	Temps remplissage (s)	1,6	1,5
	Pression à la commutation (MPa)	≈39	≈23
	Pression maximale au compactage (MPa)	≈38	≈75
	Pression de maintien (MPa)	≈38	≈43

On peut déjà observer que le temps de remplissage avec le FM896 n'est pas foncièrement différent de celui de la matière FM825. En revanche, la pression à la commutation est beaucoup plus élevée dans le cas de la FM825, phénomène dû à la viscosité plus importante de cette dernière. La pression maximale obtenue lors du compactage est plus faible dans le cas du PBT FM825 à cause d'une viscosité plus importante limitant ainsi la pression transmise par la vis lors du compactage.

La différence de viscosité entre les 2 matières n'a engendré aucune variation sur la position des lignes de soudure de flux et sur leur température au moment du recollement (Figure III - 4). Cependant, la diffusion macromoléculaire sera meilleure pour le polymère le plus fluide, et les pertes de propriétés mécaniques seront potentiellement inférieures. Il conviendrait de vérifier par un calcul de structure que les contraintes engendrées par les sollicitations mécaniques soient bien inférieures à la contrainte maximale admissible au niveau de ces lignes de soudure.

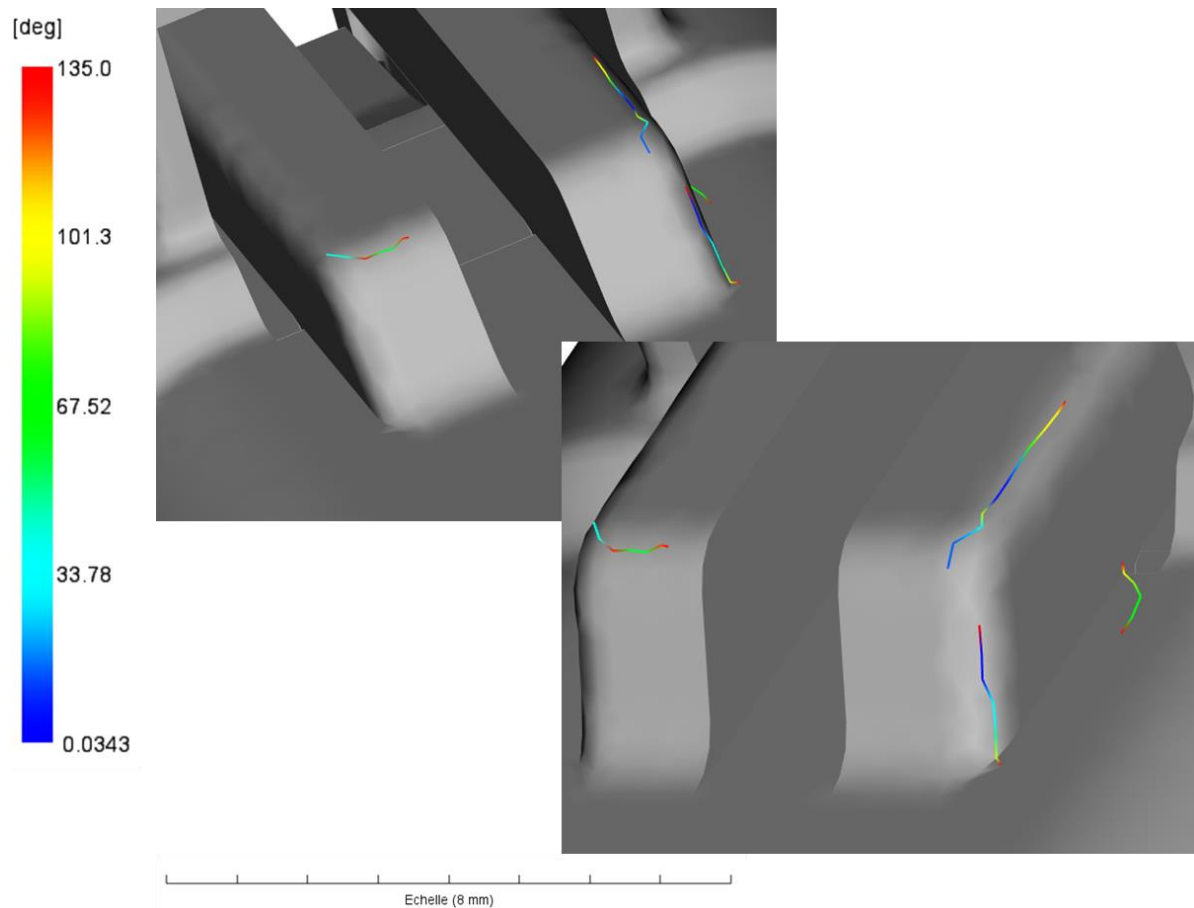


Figure III - 4 : Ligne de soudure du PBT FM896 après simulation à 280°C avec Moldflow®.

Enfin, le retrait volumique observé pour le FM896 (Figure III - 5) est plus important dans les zones critiques que pour le PBT FM825 (Figures I - 24 et I – 25). Ceci s'explique par la viscosité de la matière. Ainsi, il est fort possible que des pièces moulées en FM896 présenteraient plus de porosités que celles moulées avec du FM825.

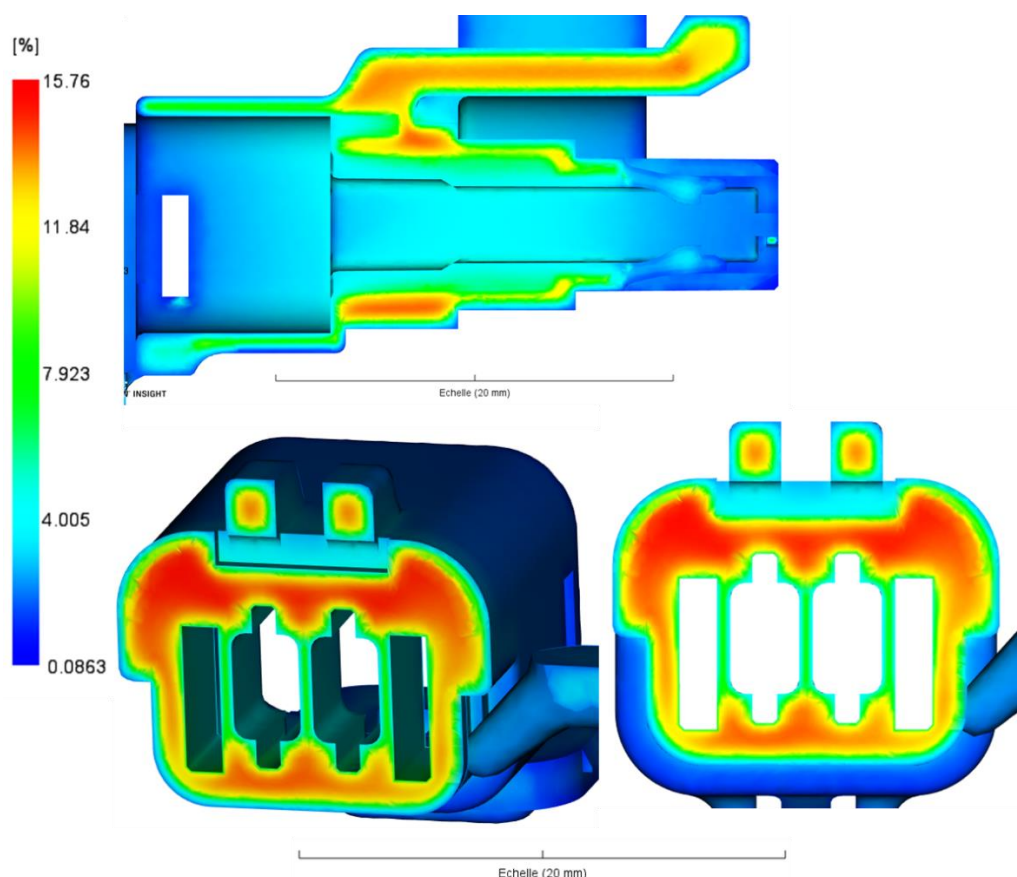


Figure III - 5 : Retrait volumique du PBT FM896 après simulation à 280°C avec Moldflow® (Pression de maintien= 40 MPa).

Nous rappelons que les simulations rhéologiques permettent de prévoir l'histoire thermomécanique de la matière thermoplastique lors de l'injection de celle-ci à l'état fondu dans un moule froid. Ainsi, elles sont très utiles pour optimiser les dimensions des pièces et ses épaisseurs de façon à s'assurer que la température de mise en œuvre conseillée par le fabricant permette de remplir correctement le moule et de transmettre suffisamment de pression lors de la phase de maintien pour pouvoir contrôler les retraits dimensionnels et volumiques. Comme vu précédemment, elles permettent de localiser les lignes de soudure qui sont des zones potentielles de faiblesse mécanique. Par ailleurs, elles peuvent prédire les propriétés mécaniques de la pièce finale lorsque celle-ci est renforcée par des fibres en prédisant les orientations locales de celles-ci.

### II.3 Comportement mécanique d'éprouvettes injectées

La difficulté relevée avec la forme du levier et les forces s'appliquant dessus lors du test mécanique nous conduisent à effectuer des vieillissements à l'état fondu sur des échantillons plus simples. Ces éprouvettes de traction ont ensuite été soumises à plusieurs tests mécaniques.

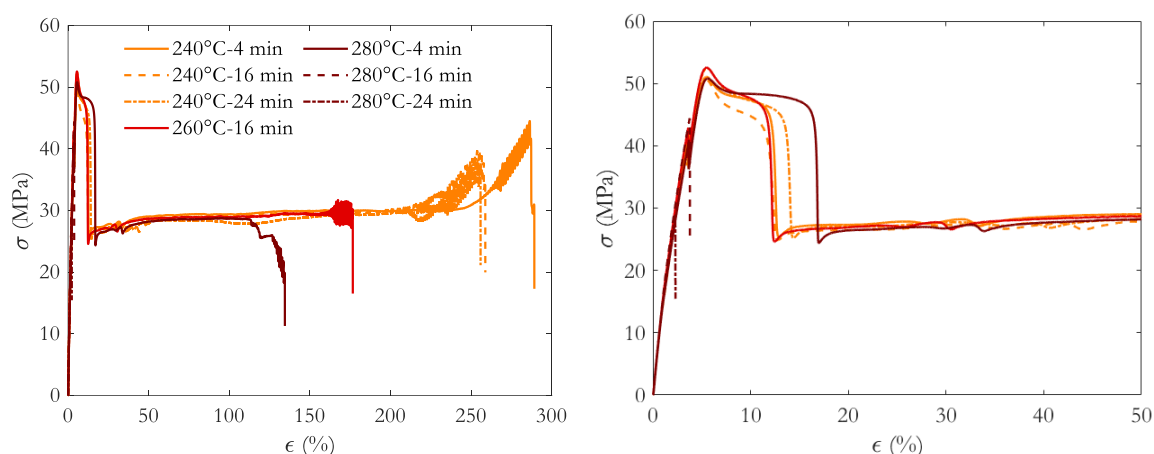


Figure III - 6 : A gauche, courbes contrainte-déformation du  $M_{ref}$  à différentes température de fourreau et temps de résidence. A droite : Zoom sur les premiers 50% de déformation. Les codes couleurs sont identiques sur les deux figures.

La première chose que l'on peut observer sur la Figure III - 6 est que l'augmentation de la température de fourreau et du temps de séjour conduit à une diminution de l'allongement à la rupture jusqu'à la disparation du domaine plastique pour les conditions les plus extrêmes (280°C 15 et 20 minutes). On peut également noter qu'il n'y pas de modification du module de Young ni de la contrainte au seuil ce qui n'est pas le cas pour tous les polymères : Su *et al* ont montré que l'augmentation du nombre de cycles lors de l'injection du PA6 conduit à une augmentation de la contrainte au seuil par deux phénomènes conjoints : la diminution de  $M_w$  et l'augmentation du taux de cristallinité<sup>3</sup>.

Nous avons décidé par la suite d'étudier l'influence de la vitesse de sollicitation sur l'altération des propriétés mécaniques (Figure III - 7) afin de nous rapprocher des contraintes réelles appliquées à la pièce lors de l'assemblage de la partie « mâle » avec la partie « femelle ».



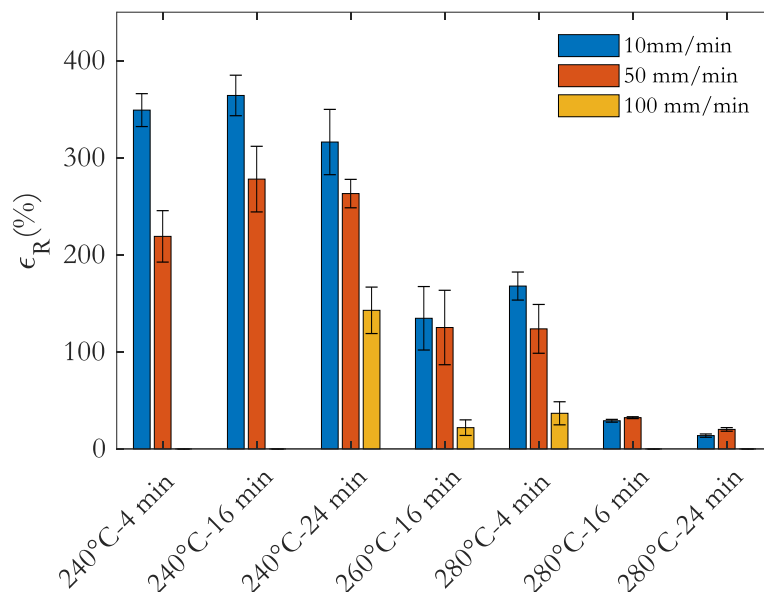


Figure III - 7 : Moyenne et écart-type moyen sur l'allongement à la rupture pour le  $M_{ref}$ .

Comme nous pouvions nous y attendre, la diminution de la vitesse de sollicitation à 10mm/min permet une augmentation de l'allongement à rupture<sup>4</sup>, en tout cas pour les familles moulées à 240°C. Pour les familles que l'on pourrait situer dans la zone de transition (260°C-15min et 280°C-4min), la diminution de la vitesse de sollicitation n'influe pas sur la valeur moyenne de l'allongement à la rupture.

Lors de l'assemblage de la partie mâle du connecteur avec la partie femelle, le levier subit une déformation rapide, cette dernière se rapprochant de celle d'un essai de type Charpy. Ainsi, nous avons également décidé de réaliser des essais de résistance à l'impact de type Charpy (Figure III - 8).

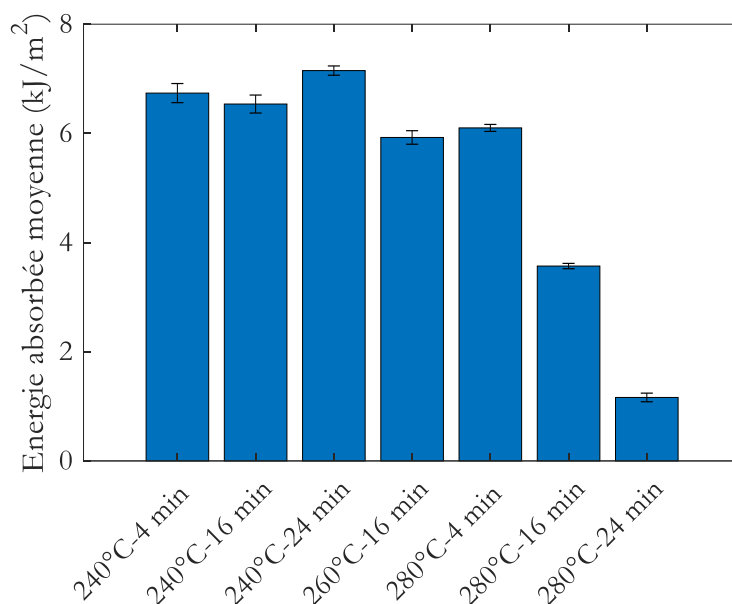


Figure III - 8 : Energie absorbée moyenne et écart-type moyen pour  $M_{ref}$ .

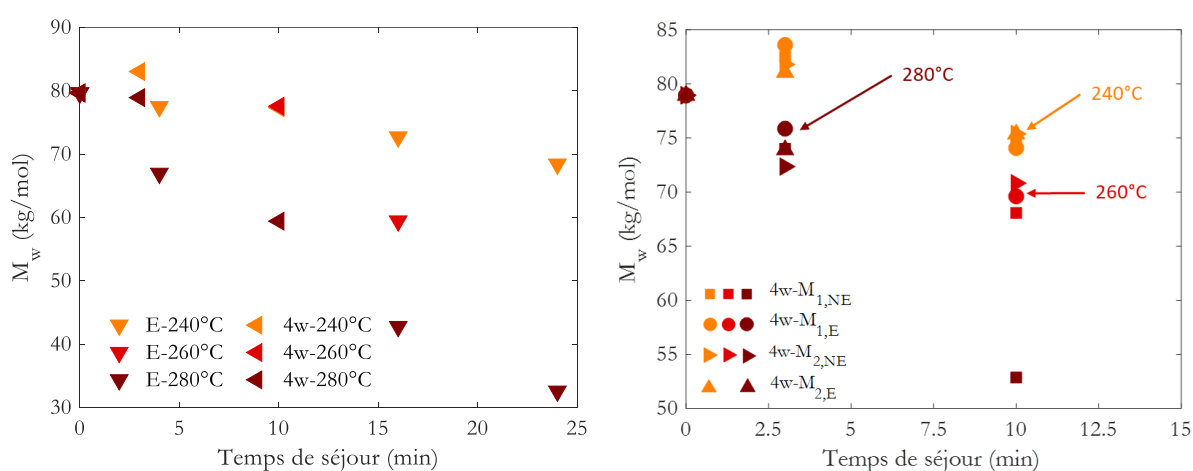
Bien que les valeurs obtenues ne soient pas directement comparables avec les données de la littérature, il nous semble qu'elles demeurent néanmoins dans le même ordre de grandeur. En effet, les différences proviennent probablement des conditions d'essai telles que la vitesse du marteau<sup>5-7</sup> et des paramètres matière (masse molaire, taux de cristallinité, mise en forme des échantillons, type d'essais).

Grâce à ces deux types d'essais (traction et choc), nous pouvons déjà apprécier la notion de fragilisation induite par le procédé de moulage par injection via la perte d'une part de l'allongement à rupture et d'autre part de l'énergie nécessaire à la rupture du matériau. Si l'on se rappelle le chapitre 1 (*III Le procédé de moulage par injection*), cette diminution de l'allongement à la rupture peut être liée à une augmentation du taux de cristallinité et/ou à une diminution de la longueur des chaînes (i.e  $M_w$ ). Nous pouvons déjà noter que les deux conditions les plus sévères mènent à une altération importante des propriétés présentées précédemment (Figure III - 6 à Figure III - 8). Nous verrons par la suite lequel de ces paramètres  $\chi_c$  et/ou  $M_w$  est responsable.

## II.4 Evolution des propriétés macromoléculaires et morphologiques

### II.4.1 A l'échelle macromoléculaire

Nous avons vu dans le chapitre 1 (IV.1 *Les conséquences de la dégradation sur l'architecture et les propriétés mécaniques*) que l'exposition de polymères à haute température conduisait à une modification des propriétés mécaniques. Une des causes est l'augmentation ou la diminution de la longueur des chaînes. On peut donc supposer que l'exposition du PBT à des hautes températures ou à un environnement humide conduit à un changement de  $M_w$ . Nous avons décidé de réaliser des mesures pour confirmer ces observations dans le cas d'un vieillissement à l'état fondu. Les résultats sont donnés sur la Figure III - 9, ils montrent effectivement une diminution de la masse molaire.



La diminution de l'allongement à rupture observée dans le cas des films et des éprouvettes de traction injectées serait donc liée à la diminution de la masse molaire. En regardant le facteur IP caractérisant la distribution de la longueur des chaînes, on remarque que celui-ci reste stable aux alentours de 2,1-2,2 ce qui voudrait dire que la rupture des chaînes a lieu de manière aléatoire sans site préférentiel.

Concernant l'évolution des masses molaires pour les mélanges pigmentés (Figure III - 9 à droite) Plusieurs observations peuvent être faites :

- Le séchage du colorant n'influe que très peu sur l'état de la matière, les valeurs de masse molaire  $M_w$  proches pour les mélanges 1,E et 1,NE en témoignent.
- L'utilisation d'une matière teintée masse ( $M_4$ ) est quand même plus stable thermiquement que les  $M_{1,E}$  et  $M_{1,NE}$  et présente l'avantage de ne pas introduire une matière supplémentaire à éventuellement sécher.
- L'ajout de rebroyé (mélanges 2, E et 2, NE) n'influe pas non plus sur la longueur des chaînes. Cependant, il faut souligner ici que ce que nous appelons rebroyé (carottes + pièces) n'a subi « qu'une » chauffe. Cependant, Su *et al* ont montré que la réutilisation de la matière, dans leur étude le PA6, menait à une perte de propriétés de la pièce finie<sup>3</sup>. Le phénomène est connu et pris en considération par la société APTIV.
- Enfin, les masses molaires sont dans les mêmes ordres de grandeur que le  $M_{ref}$  pour les mêmes conditions d'injection que les mélanges soient séchés (1, E) ou non séchés (1, NE). On comprend alors que l'influence du séchage est faible en comparaison de celle de la température de fourreau ou du temps de séjour.

Il est important de noter que nous avons réalisé ces essais dans un environnement optimal. Lors du redémarrage de la production de pièce, la matière a été purgée. Il est donc raisonnable de penser que la matière utilisée lors de la production est une matière exempte de dégradation liées à la stagnation de la matière dans le presse.

Le chapitre 1 (*IV Modifications macromoléculaire et morphologiques induites par la dégradation*) nous a également appris que cette diminution de longueur des chaînes donne plus de liberté à celles-ci qui vont alors se réorganiser. Il est donc probable que le taux de cristallinité augmente mais de manière moins prononcée dans le cadre des connecteurs que dans le cas des éprouvettes de 4mm du fait de la variation de masse molaire moins importante.

## II.4.2 A l'échelle morphologique

L'augmentation du temps de séjour et/ou de la température de fourreau conduisent à une diminution de l'allongement à rupture ainsi qu'à une diminution de  $M_n$  et  $M_w$ . La stabilisation de l'IP autour de 2,1-2,2 suggère un mécanisme de dégradation par coupure aléatoire de chaînes. Il s'agit donc de savoir si, comme présenté dans le chapitre 1 (*IV Modifications macromoléculaire et morphologiques induites par la dégradation*), la modification de la longueur des chaînes induit une augmentation du taux de cristallinité à cause de l'augmentation de la mobilité de chaînes.

Les thermogrammes de la Figure III - 10 permettent d'observer une augmentation de la température de cristallisation avec la température de mise en œuvre des échantillons injectés laissant penser que ces conditions de procédé dégradent la matière en induisant des cristallisations à plus hautes températures<sup>8,9</sup>.

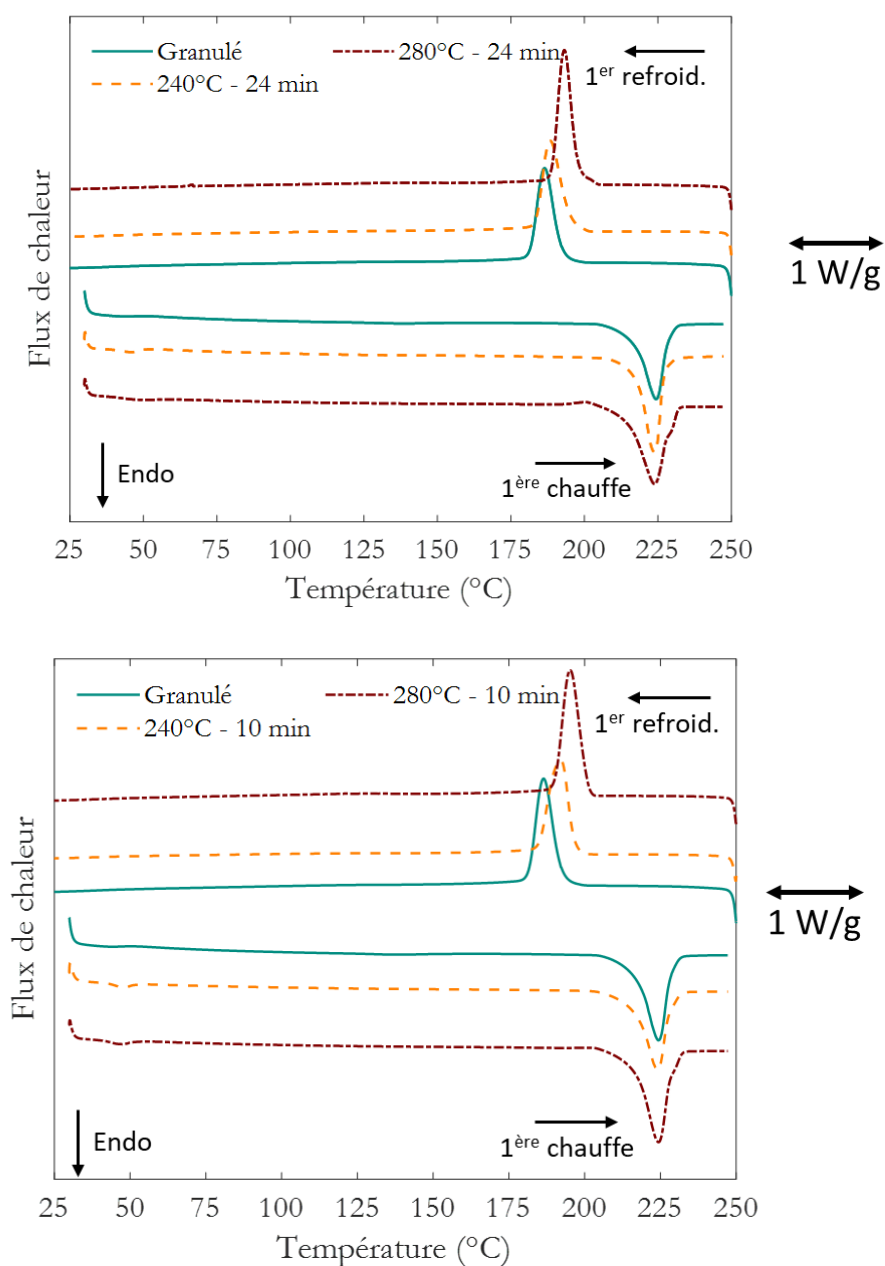


Figure III - 10 : Thermogrammes de  $M_{ref}$  après injection des éprouvettes (en haut) et connecteurs (en bas).

L'augmentation des taux de cristallinité sur la Figure III - 11 mesurés par l'enthalpie de fusion (Figure III - 10) laisse à penser que cette première a lieu par chimie-cristallisation. Des études complémentaires seraient à effectuer afin de pouvoir trancher sur cet aspect.

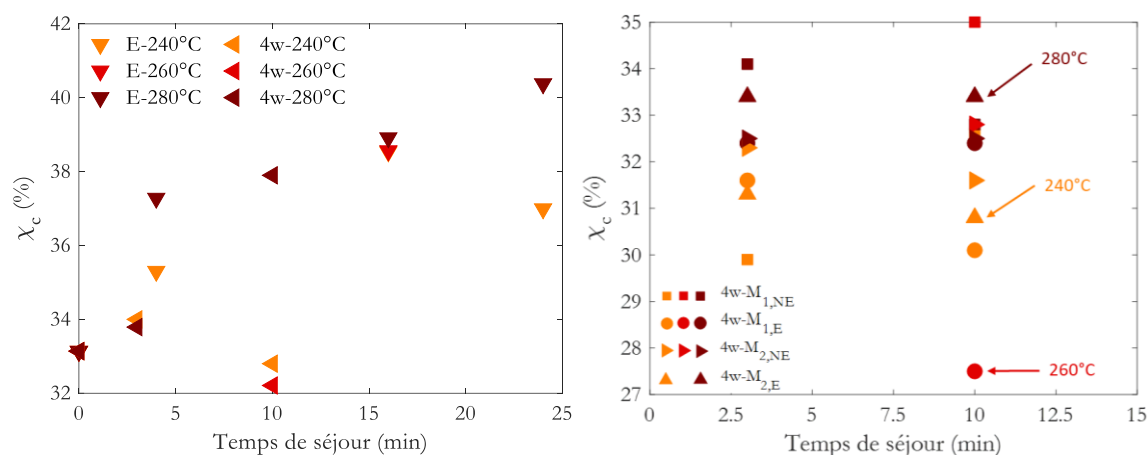


Figure III - 11 : A gauche, changement du taux de cristallinité en fonction du temps d'exposition pour les éprouvettes injectées (E) et les connecteurs injectés (4w) avec  $M_{ref}$ . A droite, évolution de  $\chi_c$  en fonction du temps de séjour pour les connecteurs (4w) injectés et colorés.

Par ailleurs, on remarque que l'augmentation du taux de cristallinité se fait de manière plus prononcée pour les éprouvettes de 4 mm d'épaisseur moulées au PIMM que pour les connecteurs 4w lors de l'injection à 240°C et 260°C, probablement à cause des temps de séjour plus élevés et de l'épaisseur plus faible ( $\approx 2$  mm maximum) des connecteurs 4w engendrant une vitesse de refroidissement plus élevée que dans les échantillons plus épais<sup>10</sup>.

Concernant les connecteurs pigmentés, on peut observer que, comme précédemment, le séchage des colorants n'a pas d'influence sur la valeur du taux de cristallinité. En effet, les valeurs sont toutes regroupées vers 32% ce qui correspond globalement à la valeur de celle des granulés  $M_{ref}$ . La présence en faible quantité du colorant n'a donc pas d'impact sur le taux de cristallinité.

## II.5 Synthèse

Quatre points sont à retenir de ces études :

- L'injection de connecteurs 4w suivant différents couples temps de séjour/températures de mise en œuvre n'a pas permis de révéler des conditions d'injection amenant à une fragilisation nette du levier. Deux raisons pourraient expliquer cela :
  - L'échantillonnage est faible en comparaison de la taille des séries industrielles où l'on parle d'épidémie de casse stochastique à l'échelle de la partie par million.
  - Les temps de séjour de l'étude pour les différentes températures ne sont pas assez élevés. Les modifications physico-chimiques ne sont donc pas suffisamment conséquentes pour induire une modification mécanique.
- Les comportements fragiles observés pour des éprouvettes moulées à 280°C sont dus au fait que les temps de séjour sont plus élevés que dans le cas des connecteurs, 15 et 20 minutes dans le cas des éprouvettes et 10 minutes dans le cas des 4w.
- La perte de propriétés mécaniques des éprouvettes de 4mm s'explique par la diminution de  $M_w$  et l'augmentation de  $\chi_c$  ce qui est cohérent avec la littérature.
- Les simulations numériques permettent de projeter le comportement rhéologique de la matière, tel que les lignes de soudure ou encore le retrait volumique. Cela permet également de bien définir les conditions d'injection (seuil d'injection, événements, temps/pression de remplissage...) afin d'avoir un remplissage optimal.

Grâce aux tests en traction et les essais chocs réalisés sur les éprouvettes de 4 mm on comprend qu'il existe des conditions d'injection à partir desquelles la matière n'a plus de domaine de déformation plastique et que la dégradation est bien induite par le procédé. Nous allons maintenant tenter d'identifier les mécanismes d'altération macromoléculaires (coupures, pontages...) et morphologiques conduisant à cette fragilisation.

La présence de FM810 dans une matrice de PBT conduit à une augmentation de la prise en eau de celle-ci probablement à cause de la chimie de surface du noir de carbone. Cette prise en eau, dépend du taux d'humidité, et a été mesurée à 0,217% avant l'injection des pièces sur le site d'APTIV.

De manière surprenante, cette présence d'eau ne semble avoir qu'un effet minime sur le taux de cristallinité et les masses molaires excepté pour les connecteurs moulés à 280°C pendant 10 minutes où l'on passe de  $M_w = 83 \text{ kg/mol}$  –  $\chi_c = 30 \%$  (240°C – 3 min) à  $M_w = 52 \text{ kg/mol}$  –  $\chi_c = 33 \%$ . A travers ces résultats on peut également observer que la présence d'eau influe plus sur la longueur des chaînes que sur le taux de cristallinité du polymère. La même observation peut être faite pour les propriétés

mécaniques ou l'on perd la moitié du déplacement possible du levier pour les conditions les plus sévères. Finalement, à ce stade il n'est pas possible de déterminer la prédominance de ces 3 paramètres (temps de séjour, température de mise en œuvre et séchage) sur l'évaluation des propriétés mécaniques des connecteurs colorés. Une étude plus approfondie serait pertinente.

### III Etude des mécanismes de fragilisation

Nous avons pu observer grâce aux éprouvettes de traction qu'il y a disparition du domaine plastique à partir d'un certain temps de résidence, celui-ci étant fonction de la température du fondu.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons décidé de réaliser des vieillissements sur des films de PBT à différentes températures et conditions :

- 180°C et 210°C en vieillissement thermo-oxydant (température + oxygène).
- 80°C en vieillissement hydrolytique. Les films ont alors été placés dans un bocal rempli d'eau, celui-ci était fermé hermétiquement.

Afin de compléter notre étude, nous avons également décidé d'effectuer ces vieillissements avec deux grades de PBT utilisés par APTIV, le FM927 et le FM783.

#### III.1 Vieillissement de films

La première partie a permis de mettre en lumière une perte des propriétés mécaniques après des conditions de mise en œuvre sévères. Cet aspect a également été montré dans le chapitre 1 (cf. *III.1 Propriétés mécaniques*). Cependant, face à la difficulté d'identifier un traceur de fragilisation, nous avons décidé d'étudier le vieillissement à l'état solide de films de PBT, permettant ainsi de s'affranchir du problème de diffusion de l'oxygène dans le matériau.

Ces films, d'une épaisseur comprise entre 150 et 200  $\mu\text{m}$ , ont ensuite été placés dans différentes conditions. La pluralité des conditions et des polymères étudiés permet la précision de la fragilisation observée précédemment.

La Figure III - 12 montre l'évolution de l'allongement à rupture pour les 3 grades de PBT étudiés : FM825, FM927 et FM783, dans 3 conditions différentes : 210°C et 180°C sous air et en immersion dans l'eau à 80°C.



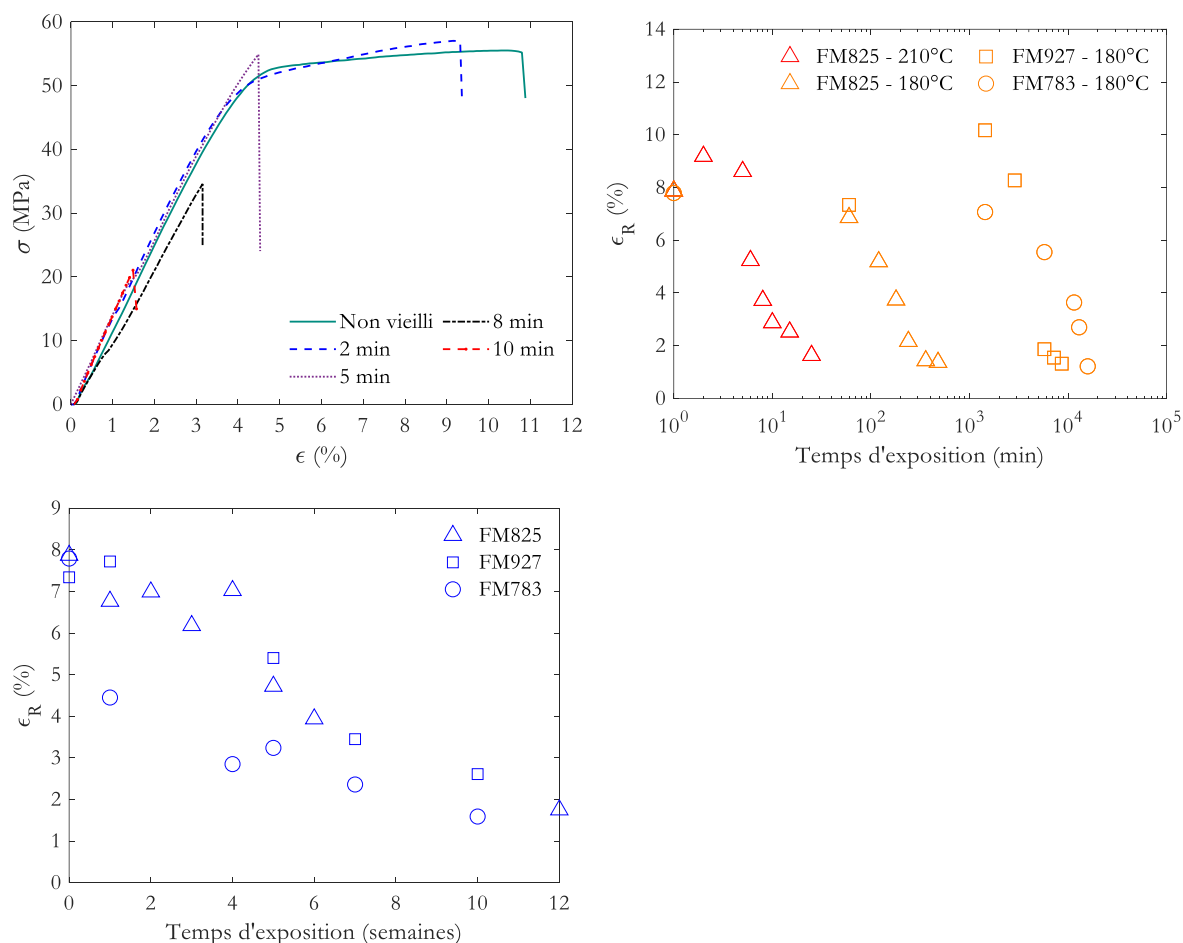


Figure III - 12 : En haut : courbe contrainte-déformation pour le FM825 après vieillissement à 210°C (gauche). Elongation à rupture en fonction du temps (droite). En bas : élongation à rupture en fonction du temps de vieillissement hydrolytique à 80°C.

Le suivi des propriétés mécaniques permet d'observer, sur les échantillons non vieillis, un allongement à la rupture de  $7 \pm 2\%$  ce qui coïncide avec les valeurs de la littérature<sup>11,12</sup>. On remarque également qu'à partir de 5 min à 210°C le matériau ne se déforme plus plastiquement, ce qui est semblable au comportement des éprouvettes de tractions moulées à 280°C avec un temps de résidence de 15 et 20 min. Cette perte du domaine plastique a été également observée dans le cas du PE, du PA et du PET<sup>13-15</sup>.

Nous avons choisi d'utiliser le critère de fin de vie de l'ISO 2578 établissant que pour des vieillissements thermiques de matériaux, la durée/température limite du matériau en question est déterminée par la perte de 50% de l'allongement à rupture initiale.

$$\varepsilon_{R,C} = \frac{\varepsilon_{R,0}}{2} \quad (III - 1)$$

où  $\varepsilon_{R,C}$  représente l'allongement à la rupture critique, à partir de laquelle il n'y a plus de domaine plastique et  $\varepsilon_{R,0}$  l'allongement à la rupture pour un échantillon non vieilli. Il se trouve que pour les films PBT, une réduction de l'allongement de moitié par rapport à celui de la rupture coïncide à peu près à l'allongement au seuil d'écoulement, autrement dit à un matériau qui aurait perdu entièrement sa ductilité.

Nous pouvons alors extraire les allongements à rupture pour chaque polymère et chaque condition d'exposition. Ces valeurs sont réunies dans le Tableau III - 2.

Tableau III - 2 : temps pour atteindre l'allongement à rupture critique pour chaque polymère et chaque condition de vieillissement.

Polymère	$\varepsilon_{R,0}$ (%)	Conditions d'exposition	Temps pour atteindre $\varepsilon_{R,C}$
FM825	7±2	Thermo-oxydation à 210°C	0,13 h
		Thermo-oxydation à 180°C	3 h
		Hydrolytique à 80°C	1008 h
FM927	7±1	Thermo-oxydation à 180°C	72 < t < 96 h
		Hydrolytique à 80°C	168 h
FM783	7±1	Thermo-oxydation à 180°C	192 h
		Hydrolytique à 80°C	96 h

Enfin, si l'on se réfère au chapitre 1, la diminution de l'allongement à la rupture peut être due à deux phénomènes : l'augmentation du taux de cristallinité ou (et) la diminution de la masse molaire. Nous avons également vu dans le chapitre 1 que lorsque la dégradation a lieu par thermolyse/thermo-oxydation ou hydrolyse, le PBT a des prédispositions à une modification macromoléculaire par rupture des chaînes polymères, ce qui se traduit par une diminution des masses molaires  $M_n$  et  $M_w$ . Cette rupture peut se vérifier en effectuant des essais de GPC. Nous avons également vu, comme dans le cas du PA6 ou du PE, que la scission des chaînes de polymère conduit à une augmentation de  $\chi_c$ .

### III.2 Suivi des modifications macromoléculaires

Nous avons voulu vérifier dans quel contexte les films perdent leurs propriétés mécaniques. Il s'agirait d'après le chapitre 1 d'une dégradation de la matière par augmentation de la viscosité ou diminution de la masse molaire dans le cadre d'un vieillissement hydrolytique<sup>16</sup>. Des résultats similaires ont également été observés dans le cadre du vieillissement thermique et thermo-oxydant du PBT<sup>17,18</sup>.

Nous avons décidé dans un premier temps de réaliser des essais de rhéologie afin de connaître les conséquences macromoléculaires du vieillissement à 210°C. Les résultats de l'essai dynamique sont montrés sur la Figure III - 13.

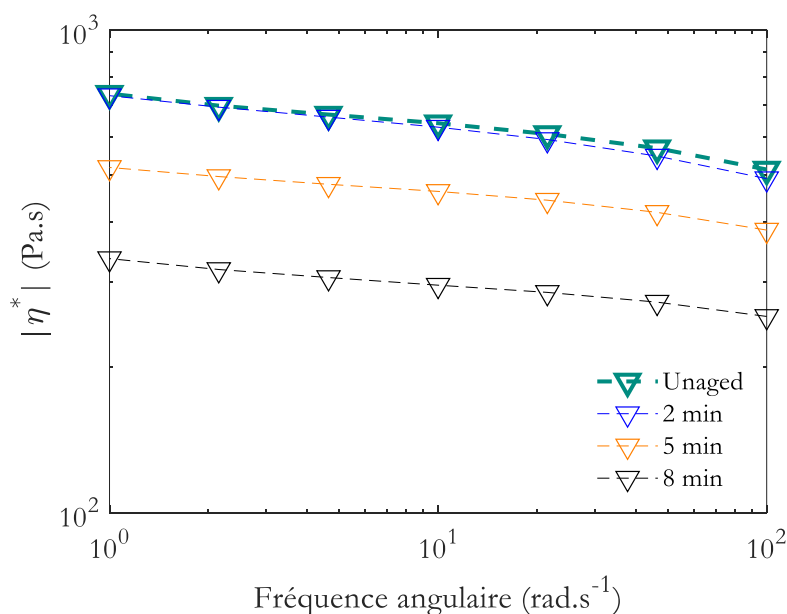


Figure III - 13 : Viscosité à l'état fondu après vieillissement à 210°C sur le PBT FM825.

La diminution de la viscosité observée après vieillissement à 210°C, permet de supposer un mécanisme de dégradation par coupures de chaînes. Le lien la viscosité  $\eta$  et la masse molaire en poids  $M_w$  est établi par la relation III - 2<sup>19</sup>.

$$\eta = KM_w^{3.4} \quad (III - 2)$$

et permet de confirmer que la dégradation suite à un vieillissement thermo-oxydatif mène principalement à des coupures de chaînes comme montré par Okamba-Diogo *et al*<sup>14</sup> dans le cadre du PA11 et Reano *et al*<sup>13</sup> sur le PE. Cependant, la caractérisation rhéologique demande de chauffer la matière au-dessus de sa température de fusion, ce qui peut engendrer une dégradation supplémentaire. Nous avons donc décidé par la suite d'effectuer des essais GPC afin de connaître la valeur des masses molaires de manière plus précise pour les différentes expositions et les différents grades. Les résultats sont donnés sur la Figure III - 14.

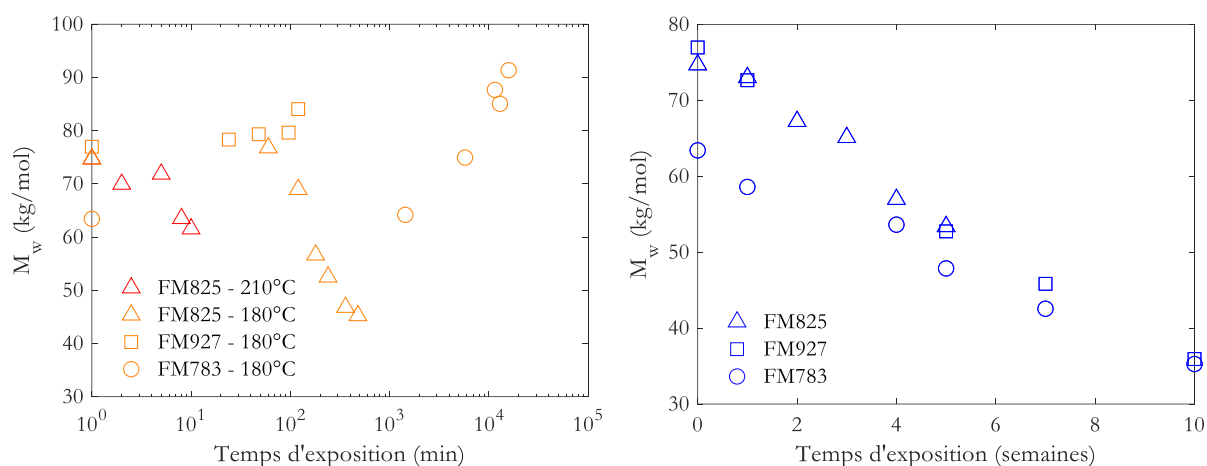


Figure III - 14 : A droite, évolution de la masse molaire en poids en fonction du temps d'exposition après vieillissement thermo-oxydatif. A gauche, évolution de la masse molaire en poids en fonction du temps d'exposition après vieillissement hydrolytique.

Suites à ces mesures de GPC, on remarque deux comportements intéressants :

- Les vieillissements thermo-oxydatif du PBT FM825 et hydrolytique des PBT FM825, FM783 et FM927 conduisent à une diminution de la masse molaire (respectivement  $\Delta$ ,  $\square$  et  $\circ$  sur la Figure III - 14). La stabilité de l'IP autour de 2,2 avant et après vieillissement permet de conclure sur une rupture aléatoire des chaînes.
- A contrario, l'exposition des PBT FM783 et FM927 sous air à 180°C semble conduire à une augmentation de la masse molaire en poids  $M_w$  et de l'IP pour les deux grades (pour le FM783  $M_n(t=0) = 30$  kg/mol IP = 2,1 et  $M_n(t=264h) = 31$  kg/mol IP=2,9 ; pour le FM927  $M_n(t=0) = 36$  kg/mol IP = 2,2 et  $M_n(t=120h) = 31$  kg/mol IP=2,7 ; cf. Figure III - 15). Ce comportement fait fortement penser à celui observé par Choupin dans son étude sur le PEKK 6002 dans laquelle il souligne la compétition entre réticulation et coupures de chaînes<sup>20</sup>.

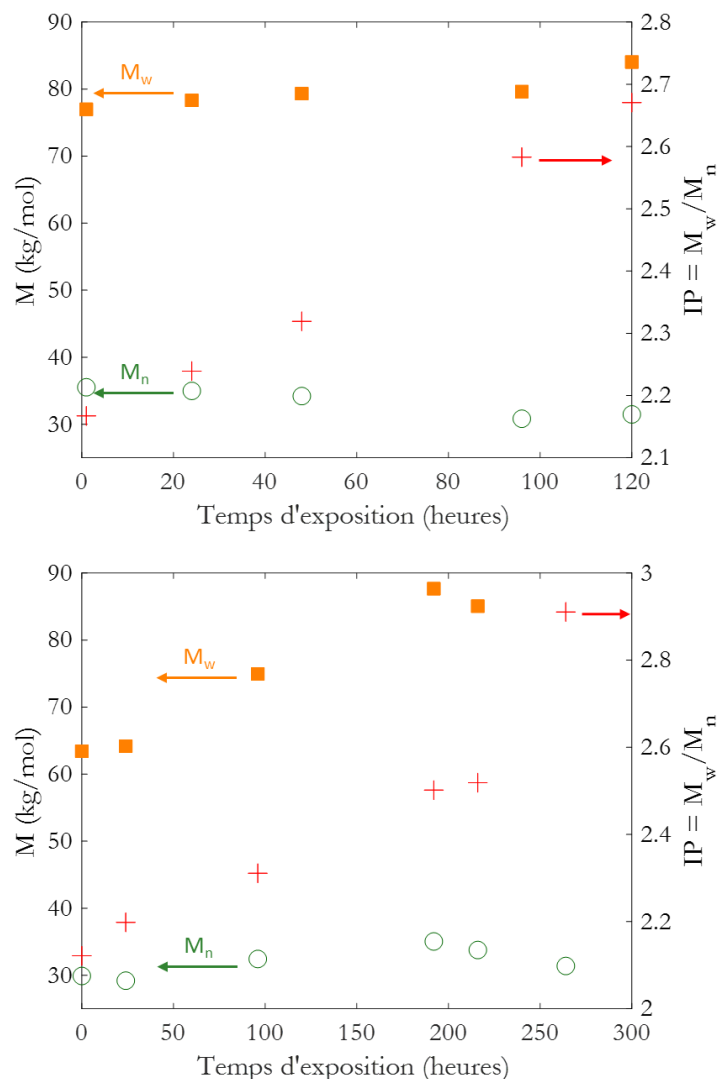


Figure III - 15 : Evolution de  $M_w$ ,  $M_n$  et IP pour le FM927 (en haut) et le FM783 (en bas).

On remarque alors qu'en dessous d'une certaine masse molaire le matériau n'est plus en mesure de se déformer plastiquement. Cela supposerait donc qu'il existe une masse molaire critique  $M'_{wc}$  à partir de laquelle le matériau ne peut plus subir de déformation plastique. On trouve cette notion notamment sur le PP avec les travaux de Fayolle en 2000<sup>21</sup> et 2004<sup>22</sup> dans lequel il explique que l'on ne peut plus obtenir de déformation plastique du polypropylène en dessous d'une certaine masse molaire  $M'_c$  après un vieillissement thermo-oxydatif. Depuis, la masse molaire critique est également connue pour des polymères tels que le PE<sup>13,23</sup>, le PA<sup>14,24</sup> et le PLA<sup>25</sup> (voir Tableau III - 3).

Tableau III - 3 : Masse molaire critique  $M'_c$  et d'enchevêtrement  $M_e$  pour différents polymères de la littérature.

	PP	PE	POM	PET	PA11	PLA
$M_e$ (kg/mol)	3,5	1,4	2,5	1,45-1,63 <sup>26</sup>	2,0	8
$M'_{wc}$ (kg/mol)	200	70	70	22-33	20	80
$M'_{wc}/M_e$	57	50	28	≈10-20	10	10
Références	23	23	23	26-28	14	25

La valeur de  $M'_{w,c}$  est à notre connaissance indéterminée dans le cas du PBT. Il s'agit donc de relever les masses molaires aux temps indiqués dans le Tableau III - 2 et pour les vieillissements par coupures de chaînes. On obtient alors les résultats indiqués dans le Tableau III - 4 suivant :

Tableau III - 4 : Masse molaire critique pour le PBT suivant les conditions de vieillissements et les grades.

Polymère	Temps pour atteindre $\epsilon_{R,C}$	Conditions d'exposition	$M'_c$ (kg/mol)
FM825	0,13 h	Thermo-oxydant à 210°C	63
	3 h	Thermo-oxydant à 180°C	57
	1 008 h	Hydrolytique à 80°C	≈50
FM927	1 176 h	Hydrolytique à 80°C	46
	72 < t < 96 h	Thermo-oxydant à 180°C	≈79
FM783	1 680 h	Hydrolytique à 80°C	54
	192 h	Thermo-oxydant à 180°C	88

On peut alors établir que la masse molaire critique du PBT se situerait vers  $60 \pm 20$  kg/mol. Si l'on estime que la masse molaire entre enchevêtrement du PBT à 1,6 kg/mol<sup>27-29</sup>, cela voudrait dire que  $M'_{wc}/M_e \approx 36-41$ . On peut alors noter que ces valeurs sont bien supérieures à celles du PET (Tableau III - 3) mais qu'on est dans les ordres de grandeurs données par la littérature pour des polymères semi-cristallins (≈50) contrairement aux polymères amorphes où  $M'_c/M_e \approx 5$ <sup>23,30,31</sup>.

Nous avons vu dans le chapitre 1 (IV.1.1.1 Mécanismes de vieillissement à l'échelle macromoléculaire) que la diminution des masses molaires était liée à l'apparition des coupures de chaînes. Cette information est donnée par les équations de Saito<sup>32</sup>. Il arrive également qu'il reste une fraction de fin de chaînes actifs qui, lors de la chauffe de la matière, vont participer à l'allongement des chaînes (s-cond), phénomène appelé condensation. Les équations de Saito deviennent alors :

$$\frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_{w0}} = \frac{s - cond}{2} - 2x \quad (III - 3)$$

Et

$$\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}} = s - cond - x \quad (III - 4)$$

A partir des relations III - 3 et III - 4 nous pouvons alors déterminer la prédominance du groupe (s-cond) par rapport à x (branchement/réticulation) dans le cas des pièces injectées comme dans le cas des films vieillis sous air. La prédominance du groupe (s-cond) par rapport x sur la Figure III - 16 indique que les phénomènes de coupure de chaînes sont majoritaires par rapport au phénomène de réticulation. Ainsi on peut en conclure que  $s - cond \gg x$  et donc  $s \gg x$ .

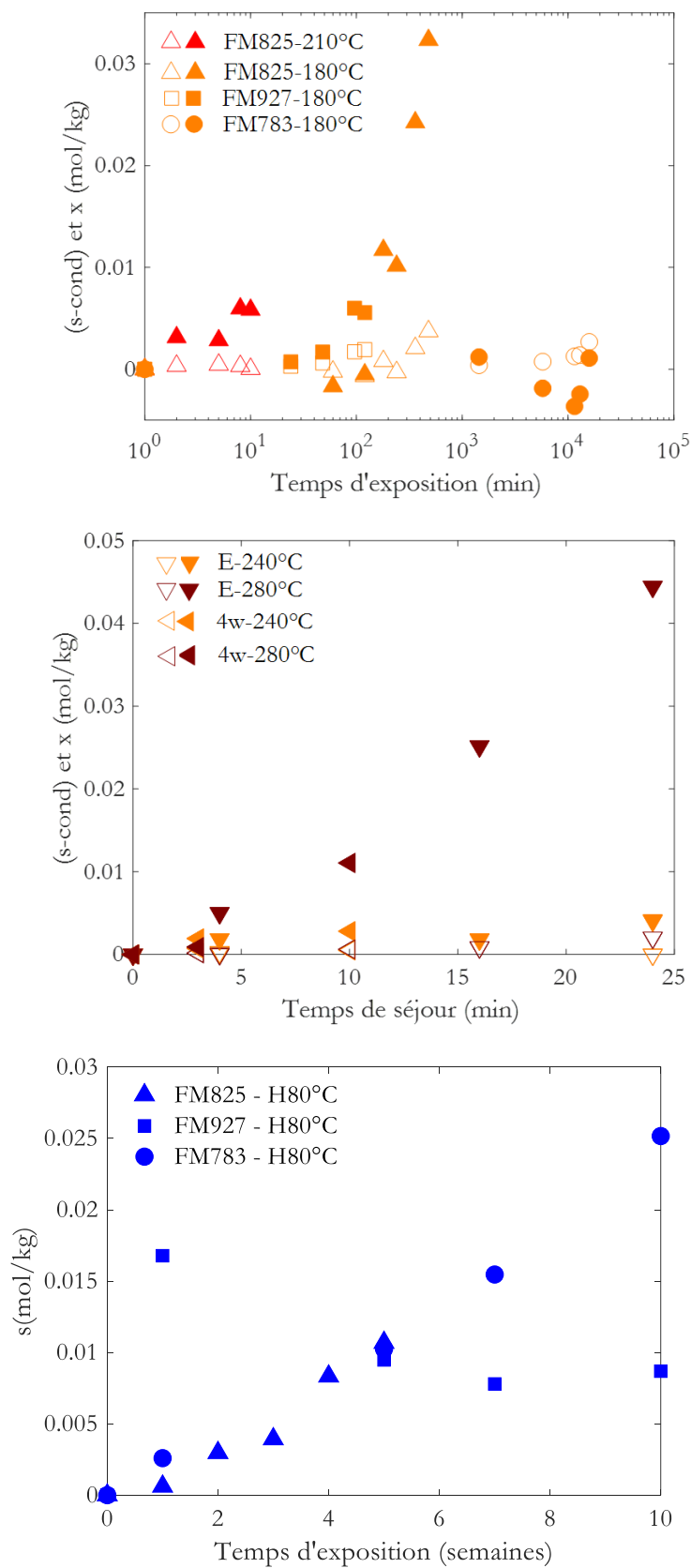


Figure III - 16 : Evolution des coupures de chaînes ( $s$ -cond :  $\blacktriangle$ ,  $\blacksquare$ ,  $\bullet$ ,  $\blacktriangledown$ ,  $\blacktriangleleft$ ) et des réticulations ( $x$  :  $\triangle$ ,  $\square$ ,  $\circ$ ,  $\triangledown$ ,  $\triangleleft$ ) en fonction du temps pour les films de PBT, les éprouvettes injectées (E) et les connecteurs (4w).



Ainsi, à ce stade nous pouvons dire que la fragilisation observée du PBT lors de son injection ou de son exposition sous air sous forme de film se fait principalement par un mécanisme de coupures de chaînes. Pour le FM825, le taux de réticulation/branchements est inférieur à celui des coupures en vieillissement thermique, et, comme on pouvait s'y attendre, quasiment nul en vieillissement hydrolytique. Ainsi, si les masses molaires en poids et en nombre diminuent, alors s'augmente. On peut également voir quand dans le cas du PBT FM783 et FM927, la concentration en coupures de chaînes est égale à la concentration en taux de branchement et que la fragilisation a lieu malgré tout.

Il nous a alors semblé pertinent d'étudier le polymère à l'échelle morphologique pour comprendre de manière plus fine les mécanismes de fragilisation.

### III.3 Suivi des modifications morphologiques

Nous avons observé dans la partie précédente que la fragilisation du PBT FM825 intervenait à partir d'une certaine valeur de masse molaire définie, au vu des résultats, à  $50 \pm 10 \text{ kg/mol}$ . Le chapitre 1 (IV.1.1.2 *Mécanismes de vieillissement à l'échelle morphologique*) nous apprend que pour des polymères dégradés au-dessus de la  $T_g$  de la phase amorphe, cette diminution de masse molaire donne aux chaînes plus de mobilité permettant ainsi une réorganisation des petites chaînes conduisant à une augmentation du taux de cristallinité<sup>13-15</sup>.

Nous avons donc décidé de mesurer cette grandeur pour chaque grade de PBT étudié et dans chaque condition de vieillissement.

#### III.3.1 Vieillissement des films

Nous avons dans un premier temps décidé de mesurer le taux de cristallinité par mesures calorimétriques en fonction du temps d'exposition. La Figure III - 17 montre l'évolution de la morphologie du PBT FM825 après première chauffe et premier refroidissement.

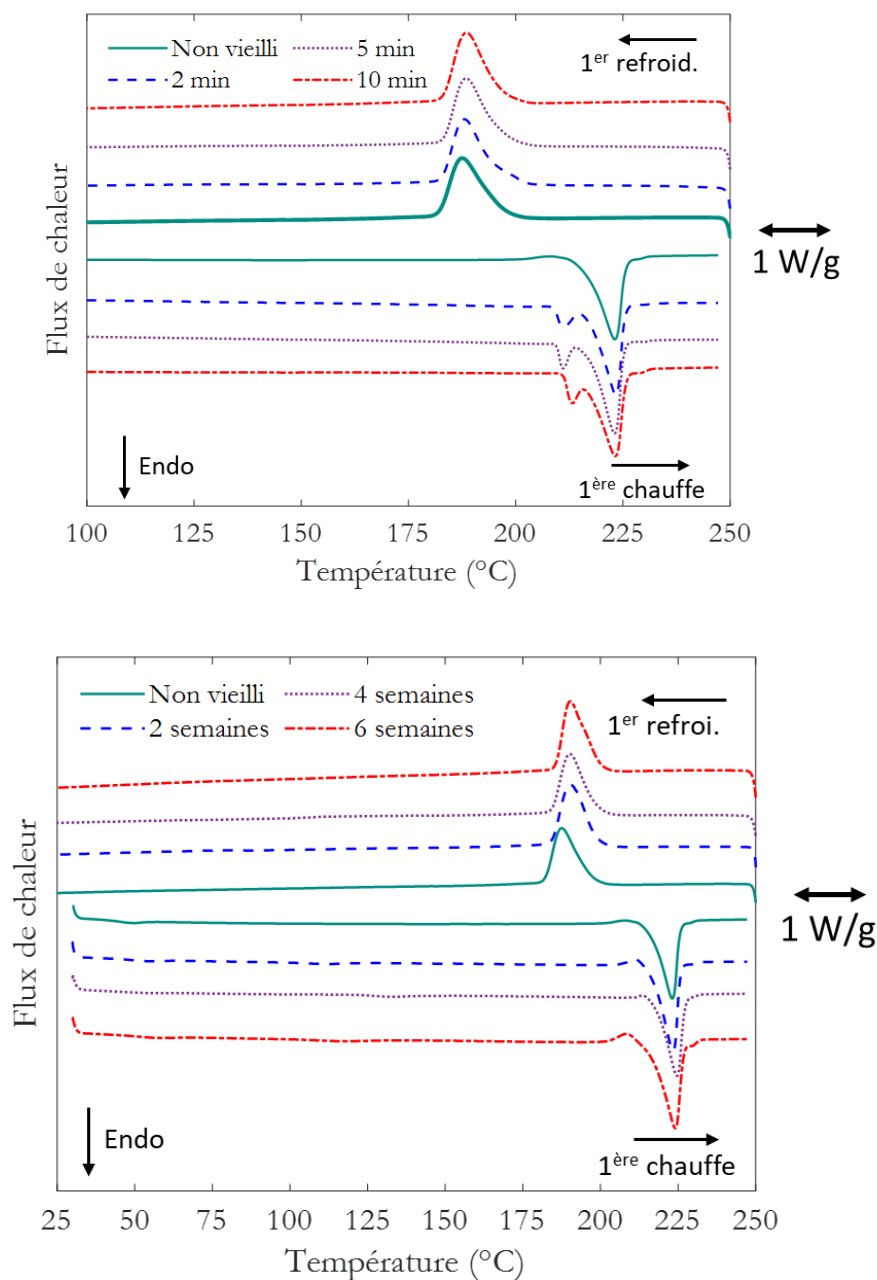


Figure III - 17 : Thermogrammes du PBT FM825 après thermo-oxydation à 210°C (en haut) et hydrolyse à 80°C (en bas).

Indépendamment du type de vieillissement, on peut remarquer que lors de la première chauffe il n'y a pas de changement au niveau de la température de fusion, toujours située aux alentours de 223°C.

Lors du vieillissement à 210°C on peut remarquer l'apparition d'un second pic de fusion vers 210°C qui semble correspondre à un pic de recuit<sup>33-35</sup>. Pour s'en assurer nous avons décidé d'effectuer des essais DSC in situ en exposant le polymère à plusieurs temps à 210°C sous N<sub>2</sub>. Les résultats sont donnés sur la Figure III - 18 à gauche et montre l'apparition de ce même pic de recuit. Dans les deux cas (thermo-oxydation et thermolyse), l'apparition de ce pic de recuit s'accompagne d'une augmentation de  $\chi_c$ ,

montrée sur la Figure III - 18 à droite. Ces observations favoriseraient une cristallisation par recuit. En revanche, l'augmentation de  $\chi_c$  par chimie-cristallisation n'est pas non plus à exclure.

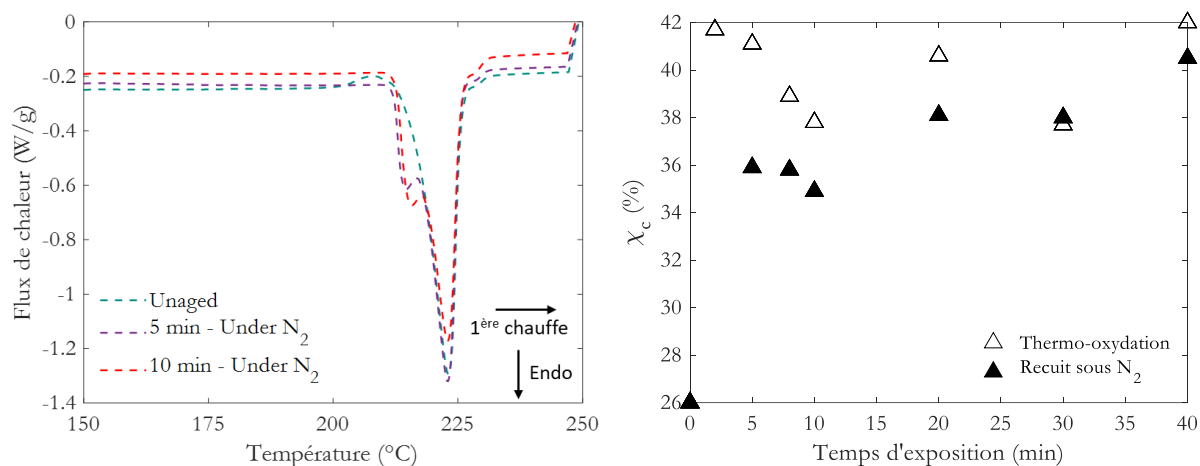


Figure III - 18 : Evolution de la morphologie après exposition in situ sous N<sub>2</sub> (à gauche) à 210°C. Evolution des taux de cristallinité en fonction du temps après exposition sous O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> à 210°C.

Fayolle *et al* montrent que l'augmentation du taux de cristallinité s'accompagne d'une diminution de la longueur de la phase amorphe  $l_a^{23}$  (cf. Chapitre 1, Figure I - 9). Ces résultats sont confirmés par Reano *et al* lors de leur étude sur l'oxydation du PE<sup>13</sup>. Cette diminution correspondrait à un épaississement des lamelles cristallines. Nous avons donc voulu savoir si cela s'appliquait également au PBT FM825 en effectuant des essais SAXS.

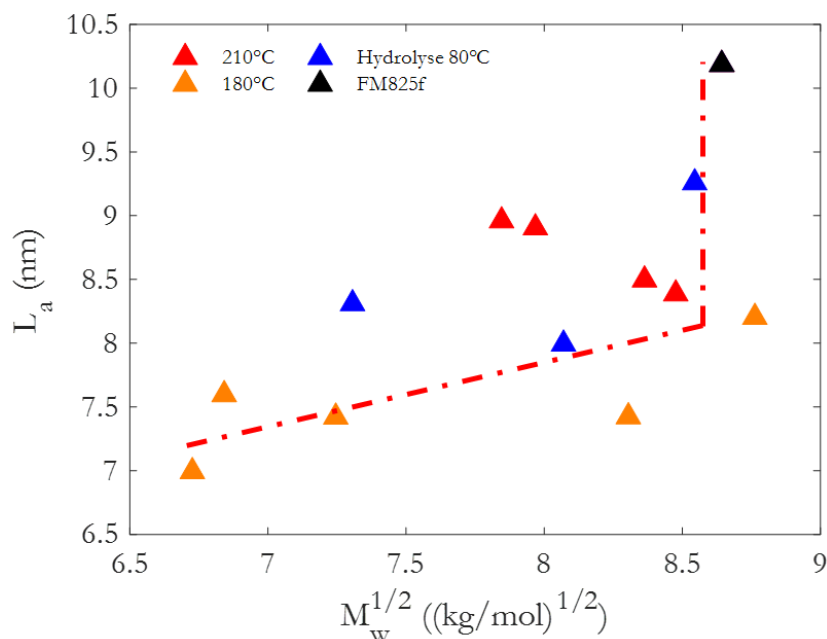


Figure III - 19 : Evolution de  $L_a$  en fonction de la masse molaire en poids  $M_w$  pour le PBT FM825.

La diminution de  $L_a$  jusqu'à une valeur limite de 8,5 nm pour les expositions à 210°C et 80°C et 7,5 nm pour l'exposition sous air à 180°C montré sur la Figure III - 19 nous permet de confirmer l'hypothèse précédemment établie selon laquelle l'augmentation du taux de cristallinité se fait par épaissement des lamelles cristallines.

Enfin, nous avons mesuré  $\chi_c$  (grâce à l'enthalpie mesurée de la première fusion) afin de vérifier si cette augmentation pouvait se généraliser pour l'intégralité des grades et pour toutes les conditions de vieillissement. Ces mesures, regroupées Figure III - 20, montrent qu'il n'y a pas de différences entre les grades au niveau des vieillissements sous air. L'augmentation des taux de cristallinité se fait de manière équivalente pour les 3 grades de PBT, probablement par une combinaison de recuit et de chimie-cristallisation.

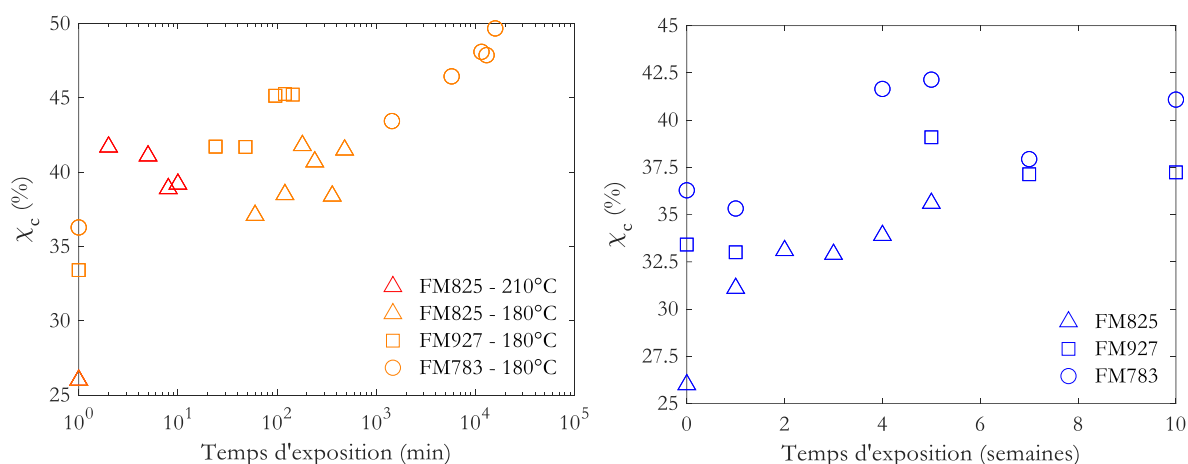


Figure III - 20 : A gauche, changement du taux de cristallinité en fonction du temps d'exposition après vieillissement thermo-oxydant. A droite, changement du taux de cristallinité en fonction du temps d'exposition après vieillissement hydrolytique pour les 3 polymères étudiés.

A contrario, pour les vieillissements en atmosphère humide, l'augmentation "initiale" de  $\chi_c$  pouvant être associée au recuit est faible, suggérant que l'on a probablement plus affaire à une chimie-cristallisation. De plus, il semblerait que cette augmentation soit identique quel que soit le grade de PBT.

Enfin, il semblerait que l'augmentation du taux de cristallinité du PBT soit limitée à 40% pour pratiquement tous les grades et les types de vieillissement. L'augmentation plus importante du taux de cristallinité du PBT FM783 lors de son exposition sous air à 180°C s'explique probablement par la présence d'agent nucléant. Ces derniers peuvent sans doute augmenter la concentration en site de germination ce qui conduit à une augmentation de  $\chi_c$ . En revanche, l'augmentation de  $\chi_c$  n'est pas concordante avec l'augmentation de la masse molaire en poids décrite plus haut. Cependant, il est possible que la compétition entre coupure de chaînes et réticulation/branchement (augmentation de  $M_w$  et constance de  $M_n$ ) rende cette augmentation de  $\chi_c$  possible.

Nous avons vu que pour les 3 grades exposés en atmosphère oxydante, la première chauffe obtenue lors des essais de DSC (cf. Figure III - 17 , Figure III - 22 ) contenait deux pics : le pic de fusion principal et le pic aux environs de 210°C attribué à un pic de recuit<sup>33-36</sup>. Pour vérifier cette assertion, nous avons comparé les premières et deuxième chauffes des thermogrammes des PBT FM825 et FM927, montrés en Figure III - 29 et Figure III - 30. On remarque alors que lors de la deuxième chauffe le pic assimilé au recuit disparaît.

Pour le PBT FM783, il est possible que la présence d'agent nucléant favorise une augmentation de  $\chi_c$  par chimie-cristallisation par l'augmentation du nombre de site de germination. On peut également voir que lors de la deuxième chauffe (cf. Figure III - 28), le pic situé aux environs de 220°C ne disparaît pas, laissant supposer qu'il y a formation de lamelles cristallines d'épaisseurs différentes, ce qui pourrait expliquer l'augmentation importante du taux de cristallinité malgré la formation de branchement entre chaînes de polymère.

L'augmentation du taux de cristallinité est donc liée à deux phénomènes : le recuit et la chimie-cristallisation. Deux options sont envisageables pour déterminer la proportion de chimie-cristallisation :

- La déconvolution des pics de fusion observés lors de la première chauffe et le calcul de l'enthalpie de fusion sur le pic principal ( $\approx 223^\circ\text{C}$ ).
- Mesurer la capacité des chaînes à recristalliser à partir du fondu tout en sachant que l'apparition de petites chaînes favorisera le phénomène.

Nous avons donc choisi ce deuxième critère, qui permettait en outre une exploitation commune avec celles des éprouvettes injectées. Le rendement de chimie-cristallisation est donnée suivant la formule III - 5

$$y = \frac{1}{M_m} \times \frac{d\chi_{c,R}}{ds} \quad (III - 5)$$

On peut alors le déterminer pour chaque grade de PBT et chaque condition d'exposition. Il est important de noter que dans ce cas, le calcul du taux de cristallinité doit se déterminer lors du refroidissement ( $\chi_{c,R}$ ), après l'isotherme effaçant l'histoire thermique du matériau (cf. Figure III - 21). Les valeurs sont données dans le Tableau III - 5.

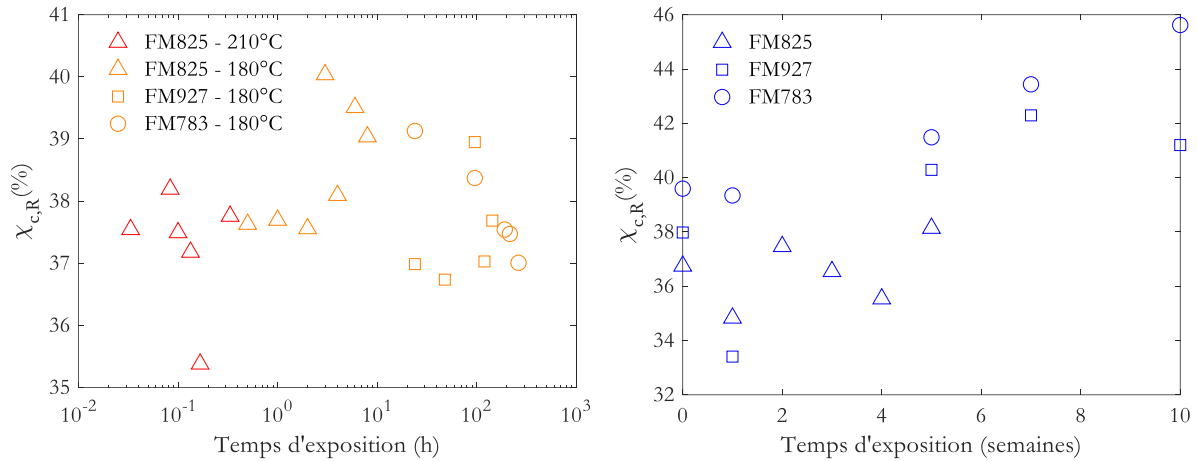


Figure III - 21 : Taux de cristallinité lors du premier refroidissement en fonction de la concentration en coupure de chaînes pour les 3 grades après thermo-oxydation (à droite) et hydrolyse (à gauche).

Les taux de chimie-cristallisation pour la thermo-oxydation et d'hydrolyse du FM825 indiqués dans le Tableau III - 5 sont relativement faibles, proches du PA11 (4 unités monomères)<sup>37</sup> ou du PET ( $\gamma \approx 5-6$  unités monomères)<sup>23</sup>. Cela veut dire que très peu de monomères (0,7 par exemple pour la thermo-oxydation à 180°C) vont participer à l'épaississement des lamelles cristallines, comparé aux grades FM783 et FM927 qui cristallisent beaucoup malgré la faible concentration en coupures de chaînes (cf. Figure III - 16 et Figure III - 20).

Tableau III - 5 : taux de chimie-cristallisation pour les différents grades de PBT étudié et les différentes conditions.

Grade	Exposition	Echantillons	$\gamma$ (unités monomères)
FM825	Thermo-oxydation à 210°C	Films	1,0
	Thermo-oxydation à 180°C	Films	0,7
	Hydrolytique à 80°C	Films	1,6
FM927	Thermo-oxydation à 180°C	Film	5,7
	Hydrolytique à 80°C	Film	7,7
FM783	Thermo-oxydation à 180°C	Film	8,4
	Hydrolytique à 80°C	Film	9,2

L'évolution des propriétés mécaniques observée dans la section précédente dépendrait donc des grades : augmentation de  $\chi_c$  par recuit pour le FM825 et par chimie-cristallisation pour les deux autres grades.

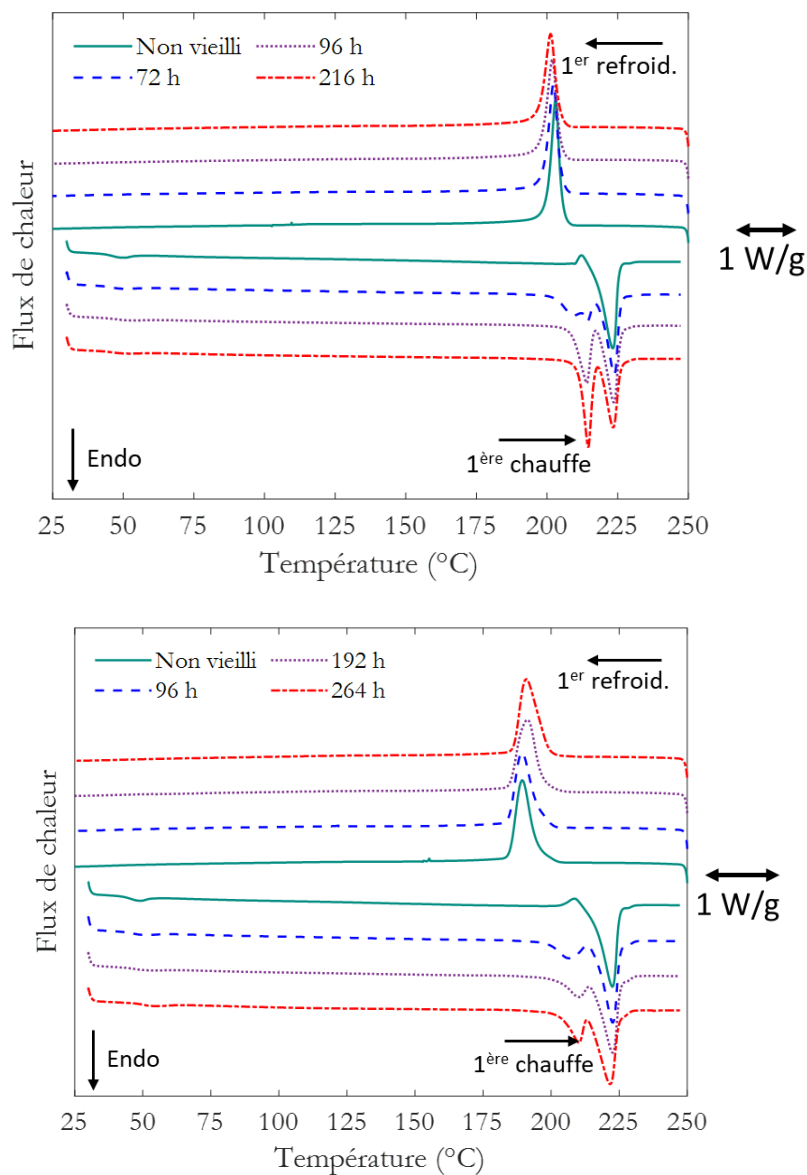


Figure III - 22 : Thermogrammes des PBT FM927 (en haut) et FM783 (en bas) après vieillissement thermo-oxydant à 180°C.



### III.3.2 Cas de l'injection

Le calcul du taux de chimie-cristallisation suivant l'équation III - 5 montre que l'augmentation du taux de cristallinité se fait majoritairement par chimie-cristallisation (Tableau III - 6). Cette information, différente du cas des films précédemment cités, pourrait indiquer que l'évolution morphologique suite à la dégradation dans le fondu est différente de celle observée lors de la dégradation à l'état solide. Dans le premier cas, l'intégralité de la matière se dégrade alors que dans le second cas, la dégradation est concentrée dans la partie amorphe, limitant alors la réorganisation possible des chaînes. La comparaison de la première et de la deuxième chauffe a montré que dans le cadre des éprouvettes de 4mm et des 4w, la première chauffe ne fait apparaître qu'un seul pic de fusion alors que la deuxième en fait apparaître deux. Des études complémentaires seraient intéressantes à réaliser afin de comprendre la modification du nombre de pics entre la première et la deuxième chauffe.

Tableau III - 6 : taux de chimie-cristallisation pour le PBT FM825 dans le cadre de l'injection.

<b>Exposition</b>	<b>Echantillons</b>	<b>y</b>
<i>E 240°C</i>	Eprouvette de traction	17,1
<i>E 280°C</i>	Eprouvette de traction	5,7
<i>4w 240°C</i>	Connecteur 4w	0
<i>4w 280°C</i>	Connecteur 4w	11,4

Il est important de noter que les taux de cristallinité indiqués sur la Figure III - 11 représentent un taux de cristallinité moyen sur l'ensemble de l'épaisseur de la matière. Nous avons évoqué dans le chapitre 1 (*III.1.1 Température du moule*), qu'il pouvait y avoir un gradient de taux de cristallinité avec l'épaisseur<sup>38</sup>. Nous avons donc décidé de réaliser des mesures au microscope optique à lumière polarisée.

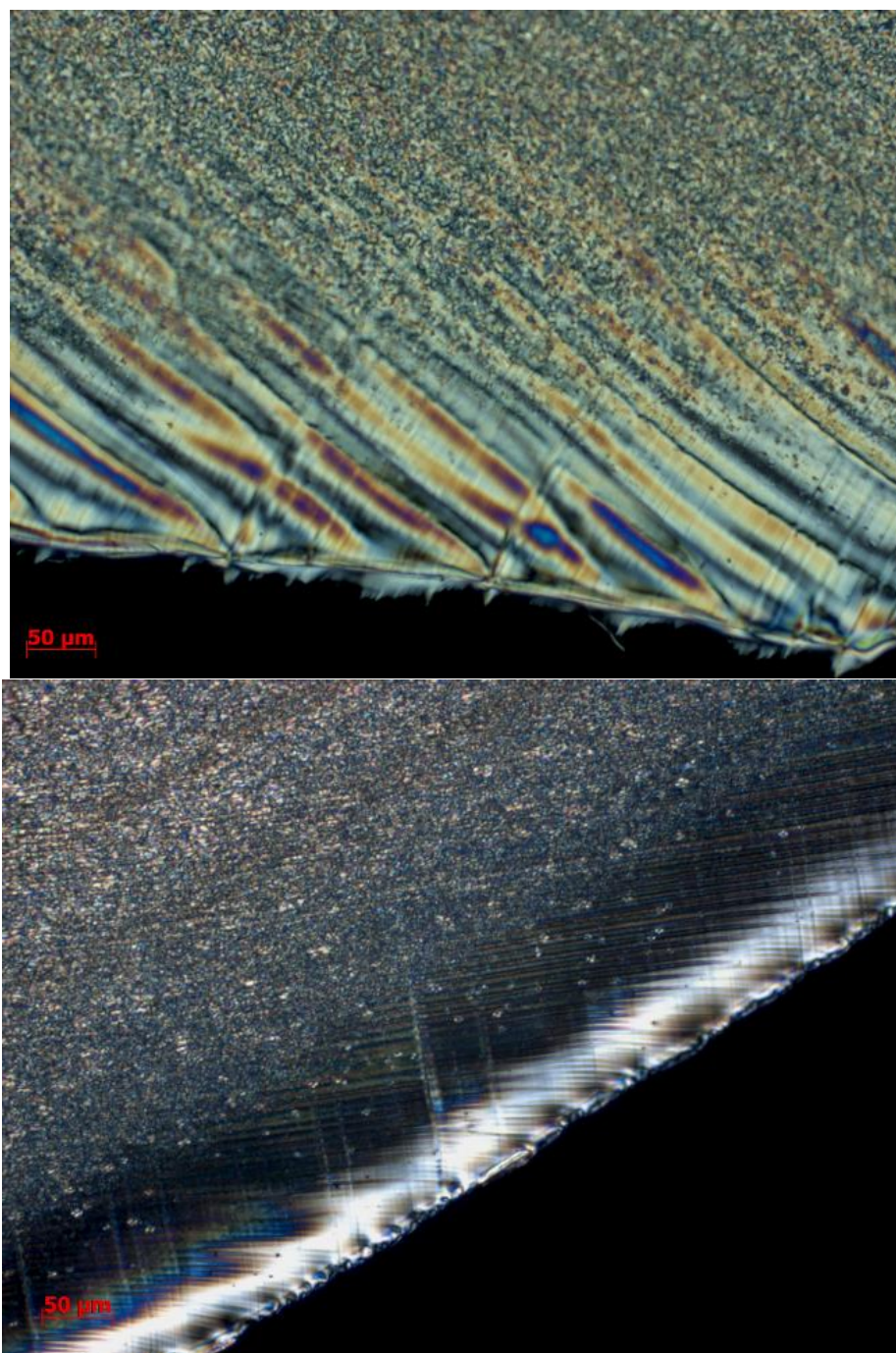


Figure III - 23 : Images réalisées au microscope à lumière polarisée d'une éprouvette de 4mm moulée à 240°C – 4 min (en haut) et moulée à 280°C – 20 min (en bas). Grossissement x20

Comme le suggéraient Hobbs et Pratt en 1975<sup>39</sup>, la Figure III - 23 montre bien la structure cœur/peau caractéristique à l'injection. La transparence de la couche de peau suggère que les sphérolites formés lors de solidification ont un rayon inférieur à la longueur d'onde de la lumière visible. Des essais en diffraction des rayons X en réflexion en incidence rasante ont été réalisés afin de confirmer cette hypothèse. Les diffractogrammes sont montrés Figure III - 24 et montrent la présence de pics dans les deux conditions extrêmes confirmant que les échantillons sont cristallins en peau. Dans le cas

contraire, nous aurions uniquement ce que l'on appelle la bosse amorphe illustrée par Konishi *et al*<sup>40</sup>. De plus, nous pouvons observer que les pics compris en 15 et 25° correspondent à ceux obtenus par Deshmukh *et al*<sup>41</sup> et Gorda et Peiffer<sup>42</sup>.

La normalisation effectuée sur la Figure III - 24 en bas présente pour la condition la moins sévère (240°C – 4 min) la différence entre la couche de peau ( $\approx 80 \mu\text{m}$ ) et la couche située à 300 $\mu\text{m}$  de profondeur après polissage mécanique de l'éprouvette. La présence des maxima identiques aux différents angles entre la couche de peau et la couche de cœur permet de confirmer que la couche de peau est cristalline mais est constituée de sphérolites aux rayons inférieurs à la longueur d'onde de la lumière ce qui la fait apparaître transparente sur la Figure III - 23 et que les taux de cristallinité devraient être identiques.

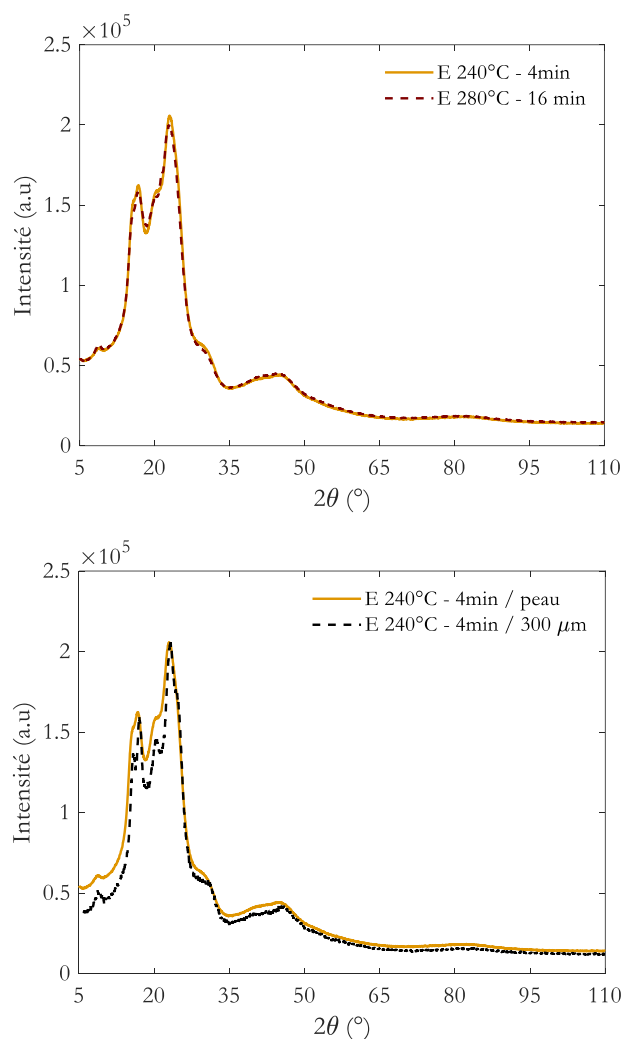


Figure III - 24 : En haut : Diffractogrammes du PBT réalisés sur la couche de peau des éprouvettes injectées à 240°C – 4 min et 280°C- 16 min . En bas : comparaison avec la couche située à 300 $\mu\text{m}$  de profondeur pour l'éprouvette de 4 mm injectée à 240°C - 4 min.

Par ailleurs, on peut remarquer que les pics de la couche de peau de l'échantillon 240°C – 4 min sont moins bien définis que ceux après polissage pour atteindre 300  $\mu\text{m}$ . Cet aspect pourrait s'expliquer par une distance entre plans diffractés moins régulière signifiant des cristaux moins parfaits.

### III.4 Synthèse

L'injection d'éprouvettes de traction au PIMM suivant différentes température et conditions d'injection a mené à une évolution des propriétés mécaniques. L'élongation à la rupture pour la conditions la moins sévère (240°C – 4 min) aux alentours de 210% à 50 mm/min montre une importante diminution à approximativement 5% pour la condition la plus sévère (280°C – 20 min) toujours à 50 mm/min. La modification des conditions de sollicitation permet de constater des comportements similaires lors des essais à 10 mm/min. En revanche, l'augmentation de la vitesse de sollicitation de 10 à 100 mm/min montre que les familles 260°C-15 min et 280°C- 4 min qui étaient ductiles à 10 et 50 mm/min deviennent fragiles. L'étude mécanique des connecteurs ne permet pas de conclure sur un comportement ductile ou fragile probablement car les temps de séjour utilisés sont trop faibles pour engendrer une modification conséquente des propriétés physico-chimiques et mécaniques.

L'utilisation d'échantillons fins a permis de réaliser des vieillissements à l'état solide en conditions oxydante et hydrolytique. Ces vieillissements réalisés sur 3 grades de PBT utilisés par la société APTIV ont permis de conclure sur plusieurs aspects :

- La thermo-oxydation à 210°C et 180°C du PBT FM825 mène à une diminution des masses molaires par ruptures aléatoires des chaînes polymériques (IP stabilisé ver 2,1). Ce type d'exposition conduit également à une augmentation du taux de cristallinité par un phénomène de recuit ; Cet aspect est confirmé par la mesure de  $L_a$  qui permet de relier le taux de cristallinité et la masse molaire.
- La thermo-oxydation à 180°C des PBT FM927 et FM783 conduit à une fragilisation par deux phénomènes compétitifs : l'augmentation de  $M_w$  et l'augmentation de  $\chi_c$ , aspect probablement dû à la compétition entre branchements et coupures de chaînes. Il est probable que la fragilisation se produise par l'augmentation prononcée du taux de cristallinité  $\chi_c$  car le rendement de chimie-cristallisation est très élevé pour ces grades.
- L'hydrolyse des 3 grades de PBT conduit à une augmentation de  $\chi_c$  par le phénomène de chimie-cristallisation et une diminution des masses molaires par rupture aléatoire des chaînes.

Le phénomène est confirmé par la formation d'un seul pic de fusion lors de montée en température des essais de DSC.

Les tests de traction à 10 mm/min réalisés sur films ont révélé que l'allongement à la rupture des grades de PBT diminuaient avec le temps d'exposition. La littérature nous a aidé à déterminer un traceur de fragilisation :  $\varepsilon_{R,C} = \varepsilon_{R,0}/2$ . Il se trouve que ce traceur, dans le cadre des films, correspond au temps à partir duquel le matériau ne peut plus subir de déformation plastique. L'extraction du temps de fragilisation et la connaissance des masses molaires pour les différentes expositions a permis d'extraire la masse critique  $M'_{wc}$  à partir de laquelle il n'y a plus de déformation plastique. Cette masse molaire, est intrinsèque au PBT et a été déterminée autour de 50 kg/mol. Cette valeur a été confirmée sur les éprouvettes injectées. L'absence de domaine plastique est visible pour une température de fourreau à 280°C et à partir d'un temps de séjour de 15 minutes, conditions pour laquelle  $M_w \approx 45\text{kg/mol}$ . Le calcul de la concentration (s-cond) par rapport à x laisse à penser que la fragilisation est majoritairement axée sur la diminution de  $M_w$  et l'augmentation du taux de cristallinité.

L'établissement de la masse molaire critique, indépendante du grade de PBT étudié, combiné avec l'augmentation du taux de cristallinité va permettre d'établir un moyen de visualisation des différents domaines du PBT et ainsi poursuivre la réflexion à savoir si, non content d'être un aspect intrinsèque au PBT, ce moyen de visualisation pourrait être indépendant du type d'échantillon étudié.

#### IV Mise au point d'un critère de fragilisation

D'après les observations précédentes, la diminution de l'allongement à rupture du PBT est la combinaison de deux causes : la diminution de la masse molaire en poids et l'augmentation du taux de cristallinité. Nous avons donc décidé de regrouper les données dans un diagramme afin de voir si une tendance particulière serait visible.

Nous avons décidé dans un premier temps de nous intéresser aux films des différents grades de PBT. Pour plus de visibilité, nous avons tracé en forme pleine les échantillons présentant un comportement ductile. A l'inverse, les formes vides de la Figure III - 25 représentent les échantillons ayant un comportement fragile. Ce choix de visualisation a été fait en accord avec le traceur  $\varepsilon_{R,C}$  et le critère de fragilisation  $M'_{wc}$  établis dans la partie précédente.

Le moyen de visualisation établi à la Figure III - 25 met en évidence une frontière de transition du comportement ductile au comportement fragile. Cette frontière semble bien dépendante du taux de

cristallinité comme semble nous le montrer le vieillissement des PBT FM783 et FM927. Nous validons ainsi les frontières établies.

La présence de formes pleines dans le domaine défini comme étant fragile montre que la fragilisation est un phénomène statistique avec des écarts-type relativement importants, avec typiquement certaines éprouvettes d'un même lot qui présentent un domaine plastique et d'autres non.

Les frontières sont en accord avec les résultats sur les différents grades de PBT étudiés sous forme de films. Il s'agit maintenant de voir si cette frontière peut être indépendante du type d'échantillon étudié.

Il s'agit donc, dans cette partie, de voir si la frontière ductile/fragile établie précédemment dans le cadre des films peut s'appliquer aux éprouvettes de 4 mm et à fortiori aux connecteurs. Nous avons observé, dans le cas des éprouvettes de 4 mm, que lorsque celles-ci sont moulées à 280°C avec des temps de séjour de 16 et 24 minutes il n'y a plus de domaine plastique. Elles sont donc considérées comme fragile et à ce titre nous pouvons vérifier si elles se trouvent bien dans le domaine « fragile » de la carte page suivante. Si l'on applique le traceur de fragilisation  $\epsilon_{R,C}$  en utilisant comme point initial la condition d'injection amenant le moins de dégradation (240°C – 4 min), on obtient alors une masse molaire critique  $M'_{w,c}$  comprise entre 60kg/mol et 40kg/mol ce qui est cohérent avec les valeurs obtenues avec les vieillissements de films.

On remarque alors sur la Figure III - 25 que les frontières établies dans le cadre des films, sont validées dans le cadre des éprouvettes et des connecteurs 4w injectés.

De fait, la position des connecteurs 4w (dans le quart inférieur droit de la Figure III - 25) expliquent pourquoi nous n'avons pas observé de connecteurs fragile lors des essais mécaniques. Pour les éprouvettes de traction, on remarque que les familles identifiées comme fragiles (280°C-15min et 280°C-20min) sont bien dans le domaine fragile. En revanche, la famille 280°C-4minutes se situe à la frontière de la transition ce qui est cohérent avec la dispersion observée Figure III - 7. On peut ainsi imaginer que si le nombre d'échantillons testés avait été suffisamment élevé, nous aurions détecté un petit nombre de pièces qui auraient cassé. Ce pourcentage d'échantillons dit « fragile » va donc augmenter avec la diminution de  $M_w$  et l'augmentation de  $\chi_c$ .



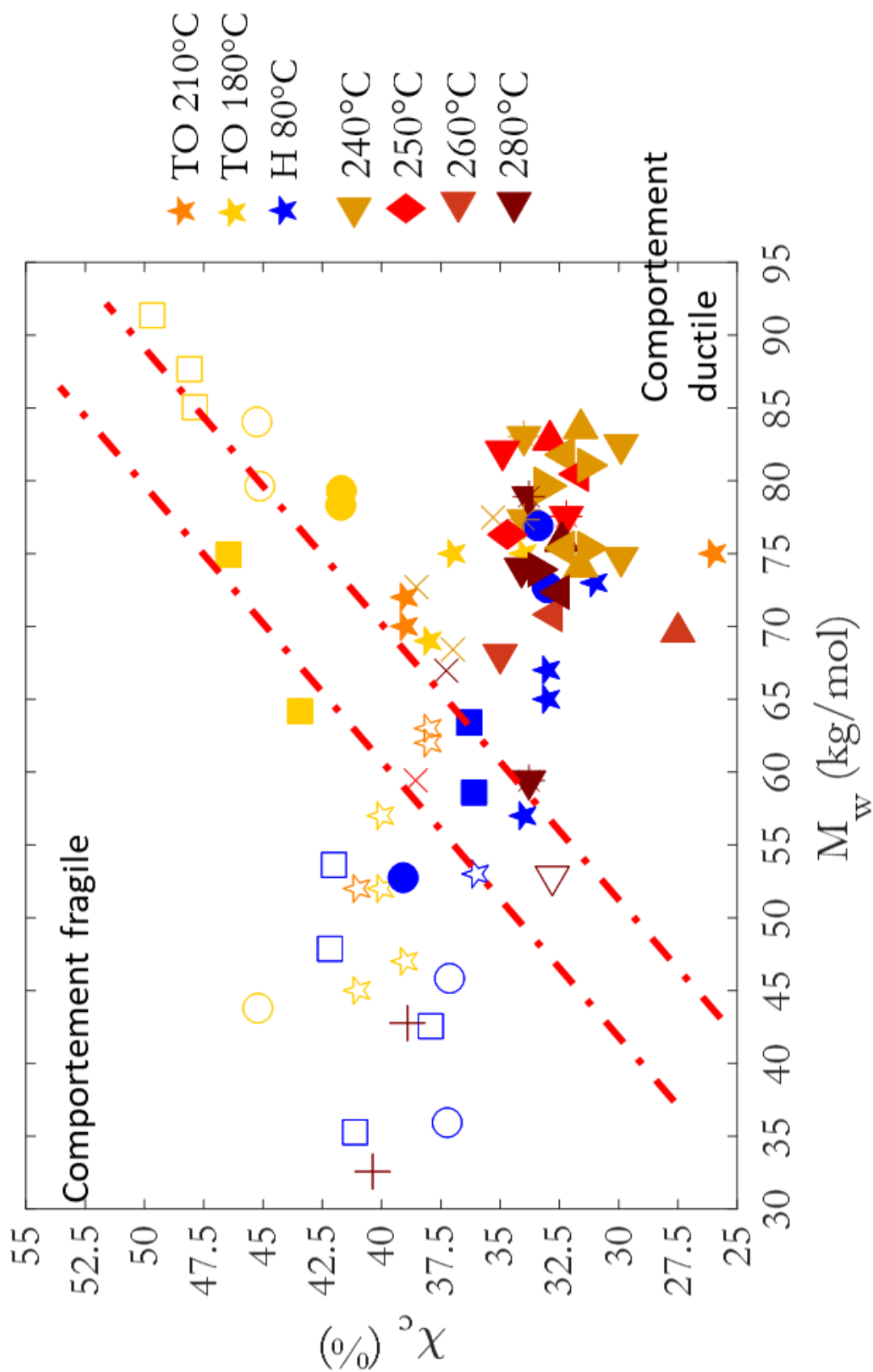


Figure III - 25 : Frontières de transition (-.-) entre comportement ductile et comportement fragile pour les films de PBT  
 FM927(●,○), FM825(★, ☆) et FM783 (■, □), échantillons injectés avec  $M_{ref}$  (x, +), des connecteurs (\*),  $M_{1,NE}$  (◀),  $M_{1,E}$  (▶),  
 $M_{2,NE}$  (▲),  $M_{2,E}$  (▼) et  $M_4$  (◆).

## IV.1 Synthèse

A l'aide des différents types d'échantillons, grades de PBT et conditions d'exposition, nous avons pu déterminer le domaine de transition ductile/fragile pour le PBT. Nous avons établi qu'il s'agit d'un double critère  $\chi_c$ - $M_w$ . L'étude de la fragilisation à plusieurs vitesses conduit en principe à l'existence d'un troisième axe. Toutefois, dans la gamme de vitesses de sollicitations étudiées, la frontière n'est ici que peu décalée. Cependant, il faut noter que les vitesses de sollicitations étudiées ici sont relativement proches. L'étude de l'évolution de l'allongement à rupture lors d'essais à très hautes (ou très faibles) vitesses de sollicitation conduira certainement à la modification des frontières vers les hautes (ou basses) masses molaires.

L'injection de pièces pigmentées, colorant séché ou non ne montre pas de résultats particulier sauf dans le cas du  $M_{1,NE}$  moulé à 280°C avec un temps de séjour de 10 min.

Il est important de noter deux caractéristiques dans la fragilisation :

- La fragilisation est un phénomène statistique suivant une courbe de Gauss. La probabilité de rupture fragile va augmenter avec la combinaison augmentation de  $\chi_c$ /diminution de  $M_w$ . Les dispersions élevées observées dans les parties précédentes à l'approche de la frontière sont donc normales.
- La problématique de casse du PBT observée en production est un effet statistique se comptant en parties par million. Nous n'avons ici testé que 5 éprouvettes. Il est donc possible que nous n'ayons pas observé des ruptures fragiles à l'approche de la frontière comme dans le cas des éprouvettes de traction. Peut-être qu'en testant des milliers d'éprouvettes une tendance aurait pu être observée.



## V Conclusions

La réalisation de films de différents grades de PBT, leurs vieillissements à l'état solide et leurs caractérisations suivant les différentes échelles (macroscopique, macromoléculaire et morphologique) nous permet de conclure sur plusieurs aspects :

- Les vieillissements in situ en injection conduisent à une dégradation de la matière par un phénomène de coupures de chaînes.
- La thermo-oxydation du PBT FM825 à 210°C et 180°C a conduit à la diminution de l'allongement à la rupture des films avec l'augmentation du temps d'exposition. Cette diminution s'accompagne simultanément d'une augmentation du  $\chi_c$ .
- Les analyses en SAXS ont montré que cette augmentation du taux de cristallinité s'accompagne d'une diminution de la longueur de la phase amorphe  $l_a$  par deux phénomènes simultanés : le recuit et la chimie-cristallisation. Cet aspect est confirmé par la présence d'un second pic de fusion ( $\approx 221^\circ\text{C}$ ) disparaissant lors de la deuxième chauffe des échantillons. Ce qui laisse supposer que la disparition du domaine plastique lors des essais de traction est principalement due à l'augmentation du taux de cristallinité par recuit.
- La thermo-oxydation des PBT FM927 et FM783 provoque une diminution de l'allongement rupture par augmentation de la masse molaire en poids (malgré une stabilité de  $M_n$ ) et du taux de cristallinité. Cela suggère que, malgré une compétition entre branchements/réticulations et coupures de chaînes, la diminution de l'allongement à la rupture est majoritairement due à l'augmentation du taux de cristallinité.
- L'hydrolyse des 3 grades de PBT conduit au phénomène de perte d'allongement à rupture. En revanche, l'absence d'un pic de recuit précédent le pic de fusion principal laisse à penser que l'augmentation du taux de cristallinité se fait par chimie-cristallisation. Cet aspect est confirmé par les taux élevés (33, 23 et 19 pour le FM825, FM927 et FM783 respectivement).
- A l'aide de la littérature nous avons pu extraire un traceur de fragilisation  $\varepsilon_{R,C} = \varepsilon_{R,0}/2$ . Ce traceur a permis l'établissement de la masse molaire critique, masse à partir de laquelle il n'y a plus de déformation plastique. En revanche, cette masse molaire devrait dépendre du taux de cristallinité.

La fragilisation répond donc à un double critère  $\chi_c$ - $M_w$ . Grâce à ces deux paramètres, nous avons pu établir la « carte de fragilisation » montrant les frontières de transition d'un comportement ductile à un comportement fragile. Cette frontière, établie sur la base des vieillissements réalisés sur les films a été validée dans le cadre des éprouvettes injectées et des connecteurs 4 voies blancs et des différents mélanges colorés.

## VI Annexes

## VI.1 DSC des PBT FM783 et FM927 après vieillissements hydrolytique

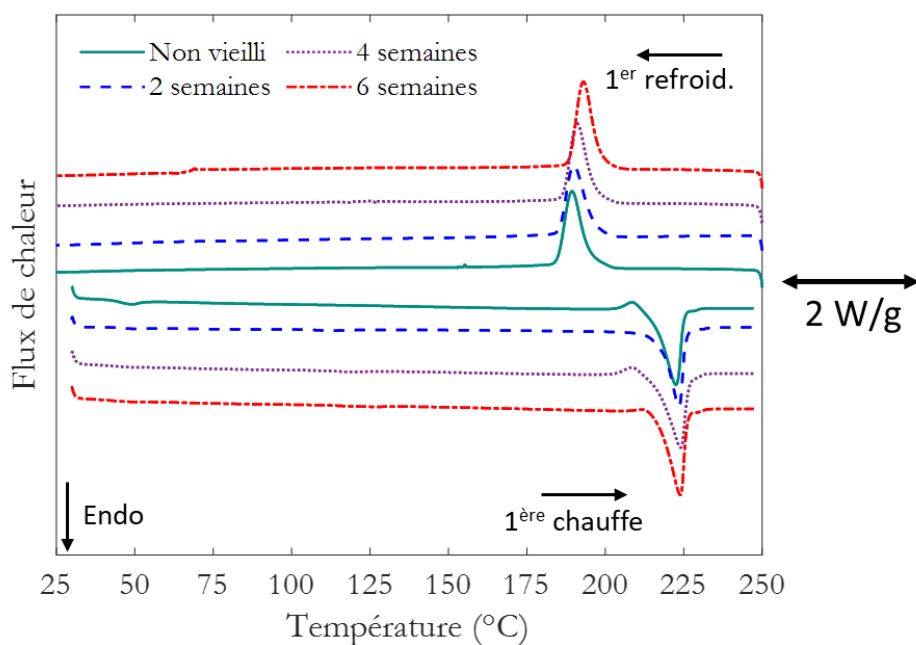


Figure III - 26 : Thermogramme du PBT FM927 après hydrolyse à 80°C.

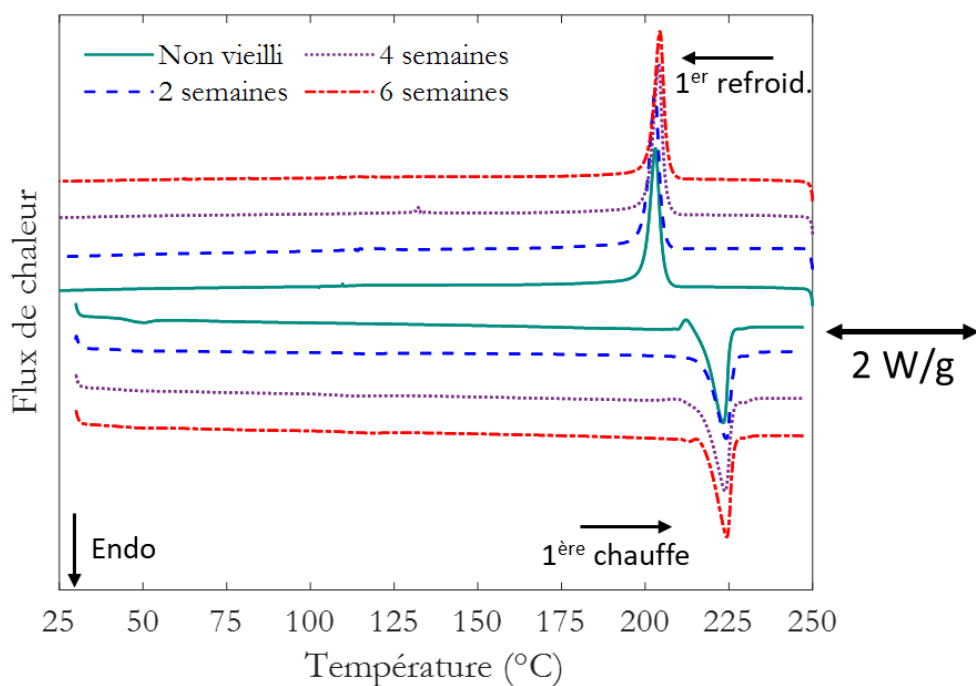


Figure III - 27 : Thermogramme du PBT FM783 après hydrolyse à 80°C.

## VI.2 Différence entre recuit et chimie-cristallisation

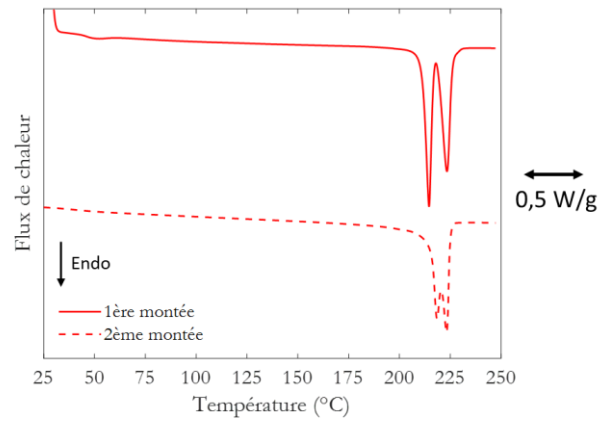


Figure III - 28 : Différence entre première et deuxième montée après 264h sous air à 180°C pour le PBT FM783.

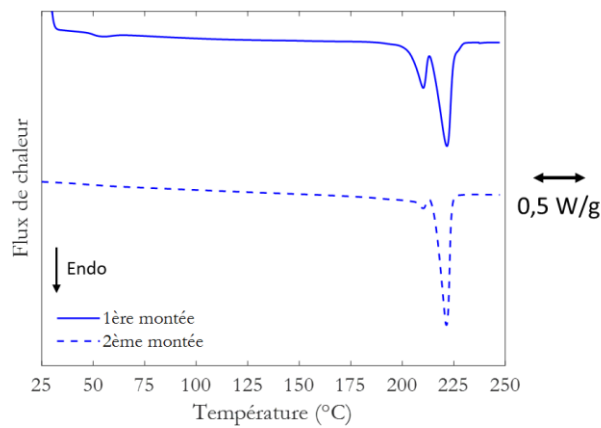


Figure III - 29 : Différence entre première et deuxième montée après 216h sous air à 180°C pour le PBT FM927.

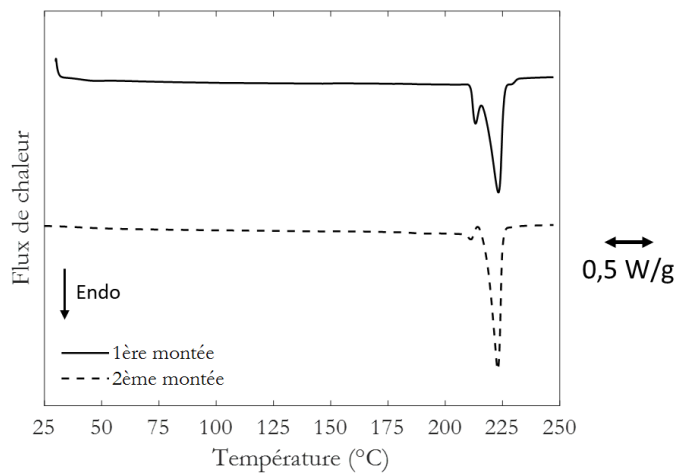


Figure III - 30 : Différence entre première et deuxième montée après 10 min sous air à 210°C pour le PBT FM825.

## VII Références

- (1) Edge, M.; Allen, N. S.; Gonzalez-Sanchez, R.; Liauw, C. M.; Read, S. J.; Whitehouse, R. B. The Influence of Cure and Carbon Black on the High Temperature Oxidation of Natural Rubber I. Correlation of Physico-Chemical Changes. *Polym. Deg. Stab.* **1999**, 64 (2), 197–205.
- (2) Schultz, J.; Papirer, E.; Jacquemart, C. Mechanism of Diffusion of Water in Carbon Black Filled Polymers. *Eur. Polym. J.* **1986**, 22 (6), 499–503. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(86\)90012-1](https://doi.org/10.1016/0014-3057(86)90012-1).
- (3) Su, K.-H.; Lin, J.-H.; Lin, C.-C. Influence of Reprocessing on the Mechanical Properties and Structure of Polyamide 6. *J. Mater. Process. Technol.* **2007**, 192–193, 532–538. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.04.056>.
- (4) Barba, D. Temperature and Strain Rate Dependences on Hardening and Softening Behaviours in Semi-Crystalline Polymers: Application to PEEK. *Int. J. Solids Struct.* **2020**, 182–183, 205–217.
- (5) Cecere, A.; Greco, R.; Ragosta, G.; Scarinzi, G.; Taglialatela, A. Rubber Toughened Polybutylene Terephthalate: Influence of Processing on Morphology and Impact Properties. *Polymer* **1990**, 31 (7), 1239–1244. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(90\)90214-J](https://doi.org/10.1016/0032-3861(90)90214-J).
- (6) Hourston, D. J.; Lane, S.; Zhang, H. X. Toughened Thermoplastics 3. Blends of Poly(Butylene Terephthalate) with (Butadiene-Co-Acrylonitrile) Rubbers. *Polymer* **1995**, 36 (15), 3051–3054.
- (7) Arai, S.; Tsunoda, S.; Yamaguchi, A.; Ougizawa, T. Effects of Short-Glass-Fiber Content on Material and Part Properties of Poly(Butylene Terephthalate) Processed by Selective Laser Sintering. *Addit. Manuf.* **2018**, 21, 683–693. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.04.019>.
- (8) Le Marec, P. E.; Ferry, L.; Quantin, J.-C.; Bénézet, J.-C.; Bonfils, F.; Guilbert, S.; Bergeret, A. Influence of Melt Processing Conditions on Poly(Lactic Acid) Degradation: Molar Mass Distribution and Crystallization. *Polym. Deg. Stab.* **2014**, 110, 353–363. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.10.003>.
- (9) Day, M.; Suprunchuk, T.; Cooney, J. D.; Wiles, D. M. Thermal Degradation of Poly(Aryl-Ether-Ether-Ketone) (PEEK): A Differential Scanning Calorimetry Study. *J. Appl. Polym. Sci.* **1988**, 36 (5), 1097–1106. <https://doi.org/10.1002/app.1988.070360510>.
- (10) Mendoza, R.; Régnier, G.; Seiler, W.; Lebrun, J. L. Spatial Distribution of Molecular Orientation in Injection Molded IPP: Influence of Processing Conditions. *Polymer* **2003**, 44 (11), 3363–3373. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00253-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00253-2).
- (11) Hashemi, S. Fracture of Polybutylene Terephthalate (PBT) Film. *Polymer* **2002**, No. 43, 4033–4041.
- (12) Hashemi, S.; Arkhireyeva, A. Influence of Temperature on Work Fracture Parameters in Semi-Crystalline Polyesters Films. *J. Macromol. Sci. Phys.* **2002**, 41 (4–6), 863–880. <https://doi.org/10.1081/MB-120013070>.
- (13) Reano, A. F.; Guinault, A.; Richaud, E.; Fayolle, B. Polyethylene Loss of Ductility during Oxidation: Effect of Initial Molar Mass Distribution. *Polym. Deg. Stab.* **2018**, 149, 78–84. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.01.021>.

- (14) Okamba-Diogo, O.; Richaud, E.; Verdu, J.; Fernagut, F.; Guilment, J.; Fayolle, B. Investigation of Polyamide 11 Embrittlement during Oxidative Degradation. *Polymer* **2016**, *82*, 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.11.025>.
- (15) Arhant, M.; Le Gall, M.; Le Gac, P.-Y.; Davies, P. Impact of Hydrolytic Degradation on Mechanical Properties of PET - Towards an Understanding of Microplastics Formation. *Polym. Deg. Stab.* **2019**, *161*, 175–182. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.01.021>.
- (16) Kelleher, P. G.; Wentz, R. P.; Falcone, D. R. Hydrolysis of Poly(Butylene Terephthalate). *Polym. Eng. Sci.* **1982**, *22* (4), 260–264. <https://doi.org/10.1002/pen.760220408>.
- (17) Devaux, J.; Godard, P.; Mercier, J.-P. Etude cinétique de la dégradation du poly(oxytétraméthylèneoxytéréphtaloyle). *Makromol. Chem.* **1978**, *179* (9), 2201–2209. <https://doi.org/10.1002/macp.1978.021790909>.
- (18) Manabe, N.; Yokota, Y. The Method for Analyzing Anhydride Formed in Poly(Butylene Terephthalate) (PBT) during Thermal and Photo-Degradation Processes and Applications for Evaluation of the Extent of Degradation. *Polym. Deg. Stab.* **2000**, *69* (2), 183–190. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(00\)00059-8](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00059-8).
- (19) Bueche, F. The Viscoelastic Properties of Plastics. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22* (4), 603–609. <https://doi.org/10.1063/1.1740133>.
- (20) Choupin, T. Mechanical Performances of PEKK Thermoplastic Composites Linked to Their Processing Parameters. Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des arts et métiers, Paris, 2017.
- (21) Fayolle, B.; Audouin, L.; Verdu, J. Oxidation Induced Embrittlement in Polypropylene - a Tensile Testing Study. *Polym. Deg. Stab.* **2000**, *70* (3), 333–340.
- (22) Fayolle, B.; Audouin, L.; Verdu, J. A Critical Molar Mass Separating the Ductile and Brittle Regimes as Revealed by Thermal Oxidation in Polypropylene. *Polymer* **2004**, *45* (12), 4323–4330. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.03.069>.
- (23) Fayolle, B.; Richaud, E.; Colin, X.; Verdu, J. Review: Degradation-Induced Embrittlement in Semi-Crystalline Polymers Having Their Amorphous Phase in Rubbery State. *Journal of Materials Science* **2008**, *43* (22), 6999–7012. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3005-3>.
- (24) Hocker, S. J. A.; Kim, W. T.; Schniepp, H. C.; Kranbuehl, D. E. Polymer Crystallinity and the Ductile to Brittle Transition. *Polymer* **2018**, *158*, 72–76. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.10.031>.
- (25) Rasselet, D.; Ruellan, A.; Guinault, A.; Miquelard-Garnier, G.; Sollogoub, C.; Fayolle, B. Oxidative Degradation of Polylactide (PLA) and Its Effects on Physical and Mechanical Properties. *Eur. Polym. J.* **2014**, *50*, 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.10.011>.
- (26) Gervat, L. Structure, Propriétés Mécaniques et Renforcement Au Choc Du PBT. Thèse de doctorat, Paris 6, 2001.
- (27) Fetters, L. J.; Lohse, D. J.; Colby, R. H. In *Chain dimensions and entanglement spacing*; Physical properties of polymers Handbook; New York, NY, 2007; pp 447–454.

- (28) Stearne, J. M.; Ward, I. M. The Tensile Behaviour of Polyethylene Terephthalate. *J. Mater. Sci.* **1969**, 4 (12), 1088–1096. <https://doi.org/10.1007/BF00549849>.
- (29) CROW. Poly(butylene terephthalate) <https://polymerdatabase.com/polymers/polybutyleneterephthalate.html>.
- (30) Creton, C.; Kramer, E.; Brown, H.; Hui, C. Adhesion and Fracture of Interfaces between Immiscible Polymers: From the Molecular to the Continuum Scale. *Adv. Polym. Sci.* **2001**, 156, 53–136.
- (31) Sha, Y.; Hui, C. Y.; Kramer, E. J. Continuum and Discrete Modeling of Craze Failure at a Crack Tip in a Glassy Polymer. *Macromolecules* **1995**, 28 (7), 10.
- (32) Saito, O. Effects of High Energy Radiation on Polymers II. End-Linking and Gel Fraction. *J. Phys. Soc. Japan* **1958**, 13, 1451–1464.
- (33) Kim, J.; Nichols, M. E.; Robertson, R. E. The Annealing and Thermal Analysis of Poly(Butylene Terephthalate). *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1994**, 32 (5), 887–899. <https://doi.org/10.1002/polb.1994.090320512>.
- (34) Bassett, D.; Olley, R.; Alraheil, I. On Crystallization Phenomena in PEEK☆. *Polymer* **1988**, 29 (10), 1745–1754. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(88\)90386-2](https://doi.org/10.1016/0032-3861(88)90386-2).
- (35) Jariyavidyanont, K.; Androsch, R.; Schick, C. Crystal Reorganization of Poly (Butylene Terephthalate). *Polymer* **2017**, 124, 274–283. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.07.076>.
- (36) Yeh, J. T.; Runt, J. Multiple Melting in Annealed Poly(Butlene Terephthalate). *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1989**, 27 (7), 1543–1550. <https://doi.org/10.1002/polb.1989.090270714>.
- (37) Okamba-Diogo, O. Thermo-oxydation des polyamides. Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des arts et métiers, Paris, 2015.
- (38) Callear, J. E.; Shortall, J. B. The Effect of Microstructure and Crystallinity on the Tensile Properties and Fracture Behaviour of Injection-Moulded Polytetramethylene Terephthalate. *J. Mater. Sci.* **1977**, 12 (1), 141–152. <https://doi.org/10.1007/BF00738479>.
- (39) Hobbs, S. Y.; Pratt, C. F. The Effect of Skin-Core Morphology on the Impact Fracture of Poly(Butylene Terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.* **1975**, 19 (6), 1701–1722. <https://doi.org/10.1002/app.1975.070190621>.
- (40) Konishi, T.; Sakatsuji, W.; Fukao, K.; Miyamoto, Y. Temperature Dependence of Lamellar Thickness in Isothermally Crystallized Poly(Butylene Terephthalate). *Macromolecules* **2016**, 49 (6), 2272–2280. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00126>.
- (41) Deshmukh, G. S.; Peshwe, D. R.; Pathak, S. U.; Ekhe, J. D. Nonisothermal Crystallization Kinetics and Melting Behavior of Poly(Butylene Terephthalate) (PBT) Composites Based on Different Types of Functional Fillers. *Thermochim. Acta* **2014**, 581, 41–53. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.02.007>.
- (42) Gorda, K. R.; Peiffer, D. G. Properties of Sulfonated Poly(Butylene Terephthalate). *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1992**, 30 (3), 281–292. <https://doi.org/10.1002/polb.1992.090300308>.



*Chapitre 4 :*  
*Vieillissement thermique et*  
*oxydatif : modélisation et voies*  
*de stabilisation*





*Table des matières*

I	Introduction.....	191
II	Etude de la dégradation thermique .....	192
II.1	Résultats expérimentaux : identification de l'atmosphère .....	192
II.2	Modélisation.....	195
II.3	Synthèse .....	203
III	Etude de la dégradation thermo-oxydante .....	203
III.1	Résultats expérimentaux.....	203
III.2	Modélisation.....	209
III.3	Stabilisation .....	213
III.3.1	Identifications des mélanges.....	214
III.3.2	Effets des antioxydants sur les propriétés mécaniques .....	216
III.4	Synthèse .....	218
IV	Conclusion .....	219
V	Annexes .....	221
V.1	Scripts de modélisation de la dégradation thermique.....	221
V.1.1	Script des équations différentielles (exemple à 210°C) .....	221
V.1.2	Script de la résolution à 210°C .....	221
V.2	Scripts de modélisation de la dégradation thermo-oxydante.....	223
V.2.1	Script des équations différentielles (exemple à 210°C) .....	223
V.2.2	Script de la résolution à 210°C .....	223
VI	Références.....	225



## I Introduction

Le chapitre 3 a illustré les modifications subies par le PBT aux échelles morphologique, macromoléculaire et macroscopique essentiellement lors de sa mise en œuvre par le procédé de moulage par injection mais également lorsque celui-ci est exposé à des températures modérées ( $T < T_f$ ). Il a également été montré que la fragilisation intervient par le phénomène de coupure de chaînes.

Dans cette partie, nous allons étudier les possibles voies de la dégradation thermique, notamment en fonction de l'atmosphère à laquelle le PBT est exposé.

L'observation de ces produits de dégradation va permettre un schéma mécanistique propre à la dégradation du PBT. La détermination et l'extrapolation des constantes de vitesse de sa dégradation suivant les conditions d'exposition va nous permettre d'établir des cartes temps/température permettant d'optimiser la mise en œuvre du polymère.

De plus, l'identification des produits de dégradation et des mécanismes de dégradation nous permettra d'envisager des solutions de stabilisation destinées à prolonger la durée de vie du PBT.

## II Etude de la dégradation thermique

Nous avons pu, dans le chapitre 3, établir un critère de fragilisation du PBT valable quelles que soient les conditions de vieillissement (à l'état solide ou état fondu lors de l'injection). Il s'agit maintenant de comprendre la nature des mécanismes de dégradation ayant lieu lors du procédé d'injection et lors de vieillissements à l'état solide. Rappelons que les mécanismes de dégradation ont lieu en phase amorphe, et que selon nous, le passage de la  $T_f$  n'est pas sensé induire une brusque modification de la proportion des 2 types de mécanismes. Pour tenter de discuter de l'occurrence des 2 mécanismes, nous nous baserons sur des méthodes de caractérisation telles que l'analyse thermogravimétrique (ATG) ou encore la spectroscopie InfraRouge à transformée de Fourier (IRTF) sous différentes pressions partielles d' $O_2$ , pour détecter d'éventuels produits stables ou la dégradation, en appui d'une analyse cinétique des mécanismes possibles.

### II.1 Résultats expérimentaux : identification de l'atmosphère

Lors de l'injection, il n'est pas possible de savoir la quantité exacte d'oxygène dans le fourreau. Il est possible que celle-ci ait un profil identique à celui présenté par Nait-Ali et al/ lors de l'extrusion du PET<sup>1</sup> et présenté dans la figure IV – 1.

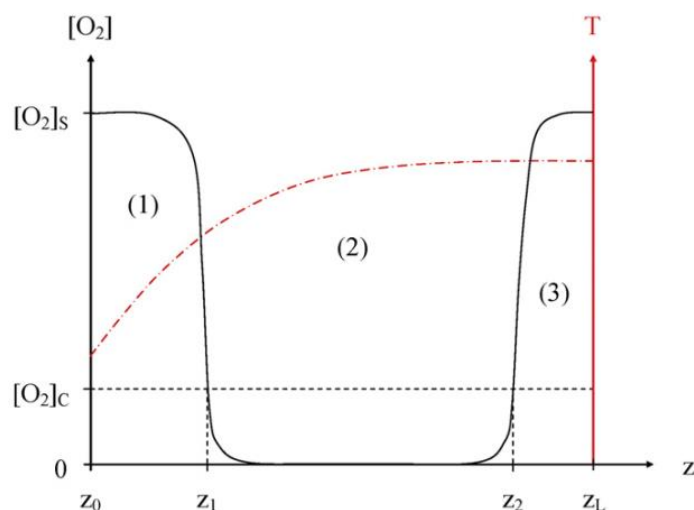


Figure IV - 1 : Profil de concentration en oxygène ( $[O_2]$ ) présent dans une extrudeuse<sup>1</sup>.  $T$  représente la température le long de l'extrudeuse.

D'après les auteurs, les segments  $[z_0-z_1]$  et  $[z_2-z_L]$  représentent les zones oxygénées où les coupures de chaînes ont le plus de chances de se produire. Un aspect qui n'a en revanche pas été pris en compte dans cette étude est la dégradation par l'action unique de la température, correspondant au segment  $[z_1-z_2]$ .

Pour vérifier cette hypothèse dans le cas de la mise en œuvre du PBT, il a été décidé d'utiliser un jeu de données établi par Devaux *et al*<sup>2</sup> obtenu lors de la dégradation thermique du PBT et transformé sous la forme d'un graphique de lignes d'iso degrés de polymérisation par Gervat<sup>3</sup>. Nous avons incorporé dans ce jeu de données les valeurs obtenues pour le PBT FM825 obtenues dans le cadre de l'injection des éprouvettes de 4 mm et des connecteurs moulés avec  $M_{ref}$  (i.e. FM825). Les résultats sont présentés dans la Figure IV – 2.

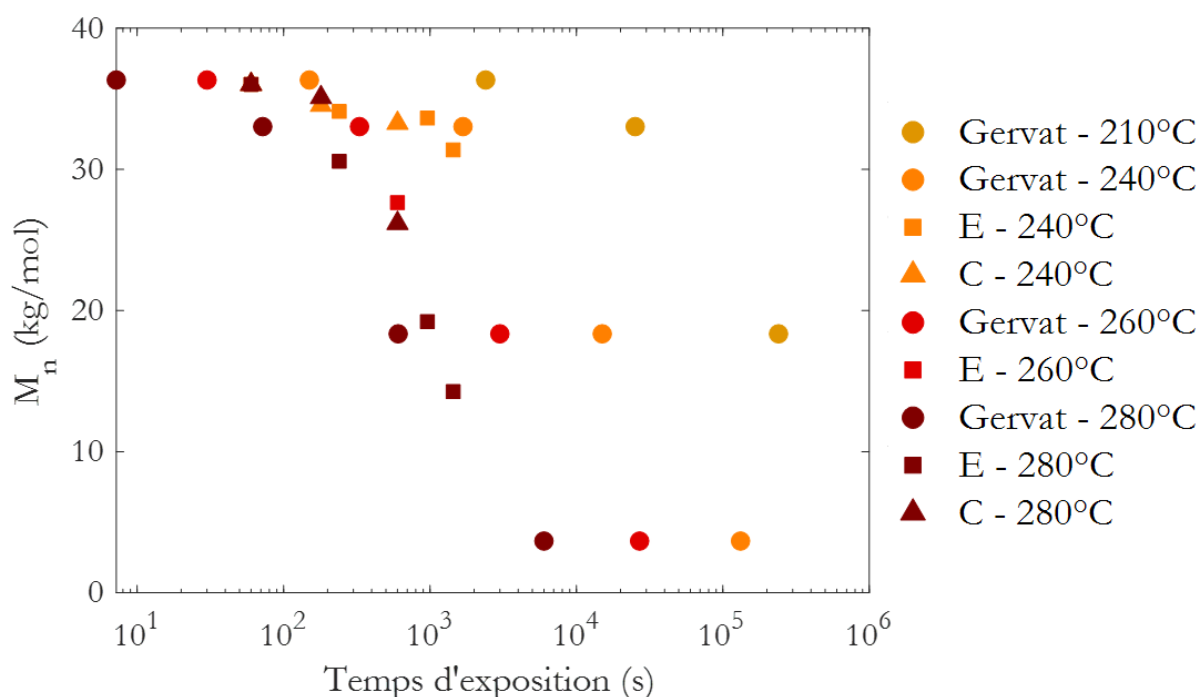


Figure IV - 2 : Variation des masses molaires en nombre de Gervat<sup>3</sup>, des éprouvettes de 4 mm (E) et des connecteurs (C) en fonction du temps d'exposition.

On peut déjà constater que les cinétiques de dégradation dans les conditions lors du procédé sont proches de celles obtenues par Gervat correspondant à la dégradation purement thermique. On peut donc considérer la cinétique comme étant identique dans les deux cas. Il est fort probable que la dégradation observée en injection au-delà de 240°C est plutôt d'origine thermique que thermo-oxydante, ce dont nous rediscuterons par la suite.

Pour vérifier cette assertion, nous avons réalisé des ATG à 2 températures et différents taux d'oxygène afin d'observer la perte de masse en fonction de celui-ci. La Figure IV - 3 montre l'influence de la température et du pourcentage d'oxygène sur la perte de masse du FM825.

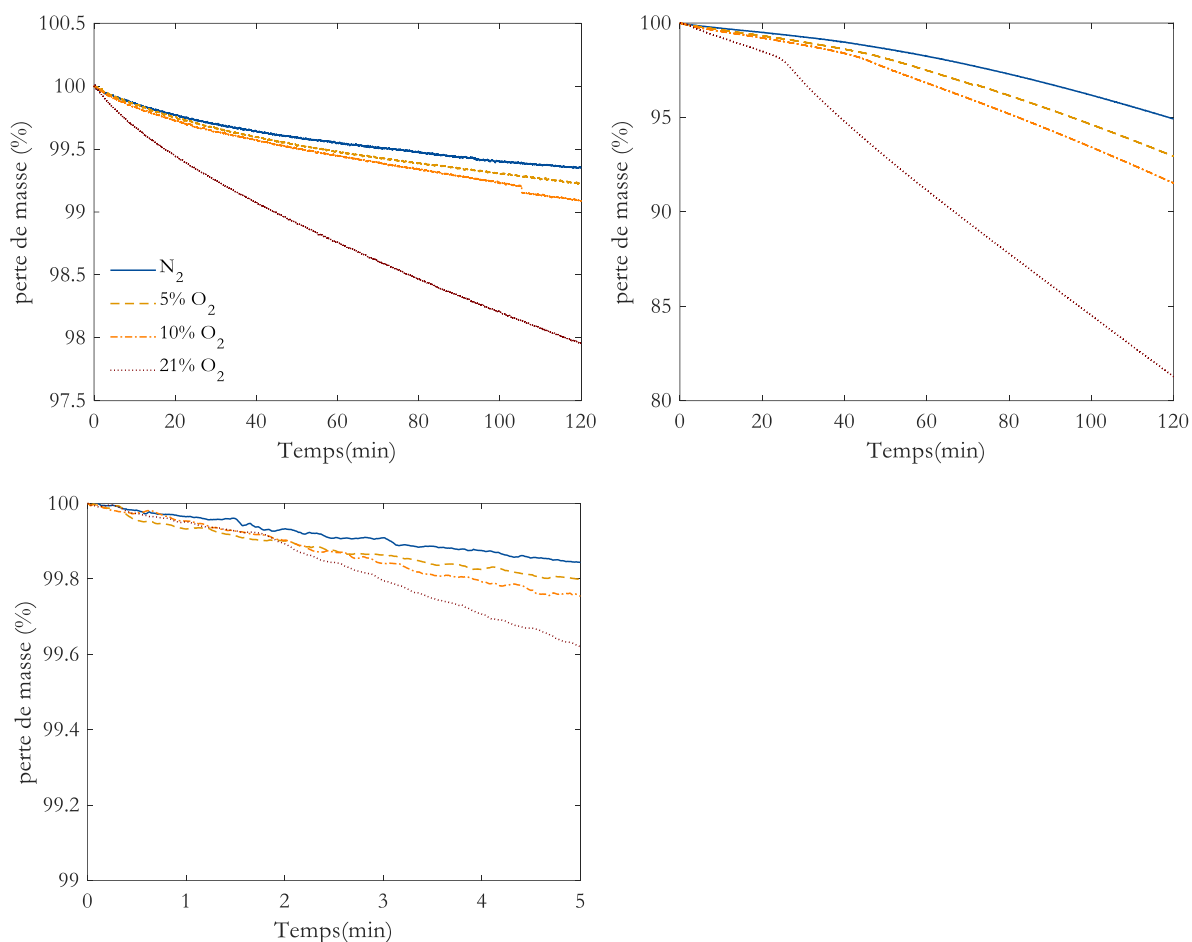


Figure IV - 3 : Perte de masses suivies par ATG à 240°C (en haut à gauche) et à 280°C (en haut à droite) avec différents taux d'oxygène. En bas : zoom sur les 5 premières minutes à 280°C.

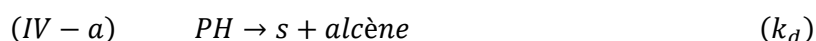
On remarque alors qu'aux temps très courts (5 minutes), typiquement rencontrés lors de la mise en œuvre, la perte de masse est identique pour les 3 taux d'oxygène étudiés, ce qui correspond également à l'observation faite sur la Figure I – 37 sur laquelle, à très courts temps, les viscosités n'évoluaient pas de manière significative pour les différents taux d'oxygène.

En conclusion, nous allons tenter de décrire la dégradation dans les conditions du procédé par un modèle de thermolyse.

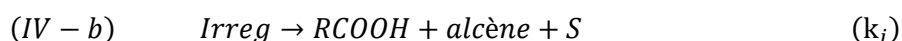
## II.2 Modélisation

Au vu des résultats précédents, nous supposons que la présence d'oxygène est négligeable pour la modélisation et que la dégradation thermique peut être, dans un premier temps, représentée par 3 équations principales :

- La dégradation de l'unité de répétition, pouvant se produire au milieu ou aux extrémités de la chaîne



- La décomposition des irrégularités
- 



- La post polycondensation<sup>4,5</sup>



On considère que PH représente le groupement méthylène CH, RCOOH est un acide carboxylique, s des coupures chaînes, RCOOCOR un anhydride et ROH est une fonction alcool.

Les valeurs de la constante de polycondensation (ou post polycondensation)  $k_c$  peuvent être estimées à partir des valeurs obtenues dans la littérature sur des polymères tels que le PEN<sup>6</sup>, PET<sup>7-9</sup> and PBT<sup>4,5,10,11</sup> et sont résumées dans le Tableau IV - 1 et dans un diagramme d'Arrhénius sur la Figure IV - 4.



Tableau IV - 1: Valeurs des constantes de polycondensation extraites de la littérature.

Références	4	5	6	7	8	10	11
Constante de réaction	$7,6 \times 10^{-4}$ L/mol/s	$6,6 \times 10^{-3}$ L/mol/s	$3,5 \times 10^{-4}$ L/mol/s	$1,4 \times 10^{-3}$ L/mol/s	$5,0 \times 10^{-4}$ L/mol/s	$4,8 \times 10^{-3}$ L/mol/s	$1,7 \times 10^{-3}$ L/mol/s
Température	220°C	200°C	280°C	275°C	280°C	Extrapolation à 280°C	
Présence de catalyseurs	Oui	Oui	Oui	Non	Oui	Oui	Oui
Polymère	PBT	PBT	PEN	PET	PET	PBT	PBT

Les données forment un faisceau « acceptable » compte tenu de la diversité des sources, à l'exception de deux points venant des auteurs Fortunato *et al*<sup>5</sup> and Gostoli *et al*<sup>4</sup>. Une explication possible serait les réactifs et les catalyseurs que ces auteurs ont utilisés dans leur étude.

On peut estimer que la constante de polycondensation à 280°C ne devrait pas excéder  $10^{-3}$  L/mol/s à 280°C.

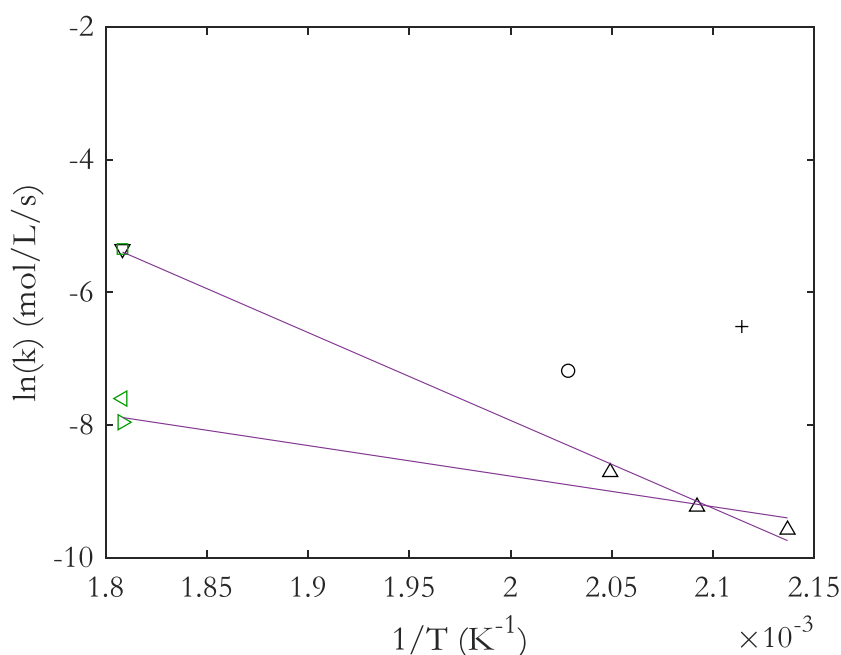


Figure IV - 4 : Loi d'Arrhénius basée sur les données de la littérature (à gauche) :  $\triangleright$  PEN<sup>6</sup>,  $\square$  PET<sup>7</sup> and  $\triangleleft$  PET<sup>8</sup>,  $\nabla$  PBT<sup>10</sup>,  $\Delta$  PBT<sup>11</sup>,  $+$  PBT<sup>5</sup> and  $\circ$  PBT<sup>4</sup>.

En d'autres termes, la vitesse de condensation maximale du PBT, calculée selon l'équation IV - 1 devrait être située aux alentours de  $5,14 \times 10^{-6}$  mol/L/s à 280°C.

$$\text{vitesse de polycondensation maximale} = k_c \times \left( \frac{1}{M_{n,0}} \right)^2 \quad (IV - 1)$$

Avec  $k_c$ , la vitesse de polycondensation et  $M_{n,0}$  la masse molaire en nombre initiale (i.e la concentration en bouts de chaînes est égale à  $1/M_{n,0}$ ).

En supposant tout d'abord que la diminution de la masse molaire observée sur la Figure IV - 2 est uniquement due à la décomposition des défauts structuraux, l'équation de Saito peut s'écrire de la façon suivante :

$$\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n,0}} = [Irreg] - [condensation] \quad (IV - 2)$$

Par conséquent

$$[Irreg] > \frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n,0}} \quad (IV - 3)$$

L'influence de la concentration initiale en irrégularités est indiquée Figure IV - 5. Ce tracé suggère qu'une concentration initiale de 0,23 mol/L serait nécessaire afin d'avoir une modélisation « correcte » tout au moins concernant le niveau final de  $M_n$  ou  $M_w$ . Cela représente  $[Irreg] \cdot M_n / \rho \sim 3\%$  des irrégularités ce qui nous paraît excessif pour une matière industrielle bien que nous n'ayons que peu d'arguments analytiques pour justifier cette assertion.

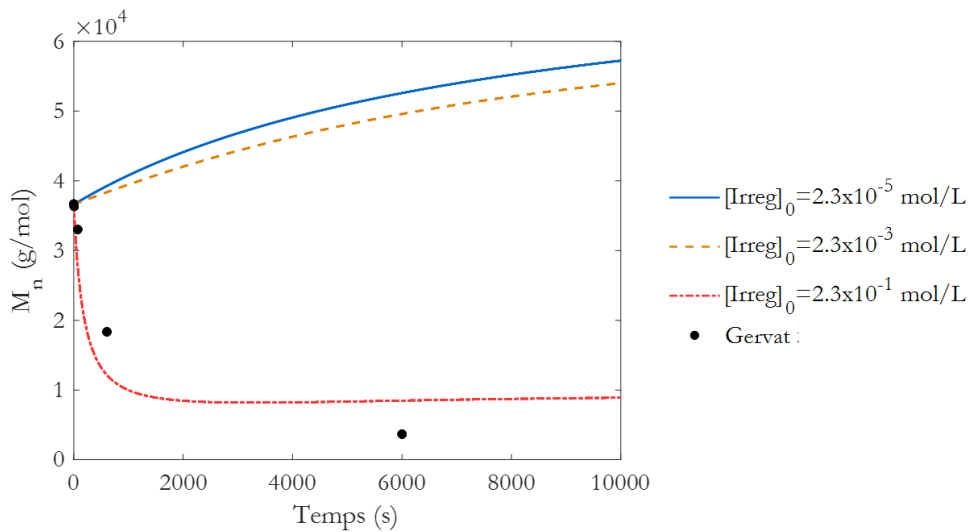


Figure IV - 5 : Résultats de la simulation à 280°C en considérant plusieurs concentrations initiales en irrégularités comparés aux données de Gervat<sup>3</sup>.

Il faut donc considérer une autre réaction qui mènerait à la dégradation par coupure des chaînes. Nous avons vu précédemment que la dégradation thermique du PBT conduisait à la formation d'alcènes en fin de chaînes<sup>12-14</sup> (voir chapitre 1 *IV.1.2.2 Thermolyse et thermo-oxydation*). Ces alcènes peuvent se former à la fin des chaînes ou de manière aléatoire.

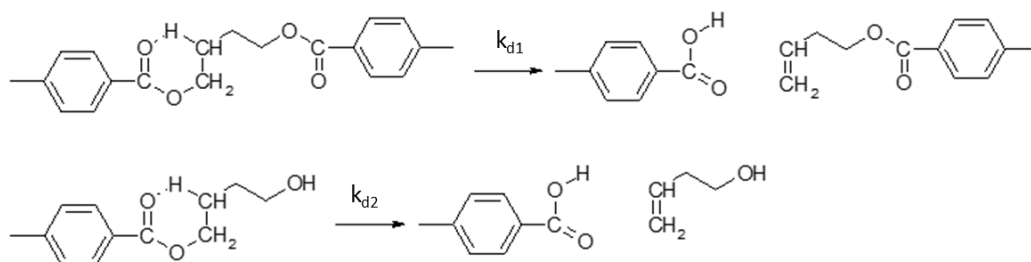
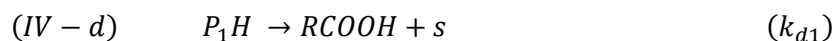
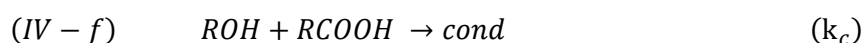


Figure IV - 6 : Schéma de dégradation proposé à partir des résultats du chapitre.

Ainsi, nous pouvons considérer le modèle suivant :



Sachant que les acides carboxyliques, initialement présents ou formés durant les réactions IV - d ou IV - e peuvent aussi se condenser avec les alcools :



On obtient alors le système d'équations différentielles représentant la dégradation du PBT en l'absence d'oxygène et à l'état fondu :

$$\frac{d[RCOOH]}{dt} = k_{d1}[P_1H] + k_{d2}[ROH] - k_c[RCOOH][ROH] \quad (IV - 4)$$

$$\frac{d[ROH]}{dt} = -k_{d2}[ROH] - k_c[RCOOH][ROH] \quad (IV - 5)$$

$$\frac{d[cond]}{dt} = k_c[RCOOH][ROH] \quad (IV - 6)$$

$$\frac{ds}{dt} = k_{d1}[P_1H] \quad (IV - 7)$$

La concentration des groupes situés au milieu des chaînes et pouvant se dégrader thermiquement augmente pour chaque réaction de polycondensation. Ainsi :

$$\frac{d[P_1H]}{dt} = -k_{d1}[P_1H] + k_c[RCOOH][ROH] \quad (IV - 8)$$

Enfin, la variation de la masse molaire telle que décrit par l'équation IV – 2 peut s'écrire de la façon suivante :

$$\frac{dM_n}{dt} = -k_{d1}[P_1H]M_n^2 + k_c[RCOOH][ROH]M_n^2 \quad (IV - 9)$$

Les équations différentielles décrites ci-dessus peuvent se résoudre dans un logiciel tel que Matlab en utilisant un solveur d'équations (dans Matlab, le solveur s'appelle ode23s). On considère alors les conditions initiales suivantes :

$$[RCOOH]_0 = [ROH]_0 = \frac{1}{M_{n0}} \quad (IV - 10)$$

$$s_{(t=0)} = cond_{(t=0)} = 0 \quad (IV - 11)$$

$$[P_1H]_0 = \frac{2\rho}{M_m} - \frac{1}{M_{n0}} \quad (IV - 12)$$

$$M_n = M_{n,0} \quad (IV - 13)$$

On notera que les constantes  $k_{d1}$  et  $k_{d2}$  sont *a priori* inconnues mais une étude paramétrique a permis de déterminer leur influence et de les classer (cf. Figure IV - 7). On peut voir que :

- $k_{d2}$  (exprimant la réactivité des fins de chaînes) a très peu d'influence comparée à  $k_{d1}$  tant que cette dernière est supérieure à  $3 \times 10^{-6} k_{d2} \text{ s}^{-1}$ , ce qui s'explique par le fait que, même si les bouts de chaînes étaient plus réactifs, leur concentration est plus faible. Nous fixerons donc  $k_{d1} = k_{d2}$  par la suite.
- L'effet du phénomène de polycondensation n'est observé que si  $k_c$  est supérieur à  $6 \times 10^{-1} \text{ L/mol/s}$  ce qui est largement supérieur à la valeur établie grâce à la Figure IV - 7.

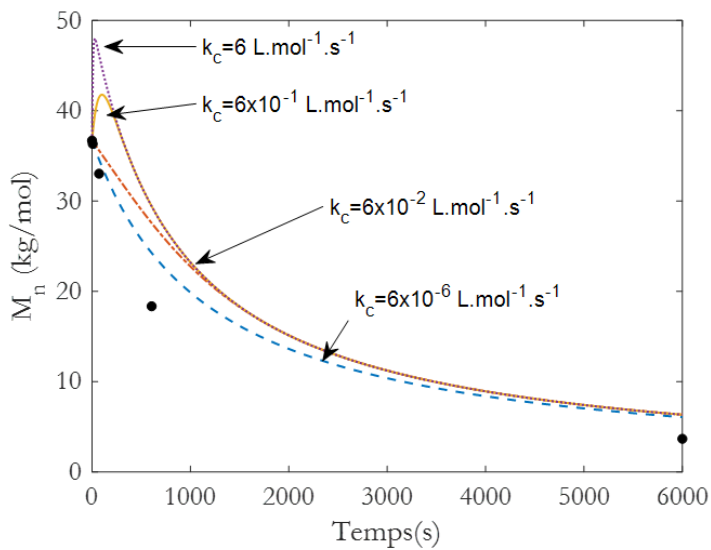
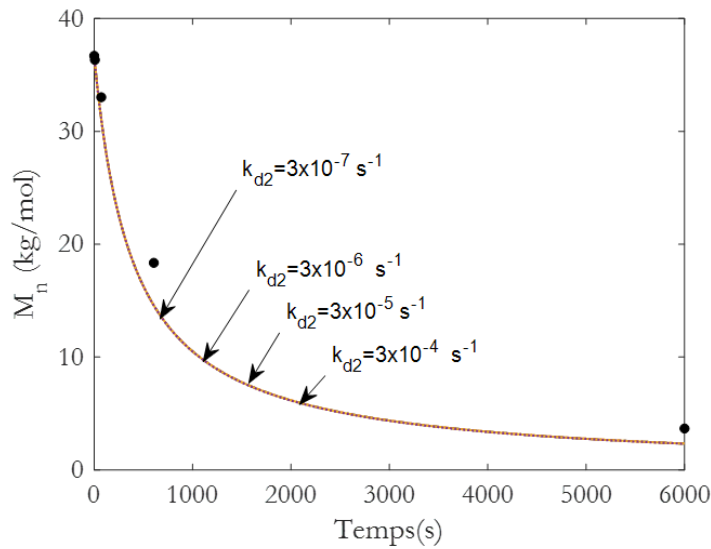
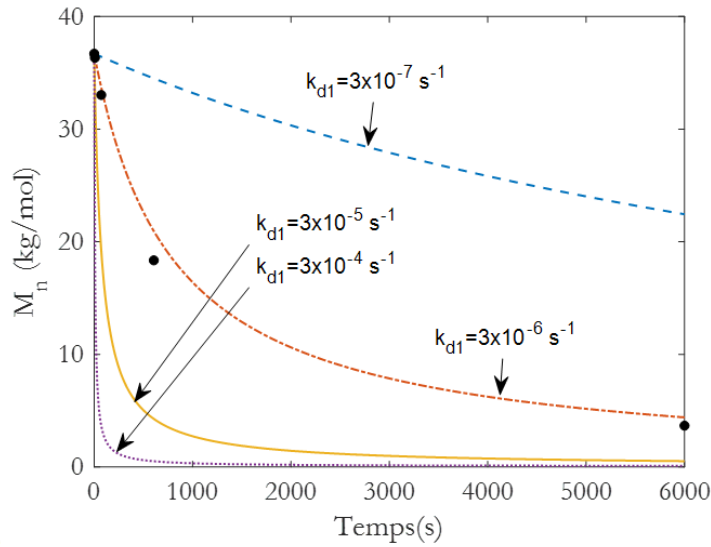


Figure IV - 7 : Etude paramétrique montrant l'influence de  $k_c$ ,  $k_{d1}$  et  $k_{d2}$  sur l'évolution de  $M_n$ . Les données sont comparées avec celles obtenues par Gervat<sup>3</sup> à 280°C.

Nous sommes ainsi parvenu à simuler les données de Gervat<sup>3</sup> et à proposer un modèle simple de thermolyse illustré sur la Figure IV - 8.

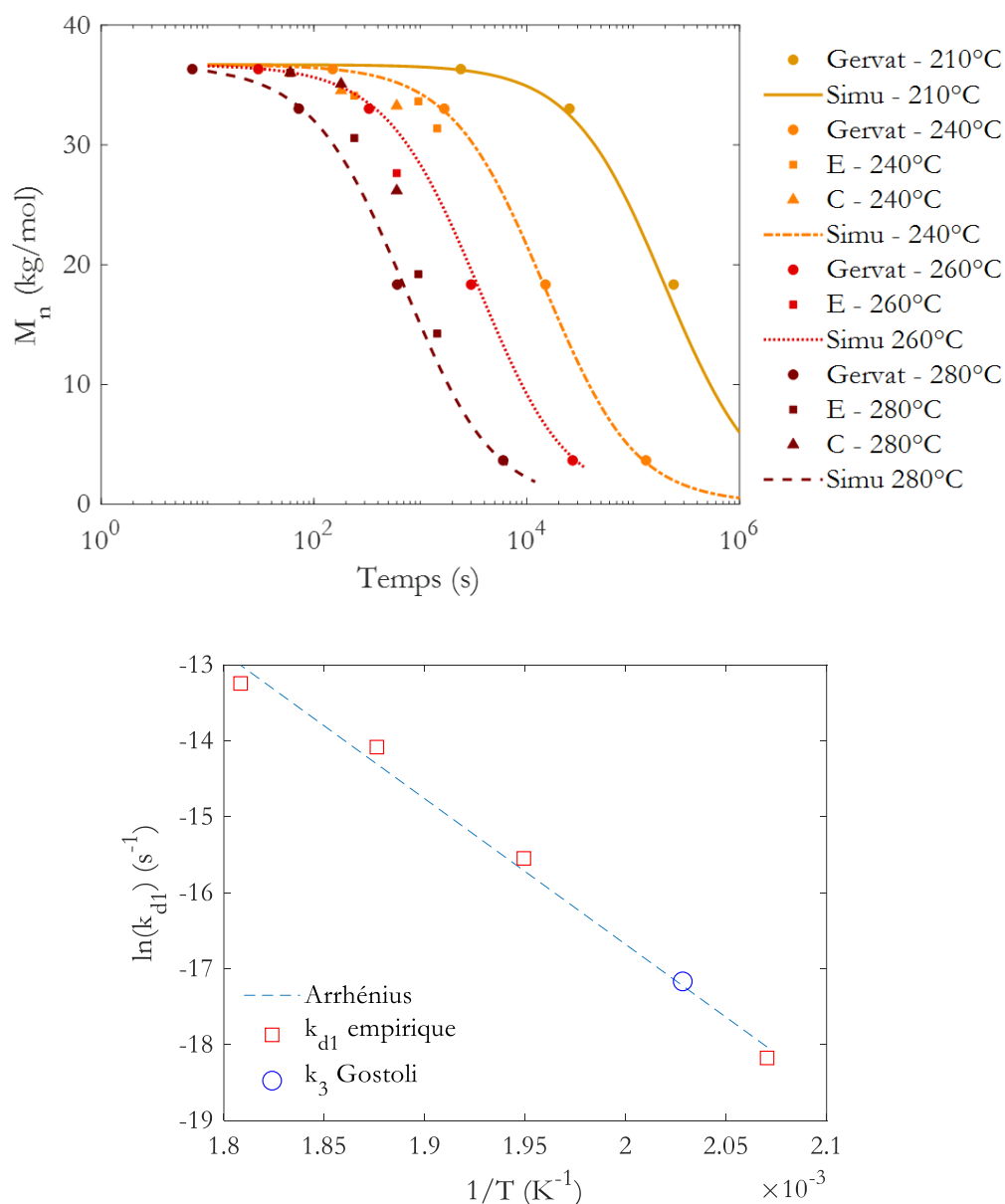


Figure IV - 8 : Modélisation des données de Devaux par un modèle de thermolyse (en haut). Loi d'Arrhénius pour la constante  $k_{d1}$  basée sur les données de Gervat<sup>3</sup> (en bas).

L'énergie d'activation  $E_{d1}$  pour la constante  $k_{d1}$  peut être estimée à 222kJ/mol et le facteur pré-exponentiel  $A_{d1} = 4,14 \times 10^{11} \text{s}^{-1}$  (voir Figure IV - 8 en bas). Ces valeurs sont bien dans l'ordre de grandeur attendu ( $10^{13} \text{s}^{-1}$ ) pour des réaction d'ordre 1 dans le cas de dégradations purement thermolytiques<sup>15,16</sup>.

Il est intéressant de comparer l'énergie d'activation avec l'ordre de grandeur dans le cas d'une réaction d'oxydation (pour la décomposition des POOH,  $E_{PE}=140 \text{kJ/mol}^{17}$  et  $E_{PA66}=65 \text{kJ/mol}^{18}$  et

$E_{PA6}=115\text{kJ/mol}^{19}$ ). On peut alors supposer que la dégradation thermique sera prédominante à haute température mais négligeable dans le cas d'une dégradation à basse température (par exemple  $T < T_f$ ) et que l'oxydation jouera un rôle prédominant, comme cela va être rediscuté par la suite.

## II.3 Synthèse

Nous pouvons dire qu'à ce stade, nous avons un modèle de dégradation dans le cadre de l'injection et plus généralement dans le cas où le PBT est exposé à une atmosphère pauvre en oxygène. Il s'agit maintenant d'essayer d'établir un modèle de dégradation dans le cas où  $T < T_f$  et en présence d'oxygène à un taux suffisamment élevé pour considérer une dégradation oxydante.

## III Etude de la dégradation thermo-oxydante

### III.1 Résultats expérimentaux

Dans le paragraphe précédent, la comparaison de nos données avec celles de la littérature nous a permis de conclure sur la nature de la dégradation. Pour mieux comprendre la dégradation ayant lieu à l'état solide, nous nous proposons de compléter l'approche précédente par une analyse des produits stables détectés par spectroscopie InfraRouge.

Le sujet est bien documenté notamment pour la photolyse et la photo-oxydation avec les travaux de Rivaton<sup>20,21</sup>. Concernant la dégradation thermique, on peut notamment citer Manabe et Yokota<sup>22</sup> sur l'étude du PBT en thermo-oxydation et Samperi *et al*<sup>12</sup> dans le cadre de la thermolyse. Le chapitre 1 : IV.1.2.2. *Thermolyse et thermo-oxydation* évoque plus en détails les différents produits de dégradation que les auteurs précédemment cités ont pu obtenir. La Figure IV - 9 permet d'avoir un aperçu des fonctions chimiques que nous allons suivre en accord avec les conditions d'exposition (T : thermolyse, TO : Thermo-oxydation).

Il s'agit donc de mesurer grâce à la spectroscopie à infrarouge à transformée de Fourier (mode réflectance atténuée (ATR)) la formation des alcools, des acides carboxyliques, des alcènes (thermolyse) et des anhydrides (thermo-oxydation).



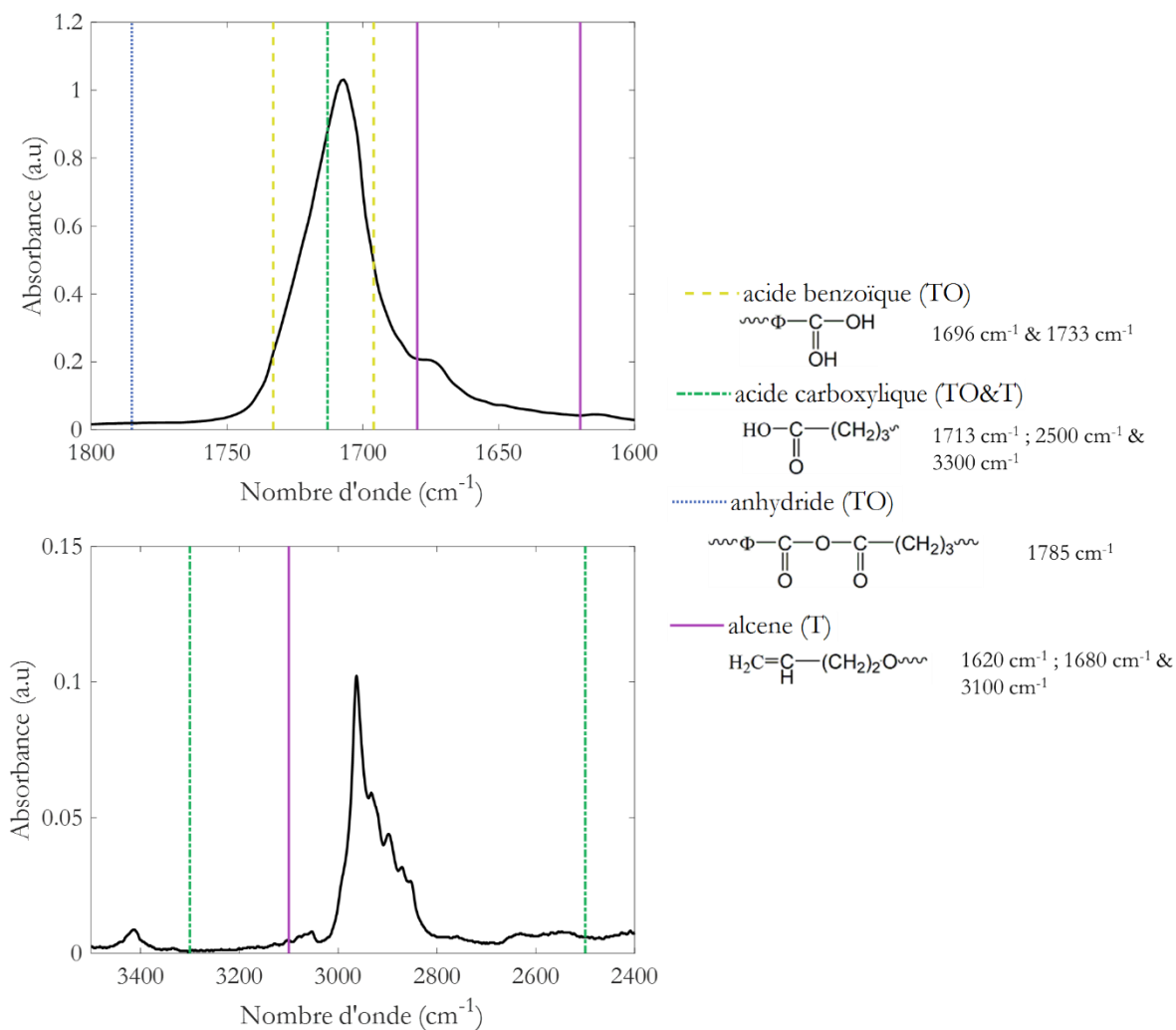


Figure IV - 9 : Spectre IR du PBT FM825 non vieilli avec les fonctions chimiques suivies lors de la dégradation du PBT après vieillissements thermique (T) et thermo-oxydant (TO).

Ainsi, nous avons comparé les évolutions des différentes fonctions chimiques lors de vieillissement oxydatif à 280°C et de vieillissement en atmosphère inerte à 280°C. Les spectres infrarouges de ces régions étudiées sont montrés sur la Figure IV - 10.

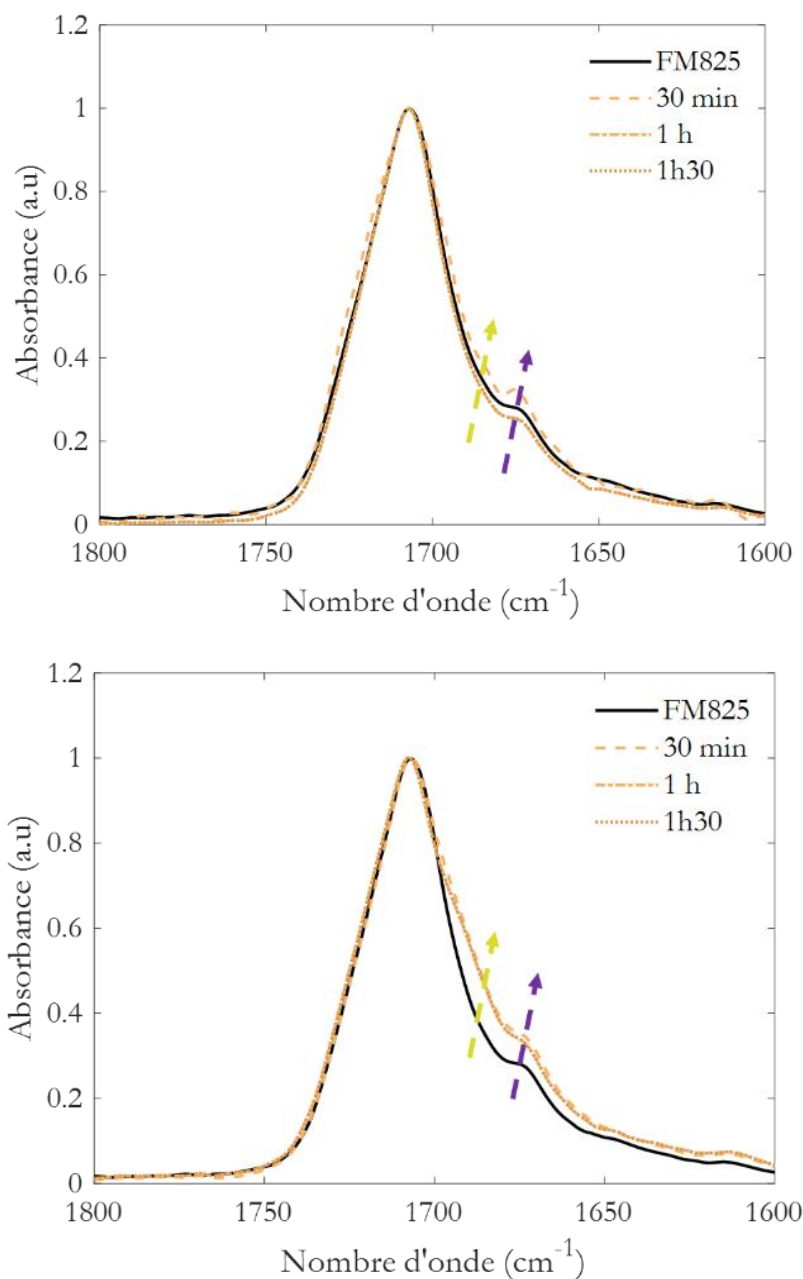


Figure IV - 10 : Spectre IR de la région des carbonyles après un vieillissement sous N<sub>2</sub> à 280°C (en haut) et sous O<sub>2</sub> (en bas).

La région au-delà de 2500 cm<sup>-1</sup> n'a pas donné d'informations cruciales sur l'identification des fonctions chimiques créées par le vieillissement. L'identification de produits de dégradation au niveau de la zone des carbonyles (Figure IV-10) suggère que la présence d'oxygène favorise la formation d'acide benzoïque à 280°C.

Ensuite, l'exposition du PBT FM825 à une atmosphère oxydante (Figure IV - 10 en bas) semble conduire à la formation d'alcènes (flèche violette, 1680cm<sup>-1</sup>) et d'acide benzoïque (flèche jaune, 1696cm<sup>-1</sup>). A l'instar de l'exposition sous air, l'exposition en atmosphère inerte (Figure IV - 10 en haut) conduit à la

formation de ces mêmes produits mais la concentration semble moins élevée. Ces observations sont confirmées par Samperi *et al*<sup>12</sup>. Toutefois, la proportion de l'un par rapport à l'autre semble difficile à percevoir car les épaulements sont très proches. Par ailleurs, la présence d'anhydrides comme identifiés par Manabe et Yokota<sup>22</sup> ne semble pas observable, de même que la présence d'acide carboxylique. Il est possible que ces produits de dégradation soient instables dans le temps et ne puissent pas être observés sauf avec des techniques plus avancées.

Si l'on regarde maintenant dans les spectres infrarouge des vieillissements par exemple à 180°C (présentés dans le chapitre 3 et sur la Figure IV - 11), on peut observer une allure assez proche de celle de la Figure IV - 10.

De plus, si l'on compare les données modélisées dans le cas de la thermolyse avec celles obtenues dans le cadre d'un vieillissement oxydant à 210°C, on peut remarquer alors que dans le cas de la modélisation, la masse molaire critique  $M_{w,c}$  à 210°C serait atteinte au bout de 3h d'exposition alors que dans le cas du vieillissement thermo-oxydant à 210°C,  $M_{w,c}$  est atteinte après seulement 5 minutes. Cette différence justifie ainsi l'établissement d'un modèle correspondant à la dégradation en milieu oxydant.

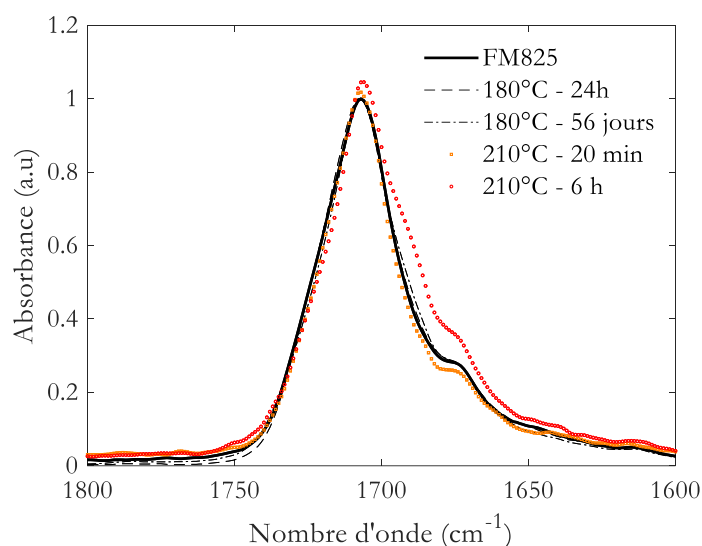


Figure IV - 11 : Région des carbonyles (en haut) après vieillissement sous air à 180°C et à 210°C du PBT FM825.

La Figure IV - 11 montre également que l'évolution de la concentration en acide benzoïque n'est pas visible après une exposition de 56 jours à 180°C mais commence à l'être après 6h à 210°C, ce qui est

bien au-delà du temps de fragilisation à 180°C et 210°C qui est de 3 h et 6 min respectivement. En revanche, on peut observer un changement de forme assez significatif lors du vieillissement à 210°C ce qui laisse supposer la consommation des fonctions esters au profit de la formation d'acide benzoïque.

Si l'on reprend l'équation de Saito, cela signifie que :

$$s > 2 \left( \frac{1}{M_{w,c}} - \frac{1}{M_{w,0}} \right) \quad (IV - 14)$$

Soit à 180°C et 210°C la concentration en coupure de chaînes doit être supérieure respectivement à  $1,1 \times 10^{-2}$  mol/L et  $6,2 \times 10^{-3}$  mol/L. En conséquence, même si la spectroscopie infrarouge nous a permis d'observer des variations de signal, principalement dans la région des carbonyles, cela ne nous permet pas une étude approfondie des fonctions chimiques pouvant apparaître lors de la dégradation. On peut conclure qu'aux températures inférieures à la température de fusion, la dégradation thermique est oxydante mais qu'elle intervient à faible taux de conversion.

Enfin, une étude qualitative de stabilité après exposition du polymère sous azote a été effectuée. Des échantillons de FM825 ont été exposés à 280°C sous azote à différents temps. Une mesure de la température d'oxydation (OOT) a ensuite été effectuée. On obtient alors les résultats présentés sur la Figure IV - 12.

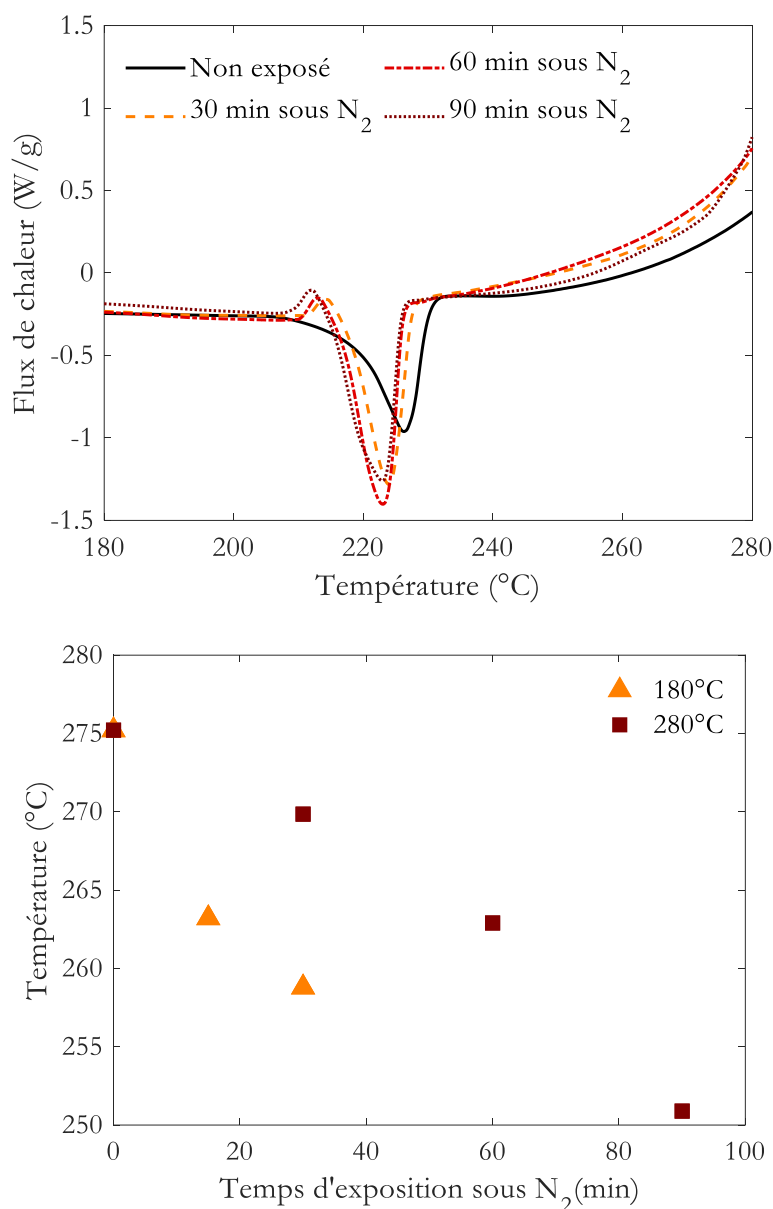


Figure IV - 12 : En haut : Thermogrammes du PBT FM825 après exposition à 280°C sous N<sub>2</sub>. En bas : OOT relevés du FM825 après différents temps d'exposition sous N<sub>2</sub>.

Même si la mesure de la température d'induction (OOT) ne permet qu'une appréciation qualitative de la stabilité du polymère étudié, la Figure IV - 12 permet tout de même d'observer que le PBT après vieillissement sous N<sub>2</sub> perd de sa stabilité. Cette diminution transparaît par la diminution de la température de réaction à l'oxydation (Figure IV - 12 en bas) et suggère que les fonctions formées lors de la thermolyse jouent un rôle négatif sur la stabilité vis-à-vis de l'oxydation. On peut noter à ce propos que la thermolyse produit des alcènes, espèces particulièrement oxydables<sup>23</sup> et qui vont induire une dégradation plus rapide.

### III.2 Modélisation

La modélisation du PBT en atmosphère oxydante est à notre connaissance inexistante. L'établissement du modèle de dégradation s'est donc fait en appliquant le modèle de dégradation établi par Nait-Ali *et al* dans le cadre de la dégradation du PET lors de son extrusion<sup>1</sup>. Nous allons dans un premier temps rappeler leur valeur puis exposer nos choix pour les extrapoler aux deux températures de vieillissement visées (210 et 180°C).

Par ailleurs, nous avons pu observer que le PBT FM825 possédait une stabilité assez faible au regard des autres formulations stabilisées (cf. *III.3 Stabilisation*). Nous supposons qu'il ne contient qu'une faible quantité d'antioxydants.

Tableau IV - 2 : Constantes cinétiques, concentrations initiales en produits et leur provenance à 280°C.

Constantes de vitesses	Valeur	Unité	Fonction chimique
$k_{0i}$	$7,1 \times 10^{-4}$	$s^{-1}$	Irreg
$k_{10}$	$9 \times 10^{-4}$	L/mol/s	Décomposition PH
$k_{1u}$	$5 \times 10^{-1}$	$s^{-1}$	Décomposition POOH
$k_2$	$10^8$	L/mol/s	Propagation $P\bullet$
$k_3$	$1,9 \times 10^3$	L/mol/s	Propagation $PO_2\bullet$
$k_4$	$6 \times 10^{13}$	L/mol/s	Terminaison $P\bullet$
$k_5$	$4 \times 10^{11}$	L/mol/s	Terminaison $PO_2\bullet$
$k_{60}$	$10^{10}$	L/mol/s	Formation de complexes
$k_{62}$	$4 \times 10^5$	$s^{-1}$	Terminaison
$k_{63}$	$10^8$	$s^{-1}$	Réaction non terminante
$k_7$	$1,7 \times 10^{-6}$	L/mol/s	Polycondensation
$\gamma_1$	83,9	%	Coupures
$\gamma_4$	17,4	%	Réticulation

En nous basant sur l'étude de la thermolyse, il nous a semblé que la concentration en irrégularité était en fait assez faible (cf. Figure IV - 13). De plus, nous n'avons pas d'éléments pour statuer sur la réactivité de ces irrégularités aux températures inférieures à celles de la mise en œuvre par moulage par injection. Nous avons choisi de fixer cette valeur à 0, sachant que l'erreur résultante peut être « masquée » par une concentration plus élevée en défauts  $[POOH]_0$ , qui est l'autre source initiale de radicaux.

La réaction directe entre le polymère et l'oxygène est détaillée dans le cas des hydrocarbures, et joue un rôle primordial notamment dans les phénomènes de combustion. Toutefois, son énergie d'activation est élevée (typiquement  $> 200 \text{ kJ/mol}^{24}$ ) ce qui implique que sa valeur pour des températures « raisonnables » (ici  $210^\circ\text{C}$  ou moins) sera très faible. Nous avons donc choisi de la fixer arbitrairement à 0.

La constante  $k_3$  a été calculée à  $30^\circ\text{C}$  à partir des données établies par Korcek *et al*<sup>25</sup> et extrapolées à  $180^\circ\text{C}$  et  $210^\circ\text{C}$  grâce à valeur donnée dans le Tableau IV - 2 avec une énergie d'activation égale à  $68 \text{ kJ/mol}$ .

$k_2$  est en principe proche de  $10^8 \text{ L/mol/s}$ . L'énergie d'activation de cette valeur est nulle ou très faible.

$k_4$  et  $k_5$  sont en principe très élevées. A l'état solide, il semble difficile à justifier qu'elles excèdent  $10^9$ - $10^{10} \text{ L/mol/s}$ . On sait également que  $k_4 \sim k_5^{26}$ .

Enfin, nous avons vu dans le chapitre 3 que dans le cas des vieillissements oxydant à  $210^\circ\text{C}$  et  $180^\circ\text{C}$ , la concentration en coupure de chaînes « s » était très supérieure à la concentration en nœuds de réticulation/branchement. Nous considérerons donc que  $\gamma_4$  et  $\gamma_1$  doivent être assez proches des valeurs retenues par Nait Ali *et al*.

Finalement, les derniers paramètres ajustables sont  $k_{1u}$ ,  $k_{60}$ ,  $k_{62}$  et  $k_{63}$ . Si la détermination et la justification exacte d'un set de constantes de vitesse sort du cadre de ce travail, nous sommes toutefois parvenus à des résultats encourageants (Figure IV - 14) avec les constantes récapitulées dans le Tableau IV - 3. On retiendra en particulier que  $k_{1u}$  a une énergie d'activation de l'ordre de  $90 \text{ kJ/mol}$ , ce qui semble l'ordre de grandeur attendu pour la décomposition unimoléculaire d'un hydroperoxyde<sup>27</sup>. Une valeur de  $k_{63}$  faible semble permettre d'améliorer les simulations, ce qui signifierait que les terminaisons entre  $\text{POO}\bullet$  ne génèrent pas de produits instables.

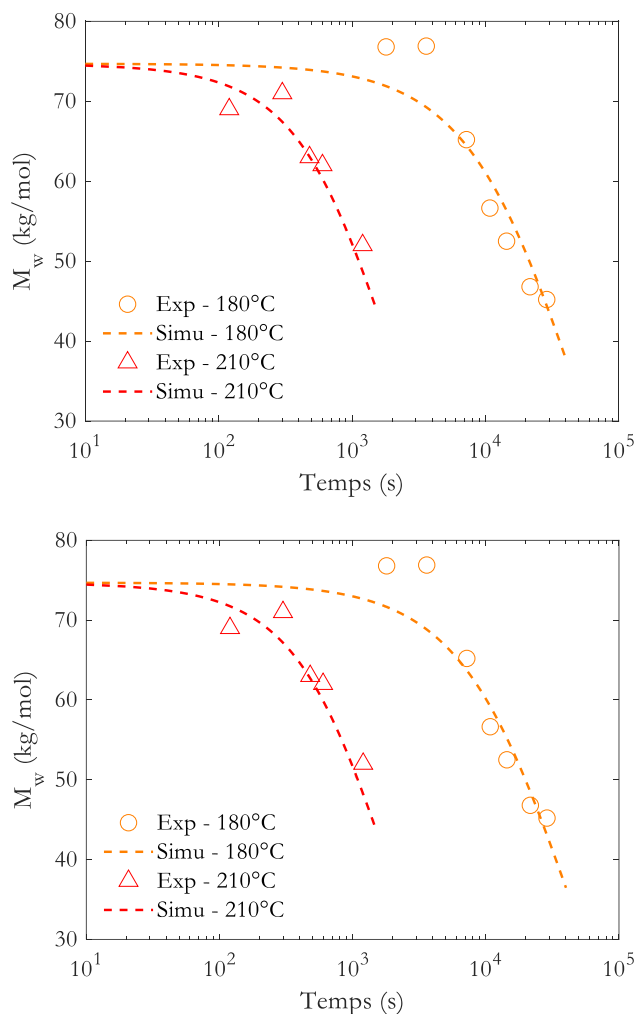


Figure IV - 13 : Simulation de la dégradation thermo-oxydative à 180°C et 210°C. En haut  $[Irreg]_0 = 2.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ . En bas  $[Irreg]_0 = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ .

Tableau IV - 3 : Constantes de vitesses théoriques à 280°C et empiriques à 180°C et 210°C.

Constantes de vitesses	280°C		210°C		180°C		Energie d'activation
	Valeur	Unité	Valeur	Unité	Valeur	Unité	
$k_{0i}$	$7,1 \times 10^{-4}$	$s^{-1}$	0	$s^{-1}$	0	$s^{-1}$	N/A
$k_{10}$	$9 \times 10^{-4}$	L/mol/s	0	L/mol/s	0	L/mol/s	N/A
$k_{1u}$	$5 \times 10^{-1}$	$s^{-1}$	$8 \times 10^{-4}$	$s^{-1}$	$2 \times 10^{-5}$	$s^{-1}$	210 kJ/mol
$k_2$	$10^8$	L/mol/s	$6 \times 10^7$	L/mol/s	$4 \times 10^7$	L/mol/s	N/A
$k_3$	$1,9 \times 10^3$	L/mol/s	$2,0 \times 10^2$	L/mol/s	$7,3 \times 10^1$	L/mol/s	68 kJ/mol
$k_4$	$6 \times 10^{13}$	L/mol/s	$1 \times 10^{10}$	L/mol/s	$1 \times 10^{10}$	L/mol/s	N/A
$k_5$	$4 \times 10^{11}$	L/mol/s	10	L/mol/s	50	L/mol/s	N/A
$k_{60}$	$10^{10}$	L/mol/s	$8 \times 10^9$	L/mol/s	$3 \times 10^9$	L/mol/s	74 kJ/mol
$k_{62}$	$4 \times 10^5$	$s^{-1}$	$1 \times 10^5$	$s^{-1}$	$1 \times 10^4$	$s^{-1}$	72 kJ/mol
$k_{63}$	$10^8$	$s^{-1}$	0	$s^{-1}$	0	$s^{-1}$	N/A
$k_7$	$1,7 \times 10^{-6}$	L/mol/s	$3,5 \times 10^{-5}$	L/mol/s	$8,3 \times 10^{-6}$	L/mol/s	110 kJ/mol
$\gamma_1$	83,9	%	83,9	%	83,9	%	
$\gamma_4$	17,4	%	17,4	%	17,4	%	



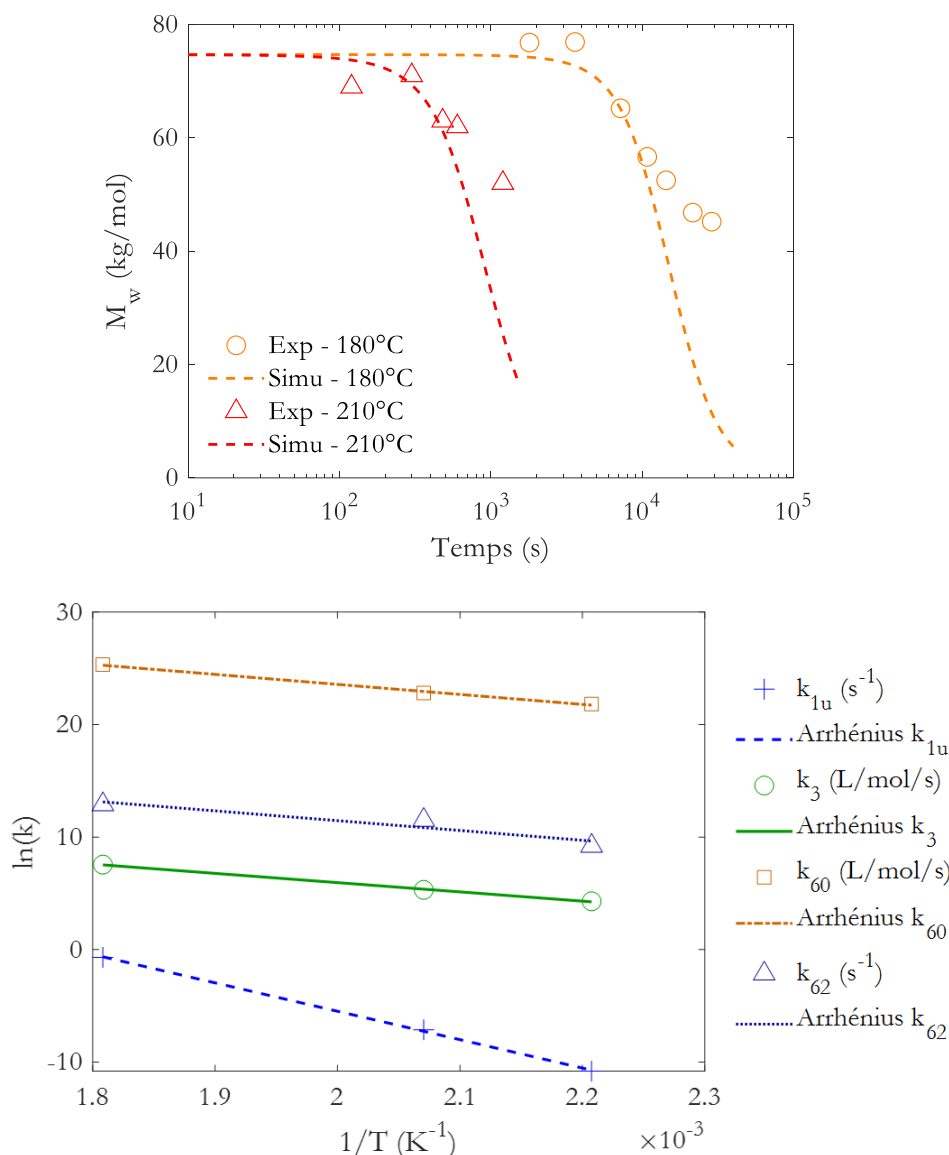


Figure IV - 14 : Modélisation des données expérimentales à 180°C et 210°C (en haut). Loi d'Arrhénius basée sur les données expérimentales (en bas) pour le PBT FM825.

Finalement, l'application en première approche du modèle établi par Nait-Ali *et al*<sup>1</sup> permet une bonne approximation de la dégradation du PBT en atmosphère oxydante. Il serait cependant intéressant d'aller plus loin en étudiant le vieillissement non seulement à des températures complémentaires, mais également rajouter des points aux températures déjà étudiées. La méconnaissance des produits de dégradations restant un problème conséquent, l'ajout de points complémentaires permettrait de compléter le programme informatique avec des itérations des différentes constantes à trouver. Une étude rapide a été faite mais est incomplète car les points expérimentaux à 180°C et 210°C n'étaient pas assez nombreux. En effet, l'établissement de 6 constantes  $k_2$ ,  $k_4$ ,  $k_5$ ,  $k_{60}$  et  $k_{62}$  impose au moins 10 points expérimentaux.

### III.3 Stabilisation

Les vieillissements à 180°C en atmosphère oxydante nous ont montré que le PBT perdait petit à petit son domaine plastique après 3h d'exposition. Nous avons également vu que la carte de fragilisation était indépendante du type d'échantillon testé. On peut donc imaginer qu'après la mise en œuvre, une pièce puisse se dégrader rapidement. Il est donc important de rajouter des additifs dont le rôle va être de prolonger la durée de vie de la pièce.

Nous avons vu dans le chapitre 1 : *IV.1.3 Stabilisation*, que l'utilisation d'antioxydants permettait d'empêcher la formation de radicaux ou leur propagation. Dans cette partie, nous allons tester différentes formulations avec plusieurs types/concentrations d'antioxydants sous forme de films soumis à des vieillissements oxydants à 180°C.

Cette étude a été réalisée en collaboration avec un des sites APTIV situé aux Etats-Unis. Une analyse préliminaire nous a permis d'identifier les mélanges les plus prometteurs à considérer dans cette étude. Ces derniers, ainsi que leur concentration sont présentés dans le Tableau II - 2.

La réalisation des films ainsi que les conditions de vieillissements à 180°C sont identiques à celles présentées dans le chapitre 2 et utilisées pour les vieillissements du PBT FM825.

### III.3.1 Identifications des mélanges

Lors du lancement de la collaboration, 12 formulations avaient été identifiées. Des mesures d'OOT ont été réalisées afin de pouvoir comparer l'efficacité de leur stabilisation vis-à-vis de l'oxydation. Les résultats sont présentés sur la Figure IV - 15. Nous avons mis 2 valeurs de référence : le PBT FM825 et une mesure réalisée après avoir placé du PBT FM825 pendant 24h dans du tétrahydrofur (THF) afin de dissoudre les possibles antioxydants présents dans la formulation. On peut alors conclure plusieurs choses :

- L'augmentation du nombre de moles de phenol pour l'Irganox® 1010 conduit à l'augmentation de la température de réaction à l'oxydation.
- Un comportement identique peut être observé pour l'Irganox® 245 avec en plus une efficacité plus importante même à faible taux (0,018 mole de phenol).
- L'augmentation de la température de réaction à l'oxydation est aussi visible pour les antioxydants Irganox® 3114 et Cyanox® 1790. Cependant, au-delà de 0,018 mole de phenol la température n'augmente plus. Probablement à cause de l'évaporation des produits lors de la montée en température.

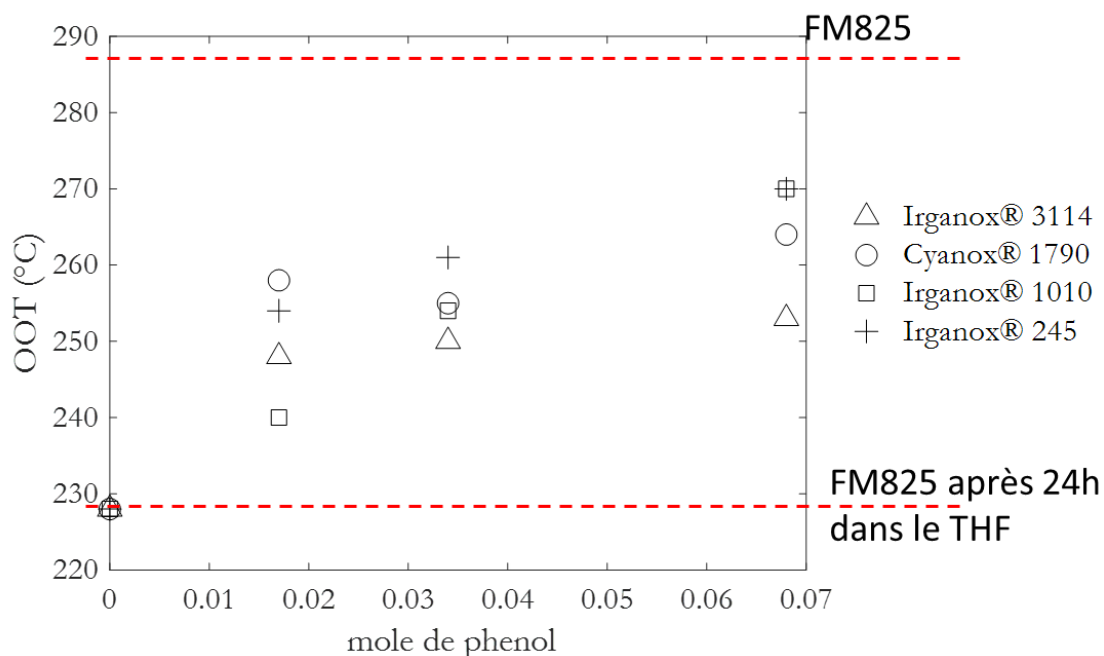


Figure IV - 15 : OOT des 12 formulations réparties sur 4 antioxydants. 2 références sont ajoutées : PBT FM825 et PBT FM825 après 24h dans du THF.

C'est pour cela que nous avons décidé de nous focaliser principalement sur l'Irganox 1010 et l'Irganox 245 et sur les deux concentrations les plus élevées (0,1 wt% et 0,2 wt%). Pour compléter l'étude, nous avons également décidé de réaliser 1 mélange synergique par antioxydant. Les formules des différents composants sont données en Figure IV - 16, Figure IV - 17 et Figure IV - 18.

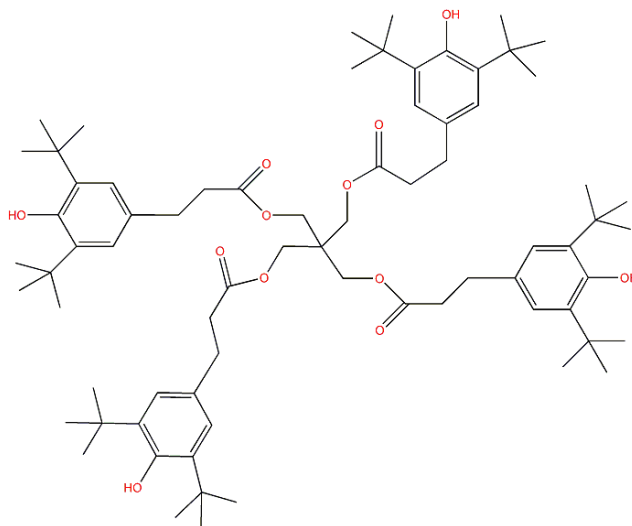


Figure IV - 16 : Formule chimique de l'Irganox® 1010.

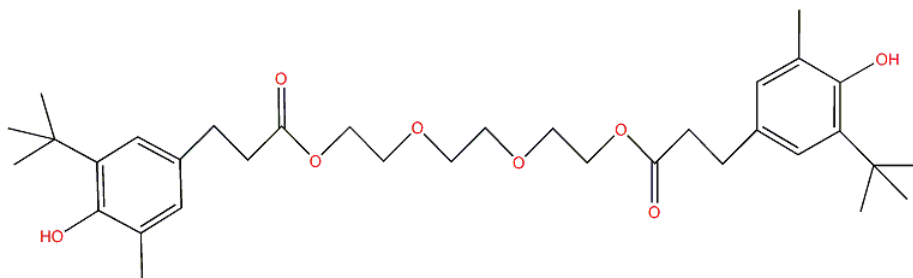


Figure IV - 17 : Formule chimique de l'Irganox® 245.

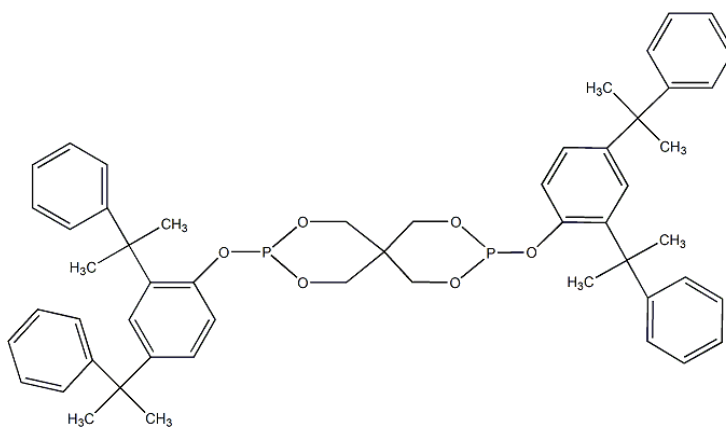


Figure IV - 18 : Formule chimique du Revonox® 608.

### III.3.2 Effets des antioxydants sur les propriétés mécaniques

Suite à l'identification des mélanges les plus prometteurs, nous avons décidé de suivre l'évolution des propriétés mécaniques après un vieillissement à 180°C. Des films ont donc été réalisés suivant le procédé décrit dans le chapitre 2 : *II.2.2 Réalisations de films*, et vieillis suivant le protocole décrit dans le même chapitre : *II.3.1 Vieillissement thermique*.

L'intérêt ici est de suivre l'évolution des propriétés mécaniques et plus précisément du traceur de fragilisation défini précédemment. Pour cela, nous comparons le temps mis par les différentes formulations pour atteindre 50% de l'allongement à rupture initial. Nous partons du principe que toutes les formulations (sauf le FM825 passé dans le THF) ont le même allongement à rupture initiale (cf. Tableau IV - 4).

Tableau IV - 4 : Rappel des compositions, des température de réaction à l'oxydation et de la déformation à rupture avant vieillissement.

<b>Composition</b>	<b>AO (mol/kg)</b>	<b>OOT</b>	<b><math>\epsilon_{R0}</math></b>
FM825	N/A	285	7,5 %
0,10-I1010	0,0850	254	6,8%
0,20-I1010	0,170	270	5,3%
0,10-I1010+R608		265	5,5%
0,10-I245	0,170	261	5,5%
0,20-I245	0,340	269	5,1%
0,10-I245+R608		269	6,2%
FM825 après 24h dans le THF	0	228	N/A

Après vieillissement sous air à 180°C, des essais de traction ont été réalisés. Nous avons alors pu observer une diminution de l'allongement à rupture et la diminution progressive du domaine plastique. Nous avons par conséquent décidé d'appliquer le traceur de fragilisation défini précédemment. La Figure IV - 19 montre le temps nécessaire pour afin d'atteindre 50% de l'allongement à rupture initial.

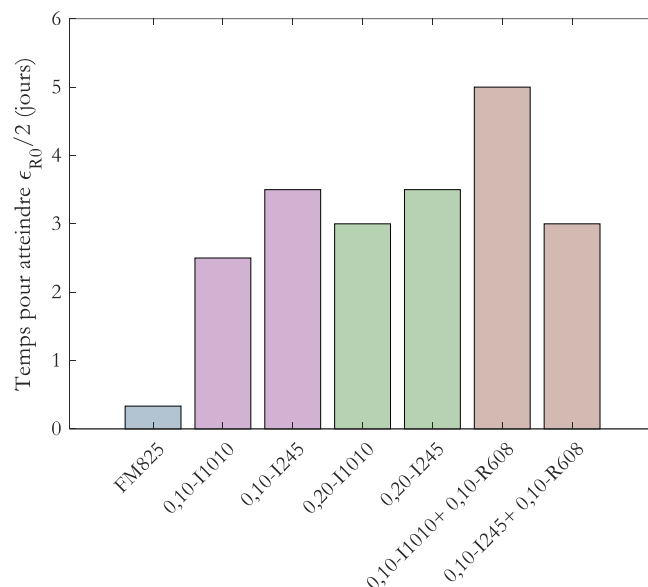


Figure IV - 19 : Temps de fragilisation de la FM825 et des autres mélanges.

La Figure IV - 19 montre l'importance de l'ajout d'antioxydant sur le temps de fragilisation des films. Si l'on regarde dans un premier temps les mélanges non synergiques, on peut noter deux choses : l'ajout de 0,1 wt% d'antioxydant phénoliques permet une amélioration notable du temps de fragilisation (de 0,38 jours pour le FM825 à 2,5 jours pour 0,10-I1010 et 3,5 jours pour 0,10-I245). Ensuite, l'amélioration portée par l'augmentation à 0,20 wt% n'est pas significative. Il semblerait donc que 0,10 wt% soit largement suffisant. Par ailleurs, il semblerait que l'Irganox® 245 permettent une meilleure stabilité dans le temps que l'Irganox® 1010 malgré un temps de réaction à l'oxydation identique (cf. Tableau IV - 4).

L'Irganox® 1010 et 245 sont des antioxydants phénoliques dont le principe est de réagir avec les peroxydes  $\text{POO}\bullet$  afin de former des hydroperoxydes  $\text{POOH}$ . Nous avons vu sur la Figure I - 39 que ces derniers pouvaient par la suite former des alkoxydes  $\text{PO}\bullet$  et des hydroxyles  $\bullet\text{OH}$  générant dans une moindre mesure, la dégradation du matériau. Une alternative est donc d'utiliser des mélanges synergiques avec d'un côté ceux capables de réagir avec les peroxydes et de l'autre ceux capables de réagir avec les hydroperoxydes. C'est le principe des mélanges synergiques représentés en marron sur la Figure IV - 19. On remarque alors que la combinaison du Revonox® 608 avec l'Irganox® 1010 permet de retarder la fragilisation en passant de 0,25 jours à 5 jours.

Plusieurs explications sont possibles. La première serait liée à la volatilité des différents produits. Cependant, on considère que lors de la mise en forme (presse à compression) le temps n'est pas suffisamment conséquent pour induire une évaporation des produits. Ensuite, il est fortement

improbable qu'à la température de vieillissement (180°C) ceux-ci puissent s'évaporer. La seconde explication serait liée aux groupements actifs des différents acteurs. Les formules des différents antioxydants sont données sur les Figure IV - 16, Figure IV - 17 et Figure IV - 18. On remarque alors que l'Irganox® 1010 possède deux fois plus de groupements actifs (alcools OH) que l'Irganox® 245. Sachant que le Revonox® 608 ne fonctionne que s'il y a formation de POOH, sa réactivité va donc être limitée avec l'utilisation de l'Irganox® 245.

Sachant que l'ajout d'antioxydant représente un coût conséquent sur la formulation du polymère, il est important de trouver un équilibre performance/concentration en antioxydant. Concernant notre étude, l'utilisation de 0,10 wt% d'Irganox® est amplement suffisante pour améliorer les propriétés initiales du polymère étudié lors de son vieillissement à l'état solide.

En revanche, il serait intéressant d'étudier l'influence d'un mélange synergique (Irganox®+Revonox®) par rapport à un mélange simple (Irganox® uniquement) lors de l'injection du polymère.

### III.4 Synthèse

La comparaison des points expérimentaux obtenus après le vieillissement en atmosphère oxydante à 210°C avec le modèle de dégradation thermique a permis de mettre en exergue la nécessité d'établir un modèle lorsque le PBT est exposé à une atmosphère oxydante.

L'absence d'informations relatives à un précédent modèle établi sur le PBT nous a conduit à l'utilisation et l'adaptation du modèle établi par Nait-Ali *et al*<sup>1</sup> dans le cadre de la dégradation du PET lors de son extrusion. La difficulté a été d'établir un tri dans les constantes entre celles que l'on pouvait établir à partir de la littérature ( $k_3$  et  $k_7$ ), celles n'ayant pas d'influence ( $k_4$  et  $k_5$ ) et celles à ajuster. Finalement, la validation du modèle et l'ajustement des 4 constantes ( $k_{1u}$ ,  $k_{60}$ ,  $k_{62}$  et  $k_{63}$ ) s'est faite lorsque les courbes du modèle passaient par le plus de points expérimentaux.

Enfin, une rapide étude sur la stabilisation de la matière a montré que l'ajout d'antioxydant avec un taux minimum égal à 0,1 wt% permettait de retarder la fragilisation d'un facteur 4.

## IV Conclusion

Le succès de l'intégration des points expérimentaux pour les essais à  $T > T_f$  aux études de Devaux *et al*<sup>2</sup> et Gervat<sup>3</sup> nous a conduit à supposer la dégradation liée au procédé d'injection comme étant liée à la température. Les mesures d'ATG et la littérature<sup>1</sup>, ont permis de confirmer cette hypothèse et d'établir un premier schéma de dégradation.

La dégradation thermique conduit majoritairement à trois phénomènes : coupures de chaînes et formation de composés tels que les alcènes et acides benzoïques et la polycondensation. La constante cinétique liée à ce dernier aspect a été établie grâce à littérature. En revanche les deux constantes relatives aux coupures de chaînes (en milieu de chaîne et en bout de chaîne) ont été déterminées à l'aide d'une étude paramétrique et nous avons pu constater que la constante  $k_{d1}$  (réaction de milieu de chaîne) a plus d'impact que la constante  $k_{d2}$  (réaction des bouts de chaînes). Le modèle ainsi établi permet de simuler de manière satisfaisante la dégradation thermique observée dans le cadre de cette étude ainsi que celle constatée par Devaux *et al*<sup>2</sup> et Gervat<sup>3</sup>.

Lorsque nous avons voulu comparer les données obtenues lors du vieillissement oxydant à 210°C avec le modèle établi précédemment nous avons pu voir que le temps de fragilisation prédit avec ce dernier était supérieur à celui constaté dans le cadre de notre étude ce qui nous a conduit à penser un nouveau modèle. La comparaison de spectres IR lors de vieillissements dans les deux environnements n'a pas été concluante dans la mesure où quel que soit le taux d'oxygène on constate la formation d'alcènes et d'acide benzoïque. En revanche, il semblerait que les alcènes ne puissent se former que dans le cas où la température de vieillissement est supérieure à la température de fusion du polymère.

L'établissement du modèle cinétique lors de la dégradation du PBT en milieu oxydant s'est montrée plus ardue. Nous avons choisi d'appliquer le modèle établi par Nait-Ali *et al*<sup>1</sup> et de l'adapter à notre polymère et au vieillissement solide. Sur les 12 constantes cinétiques de réactions composant le modèle, nous avons pu en extraire 2 facilement : la constante de polycondensation grâce au modèle de dégradation thermique et la constante de propagation de  $PO_2\bullet$  grâce à l'étude de Korcek *et al*<sup>25</sup>. Les autres constantes ont fait l'objet d'une étude paramétriques, non montrée ici, afin de trouver le meilleur fitting. Certains points restent cependant à améliorer, comme par exemple la « bosse » à 180°C, supposée représenter la post polycondensation. La valeur déterminée ne permet pas de rendre compte de ce phénomène et il serait intéressant de se pencher plus en détail sur cet aspect lors du perfectionnement du modèle.



Enfin, la présence d'oxygène dans l'environnement encourage les sociétés à protéger leurs pièces avec des antioxydants chargés de retarder la dégradation. L'étude préliminaire rapportée dans ce chapitre a montré qu'un taux d'AO supérieur à 0,1 wt% conduit à une augmentation significative du temps de fragilisation (temps pour atteindre  $\epsilon_{RO}/2$ ) que ce soit pour l'Irganox® 1010 ou l'Irganox® 245. En revanche, l'ajout de Revonox 608 à l'Irganox 1010 permet une synergie augmentant alors le temps de fragilisation de 3 à 5 jours. La réactivité des différents antioxydants n'est à ce jour pas expliquée mais peut être liée aux différents groupements sur les composants (4 groupements phénols pour l'Irganox 1010, 2 pour l'Irganox 245 et 2 groupements phosphite pour le Revonox 608).

## V Annexes

### V.1 Scripts de modélisation de la dégradation thermique

#### V.1.1 Script des équations différentielles (exemple à 210°C)

```
function dydt = vdp3(t,y)

    global kc_210C kd1_210C kd2_210C

    %y(1)=bouts-COOH
    %y(2)=bouts-OH
    %y(3)=cond
    %y(4)=s
    %y(5)=P1H
    %y(6)=Mn

    % Chaîne --> end-COOH + s kd1 (kd1 s-1)
    % end-OH --> end COOH kd2 (kd2 s-1)
    % end-OH + end-COOH --> cond kc(l mol-1 s-1)

    dydt= [kd1_210C*y(5)+kd2_210C*y(2)-kc_210C*y(1)*y(2);-kd2_210C*y(2)-
    kc_210C*y(1)*y(2);kc_210C*y(1)*y(2);kd1_210C*y(5);-kd1_210C*y(5)+kc_210C*y(1)*y(2);-
    kd1_210C*y(5)*y(6)*y(6)+kc_210C*y(1)*y(2)*y(6)*y(6)];

end
```

#### V.1.2 Script de la résolution à 210°C

```
global Mn0 Mm rho kc_210C kd1_210C kd2_210C %respectivement masse molaire en nombre
initiale, masse molaire du monomère, masse volumique et constantes de dégradation
```

```
%% Données
```

```
% Gervat
```

```
rho_polym_Gervat=1256; %g/l
```

```
Mn0=36.7; %kg/mol
```

```
rho=1.256; %kg/l
```

```
Mm=0.218; %kg/mol
```

```
% à 210°C
```

```
t_210C=[0 40 420 4000]; %min
```

```
t_210C_s=t_210C.*60; %sec
```

```
Mn_210C_Gervat=[36700 36333 33030 18350] ;%g/mol
```

```
s_210C_Gervat=rho_polym_Gervat*(1./Mn_210C_Gervat-1./Mn_210C_Gervat(1,1));
```

```
%% Constantes
```

```
kc_210C= 3.5387e-5;
```

```
kd1_210C=1.2779e-8;
```

```
kd2_210C=1.2779e-8;
```

```
%% equation diff
```

```
[t1,y1] = ode23s(@vdp3_v2_210C,[0:10:1000000],[1/Mn0;1/Mn0-0.02;0;0;2*rho/Mm;Mn0]);
```

```
%% Graph
```

```
figure(1)
```

```
semilogx(t1,y1(:,6),'-', 'color',[223/255 149/255 0/255])
```

```
hold on
```

```
plot(t_210C_s,Mn_210C_Gervat/1000, 'o', 'MarkerFaceColor', [223/255 149/255 0/255],  
MarkerEdgeColor', [223/255 149/255 0/255], 'MarkerSize', 5)
```

```
xlabel('Time (sec)')
```

```
ylabel('Mn (kg/mol)')
```

```
set(gca,'fontsize',15)
```

```
set(gca,'FontName','Garamond')
```

## V.2 Scripts de modélisation de la dégradation thermo-oxydante

### V.2.1 Script des équations différentielles (exemple à 210°C)

```
function dy = cine(t,y)

    global k_1o_210 k_2_210 k_3_210 k_4_210 k_5_210 k_6o_210 k_7_210 k_62_210 k_63_210
    k_1u_210 k_0i_210 gamma_1 gamma_4

    dy = zeros(10,1)

    dy(1)=-k_1u_210*y(1)+k_3_210*y(2)*y(3)+k_5_210*y(4)*y(3); %[POOH]

    dy(2)=-2*k_0i_210*y(6)-4*k_1o_210*y(2)*y(10)-(2-gamma_1)*k_1u_210*y(1)-
    k_3_210*y(2)*y(3)-k_5_210*y(4)*y(3)-2*(1-gamma_1)*k_63_210*y(5); %[PH]

    dy(3)=k_2_210*y(10)*y(4)-k_3_210*y(2)*y(3)-k_5_210*y(4)*y(3)-2*k_6o_210*(y(3)^2); %[PO2.]

    dy(4)=4*k_1o_210*y(2)*y(10)+2*k_1u_210*y(1)-k_2_210*y(10)*y(4)+k_3_210*y(2)*y(3)-
    2*k_4_210*(y(4)^2)-k_5_210*y(4)*y(3)+2*k_63_210*y(5); %[P.]

    dy(5)=k_6o_210*(y(3)^2)-(k_62_210+k_63_210)*y(5); %[PO..OP]cage

    dy(6)=-k_0i_210*y(6); %[Irreg]

    dy(7)=k_0i_210*y(6)+gamma_1*k_1u_210*y(1)+2*gamma_1*k_63_210*y(5)-
    2*k_7_210*(y(7)^2); %[POH=O]

    dy(8)=gamma_4*k_4_210*(y(4)^2); %réticulation

    dy(9)=k_0i_210*y(6)+gamma_1*k_1u_210*y(1)+2*gamma_1*k_63_210*y(5)-k_7_210*(y(7)^2);
    %chain branching (scission et polycond)

    dy(10)=0; %[O2]

end
```

### V.2.2 Script de la résolution à 210°C

```
C_O2_full=21/100;
P_O2_full=1e5*C_O2_full;
Conc_O2_full= 4.6e-8*P_O2_full;

%% Données

H=140; %J/g

rho_polym=1.330 ;%kg/l
```

```
Mm=0.218 ;%kg/mol
```

```
Mn0=36.7; %kg/mol
```

```
% FM825
```

```
t_210C=[0 120 300 480 600 1200]; %sec
```

```
s_210C=[0.0000E+00 3.7346E-03 4.0912E-03 8.5661E-03 8.3425E-03 3.0586E-02]; %mol/l
```

```
%% Constantes
```

```
global k_1o_210 k_2_210 k_3_210 k_4_210 k_5_210 k_60_210 k_7_210 k_62_210 k_63_210  
k_1u_210 k_0i_210 gamma_1 gamma_4
```

```
gamma_1=0.839;
```

```
gamma_4=0.174;
```

```
%210°C
```

```
k_0i_210=5.16786e-6;
```

```
k_2_210=1e8;
```

```
k_3_210=2.008e2;
```

```
k_4_210= 1e10;
```

```
k_5_210= 1e1;
```

```
k_7_210= 3.5387e-5 ;
```

```
k_1o_210=3.641e-4;
```

```
k_1u_210=2.81e-3;
```

```
k_60_210= 1.1546e12;
```

```
k_62_210= 5.93e12;
```

```
k_63_210= 9.50e11;
```

```
%% Résolution des équations différentielles
```

```
[t2,y2]=ode23s(@Equation_publi_xavier_O2_constant_210C, [0:10:1500], [2.4e-3 14 0 0 0 2.3e-3  
rho_polym/Mn0 0 0 Conc_O2_full]);
```

```
Mw_210C_sim=1./(((y2(:,9))/2-2*y2(:,8))/rho_polym)+1/74.69);
```

```
%% Graph
```

```
figure(2)
```

```
plot(t_210C,Mw_210C,'^k')
```

```
hold on
```

```
plot(t2,Mw_210C_sim,'--k')
```

```
xlabel('Time (s)')
```

```
ylabel('M_w (kg/mol)')
```

```
set(gca,'fontsize',15)
```

```
set(gca,'FontName','Garamond')
```

## VI Références

- (1) Nait-Ali, L. K.; Colin, X.; Bergeret, A. Kinetic Analysis and Modelling of PET Macromolecular Changes during Its Mechanical Recycling by Extrusion. *Polym. Deg. Stab.* **2011**, *96* (2), 236–246. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.11.004>.
- (2) Devaux, J.; Godard, P.; Mercier, J.-P. Etude cinétique de la dégradation du poly(oxytétraméthylèneoxytéréphtaloyle). *Makromol. Chem.* **1978**, *179* (9), 2201–2209. <https://doi.org/10.1002/macp.1978.021790909>.
- (3) Gervat, L. Structure, Propriétés Mécaniques et Renforcement Au Choc Du PBT. Thèse de doctorat, Paris 6, 2001.
- (4) Gostoli, C.; Pilati, F.; Sarti, G. C.; Di Giacomo, B. Chemical Kinetics and Diffusion in Poly(Butylene Terephthalate) Solid-State Polycondensation: Experiments and Theory. *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, *29* (9), 2873–2887. <https://doi.org/10.1002/app.1984.070290917>.
- (5) Fortunato, B.; Pilati, F.; Manaresi, P. Solid State Polycondensation of Poly(Butylene Terephthalate). *Polymer* **1981**, *22*, 655–657.
- (6) Zimmerer, W.; Amhred, E.; Zierer, D.; Renken, A. The Influence of Mass Transfer on Polycondensation Kinetics. *ECCE1, Florence* **1997**.
- (7) Wang, Y.; Chen, S.; Guang, S.; Wang, Y.; Zhang, X.; Chen, W. Continuous Post-polycondensation of High-viscosity Poly(Ethylene Terephthalate) in the Molten State. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136* (19), 47484–47496. <https://doi.org/10.1002/app.47484>.
- (8) Spühler, C.; Zimmerer, W.; Renken, A. Microgravimetric Determination of Polycondensation Kinetics. *DECHEMA Monographs* **1998**, *134*, 587–595.
- (9) Rieckmann, T.; Völker, S. Micro-Kinetics and Mass Transfer in Poly(Ethylene Terephthalate) Synthesis. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56* (3), 945–953. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00309-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00309-2).
- (10) Darda, P. J.; Hogendoorn, J. A.; Versteeg, G. F.; Souren, F. Reaction Kinetics of Polybutylene Terephthalate Polycondensation Reaction. *AIChE J.* **2005**, *51* (2), 622–630. <https://doi.org/10.1002/aic.10360>.
- (11) Hu, L.; Wu, L.; Song, F.; Li, B.-G. Kinetics and Modeling of Melt Polycondensation for Synthesis of Poly[(Butylene Succinate)-co-(Butylene Terephthalate)], 1 – Esterification. *Macromol. React. Eng.* **2010**, *4* (9–10), 621–632.
- (12) Samperi, F.; Puglisi, C.; Alicata, R.; Montaudo, G. Thermal Degradation of Poly(Butylene Terephthalate) at the Processing Temperature. *Polym. Deg. Stab.* **2004**, *83* (1), 11–17. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00167-8](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00167-8).
- (13) Montaudo, G.; Puglisi, C.; Samperi, F. Primary Thermal Degradation Mechanisms of Poly(Ethylene Terephthalate) and Poly(Butylene Terephthalate). *Polym. Deg. Stab.* **1993**, *42* (1), 13–28. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(93\)90021-A](https://doi.org/10.1016/0141-3910(93)90021-A).
- (14) Passalacqua, V.; Pilati, F.; Zamboni, V.; Fortunato, B.; Manaresi, P. Thermal Degradation of Poly(Butylene Terephthalate). *Polymer* **1976**, *17* (12), 1044–1048. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(76\)90004-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(76)90004-5).
- (15) Encinar, J. M.; González, J. F. Pyrolysis of Synthetic Polymers and Plastic Wastes. Kinetic Study. *Fuel Process. Technol.* **2008**, *89* (7), 678–686. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.12.011>.

- (16) Niksiar, A.; Faramarzi, A. H.; Sohrabi, M. Kinetic Study of Polyethylene Terephthalate (PET) Pyrolysis in a Spouted Bed Reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. **2015**, *113*, 419–425. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.03.002>.
- (17) Colin, X.; Audouin, L.; Verdu, J. Determination of Thermal Oxidation Rate Constants by an Inverse Method. Application to Polyethylene. *Polym. Deg. Stab.* **2004**, *86* (2), 309–321. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.04.022>.
- (18) George, G. A. An Oxyluminescence Investigation of the Auto-Oxidation of Nylon 66. *Polym. Deg. Stab.* **1979**, *1* (3), 217–236. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(79\)90018-1](https://doi.org/10.1016/0141-3910(79)90018-1).
- (19) Okamba-Diogo, O. Thermo-oxydation des polyamides. Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des arts et métiers, Paris, 2015.
- (20) Rivaton, A. Photochemistry of Poly(Butyleneterephthalate): 1—Identification of the IR-Absorbing Photolysis Products. *Polym. Deg. Stab.* **1993**, *41* (3), 283–296. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(93\)90075-T](https://doi.org/10.1016/0141-3910(93)90075-T).
- (21) Rivaton, A. Photochemistry of Poly(Butyleneterephthalate): 2—Identification of the IR-Absorbing Photooxidation Products. *Polym. Deg. Stab.* **1993**, *41* (3), 297–310. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(93\)90076-U](https://doi.org/10.1016/0141-3910(93)90076-U).
- (22) Manabe, N.; Yokota, Y. The Method for Analyzing Anhydride Formed in Poly(Butylene Terephthalate) (PBT) during Thermal and Photo-Degradation Processes and Applications for Evaluation of the Extent of Degradation. *Polym. Deg. Stab.* **2000**, *69* (2), 183–190. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(00\)00059-8](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00059-8).
- (23) Madeleine-Perdrillat, C.; Delor-Jestin, F.; Bussi re, P.-O.; Claire, P. de S.; Pilichowski, J.-F.; Baba, M. Simultaneous UV or Thermal Exposure and IR Detection of Evolved Vapours: New Tool for Studying Polymer Photo-Degradation. *J. Photochem. Photobiol. A : Chem* **2014**, *278*, 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.12.023>.
- (24) Richaud, E.; Colin, X.; Fayolle, B.; Audouin, L.; Verdu, J. Induction Period in the Low-Temperature Thermal Oxidation of Saturated Hydrocarbons: Example of Polyethylene. *Int. J. Chem. Kinet.* **2008**, *40* (12), 769–777. <https://doi.org/10.1002/kin.20347>.
- (25) Korcek, S.; Chenier, J. H. B.; Howard, J. A.; Ingold, K. U. Absolute Rate Constants for Hydrocarbon Autoxidation. XXI. Activation Energies for Propagation and the Correlation of Propagation Rate Constants with Carbon–Hydrogen Bond Strengths. *Can. J. Chem.* **1972**, *50* (14), 2285–2297. <https://doi.org/10.1139/v72-365>.
- (26) Gillen, K. T.; Wise, J.; Clough, R. L. General Solution for the Basic Autoxidation Scheme. *Polym. Deg. Stab.* **1995**, *47* (1), 149–161. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(94\)00105-H](https://doi.org/10.1016/0141-3910(94)00105-H).
- (27) Huang, J.; Minne, W.; Drozdak, R.; Recher, G.; Le Gac, P. Y.; Richaud, E. Thermal Oxidation of Poly(Dicyclopentadiene) – Decomposition of Hydroperoxides. *Polymer Degradation and Stability* **2020**, *174*, 109102. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109102>.







*Chapitre 5 :*  
*Etude et modélisation de la*  
*dégradation hydrolytique*



*Tables des matières*

I	Introduction.....	233
II	Influence de la présence de l'eau sur les propriétés macroscopique, macromoléculaire et morphologique du PBT coloré.....	234
II.1	Prise en eau par mesure de DVS .....	234
II.2	Evolution macromoléculaire .....	237
II.3	Synthèse .....	241
III	Modélisation.....	242
III.1	Proposition d'un modèle cinétique .....	242
III.2	Influence des fins de chaîne .....	248
III.3	Influence des pigments sur la dégradation .....	250
III.4	Vérifications et applications au cas de l'injection .....	252
IV	Conclusion .....	254
V	Annexes .....	255
V.1	Thermogrammes des PBT FM810 et PBT FM792 .....	255
V.2	Programme de modélisation de la dégradation par hydrolyse.....	256
V.2.1	Script des équations différentielles.....	256
V.2.2	Script de la résolution.....	256
VI	Références.....	259



## I Introduction

Nous avons pu voir dans le chapitre 3 : *III Etude des mécanismes de fragilisation* que le PBT, comme le PET<sup>1,2</sup>, est sensible à la présence d'eau lorsque la température monte. La fragilisation a lieu, comme lors d'un vieillissement thermo-oxydant ou thermique, par deux phénomènes simultanés : les coupures de chaînes et l'augmentation du taux de cristallinité.

Nous allons essayer dans ce chapitre de déterminer la cinétique de dégradation du PBT en présence d'eau. Pour cela, nous commencerons par mesurer l'influence du taux d'humidité sur la cinétique de prise en eau. Ensuite, comme pour le chapitre 4, nous utiliserons des données de la littérature afin de proposer un schéma de dégradation et son système d'équations différentielles associé. Enfin, nous utiliserons les données expérimentales obtenues jusqu'ici afin de vérifier l'exactitude des constantes cinétiques et l'influence de la concentration en bout de chaîne sur la cinétique de dégradation.

Enfin, les connecteurs livrés par APTIV étant majoritairement colorés, nous nous pencherons sur l'influence des pigments sur la dégradation. La dégradation de polymères pigmentés a été principalement étudiée lors de vieillissement thermique<sup>3,4</sup> et photochimique<sup>5</sup>. L'étude de la stabilité de PBT pigmenté face à un environnement chaud et humide n'a, à notre connaissance, pas encore été documentée et il serait intéressant d'apporter certains éléments de réponse.

## II Influence de la présence de l'eau sur les propriétés macroscopique, macromoléculaire et morphologique du PBT coloré

Dans cette partie, nous allons commencer par étudier la relation entre structure du polymère et absorption au moyen d'essais de DVS (Dynamic Vapor Sorption).

Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons aux dommages chimiques (i.e. coupures de chaîne et modification du taux de cristallinité) induits par la présence d'eau. Enfin, nous proposerons une modélisation de la vitesse d'hydrolyse qui permettra de décrire cette dégradation en fonction de la température, du taux d'humidité et du grade de polymère. Enfin, nous testerons sa validité dans le cas des matériaux pigmentés.

### II.1 Prise en eau par mesure de DVS

Pour comprendre l'aspect du séchage du colorant sur la matière, nous avons voulu observer l'influence de la prise en eau sur le PBT non pigmenté et le PBT pigmenté dans différentes conditions et à deux températures : 50°C et 80°C (voir chapitre 2 *V Mesure de prise en eau*). Les résultats sont montrés sur la Figure V - 1 suivante.

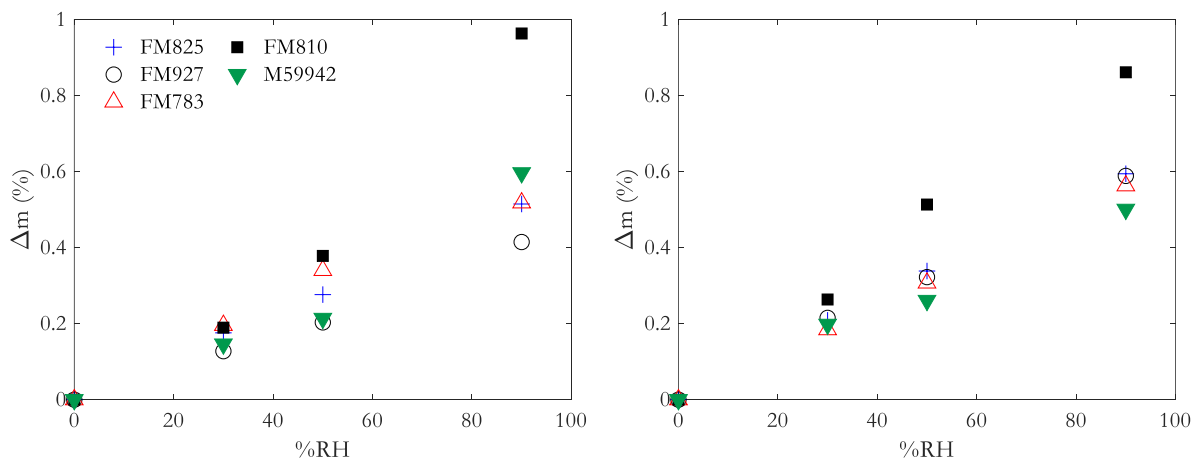


Figure V - 1 : Prise en masse (%) à 50°C (à gauche) et à 80°C (à droite).

On peut tout d'abord observer que la prise en eau est, pour les PBT non colorés/non pigmentés, linéaire (i.e. suit une loi de Henry) et dépendante majoritairement des taux d'humidité et non pas de

la température. Par ailleurs, ces résultats sont en accord avec l'étude de d'Ishak *et al* montrant que le PBT prend 0,8% en eau après immersion dans de l'eau à 100°C<sup>6</sup>. Ces tests ont été réalisés sur un PBT ayant un taux de cristallinité équivalent aux nôtres (25,4%). Cette valeur, légèrement au-dessus de la valeur extrapolée sur la base de nos résultats à 100% d'humidité, peut s'expliquer par les conditions d'expérimentation.

Pour les PBT colorés, la Figure V - 1 nous montre deux comportements bien distincts :

- Le PBT FM792 contient comme pigment la phthalocyanine de cuivre qui est par essence insoluble dans la phase amorphe du PBT. L'absorption de l'eau se faisant majoritairement dans la phase amorphe, la prise en eau ( $\Delta m_{\text{eau}}$ ) dépend du taux de cristallinité ( $\chi_c$ ) et de la fraction massique de pigment ( $w_{\text{pigments}}$ ) et peut se calculer de la façon suivante :

$$\Delta m_{\text{eau}} = \Delta m_{\text{eau,amorphe}}(1 - \chi_c - w_{\text{pigments}}) \quad (V - 1)$$

On constate alors que la présence de pigment diminue la prise en eau. De plus, la présence de pigment peut conduire à un taux de cristallinité plus important. Avec un taux de cristallinité d'environ 38% dans le cas du FM792, la prise en eau va donc être nécessairement plus faible que pour le FM810. De fait, on peut constater sur la Figure V - 1 que le pigment vert présent dans le FM792 ne joue qu'un rôle mineur dans la prise en eau car le film étudié possède un taux de cristallinité important et une température de cristallisation élevée (voir Tableau II – 2 et Figure V - 11)<sup>7</sup>.

- Le PBT FM810 noir montre clairement une prise en eau beaucoup plus importante. Il est bien connu que certains noirs de carbone ont une grande faculté d'absorption de l'eau à leur surface pouvant être due à leur chimie de surface complexe<sup>8,9</sup>.

La modélisation de la dégradation hydrolytique passe par une meilleure compréhension de la prise en eau. Il a donc été décidé d'estimer la courbe de tendance de la prise en eau en fonction du taux d'humidité pour les différents grades de PBT. Les données, montrées dans le Tableau V - 1 permettent de confirmer, à travers un coefficient de corrélation de près de 0,99, que la prise en eau suit relativement la loi de Henry.



Tableau V - 1 : Paramètres de Henry (pente et coefficient de corrélation) et coefficient H extrapolé lors de la saturation.

	50°C			80°C		
	pente	R <sup>2</sup>	H <sub>max</sub>	pente	R <sup>2</sup>	H <sub>max</sub>
FM825	0,0057	0,9989	0,1	0,0067	0,9993	0,11
FM927	0,0045	0,9933	0,11	0,0055	0,9979	0,11
FM783	0,006	0,9839	0,09	0,0062	0,9998	0,13
FM810	0,0097	0,9427	/	0,0097	0,9959	/
FM792	0,006	0,9393	/	0,0056	0,99	/

Des études précédentes ont montré que l'absorption de l'eau à l'équilibre dans les polymères linéaires est une propriété additive<sup>10,11</sup> et peut être calculé suivant la relation suivante :

$$H = \frac{\Delta m_{eau, amorphe} M_m}{100 * 18} = \sum n_i H_i = 2H_{ester} + \frac{1}{M_n} (H_{ac} + H_{al}) \quad (V - 2)$$

Où H est le nombre de molécules d'eau dans l'unité monomère,  $\Delta m_{eau, amorphe}$  l'absorption d'eau à l'équilibre en pourcentage massique présent dans la phase amorphe,  $M_m$  la masse molaire de l'unité monomère et  $H_i$  la contribution molaire du groupe et  $n_i$  le nombre de groupe i dans l'unité monomère (ac pour les acides et al pour les alcools).

Considérant l'allure presque linéaire de l'isotherme de sorption pour les grades de PBT naturels, les valeurs pour 100% d'humidité relative, appelé  $H_{max}$  ont été calculées pour 50°C et 80°C et sont montrées dans le Tableau V - 1. Les valeurs autour de 0,1 semblent cohérentes avec d'autres valeurs obtenues pour des polymères tels que le PBT<sup>6</sup>, le PET<sup>12</sup>, le PCL<sup>13</sup> et le PMMA<sup>14</sup>. Cela suggère donc que pour 10 groupements monomère une molécule d'eau est solubilisée.

On peut également voir que la masse molaire en nombre  $M_n$  liée à la présence de groupes alcools et les acides carboxyliques terminaux n'a qu'un effet limité. On peut donc supposer que dans la gamme des PBT utilisés pour des applications industrielles, les valeurs déterminées pour l'absorption de l'eau sont relativement universelles.

## II.2 Evolution macromoléculaire

Nous avons établi dans les chapitres précédents que les propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins sont dépendantes de la masse molaire et du taux de cristallinité. Nous allons donc étudier leurs variations lors d'un vieillissement hydrolytique.

Des études précédentes ont montré que le vieillissement hydrolytique conduisait principalement à un mécanisme de dégradation par coupure de chaînes<sup>2,15</sup>, phénomène confirmé sur la Figure V - 2 avec la diminution importante de  $M_w$ . On peut au passage observer qu'après 1344 heures de vieillissement sous air à 80°C,  $M_w$  diminue de seulement 10 kg/mol comparé à l'hydrolyse en immersion à 80°C où l'on estime une chute d'environ 25-30 kg/mol après le même temps. Même si la diminution de  $M_w$  pour une exposition sous air semble ici non négligeable, nous verrons par la suite que les coupures de chaînes proviennent majoritairement de réaction d'hydrolyse.

L'étude de la dégradation du PBT par hydrolyse réalisée par Goje permet de supposer que la dégradation observée du PBT est causée majoritairement par un phénomène de coupure des chaînes<sup>16</sup>. Cet aspect a été confirmé lors du calcul de la concentration en coupure de chaîne et en taux de branchement en utilisant les valeurs expérimentales  $M_n$  et  $M_w$  et les lois de Saito (cf. Equation I - 10 et I - 11). On peut alors simplifier une des équation de Saito<sup>17</sup> suivant l'équation V-3.

$$\frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_{w,0}} = \frac{s}{2} \quad (V - 3)$$

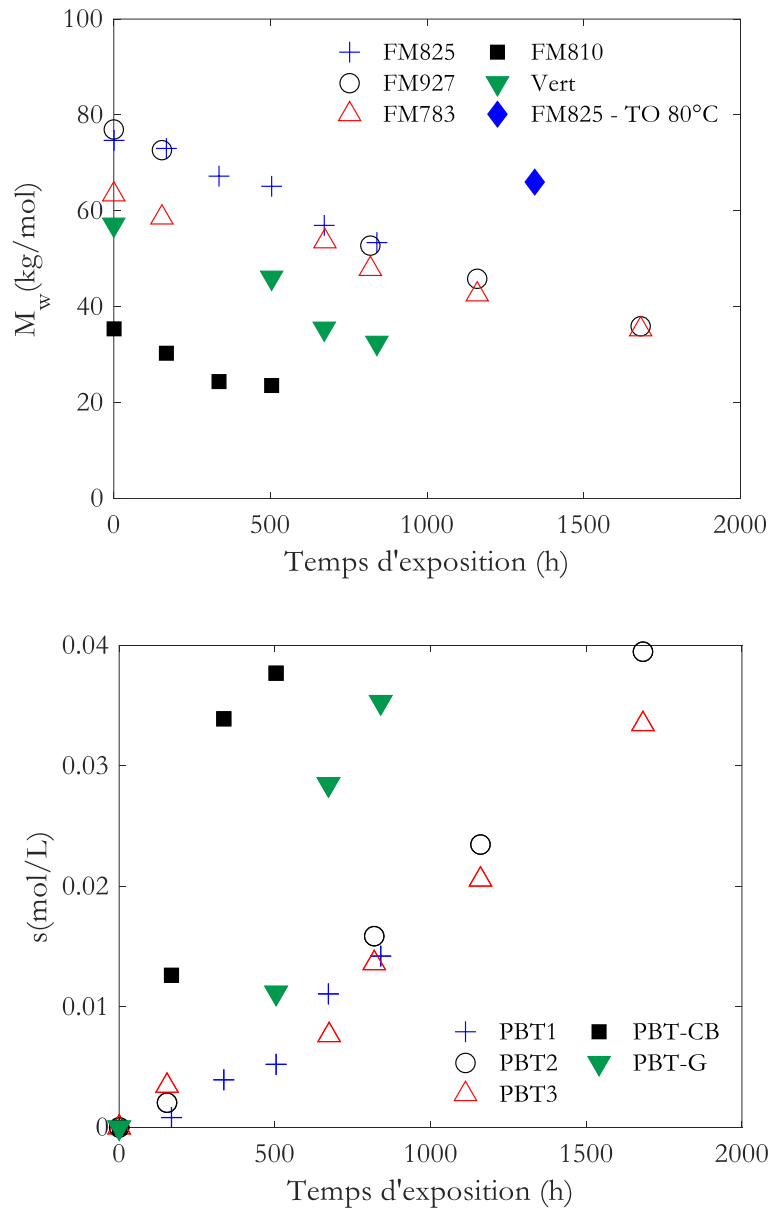


Figure V - 2 : Evolution de  $M_w$  (en haut) et de la concentration en coupure de chaîne (en bas) en fonction du temps de vieillissement.

Les résultats de l'équation V - 3 sont montrés sur la Figure V - 2 en bas. On peut voir que :

- A 80°C, la dégradation des échantillons par immersion est principalement due à l'hydrolyse. L'équation V - 3 montre qu'après 1344 heures d'exposition, le matériau a subi 10 fois plus de coupures de chaînes que l'échantillon sous air. Ainsi, même s'il reste des traces d'oxygène dans l'eau après le dégazage, la contribution de la thermo-oxydation aux différents résultats montrés ici est négligeable. Cet aspect ne sera donc pas pris en compte lors de l'établissement du modèle cinétique.

- La cinétique de coupure de chaînes est relativement identique pour toutes les matrices de PBT non pigmentées.
- Inversement, quand on regarde le FM810 et le FM792, la cinétique est 3 à 4 fois supérieure. Deux raisons peuvent être proposées : la présence des pigments ou la faible valeur initiale de la masse molaire en poids  $M_w$ .

Nous avons vu dans le chapitre 1 (*IV.1.1.2 Mécanismes de vieillissement à l'échelle morphologique*) que le changement de propriétés mécaniques provient de l'augmentation du taux de cristallinité induit par exemple par la chimie-cristallisation ou par le recuit. La Figure V - 3 montre l'évolution de  $\chi_c$  en fonction du temps de vieillissement.

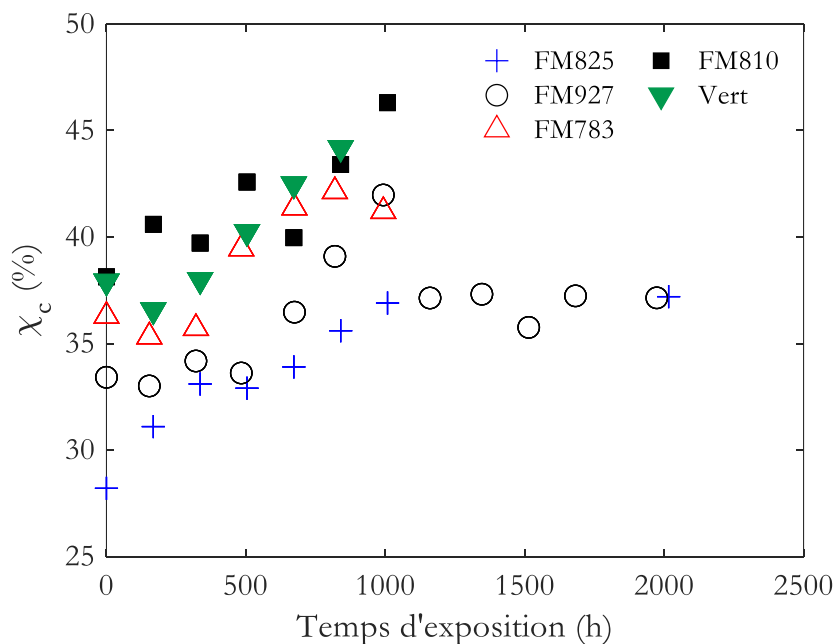


Figure V - 3 : Evolution de la cristallinité en fonction du temps de vieillissement pour le FM825 (+), FM927 (O), FM783 (Δ), FM810 (■) and FM792 (▼).

On peut alors observer que l'augmentation de  $\chi_c$  est identique quel que soit le grade de PBT, pigmenté ou non. Ce phénomène est confirmé par les thermogrammes (voir Annexes chapitre 3). Il semblerait également que la cristallinité des grades de PBT naturels (FM825, FM927 et FM783) atteigne un maximum vers 1000 heures.

Les Figure V - 11 et Figure V - 12 en annexe montrent un pic endotherme à 118°C pour le FM810 et le FM792. Cet endotherme semble principalement lié à un des composants du mélange maître et sa

disparition avec l'augmentation du temps d'exposition indique qu'il n'est pas relatif à une forme de recuit. Il n'a donc pas été pris en compte lors des calculs de  $\chi_c$ . Le rendement de chimie-cristallisation a également été calculé pour les différents grades de PBT pigmentés suivant l'équation V - 4 en prenant en compte comme dans le chapitre 3 l'enthalpie de cristallisation lors du refroidissement après la première chauffe (cf Figure V - 4). Les rendements sont donnés dans le Tableau V - 2 .

$$y = \frac{1}{M_m} \frac{d\chi_{c,R}}{ds} \quad (V - 4)$$

Avec  $M_m$  masse molaire du monomère.

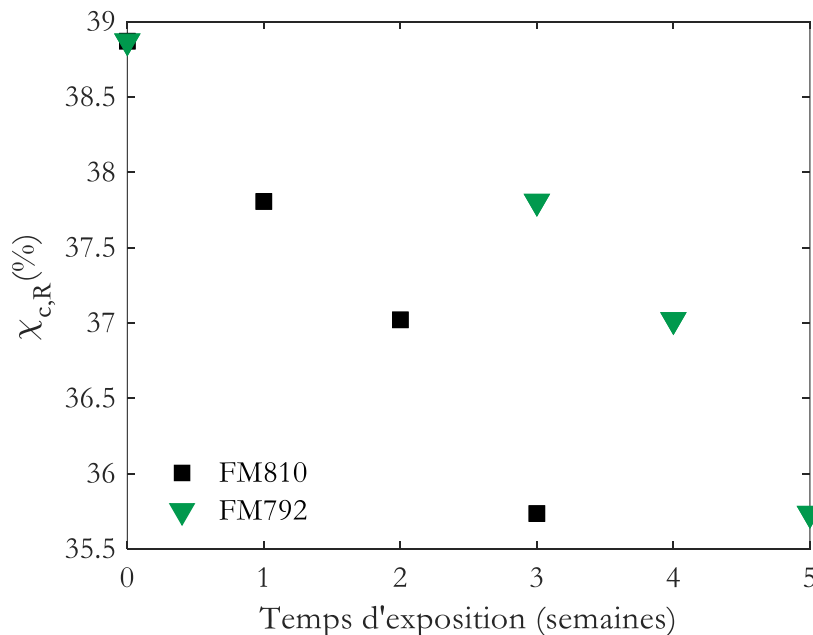


Figure V - 4 : Taux de cristallinité lors du premier refroidissement en fonction de la concentration en coupure de chaînes pour le FM810 et FM792.

On remarque alors sur la Figure V - 4 que la courbe de tendance donne une pente négative sur les deux grades pigmentés : -0,98 pour le FM810 et -0,26 pour le FM792. Le taux de chimie-cristallisation a donc été ramené à 0.

Tableau V - 2: Masse molaire en poids critique  $M'_{wc}$  et taux de chimie-cristallisation pour chaque grade de PBT.

	FM825	FM927	FM783	FM810	FM792
$t (\epsilon_{R,c} = \epsilon_{R,0}/2)$	6 weeks	7 weeks	4 weeks	-	-
$M'_{wc} (\epsilon_{R,c} = \epsilon_{R,0}/2)$	$\approx 50$ kg/mol	$\approx 46$ kg/mol	$\approx 54$ kg/mol	-	-
$y$	1,6	7,7	9,2	0	0

Le Tableau V – 2 nous montre que les PBT présentent un rendement de chimie-cristallisation plus élevé que les grades colorés. Le résultat semble à priori contradictoire avec l'effet nucléant bien connu des pigments<sup>7,18</sup>, une explication possible serait la dissolution d'additifs contenus dans la matière FM810 et FM792 ou leur évaporation lors du vieillissement/des essais DSC. Des investigations plus approfondies, comme l'analyse de l'eau utilisée pour les vieillissement hydrolytique, mériteraient d'être effectuées.

### II.3 Synthèse

L'étude par DVS a montré que l'absorption d'eau dans les PBT vierges suit une loi de Henry. L'extrapolation à 100% d'humidité relative montre que la présence de fonctions alcool et acide carboxylique en fin de chaînes n'a que peu d'influence sur la prise en eau. A l'inverse, l'absorption de l'eau dans les PBT pigmentés ne suit probablement pas une loi de Henry car, comme pour le cas du FM810, la présence de noir de carbone avec sa chimie particulière favorise l'absorption et pourrait former des clusters d'eau.

L'évolution macromoléculaire des différents PBT démontre l'apparition de coupures de chaînes quel que soit le grade étudié. La concentration en coupure de chaîne semble cependant beaucoup plus importante dans le cas des PBT colorés (cf. Figure V - 2), ce qui sera rediscuté par la suite en terme d'effets catalytiques. En revanche, le taux de chimie-cristallisation est beaucoup plus faible pour les PBT pigmentés, peut-être car à l'état initial le taux de cristallinité est déjà plus élevé, mais cela reste à démontrer.

L'objectif est maintenant de mettre au point un modèle cinétique qui permet de décrire l'hydrolyse du PBT.

### III Modélisation

Nous savons maintenant que la présence d'eau conduit à la diminution de la masse molaire des PBT naturels et colorés par le phénomène de coupure de chaînes. Ce phénomène s'accompagne d'une augmentation de  $\chi_c$  générée par le phénomène de chimie-cristallisation.

Nous pouvons maintenant essayer de constituer un modèle prédisant la dégradation du PBT. Pour cela nous allons partir des différentes hypothèses sur la modélisation de la dégradation hydrolytique citées dans la littérature. Nous allons ensuite décrire le schéma de dégradation et le système d'équations différentielles régissant le schéma de dégradation.

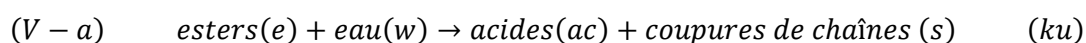
Le modèle sera confronté aux résultats de la littérature ainsi qu'à ceux obtenus dans cette étude afin d'isoler un jeu de constantes de vitesse propre aux PBT naturels. Nous allons ensuite tester la capacité du modèle à décrire l'influence des bouts de chaînes sur la vitesse de dégradation. Enfin, nous essaierons d'appliquer le modèle à la dégradation du FM810 et du FM792 et dans le cas contraire de l'ajuster afin de compenser l'influence des pigments sur la cinétique de dégradation.

#### III.1 Proposition d'un modèle cinétique

L'hydrolyse de polymères contenant des fonctions esters ou amides a été largement documenté comme par exemple pour le PA11<sup>19</sup>, le PET<sup>15,20</sup>, le PBT<sup>16</sup>, les TPU à base d'ester<sup>21</sup> ou les polyesters tridimensionnels<sup>22</sup>. Plusieurs approches ont été proposées :

- L'hydrolyse devrait prendre en compte une possible réaction de polycondensation compensant les coupures de chaînes<sup>19</sup>.
- L'hydrolyse serait un phénomène contrôlé par la diffusion de l'eau dans la matière<sup>19,23</sup>.
- L'hydrolyse serait un phénomène auto-accélééré où la génération d'un acide permettrait d'augmenter la solubilité de l'eau et par conséquent la vitesse de réaction (ce qui a première vue est en contradiction avec les résultats de DVS)<sup>16</sup>.

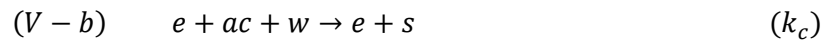
Nous supposons la décomposition des esters :



Qui conduit à :

$$\frac{-d[e]}{dt} = \frac{d[s]}{dt} = k_u [e] [w] \quad (V-5)$$

De plus, on peut considérer que l'hydrolyse mène à la formation d'acides carboxyliques connus pour catalyser les réactions d'hydrolyses. Ainsi, nous pouvons rajouter l'équation suivante :



Ainsi l'équation V-5 devient

$$\frac{d[e]}{dt} = -k_u [e] [w] - k_{ac} [e] [w] [ac] \quad (V-6)$$

Ce qui peut aussi s'écrire

$$\frac{d[e]}{dt} = -k_u [e] [w] - k_{ac} [e] [w] \left( [e]_0 - [e] + \frac{1}{M_{n0}} \right) \quad (V-7)$$

Avec  $[e]$ ,  $[e]_0$ ,  $[w]$  respectivement la concentration en ester à un temps  $t$ , la concentration en ester à l'état initial et la concentration en eau, et  $[ac]$  la concentration en acide carboxylique pendant l'exposition.

En négligeant le terme  $1/M_{n0}$  en première approche, les équations établies peuvent être résolues analytiquement afin d'estimer l'évolution de la concentration en ester au cours de l'exposition de la manière suivante<sup>22</sup> :

$$[e] = [e]_0 \frac{(1 + A) \exp(-Kt)}{1 + A \exp(-Kt)} \quad (V-8)$$



En définissant les différents termes :

$$K = k_{ac}[e]_f[w] \quad (V - 9)$$

$$[e]_f = [e]_0 + \frac{k_u}{k_{ac}} \quad (V - 10)$$

$$A = \frac{k_{ac} [e]_0}{k_u} \quad (V - 11)$$

Pour la suite, nous avons décidé de tracer l'évolution des fonctions acide en fonction du temps. Ainsi,

$$(V - c) \quad ac = ac_0 + s = ac_0 + ([e]_0 - [e]_t)$$

Sachant que

$$ac_0 = \frac{\rho}{(1 - \chi_c)M_{n0}} \quad (V - 12)$$

Et

$$[e]_0 = \frac{2\rho}{M_m} \quad (V - 13)$$

Avec  $\rho$  la masse volumique du polymère,  $M_{n0}$  la masse molaire en nombre initiale du polymère,  $\chi_c$  le taux de cristallinité du polymère et  $M_m$  la masse molaire du monomère, pour le PBT  $M_m=218$  g/mol.

Pour nous aider dans l'établissement du modèle cinétique, nous avons décidé d'utiliser les données obtenues par Goje<sup>16</sup> lors de son étude sur l'hydrolyse du PBT à différentes températures. La courbes de conversion du polymère en monomère est donnée Figure V - 6. On peut remarquer alors que les courbes montrent un phénomène d'auto accélération en accord avec l'équation V-8.

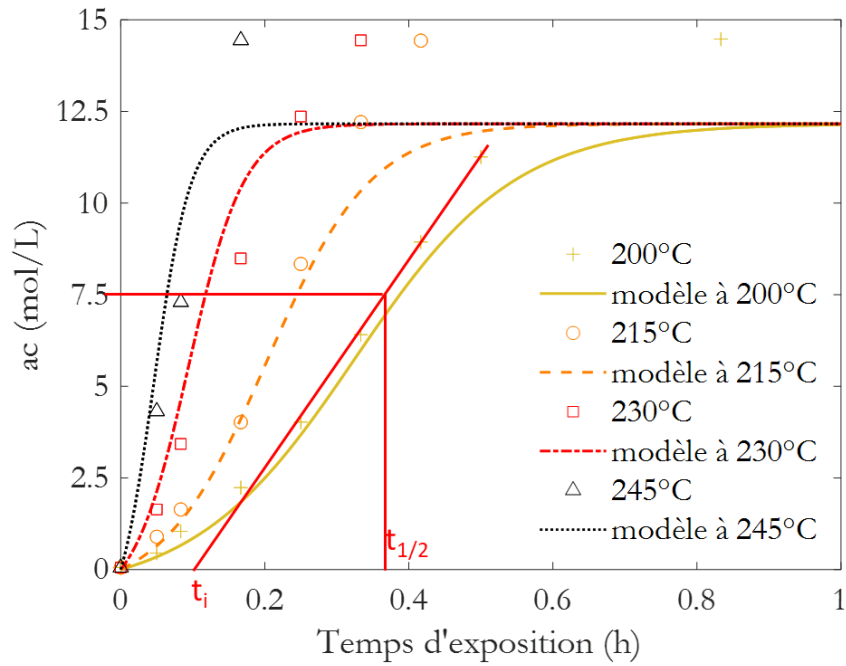


Figure V - 5 : Modèle cinétique basé sur les données de Goje<sup>16</sup>.

Des données indiquées sur la Figure V - 5, on peut alors extraire le temps auquel la moitié des esters initialement présents sont consommés et le temps d'induction, représentant le temps à partir duquel on observe une modification significative (ici  $[ac] > 2,5 \text{ mol/L}$ ) de la concentration en coupures de chaîne.

Ainsi

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2 + A)}{K} \quad (V - 14)$$

Et

$$t_i = \frac{\ln(2 + A)}{K} - \frac{2(A + 1)}{K(2 + A)} \quad (V - 15)$$

Pour la suite, nous avons procédé de la façon suivante :

$k_u$  et  $k_c$  ont été estimés à partir de l'exploitation des valeurs expérimentales de  $t_{1/2}$  et  $t_i$  au moyen de ces équations analytiques. Ensuite, elles ont été injectées dans un code numérique plus complet (incluant la présence de bouts de chaîne en particulier) et les valeurs ont été recalculées en cherchant les meilleures simulations possibles des données expérimentales.

La simulation de la dégradation hydrolytique s'est faite grâce à la fonction `ode23s` de Matlab. L'obtention de courbes présentant une forme sigmoïdale rendant bien compte des données de Goje suffit à convaincre de la validité du modèle dans aux différentes températures utilisées par cet auteur. Nous rappelons ainsi à ce stade que nous avons réalisé des hydrolyses à 80°C. Il faut donc extrapoler les données à cette température-ci. Nous pouvons également nous appuyer sur les données de Kelleher *et al*<sup>24</sup> à 85°C pour valider notre modèle. A ce stade, il est utile de rappeler que :

- A 80°C et 85°C la concentration en eau est connue grâce aux résultats de DVS. Cependant, nous avons besoin d'extraire A et K afin de connaître  $k_u$  et  $k_{ac}$ . Par ailleurs, les couples  $k_u$  et  $k_{ac}$  de la Figure V - 6 ont été extraits pour des faibles valeurs de conversion. A plus longs temps de conversion, comme dans notre cas, il est possible que plusieurs jeux de paramètres soient valables.
- Dans les conditions d'étude de Goje, la connaissance de K et A est en principe suffisante pour déterminer  $k_u$  et  $k_{ac}$ . Cependant, nous n'avons pas connaissance de la concentration en eau dissoute dans la phase amorphe (pour les données à 200°C et 215°C). Cette concentration dépend de la pression extérieure, et doit être relativement élevée compte tenu des conditions d'expérience de Goje : vieillissement sous autoclave à pression auto-générée.

Nous avons donc décidé de suivre l'approche suivante :

- Nous avons simulé les courbes suivant la Figure V - 5 avec plusieurs couples  $k_u$ - $k_{ac}$  et plusieurs concentration en eau.
- Nous avons alors simulé la dégradation hydrolytique, indiquée sur la Figure V - 6 avec nos résultats à 80°C en connaissant la concentration en eau. Nous avons également des données d'une étude de Chisholm *et al*<sup>25</sup> à 120°C pour laquelle on suppose la pression comme étant approximativement égale à la pression atmosphérique.

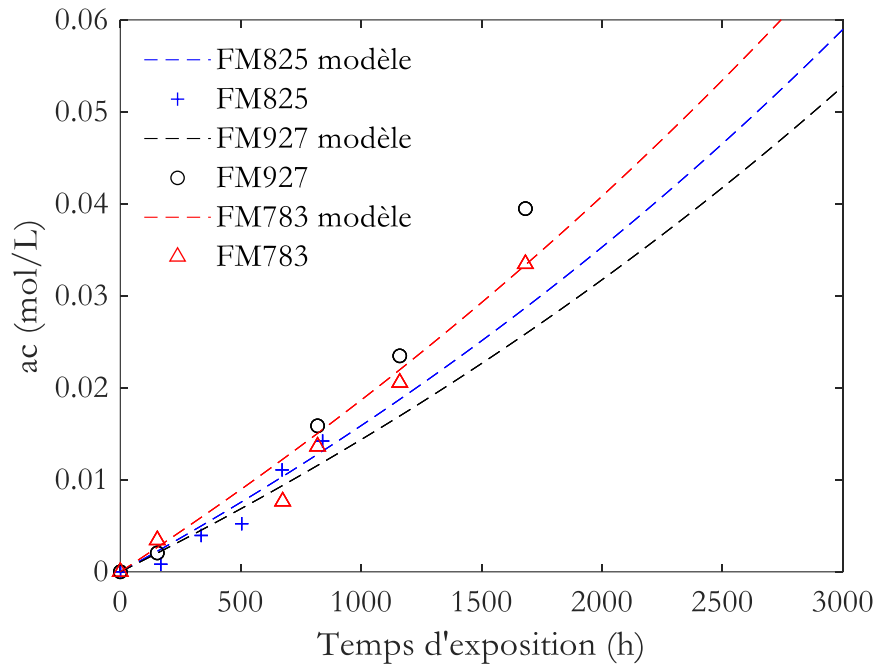


Figure V - 6 : Modélisation cinétique correspondant aux grades étudiés .

La Figure V - 6 rend compte de la modélisation de la dégradation hydrolytique avec les différents grades utilisés lors de cette étude. On peut constater que les différentes courbes suivent bien la tendance générale de la concentration en acide calculée lors de la dégradation. Ainsi nous pouvons dire que la concentration en eau choisie pour les données de Goje ainsi que les  $k_u$  et  $k_{ac}$  permettent bien de simuler la dégradation observée.

Ainsi, le meilleur jeu de paramètres a été sélectionné lorsque le coefficient de corrélation de la loi d'Arrhénius était le plus grand possible en considérant la concentration en eau.

 Tableau V - 3 : Constante de dégradation  $k_u$  (L/mol/h),  $k_{ac}$  (L<sup>2</sup>/mol<sup>2</sup>/h) avec les concentrations en eau ( $w$ , en mol/L) et l'énergie d'activation  $E_a$  (kJ/mol).

	80°C	85°C	120°C	200°C	215°C	230°C	245°C	$E_a$	$R^2$
$k_u$	$8,5 \times 10^{-8}$	$2,1 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$5,5 \times 10^{-2}$	$7,7 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-1}$	$3,6 \times 10^{-1}$	143	0,997
$k_{ac}$	$3,8 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{-5}$	$9,9 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-1}$	$1,8 \times 10^{-1}$	$1,9 \times 10^{-1}$	84	0,985
$w$	0,44	0,44	0,44	10	10	10	10		
Ref		24	25	16					

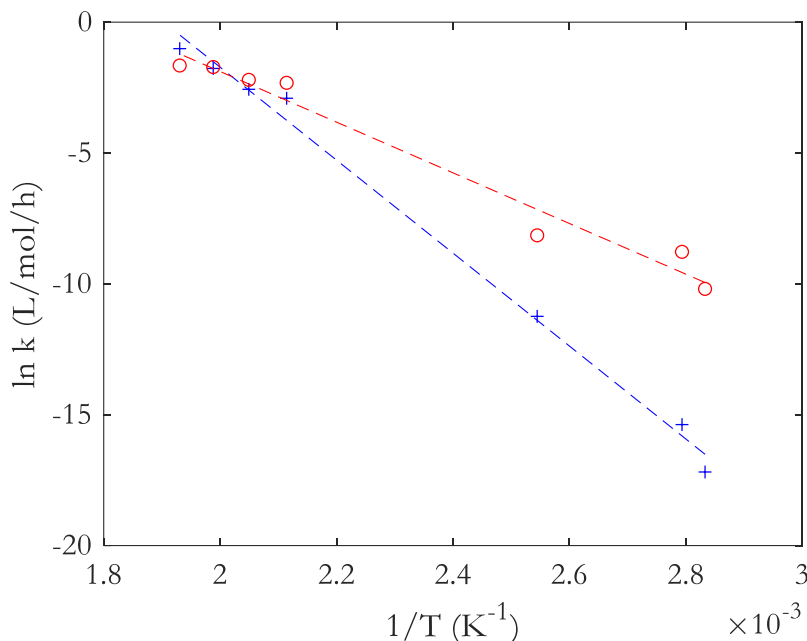


Figure V - 7 : Loi d'Arrhénius suivant le « best » fit pour  $k_u$  (+) et  $k_{ac}$  (o).

Au regard des coefficients de corrélation, de la loi d'Arrhénius visible sur la Figure V - 7 et l'exactitude quant à la modélisation sur nos points expérimentaux, nous pouvons considérer que nous avons établi un modèle robuste de dégradation par l'hydrolyse du PBT non coloré.

### III.2 Influence des fins de chaîne

Nous nous sommes intéressés, dans cette partie, à valider le modèle en tout circonstances. Pour cela, nous avons utilisé les données fournies par l'étude de Kelleher *et al*<sup>24</sup>. Cette dernière compare la vitesse de dégradation hydrolytique de plusieurs grades de PBT présentant des indices de fluidité à chaud (MFI) différents, c'est-à-dire des masses molaires en nombre initiales, différentes.

Nous avons montré à l'équation V - 12 que la masse molaire en nombre à l'état initial conditionnait la concentration en acide carboxylique et consécutivement, le paramètre d'auto-accélération A. Nous avons alors décidé qu'il serait judicieux d'utiliser cette étude afin de confirmer l'exactitude du modèle précédemment établi.

Tableau V - 4 : Masses molaires en poids initiales pour les PBT utilisés dans l'étude de Kelleher et al<sup>24</sup>.

	MFR4	MFR6	MFR14	MFR55
$M_w$ initial (kg/mol)	74,5	65,9	54,1	37,4

En utilisant les données de la Figure V - 6 et du Tableau V - 3 , nous avons extrait les valeurs des constantes  $k_u$  et  $k_c$  à 85°C et 95% d'humidité relative. Nous avons également considéré comme condition initiale que

$$[ac]_0 = \frac{1}{M_{n0}} \quad (V - 16)$$

Et

$$IP = 2 \quad (V - 17)$$

On obtient ainsi la Figure V - 8

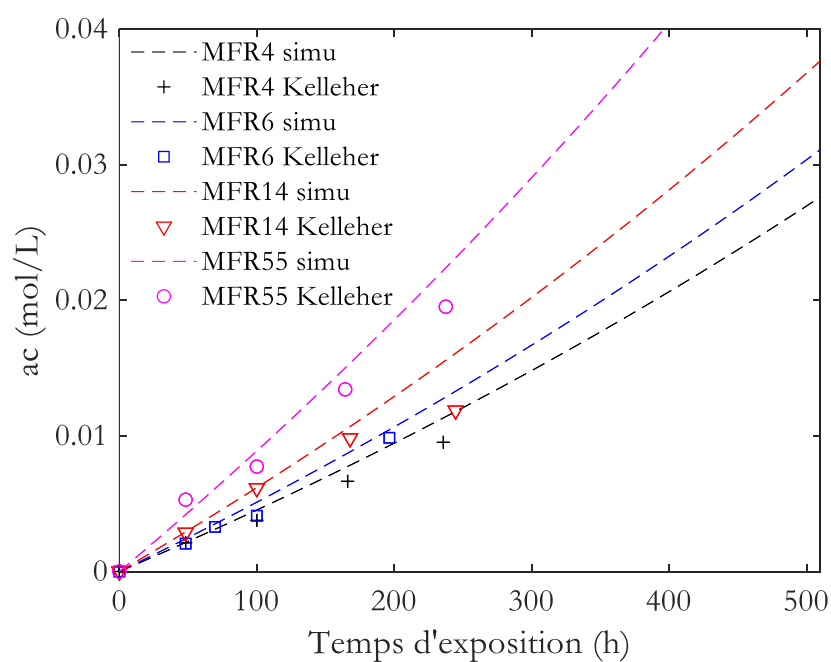


Figure V - 8 : Modélisation cinétique (--) basées sur les données expérimentales de Kelleher et al<sup>24</sup> pour le MFR4 (+), MFR6 (□), MFR14 (▽) et le MFR55 (o).

On remarque que les équations énoncées dans la partie précédente et les conditions initiales indiquées aux équations V -16 et V - 17 rendent bien compte de la dégradation pour les différents grades de PBT utilisés par Kelleher *et al*<sup>24</sup>.

Le modèle proposé permet une prédiction efficace de la dégradation hydrolytique du PBT. On peut remarquer que les seuls paramètres importants semblent être la concentration initiale en acide carboxylique en bouts de chaînes, défini par  $1/M_{n0}$  et le taux de cristallinité, la dégradation se passant uniquement dans la phase amorphe.

### III.3 Influence des pigments sur la dégradation

Nous avons montré précédemment que le modèle rendant compte de la dégradation hydrolytique permettait une bonne corrélation avec les points expérimentaux des PBT de notre étude et ceux tirés de la littérature. Une étape supplémentaire relative à l'effet des pigments sur la vitesse de dégradation hydrolytique (c.f Figure V - 2 en bas) reste cependant à déterminer. Pour réaliser cette modélisation, nous avons utilisé le modèle précédent et ajusté la concentration en eau en phase amorphe en accord avec les résultats de DVS (voir Figure V – 1). La modélisation obtenue est représentée en traits pleins sur la Figure V - 9. On remarque alors que la vitesse d'hydrolyse est largement sous-estimée par rapport à la vitesse réelle.

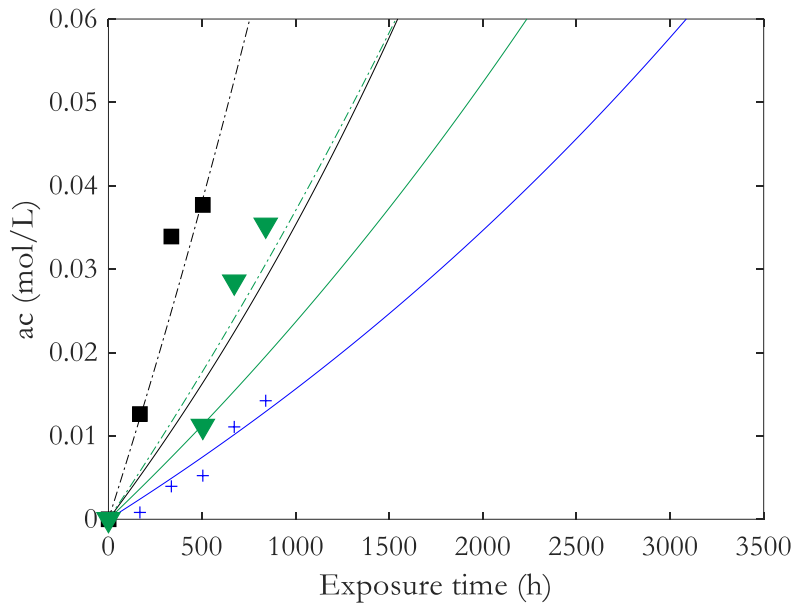
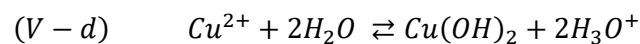


Figure V - 9 : Modélisation de la dégradation (-) pour le FM825 (+), le FM810 (■), et le FM792 (▼). Ajustement de la modélisation (--) pour le FM810 et le FM792.

Afin d'ajuster la vitesse nous avons deux possibilités :

1. Modifier les valeurs de  $k_u$  et  $k_c$  mais cela voudrait dire que ces dernières deviennent fonction du pigment. Le modèle cinétique perdrait alors de son intérêt.
2. Considérer que les pigments ont une chimie de surface impliquant un effet catalytique lors du vieillissement hydrolytique. Notamment :
  - Le noir de carbone amène une certaine acidité dans le système, illustré par Peña et al<sup>26,27</sup>.
  - Le colorant vert utilisé contient de la phthalocyanine de cuivre. Lors du vieillissement de films, des décolorations sont apparues suggérant que le pigment est instable en présence d'eau. On suppose que la réaction du cuivre avec l'eau est la suivante :

•





Dans les deux cas des ions hydronium vont être formés lors de la dégradation. On modifie alors les conditions initiales telles que

$$[ac]_0 = \frac{1}{M_{n0}} + b \quad (V - 17)$$

Avec  $b$  le « paramètre pigment ». Celui-ci a été fixé à 0,05 mol/L pour le FM792 et 0,1 mol/L pour le FM810. Des simulations corrélant mieux les données expérimentales sont montrées en pointillés sur la Figure V - 9. Il reste cependant à mieux étudier la formation de ces acides pour justifier l'exactitude de ce paramètre  $b$ .

### III.4 Vérifications et applications au cas de l'injection

Considérant le modèle comme valide, nous avons décidé de simuler la dégradation du FM825 aux différentes températures utilisées lors des campagnes d'injection. Nous avons supposé la quantité d'eau dans la matière égale à la valeur mesurée par l'Hydrotracer chez APTIV après un séchage pendant 4h à 120°C, c'est-à-dire  $3,3 \times 10^{-2}\%$ .

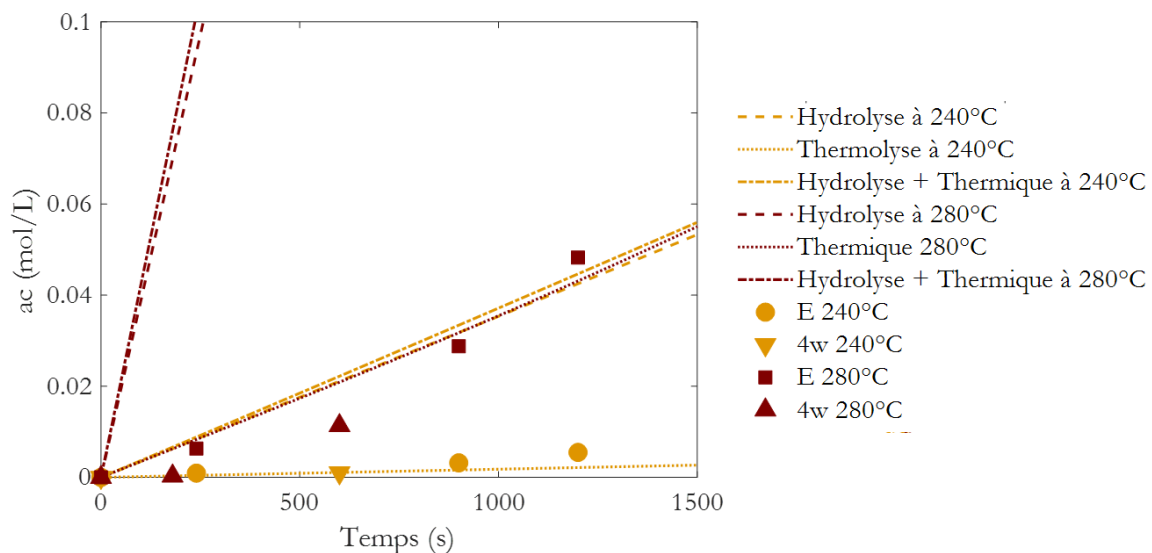


Figure V - 10 : Simulation de dégradation hydrolytique à 240°C et 280°C en comparaison des points expérimentaux obtenus à 240°C au PIMM(●) et APTIV (▼) et à 280°C au PIMM(■) et APTIV (▲).

La Figure V - 10 montre l'influence de la présence d'eau sur la vitesse de formation des acides carboxyliques. On constate alors 2 choses :

- Malgré un pourcentage en eau utilisé dans les simulations (ici 0,033%) inférieur au maximum recommandé par le fournisseur (0,04%), la dégradation observée à 240°C et 280°C semble uniquement due à l'effet de la température. En effet, la formation d'acides en bouts de chaînes à 240°C serait, à 1000s, 3 fois plus importante :  $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  pour la dégradation thermique (courbe :) et  $3,5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  en prenant en compte la présence d'eau (courbe -.-). Ce phénomène est amplifié pour une exposition à 280°C.
- Si l'on prend en compte la contribution des deux phénomènes (coupures de chaînes par la thermique (la matière contient 0% d'eau) et les coupures de chaînes liées à l'hydrolyse) en comparaison d'un mécanisme par lequel le postulat est que la matière ne contient pas d'eau, alors on se rend compte que l'accentuation est principalement liée à l'hydrolyse.

Finalement on peut supposer que, même si la matière contient de l'eau, l'insertion des granulés dans la trémie et leur fonte induit une évaporation instantanée de l'eau située à la surface des granulés et que la quantité restante n'est pas suffisante pour être prise en compte.

## IV Conclusion

Grâce aux données issues de la littérature et obtenues expérimentalement, nous avons réussi à établir un modèle robuste prenant en compte le phénomène auto-catalytique dû à la présence d'acides carboxyliques (présents à l'état initial ou formés au cours du vieillissement). Les paramètres d'entrée de ce modèle sont communs à tous les grades de PBT testés. Les seules données ajustables sont la concentration initiale en acide carboxylique  $1/M_{n0}$  et la quantité d'eau absorbée par le matériau, ils peuvent tous deux être déterminés par des moyens classiques. Cette modélisation permet également de discuter du choix de tel ou tel grade de PBT compte tenu de leur stabilité face à la présence d'eau.

L'effet des pigments sur la résistance à l'hydrolyse du PBT a été, à notre connaissance, étudié pour la première fois. Le vieillissement hydrolytique du PBT en présence de pigment a montré des phénomènes intéressants tels que l'augmentation de la quantité d'eau pouvant être absorbée par le matériau et une vitesse de dégradation plus rapide. Il serait intéressant d'approfondir l'étude de l'influence des pigments et d'étudier leur réactivité de surface pour déterminer d'où provient l'augmentation de la vitesse de dégradation.

Enfin, la simulation aux températures utilisées lors des campagnes d'injection utilisées au PIMM et chez APTIV, révèle que même si la dégradation observée à 240°C pourrait être due à la présence d'eau, à 280°C la différence entre la simulation et les points expérimentaux est trop importante. De plus, la combinaison du modèle de dégradation thermique établi au chapitre précédent avec le modèle de dégradation hydrolytique établi dans ce chapitre suggère que si les effets de l'eau se superposent à ceux liés à la thermolyse, les conséquences sur les propriétés finales du matériau deviendront rapidement inacceptables.

Il en découle la nécessité de parfaitement sécher le PBT et son mélange maître, même si ce dernier n'est introduit qu'à des faibles proportions dans le matériau final.

## V Annexes

## V.1 Thermogrammes des PBT FM810 et PBT FM792

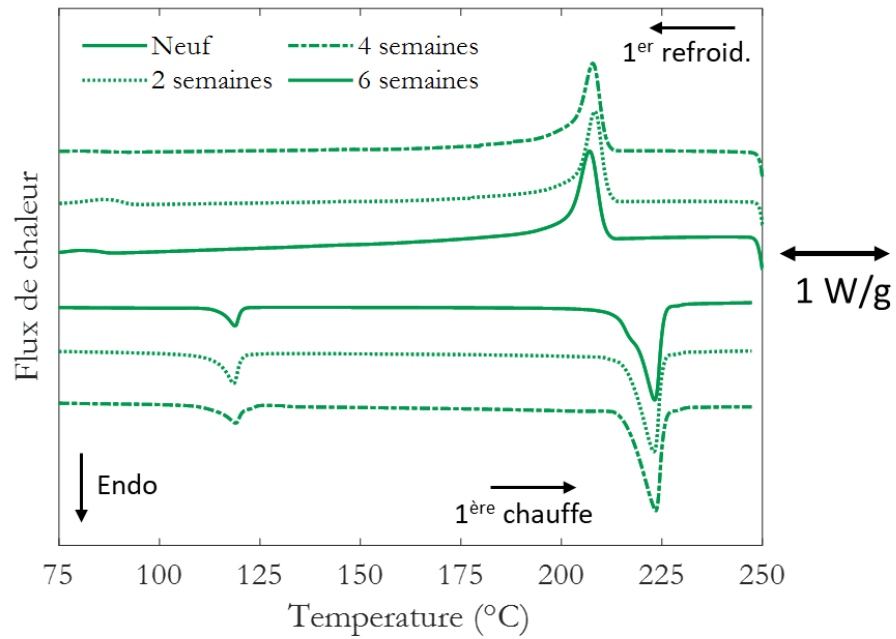


Figure V - 11 : Thermogrammes du FM792 après hydrolyse à 80°C.

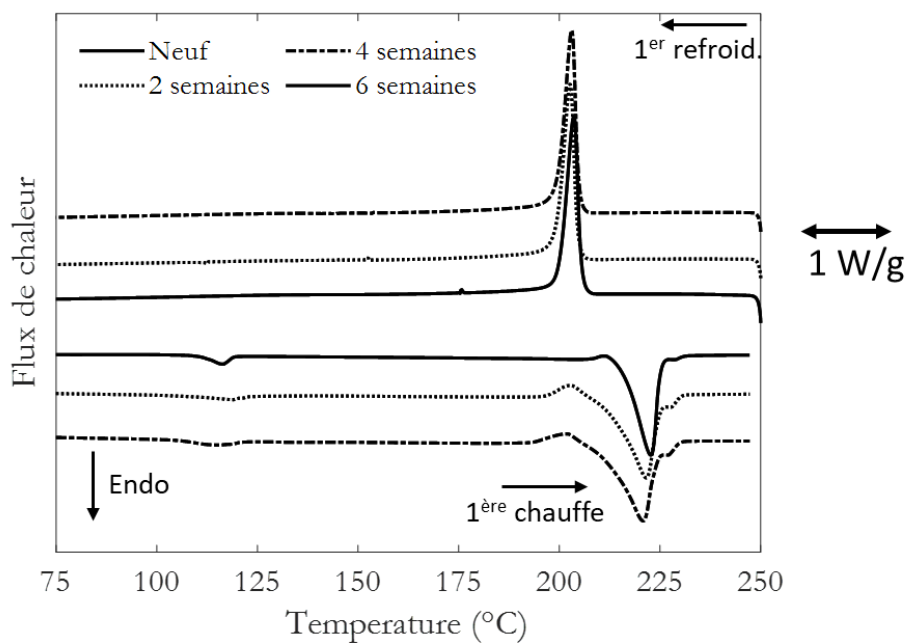


Figure V - 12 : Thermogrammes du FM810 après hydrolyse à 80°C.

## V.2 Programme de modélisation de la dégradation par hydrolyse

### V.2.1 Script des équations différentielles

```
function dy = hydrolyse(t,y)
global k_80 k_autoc_80 Ceau Cester rho_polym Mn0
    dy = zeros(1,1) ;
    dy(1) = k_80 * Ceau * [ Cester - y(1)] + k_autoc_80 * [ Cester - y(1)] * Ceau * [(1 / Khi_amorphe)
* rho_polym / Mn0 + y(1)] ;
end
```

### V.2.2 Script de la résolution

```
Global k_80 k_autoc_80 Ceau Cester Khi_amorphe rho_polym Mn0
%% Données

Mn0=36.7; %kg/mol

rho_polym=1.330; %kg/l

Mm=0.218; %kg/mol

Khi_amorphe=1-Khi_C/100 ; % Khi_C à compléter

dm_dry=0.6 ;% en % 0.5387% à 90% d'humidité. à 50%RH 0.28%. A 10%RH 0.07% pour FM825
M_eau=18e-3 ;%kg/mol

Ceau=(dm_dry/100)*rho_polym/(M_eau) ;%mol/L dm_dry divisé par 100
Cester=( rho_polym *2)/Mm; %mol/L

t_FM825_Mw_H80=[1 168 336 504 672 840];
Mw_FM825_H80=[74.695 73.014 67.234 65.123 56.968 53.381];
s_FM825_H80= ((2./Mw_FM825_H80-2/74.695))*(rho_polym);

%% Constantes de vitesse

k_80=8.4317e-8 ; %L/mol/h
k_autoc_80=3.75e-05; %L2/mol2/h
```

**%% Equa diff**

```
[t,y] = ode23s(@hydrolyse_autoc, [0:0.005:5000] , [0.05092 0.05092 0.05092 0.05092
rho_polym/(Khi_amorphe*Mn0)]
```

**%% Graph**

```
figure(1)
plot(t,0.7*y(:,5)-0.7*y(1,5),'--b')
hold on
plot(t_FM825_Mw_H80,s_FM825_H80,'+b')
xlabel('Temps d'exposition (h)')
ylabel('ac (mol/L)','FontSize',15)
ylim([0 0.06])
xlim([0 3000])
yticks([0:0.01:0.06])
xticks([0:500:3000])
legend({'FM825 modèle','FM825'})
legend('location','northwest','FontSize',15,'box','off')
set(gca,'fontsize',15)
set(gca,'FontName','Garamond')
```



## VI Références

- (1) Ballara, A.; Verdu, J. Physical Aspects of the Hydrolysis of Polyethylene Terephthalate. *Polym. Deg. Stab.* **1989**, 26 (4), 361–374. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(89\)90114-6](https://doi.org/10.1016/0141-3910(89)90114-6).
- (2) Arhant, M.; Le Gall, M.; Le Gac, P.-Y.; Davies, P. Impact of Hydrolytic Degradation on Mechanical Properties of PET - Towards an Understanding of Microplastics Formation. *Polym. Deg. Stab.* **2019**, 161, 175–182. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.01.021>.
- (3) Maatoug, M. A.; Anna, P.; Bertalan, G.; Ravadits, I.; Marosi, G.; Csontos, I.; Marton, A.; Toth, A. Role of Pigments in the Stability of Polyethylene Systems. *Macromol. Mater. Eng.* **2000**, 282 (2), 30–36.
- (4) Az, R. Pigment Decomposition in Polymers in Applications at Elevated Temperatures. *Dyes. Pigm.* **1991**, 15 (1), 1–14. [https://doi.org/10.1016/0143-7208\(91\)87001-4](https://doi.org/10.1016/0143-7208(91)87001-4).
- (5) Klemchuk, P. P. Influence of Pigments on the Light Stability of Polymers: A Critical Review. *Polym. photochem.* **1983**, 3 (1), 1–27. [https://doi.org/10.1016/0144-2880\(83\)90042-8](https://doi.org/10.1016/0144-2880(83)90042-8).
- (6) Ishak, Z. A. M.; Ari, A. Effects of Hygrothermal Aging and a Silane Coupling Agent on the Tensile Properties of Injection Molded Short Glass Fiber Reinforced Poly(Butylene Terephthalate) Composites. *Eur. Polym. J.* **2001**, 13.
- (7) Pillin, I.; Pimbert, S.; Feller, J.-F.; Levesque, G. Crystallization Kinetics of Poly(Butylene Terephthalate) (PBT): Influence of Additives and Free Carboxylic Acid Chain Ends. *Polym. Eng. Sci.* **2001**, 41 (2), 178–191. <https://doi.org/10.1002/pen.10720>.
- (8) Edge, M.; Allen, N. S.; Gonzalez-Sanchez, R.; Liauw, C. M.; Read, S. J.; Whitehouse, R. B. The Influence of Cure and Carbon Black on the High Temperature Oxidation of Natural Rubber I. Correlation of Physico-Chemical Changes. *Polym. Deg. Stab.* **1999**, 64 (2), 197–205.
- (9) Schultz, J.; Papirer, E.; Jacquemart, C. Mechanism of Diffusion of Water in Carbon Black Filled Polymers. *Eur. Polym. J.* **1986**, 22 (6), 499–503. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(86\)90012-1](https://doi.org/10.1016/0014-3057(86)90012-1).
- (10) Crank, J.; Park, G. S. *Diffusion in Polymers*, Academic Press.; London, 1968.
- (11) Van Krevelen, D. W. *Properties of Polymers*, Elsevier.; Amsterdam, 1976.
- (12) Dubelley, F.; Planes, E.; Bas, C.; Pons, E.; Yrieix, B.; Flandin, L. Water Vapor Sorption Properties of Polyethylene Terephthalate over a Wide Range of Humidity and Temperature. *J. Phys. Chem. B* **2017**, 121 (8), 1953–1962. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.6b11700>.
- (13) Ghanem, A. F.; Yassin, M. A.; Rabie, A. M.; Gouanvé, F.; Espuche, E.; Abdel Rehim, M. H. Investigation of Water Sorption, Gas Barrier and Antimicrobial Properties of Polycaprolactone Films Contain Modified Graphene. *J. Mater. Sci.* **2020**. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05329-4>.
- (14) Smith, L.; Schmitz, V. The Effect of Water on the Glass Transition Temperature of Poly(Methyl Methacrylate). *Polymer* **1988**, 29 (10), 1871–1878. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(88\)90405-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(88)90405-3).
- (15) Dubelley, F.; Planes, E.; Bas, C.; Pons, E.; Yrieix, B.; Flandin, L. Predictive Durability of Polyethylene Terephthalate toward Hydrolysis over Large Temperature and Relative Humidity Ranges. *Polymer* **2018**, 142, 285–292. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.03.043>.



- (16) Goje, A. S. Auto-Catalyzed Hydrolytic Depolymerization of Poly(Butylene Terephthalate) Waste at High Temperature. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2006**, 45 (2), 171–181. <https://doi.org/10.1080/03602550500374012>.
- (17) Saito, O. Effects of High Energy Radiation on Polymers II. End-Linking and Gel Fraction. *J. Phys. Soc. Japan* **1958**, 13, 1451–1464.
- (18) Fagelman, K. E.; Guthrie, J. T. The Effect of Pigmentation on the Mechanical Properties and the Crystallisation Behaviour of Polymer Blends (Xenoy®). *Dyes. Pigm.* **2006**, 69 (1–2), 62–73. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.02.017>.
- (19) Jacques, B.; Werth, M.; Merdas, I.; Thominet, F.; Verdu, J. Hydrolytic Ageing of Polyamide 11. 1. Hydrolysis Kinetics in Water. *Polymer* **2002**, 43 (24), 6439–6447. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00583-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00583-9).
- (20) Launay, A.; Thominet, F.; Verdu, J. Hydrolysis of Poly(Ethylene Terephthalate): A Kinetic Study. *Polym. Deg. Stab.* **1994**, 46 (3), 319–324. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(94\)90148-1](https://doi.org/10.1016/0141-3910(94)90148-1).
- (21) Bardin, A.; Le Gac, P.-Y.; Cérantola, S.; Simon, G.; Bindi, H.; Fayolle, B. Hydrolytic Kinetic Model Predicting Embrittlement in Thermoplastic Elastomers. *Polym. Deg. Stab.* **2020**, 171, 109002. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.109002>.
- (22) Richaud, E.; Gilormini, P.; Coquillat, M.; Verdu, J. Crosslink Density Changes during the Hydrolysis of Tridimensional Polyesters: Crosslink Density Changes during Hydrolysis. *Macromol. Theory Simul.* **2014**, 23 (5), 320–330. <https://doi.org/10.1002/mats.201300143>.
- (23) Golike, R. C.; Lasoski, S. W. Kinetics of Hydrolysis of Polyethylene Terephthalate Films. *J. Phys. Chem.* **1960**, 64 (7), 895–898. <https://doi.org/10.1021/j100836a018>.
- (24) Kelleher, P. G.; Wentz, R. P.; Falcone, D. R. Hydrolysis of Poly(Butylene Terephthalate). *Polym. Eng. Sci.* **1982**, 22 (4), 260–264. <https://doi.org/10.1002/pen.760220408>.
- (25) Chisholm, B. J.; Sisti, L.; Soloveichik, S.; Gillette, G. Hydrolytic Stability of Sulfonated Poly(Butylene Terephthalate). *Polymer* **2003**, 44 (6), 1903–1910. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00932-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00932-1).
- (26) Peña, J. Factors Affecting the Adsorption of Fatty Acids, Alcohols and Aromatic Compounds on to Carbon Black Pigments (Flow Micro-Calorimetry Studies). *Dyes. Pigm.* **2001**, 49 (1), 29–49. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(01\)00004-3](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(01)00004-3).
- (27) Peña, J. M.; Allen, N. S.; Edge, M.; Liauw, C. M.; Valange, B. Factors Affecting the Adsorption of Stabilisers on to Carbon Black (Flow Micro-Calorimetry Studies) 4. Secondary Antioxidants. *Polym. Deg. Stab.* **2001**, 72 (1), 31–45. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(00\)00199-3](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00199-3).





# *Conclusions générales et perspectives*



Cette thèse trouve ses origines dans les vagues de casses, certes épisodiques, mettant en jeu quelques pièces par million, observées par la société APTIV depuis plusieurs décennies sur des connecteurs moulés par injection en PBT lors de l'accouplement entre le connecteur mâle et le connecteur femelle, et ce, en dépit d'une bonne reproductibilité du procédé. Tout naturellement, l'objectif principal de cette thèse était donc premièrement d'en déterminer le scénario probable après avoir listé les caractéristiques des matériaux semi-cristallins pouvant être reliées de près ou de loin au phénomène qui nous intéresse. Le second objectif était d'améliorer notre compréhension de l'influence des paramètres afin de mieux comprendre les mécanismes de fragilisation et de pouvoir les modéliser.

Nous avons vu qu'un certain nombre de paramètres de procédé pouvaient jouer sur les propriétés finales de la pièce tels que la vitesse d'injection, la pression de maintien et ceux sur lesquels nous avons décidé de nous focaliser : la température de mise en œuvre et le temps que passe la matière à l'état fondu. En effet, des travaux antérieurs portant par exemple sur des mélanges polypropylène/fibre de cellulose<sup>1</sup> ont montré qu'une augmentation de la température d'injection induisait une chute du module de Young et de l'allongement à rupture, ou qu'une augmentation de 60°C sur la température de fourreau conduisait à une chute de la déformation vraie de 0,3 pour un polymère aussi ductile que le polycarbonate<sup>2</sup>.

Nous avons alors basé notre approche sur le fait que les propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins dépendent essentiellement de deux paramètres : ceux liés à la distribution de masse molaire (la masse molaire en poids  $M_w$  ou en nombre  $M_n$  par exemple) et ceux décrivant la morphologie cristalline (au premier rang desquels on retrouve le taux de cristallinité  $\chi_c$ ). Lors d'un vieillissement chimique caractérisé par des coupures ou des soudures de chaînes, les deux paramètres varient et peuvent conduire à la fragilisation du matériau.

Pour certains polymères tels que le PEKK, la dégradation à l'état fondu peut conduire à la formation d'un réseau tridimensionnel à travers un mécanisme de branchement de chaînes. La masse molaire  $M_w$  augmente alors tandis que  $\chi_c$  diminue<sup>1</sup>. Dans le PET, on voit au contraire des mécanismes essentiellement de coupures de chaîne, qui semblent dépendre de manière très sensible de la présence de traces d'oxygène<sup>2</sup>. Ces aspects nous ont donc conduits à approfondir les phénomènes de dégradation du PBT en fonction des conditions de transformation avec plusieurs températures de fourreau (240°C, 260°C et 280°C) ainsi que plusieurs temps de séjour. Nous avons donc dans un premier

temps injecté des pièces produites par APTIV (connecteurs 4 voies). Devant la complexité que représentait l'étude des connecteurs liée à la géométrie du levier, nous avons également décidé d'étudier l'interaction température de mise en œuvre/temps de séjour sur des éprouvettes de types 1A (ISO-527-2). L'étude aux trois échelles (macroscopique, morphologique et macromoléculaire) a mis en lumière plusieurs aspects :

- L'utilisation d'une température élevée (i.e. 280°C) conduit à la diminution de l'allongement à rupture jusqu'à la disparition du domaine plastique (pour des temps de séjour de 16 et 24 minutes). La modification des propriétés mécaniques est pilotée par deux caractéristiques de la matière: la diminution de  $M_w$  et l'augmentation de  $\chi_c$ .
- L'impact temps/température semble moins important sur la mise en œuvre de connecteurs que sur la mise en œuvre d'éprouvettes. Pourtant, on observe bien la diminution de la masse molaire en poids (de 80 kg/mol pour le granulé à 60 kg/mol pour les connecteurs moulés à 280°C pendant -10 min) et l'augmentation du taux de cristallinité (33% pour le granulé contre 38% pour les connecteurs moulés à 280°C pendant -10 min). A ce stade, nous postulons que cette différence d'impact d'un vieillissement trouve son origine dans le mode de sollicitation des échantillons (en traction pour des éprouvettes haltères, en flexion pour les connecteurs, et que ce second mode de sollicitation est moins sévère. Une étude plus approfondie du comportement mécanique des leviers serait donc souhaitable pour valider notre conclusion.

Afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu, nous avons réalisé des films de PBT et soumis ceux-ci à d'autres types de vieillissement (oxydant, hydrolytique). Leur caractérisation aux échelles macromoléculaire et morphologique a mis en évidence un comportement identique à celui des éprouvettes de traction : une augmentation du taux de cristallinité liée principalement au recuit et une diminution de la masse molaire en poids, conduisant à la diminution de la déformation à rupture. Nous avons pu ainsi utiliser un traceur de fragilisation,  $\epsilon_{R,C} = \epsilon_{R,0}/2$  et établir un critère de fragilisation : la grandeur  $M'_{w,C}$  qui est la masse molaire en poids à partir de laquelle il n'y a plus de déformation plastique. Dans une approche plus complète, nous avons intégré le rôle de la phase cristalline, qui bloque la déformation plastique d'un polymère, et proposé un critère plus complet de fragilisation qui est une combinaison  $M_w - \chi_c$ . Nous avons ainsi pu regrouper les points des éprouvettes injectées avec l'étude sur les films et déterminer une frontière à partir de laquelle la matière a un comportement fragile. Schématiquement, des échantillons se fragilisent si leur masse molaire chute fortement et/ou leur taux de cristallinité augmente trop fortement. Bien qu'il soit évident que la position de la frontière

estimée dans cette étude dépende de la vitesse de sollicitation, nous n'avons pas observé d'effets majeurs de cette dernière dans la gamme courante de vitesses de traction des éprouvettes normalisées (10-100mm/min) si bien que l'étude complète de ces phénomènes reste une question ouverte au terme de ce travail. Précisons que le critère pour tracer cette carte (réduction de moitié de l'allongement initial) correspond à un endommagement très important et que la frontière correspondant au seuil à partir duquel les transformateurs rencontrent des « crises qualités » est sans doute franchie bien avant.

Ainsi, même si la rupture des leviers est un phénomène stochastique, il est possible d'estimer des couples de valeurs de masse molaire/ taux de cristallinité à partir desquels la proportion de rupture va augmenter. Ce faisant, nous pourrions superposer à la carte de la fragilisation une probabilité de rupture fragile. Il est donc essentiel de connaître les variations des deux paramètres d'entrées de la carte de fragilisation. La prédiction des modifications de masse molaire semble possible à condition de disposer d'un modèle de dégradation qui se base sur les mécanismes chimiques impliqués. Une brève étude analytique par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a suggéré la formation de groupements alcènes et acides benzoïques, et, dans le même temps, des vieillissements in situ suivis par analyses thermogravimétrique ont montré qu'en première approche, la présence d'oxygène n'impacte que peu la vitesse de dégradation. Nous en avons alors conclu que lors de l'injection, la température est le facteur majoritaire conduisant à la fragilisation du polymère. Nous avons ainsi établi un modèle de dégradation décrivant le mécanisme de la thermolyse et permettant une simulation correcte des diminutions des masses molaires observées dans notre étude et celles trouvées dans la littérature. En l'état actuel, ce modèle de dégradation thermique permet de bâtir la carte de mise en œuvre suivante montrée sur la Figure 1.



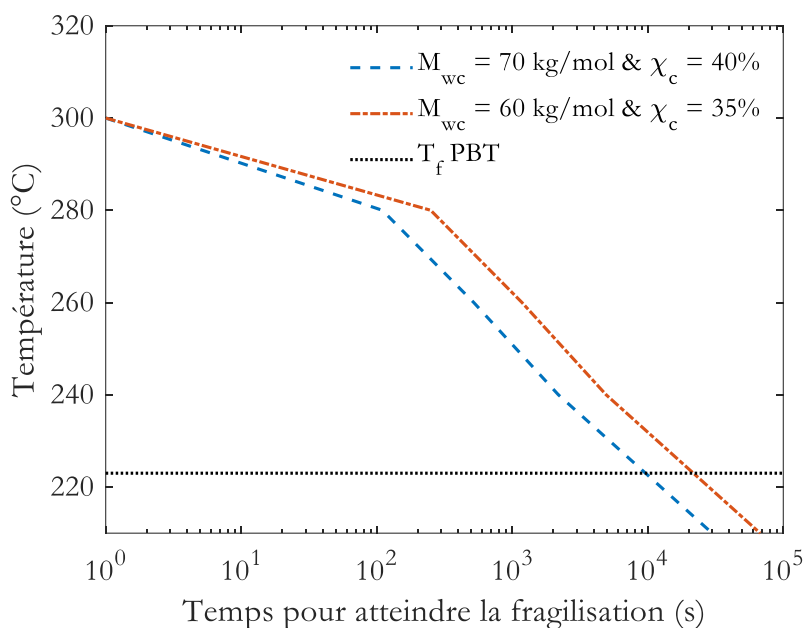


Figure 1 : Carte de mise en œuvre pouvant être utilisée pour limiter la dégradation du PBT.

En principe, l'énergie d'activation de la réaction prépondérante de thermolyse est très élevée, ce qui signifie que le phénomène est extrêmement lent pour des températures inférieures à celles de la mise en œuvre. A partir d'un modèle proposé dans la littérature<sup>2</sup>, nous avons ainsi abordé la modélisation de la dégradation en atmosphère oxydante, sachant que celle-ci est impliquée dans la dégradation des pièces à des températures auxquelles le PBT est à l'état solide, ce qui permettra à terme de prédire la durée de vie de produits dans une approche couplant la dégradation lors de la mise en œuvre et la dégradation lors de l'utilisation du produit. Des expériences complémentaires (par exemple basées sur des études sous différentes pressions d'oxygène<sup>3</sup>) restent toutefois nécessaires afin de mieux déterminer les valeurs des constantes que nous avons identifiées. En complément, l'étude de stabilisants thermiques a été abordée, et offre ici aussi à terme la possibilité de faire des préconisations pour mettre au point des formulations stables lors de la mise en œuvre et garantissant une durée de vie satisfaisante du produit dans ses conditions de service.

Enfin, une étude de la stabilité du PBT en conditions humides a été réalisée, sachant que ce vieillissement peut s'avérer critique dans les conditions de mise en œuvre. Des analyses par Dynamic Vapor Sorption (DVS) ont confirmé la relativement faible hygroscopicité du PBT. Pour autant, la faible fraction d'eau absorbée conduit à un sévère processus d'hydrolyse. Celui-ci est aggravé par le fait que chaque acte d'hydrolyse génère un acide carboxylique, lui-même capable de catalyser les réactions d'hydrolyse suivantes. D'un point de vue pratique, ce phénomène n'est pourtant pas selon nous une cause des casses rencontrées par les transformateurs de matière, dans la mesure où ceux-ci imposent en principe un protocole de séchage strict à leur matière. Un modèle cinétique

robuste décrivant l'effet auto-catalytique des acides a été proposé, et nous a permis de décrire avec succès des résultats d'intérêt pratique tels que de la dégradation du PBT dans des conditions de recyclage chimique, ou tels que la dégradation de PBT différent par leur masse molaire initiale (et leur concentration en fin de chaînes acides). Les matériaux industriels sont souvent colorés par ajout d'une matière teintée dans la masse (c'est à dire de pigments dilués dans un PBT de bas poids moléculaire). Les mesures de DVS ont confirmé la plus forte hydrophilie de cet adjuvant, et une première analyse cinétique semble mettre en lumière le fait que les pigments pourraient catalyser les réactions d'hydrolyse. Nous sommes conscients qu'à ce stade, d'autres expériences réalisées dans des milieux modèles (forte concentration de pigments, substrats liquides...) sont nécessaires pour réellement appréhender ce phénomène. En revanche, il paraît clair qu'un séchage imparfait du mélange maître peut induire des réactions d'hydrolyse dont les conséquences s'ajouteront à celles de la thermolyse, avec des conséquences majeures sur les propriétés mécaniques, dans la mesure où les PBT destinés à une mise en œuvre par injection ont le plus souvent des masses molaires à peine supérieures aux valeurs de masses molaires critiques marquant la frontière de la carte de fragilisation  $M_w\chi_c$ .

Afin de nous rapprocher des cas pratiques rencontrés dans l'industrie, cette étude mériterait d'être poursuivie notamment afin de mieux appréhender la complexité de matériaux industriels formulés pour lesquels il faudrait mieux comprendre et étudier :

- L'effet d'extendeurs de chaînes, par exemple issus de la famille des diépoxydes<sup>4</sup>. Ceux-ci peuvent s'additionner à des fins de chaînes acides et ainsi allonger les chaînes, compensant ainsi l'effet de la thermolyse. A condition d'être économiquement viable, cela permettrait de développer un nouveau produit plus performant. Outre le fait que ces réactions d'addition seraient à ajouter dans notre modèle de dégradation isotherme, nous ne savons pas de quelle manière cette modification altérerait la résistance chimique du produit en conditions de service, ce qui en fait un objectif scientifique.
- Le possible effet de retardateurs d'hydrolyse, en particulier les diazocarbodimides<sup>5</sup> dont l'effet a été démontré par exemple pour l'hydrolyse du PLA<sup>6</sup> et pour celle de polyester uréthanes<sup>5</sup>. En l'état actuel de nos connaissances, nous ne savons pas encore si les réactions de stabilisation (neutralisation des acides carboxyliques en particulier) permettraient de ralentir les réactions d'hydrolyse du PBT dans les conditions de mise en œuvre.
- L'effet des pigments, qui, d'après nos observations, accélèrent les réactions d'hydrolyse, et dont le rôle sur les phénomènes de dégradation thermique est assez peu documenté, mis à part dans le cas des polyoléfines<sup>7</sup>.
- L'effet des fibres de verre, qui réduisent en général la plasticité des pièces, et qui pourraient modifier fortement la carte de fragilisation. Ajoutons que les fibres augmentent la viscosité, et

que l'éventuel effet d'auto échauffement (à évaluer avec des simulations rhéologiques) peut potentiellement jouer un rôle aggravant.

- L'effet des antioxydants et des stabilisants : en fait, même si l'oxydation semble négligeable dans les conditions du procédé, les antioxydants peuvent s'avérer bénéfiques à plus d'un titre. Tout d'abord, nous n'excluons pas qu'ils pourraient inhiber les réactions d'oxydation à l'état fondu, qui, même si elles sont minoritaires, vont sans doute conduire à des coupures de chaînes qui aggraveront les phénomènes de casse. De plus, ils prolongeront la durée de vie des pièces lors de leur utilisation voire de leur recyclage. De ce point de vue, précisons que dans le cadre du Pacte Vert pour l'Europe, la tendance commence de plus en plus à se dessiner envers des matériaux permettant de réduire l'empreinte carbone du produit. Certes, l'usage du rebroyé est déjà un premier pas dans cette direction mais ce premier pas devra être suivi de pas plus importants afin de satisfaire des demandes client qui, on peut l'imaginer, ne tarderont pas à exiger l'usage de matériaux 100% recyclés. Certaines sociétés commencent à vendre de tels matériaux, les niveaux de qualité varient énormément et il semble que cette étude a posé des bases solides qui permettront à Aptiv de se projeter dans ces matériaux « non premium » avec moins de craintes et une meilleure compréhension des possibles mécanisme de dégradation.

## Références

- (1) Choupin, T. Mechanical Performances of PEKK Thermoplastic Composites Linked to Their Processing Parameters. Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des arts et métiers, Paris, 2017.
- (2) Nait-Ali, L. K.; Colin, X.; Bergeret, A. Kinetic Analysis and Modelling of PET Macromolecular Changes during Its Mechanical Recycling by Extrusion. *Polym. Deg. Stab.* **2011**, *96* (2), 236–246. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.11.004>.
- (3) Richaud, E.; Farcas, F.; Bartolomé, P.; Fayolle, B.; Audouin, L.; Verdu, J. Effect of Oxygen Pressure on the Oxidation Kinetics of Unstabilised Polypropylene. *Polym. Deg. Stab.* **2006**, *91* (2), 398–405. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.043>.
- (4) Bikiaris, D. N.; Karayannidis, G. P. Effect of Carboxylic End Groups on Thermooxidative Stability of PET and PBT. *Polym. Deg. Stab.* **1999**, *63*, 213–218.
- (5) Bardin, A.; Le Gac, P.-Y.; Cérantola, S.; Simon, G.; Bindi, H.; Fayolle, B. Hydrolytic Kinetic Model Predicting Embrittlement in Thermoplastic Elastomers. *Polym. Deg. Stab.* **2020**, *171*, 109002. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.109002>.
- (6) Yang, L.; Chen, X.; Jing, X. Stabilization of Poly(Lactic Acid) by Polycarbodiimide. *Polym. Deg. Stab.* **2008**, *93* (10), 1923–1929. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.06.016>.
- (7) Klemchuk, P. P. Influence of Pigments on the Light Stability of Polymers: A Critical Review. *Polym. photochem.* **1983**, *3* (1), 1–27. [https://doi.org/10.1016/0144-2880\(83\)90042-8](https://doi.org/10.1016/0144-2880(83)90042-8).



## **Fragilisation du poly(butylène téréphthalate) induite par injection**

**Résumé :** Cette thèse porte sur la compréhension des mécanismes conduisant à la dégradation de pièces PBT se produisant au cours de leur mise en œuvre par injection, afin d'expliquer des phénomènes épidémiques de casse (de l'ordre de la dizaine de ppm) auxquels peut faire face des transformateurs de matière. Nous avons commencé par étudier l'effet du couple « température de fourreau/temps de séjour » sur les propriétés mécaniques d'éprouvettes normalisées, ce qui nous a permis de mettre au point un premier diagramme « temps – température » dont le but est de permettre au transformateur d'optimiser la mise en œuvre. Le phénomène de fragilisation a en premier lieu été expliqué par la dégradation thermique de la matière, conduisant à des coupures de chaînes et une réduction de la masse molaire moyenne des chaînes. En généralisant ces études structure-propriétés à d'autres échantillons (obtenus à partir de différents grades de PBT) pour différents modes de vieillissement (hydrolytique, thermo-oxydant...), nous sommes parvenus à proposer une carte de fragilisation « masse molaire / taux de cristallinité » qui permet de prédire le seuil d'endommagement nécessaire à la perte de propriétés mécaniques. Nous nous sommes ensuite focalisés sur les mécanismes « moléculaires » à l'origine de cette dégradation. Un modèle cinétique complet a été proposé et décrit avec succès la décomposition thermolytique des motifs, qui semble avoir lieu dans une échelle de temps comparable au procédé, et dont l'effet est d'autant plus marqué que les grades destinés à l'injection sont constitués de chaînes de masse molaire modérées ne tolérant qu'un faible nombre de coupures de chaînes sous peine de conduire à la ruine du matériau. Une étude préliminaire des phénomènes d'oxydation suggère qu'ils ne jouent qu'un rôle mineur dans le procédé, mais qu'ils peuvent en revanche prédominer dans les conditions d'utilisation du matériau, où une stabilisation adéquate doit être développée. Enfin, une dernière complexité provient du fait que le PBT, même s'il n'est que modérément hydrophile, subit des phénomènes d'hydrolyse assez rapides et catalysés par les acides carboxyliques (issus des réactions d'hydrolyse, ou présents en bouts de chaînes). La maîtrise du procédé d'injection requiert donc un séchage strict de la matière mais également des mélanges maîtres nécessaires à teinter la matière, ceux-ci étant plus fortement hygroscopiques, et les pigments semblant avoir une influence néfaste sur la tenue à l'hydrolyse.

**Mots clés :** dégradation, injection, poly(butylène téréphthalate), modélisation cinétique

**Abstract :** This work deals with PBT embrittlement mechanisms during injection molding processing causing epidemic breakage (ppm order) that part producer have to face up with. We started this work by studying the influence of “barrel temperature/residence time” couple on normalized dumb-bell samples mechanical properties. Hence we were able to establish a time-temperature diagram that can be used by manufacturers to optimize the process. The dumb-bell samples analysis showed that embrittlement is caused by the used of high temperature leading to average molar mass decrease. We extended this structural-properties study to other PBT grades and several ageing (hydrolysis and thermo-oxidation) and established an “embrittlement map” crystallinity in function of weight molar mass defining ductile/brittle transition frontier essential in mechanical properties study. In a second part, we decided to study degradation at molecular scale. A complete kinetic model successfully described and highlighted that thermolytic decomposition occurring at that the same time scale as injection process. This aspect is fundamental since PBT injection commercial grades have moderated weight molar mass so that only a few chain breaking leads to complete part property loss. A parallel study on oxidation phenomena suggest that they only play a minor role during injection process but can be predominant during part life. That is why stabilizers can be very useful and must be added to polymer formulation, before processing. Finally, even if PBT is surely moderately hydrophilic, but its hydrolysis reactions can be very fast and catalyzed by carboxylic acid (formed by hydrolysis and present at chain ends). For injection processing, it is mandatory to perfectly dry the PBT pellets but also the masterbatch, since pigments appear to have a negative impact on hydrolysis stability.

**Keywords :** degradation, injection molding, poly(butylene terephthalate), kinetic modelling