



### **Science Arts & Métiers (SAM)**

is an open access repository that collects the work of Arts et Métiers Institute of Technology researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in: <https://sam.ensam.eu>  
Handle ID: <http://hdl.handle.net/10985/11245>

#### **To cite this version :**

Emilie COURVOISIER, Yoann BICABA, Xavier COLIN - Proposition d'un modèle cinétique pour la dégradation thermique de la matrice PEEK - Matériaux & Techniques - Vol. 104, p.204 - 11 - 2016

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository

Administrator : [archiveouverte@ensam.eu](mailto:archiveouverte@ensam.eu)



# Proposition d'un modèle cinétique pour la dégradation thermique de la matrice PEEK

E. Courvoisier<sup>1,2</sup>, Y. Bicaba<sup>2</sup> et X. Colin<sup>1</sup>

**Résumé** – La dégradation thermique du poly(éther éther cétone) (PEEK) a été étudiée dans l'air à l'état solide (caoutchoutique) typiquement entre 523 et 593 K, i.e. dans un domaine de températures encore inexploré. Les modifications de la structure du PEEK ont été suivies aux échelles moléculaire et macromoléculaire par deux techniques d'analyse complémentaires. La spectrophotométrie IR en mode transmission a permis de détecter quatre produits de dégradation : les phénols, l'acide benzoïque, le benzoate de phényle et la fluorénone. L'analyse calorimétrique a mis clairement en évidence que la réticulation prédomine largement sur les coupures de chaînes. Un schéma mécanistique d'oxydation de la matrice PEEK a été proposé sur cette base de résultats, mais aussi sur la base de l'ensemble des résultats expérimentaux rapportés dans la littérature à l'état fondu. Un modèle cinétique a été dérivé de ce schéma et sa validité a été vérifiée avec succès à partir des évolutions des concentrations des produits de dégradation et de la température de transition vitreuse dans l'air à 523 K. Les valeurs correspondantes des paramètres du modèle ont été discutées.

**Mots clés** : PEEK / vieillissement thermique / oxydation / réticulation / modèle cinétique

**Abstract** – **Proposal of a kinetic model for the thermal degradation of PEEK matrix.** The thermal degradation of poly(ether ether ketone) (PEEK) has been studied in air at solid (rubbery) state typically from 523 to 593 K, i.e. in a never explored temperature interval. The modifications of the PEEK structure have been monitored at both molecular and macromolecular scales with two complementary analytical techniques. IR spectrophotometry in a transmission mode has allowed detecting four degradation products: phenols, benzoic acid, phenyl benzoate and fluorenone. Calorimetric analysis has clearly put in evidence that crosslinking is largely predominant over chain scissions. An oxidation mechanistic scheme of the PEEK matrix has been proposed on this basis of results, but also on the basis of all the experimental results reported in the literature at molten state. A kinetic model has been derived from this scheme and its validity has been successfully checked from the changes in the concentrations of degradation products and the glass transition temperature in air at 523 K. The corresponding values of the model parameters have been discussed.

**Key words**: PEEK / thermal ageing / oxidation / crosslinking / kinetic model

## 1 Introduction

La compétition sur le marché aéronautique dépend d'enjeux à la fois économiques et écologiques tels que la réduction des coûts, de la masse embarquée et de la consommation de carburant. C'est pourquoi, depuis son origine, l'industrie aéronautique est à la recherche de nouveaux matériaux plus légers aux propriétés thermomécaniques élevées. Dans ce contexte, l'emploi de matériaux composites à matrice organique renforcée par

des fibres de verre ou de carbone (CMO) n'a cessé de progresser. D'abord conçus pour la fabrication de pièces de structure (ailes, queue, fuselage), les CMO sont maintenant envisagés pour des applications dans des environnements thermo-chimiques de plus en plus sévères, comme les zones proches des sources de chaleur (environnements de moteur d'avion). Cependant, ils ne pourront être utilisés que si leur durabilité à long terme est clairement démontrée.

<sup>1</sup> Arts et Métiers ParisTech, Laboratoire PIMM (UMR CNRS 8006), 151 boulevard de l'Hôpital, 75013 Paris, France  
emilie.courvoisier@ensam.eu

<sup>2</sup> Safran Composites, 33 avenue de la gare, 91760 Itteville, France

L'utilisation de matrices thermoplastiques faciliterait l'intégration de fonctions et l'assemblage par collage/soudage de pièces de même nature ou de natures différentes (hybridation). Parmi les polymères répondant au cahier des charges, le poly(éther éther cétone) (PEEK) apparaît comme un sérieux candidat. En effet, il s'agit d'un polymère semi-cristallin à structure aromatique présentant à la fois de hautes performances thermomécaniques ( $T_g \approx 423$  K et  $T_f \approx 613$  K) et une grande résistance chimique à la plupart des solvants usuels (acétone, toluène, acétate d'éthyle, etc.) et aux fluides aéronautiques (par exemple, au Skydrol).

La dégradation thermique de la matrice PEEK a été étudiée sous air et sous azote à haute température principalement à l'état fondu (typiquement entre 613 et 758 K), rarement à l'état caoutchoutique (entre 573 et 593 K), mais jamais, à notre connaissance, à l'état vitreux. Plusieurs auteurs ont observé des modifications de la structure du PEEK aux échelles moléculaire, macromoléculaire et morphologique à l'aide de techniques d'analyse complémentaires.

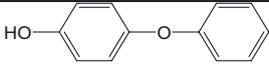
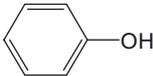
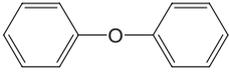
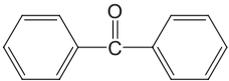
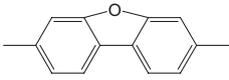
Tout d'abord, des modifications de composition chimique ont été détectées par spectrophotométrie FTIR [1, 2]. Au-delà de 673 K, la dégradation thermique du PEEK serait principalement amorcée par la rupture de la chaîne macromoléculaire au niveau des liaisons éther et cétone [1–3]. Elle conduit à la disparition des groupes cétone (à  $1653$   $\text{cm}^{-1}$ ) et à la formation de nouveaux produits moléculaires comme les phénols (entre  $3500$  et  $3700$   $\text{cm}^{-1}$ ), le benzoate de phényle (à  $1739$   $\text{cm}^{-1}$ ) et la fluorénone (à  $1711$   $\text{cm}^{-1}$ ) [1–3], mais aussi au départ d'une grande variété de composés volatils [3–5]. Difficilement détectables en dessous de 703 K [3, 5], ces derniers ont été mis en évidence par analyse gravimétrique (ATG) couplée à la chromatographie en phase gazeuse (CPG) et à la spectrométrie de masse (MS) à partir de 723 K. Il s'agit de quinones, de phénols, de monoxyde et dioxyde de carbone, de benzène, et d'éthers et de cétones aromatiques (Tab. 1) [3, 5].

Des mécanismes réactionnels ont été proposés pour expliquer l'accumulation de certains produits de dégradation à partir des radicaux phénoxy et acyles issus de la rupture de la chaîne macromoléculaire. À titre d'exemple, la Figure 1 rapporte les mécanismes de formation des quinones, des phénols, du monoxyde de carbone, du dibenzofurane et de la fluorénone. Pour ces deux derniers produits, il a été supposé que les radicaux primaires se réarrangent en arrachant les atomes d'hydrogène des cycles aromatiques pour donner des radicaux phényles qui se recombinent ensuite par voie intramoléculaire.

Entre 633 et 733 K, la décomposition des hydroperoxydes pourrait être une seconde source de radicaux expliquant aussi l'accumulation de plusieurs produits de dégradation [6].

Par ailleurs, des modifications d'architecture macromoléculaire ont été détectées par chromatographie par perméation sur gel (GPC) [4] et viscosimétrie en solution [2] ou à l'état fondu [4, 6, 7]. Entre 573 et 758 K, ces auteurs ont observé une augmentation de la masse

**Tableau 1.** Température de détection, nom et formule chimique des principaux fragments volatils émis pendant la dégradation thermique du PEEK sous azote à partir de 723 K.

| $T$ (K) | Produits volatils     | Structure chimique  |
|---------|-----------------------|---|
| 723     | 4-phénoxyphénol       |    |
|         | CO<br>CO <sub>2</sub> |   |
| 923     | Phénol                |    |
|         | Diphényléther         |    |
| 1023    | Benzène               |    |
|         | Benzophénone          |    |
|         | Dibenzofurane         |    |
|         | Benzoquinone          |   |
|         | Hydroquinone          |  |

moléculaire du PEEK accélérée par la présence d'oxygène, démontrant ainsi que la réticulation prédomine largement sur les coupures de chaînes. Dans ce domaine de températures, le mécanisme de réticulation le plus probable est la recombinaison intermoléculaire des radicaux phényles [2–5] (Fig. 2).

La réticulation se traduit aussi par une augmentation de la fraction de gel [2, 3] et de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) [4, 7, 8].

Enfin, des modifications de morphologie cristalline ont été mises en évidence par analyse calorimétrique (DSC). Entre 653 et 713 K, la réticulation limite la cristallisation du PEEK, quand ce dernier est refroidi à température ambiante depuis son état fondu avant d'être caractérisé, ce qui se traduit par une diminution du point de fusion ( $T_f$ ) et du taux de cristallinité [4, 7, 8].

L'objectif de cet article est double. D'une part, il s'agit d'élucider les mécanismes de dégradation thermique de la matrice PEEK à des températures plus basses que celles étudiées jusqu'alors dans la littérature, i.e. davantage compatibles avec les conditions en service, et de proposer un schéma mécanistique. D'autre part, il s'agit de dériver un modèle cinétique de ce schéma et de vérifier sa validité. Ce modèle devra être capable de prédire les modifications de structure aux échelles moléculaire (concentration des produits de dégradation) et macromoléculaire (évolution de  $T_g$ ). On pourra ainsi vérifier la pertinence des mécanismes de la littérature et en proposer de nouveaux si nécessaire (e.g. pour

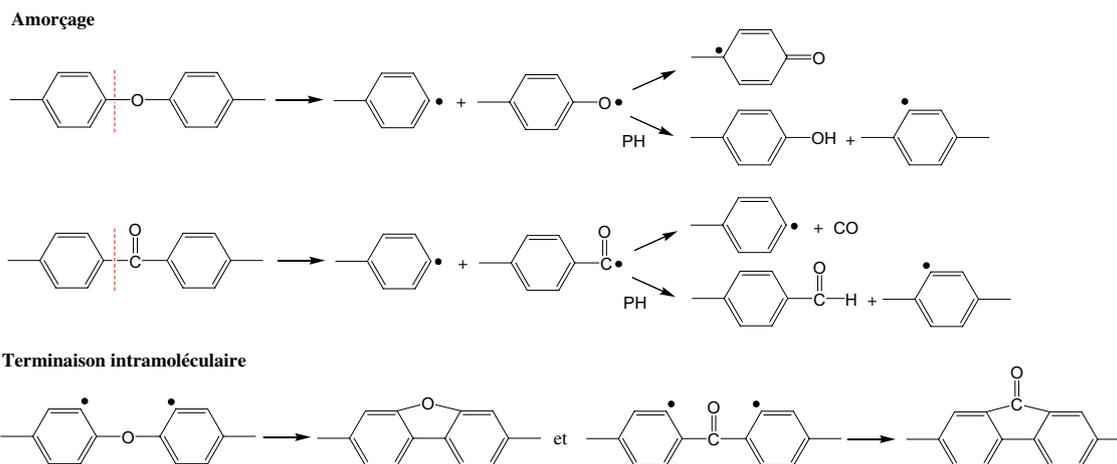


Fig. 1. Amorçage et terminaison de la dégradation thermique du PEEK [1, 3, 5].

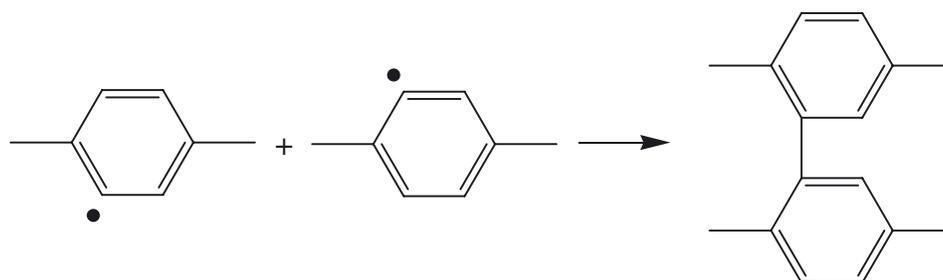


Fig. 2. Mécanisme de réticulation du PEEK [2-5].

Tableau 2. Principales caractéristiques des films de PEEK.

| $M_n$<br>(kg.mol <sup>-1</sup> ) | $M_w$<br>(kg.mol <sup>-1</sup> ) | $T_{g0}$<br>(K) | $T_{f0}$<br>(K) | $X_{c0}$<br>(%) |
|----------------------------------|----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 28,7                             | 75,9                             | 425 ± 2         | 616 ± 1         | 39 ± 2          |

expliquer la formation du benzoate de phényle), mais aussi déterminer la prédominance relative des réactions d'amorçage (i.e. par rupture de chaîne macromoléculaire et décomposition des hydroperoxydes) dans tout l'intervalle de températures exploré.

## 2 Matériau et méthodes

Le matériau d'étude est un PEEK de grade 150G fourni par la société Victrex sous forme de granulés. Des films entre 20 et 120  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ont été moulés par compression avec une presse de laboratoire, sous une pression de 100 bars pendant 2 min à 653 K, suivi d'une trempe à l'air à température ambiante. Cette faible valeur d'épaisseur permet de garantir une oxydation homogène dans toute l'épaisseur des films pendant leur exposition dans l'air jusqu'à des températures de 673 K.

Après mise en œuvre, les films de PEEK ont été caractérisés par des techniques d'analyse conventionnelles de laboratoire. Leurs principales caractéristiques physico-chimiques sont résumées dans le Tableau 2.

Les films de PEEK ont été soumis à des vieillissements thermiques en dessous de leur point de fusion initial ( $T_{f0}$ ) à des températures de 523, 553, 573 et 593 K dans des étuves ventilées régulées à  $\pm 1$  K. Ils ont été régulièrement sortis des étuves et refroidis à température ambiante dans un dessiccateur contenant du silica-gel. Après refroidissement, ils ont été caractérisés par deux techniques d'analyse complémentaires pour déterminer les modifications de structure aux échelles moléculaire et macromoléculaire.

L'avancement de l'oxydation a été suivi par spectrophotométrie IR en mode transmission. Les spectres IR des films de PEEK ont été déterminés avant et après vieillissement à l'aide d'un appareil Bruker IFS 28 dans un domaine spectral s'étendant de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  en moyennant les 16 enregistrements obtenus avec une résolution minimale de 4  $\text{cm}^{-1}$ . L'oxydation conduit clairement à deux principales modifications des spectres IR (Fig. 3) :

- Entre 3700 et 3400  $\text{cm}^{-1}$ , on observe l'apparition et la croissance de deux bandes d'absorption centrées à 3650 et 3525  $\text{cm}^{-1}$  et attribuées respectivement à la vibration d'élongation de la liaison O-H des phénols et de tous les autres types de produits hydroxydes (majoritairement l'acide benzoïque).
- Entre 1770 et 1700  $\text{cm}^{-1}$ , on observe l'apparition et la croissance de deux bandes d'absorption centrées à 1739 et 1718  $\text{cm}^{-1}$  et attribuées respectivement à la vibration d'élongation de la liaison C=O du benzoate de phényle et de la fluorénone [1, 9, 10].

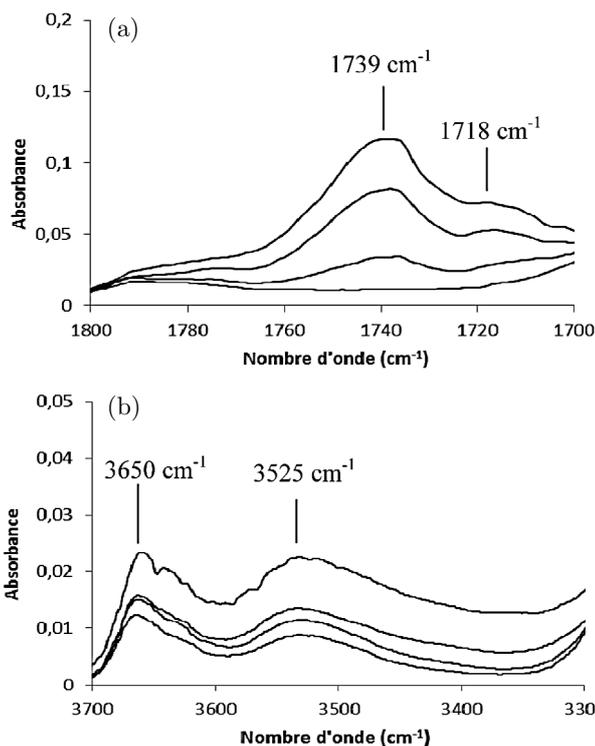


Fig. 3. Modification des régions des produits carbonyles (a) et hydroxyles (b) des spectres IR au cours du vieillissement thermique du PEEK dans l'air à 573 K.

Les concentrations de ces différents produits de dégradation ont été déterminées à l'aide de la loi de Beer-Lambert :

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

où Abs est l'absorbance,  $e$  est l'épaisseur du film (en cm) et  $\varepsilon$  est le coefficient d'extinction molaire dont les valeurs moyennes sont accessibles dans la littérature :  $\varepsilon$  (CO du benzoate de phényle) = 550 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>,  $\varepsilon$  (CO de fluorénone) = 300 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> et  $\varepsilon$  (OH) = 90 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> [11–13].

Les conséquences de l'oxydation sur l'architecture macromoléculaire ont été suivies par analyse calorimétrique. Les thermogrammes DSC des films de PEEK ont été déterminés avant et après vieillissement à l'aide d'un appareil TA Instrument Q1000 entre 298 et 673 K avec une vitesse de chauffe de 10 K.min<sup>-1</sup> sous flux d'azote. Les valeurs de  $T_g$  ont été prises au point d'inflexion de la courbe du flux de chaleur spécifique (en W.g<sup>-1</sup>) en fonction de la température.

### 3 Résultats et discussion

#### 3.1 Modifications de la structure moléculaire

La Figure 4 rapporte l'évolution des concentrations du benzoate de phényle, de la fluorénone, des phénols et de l'acide benzoïque dans l'air entre 523 et 593 K. Il apparaît

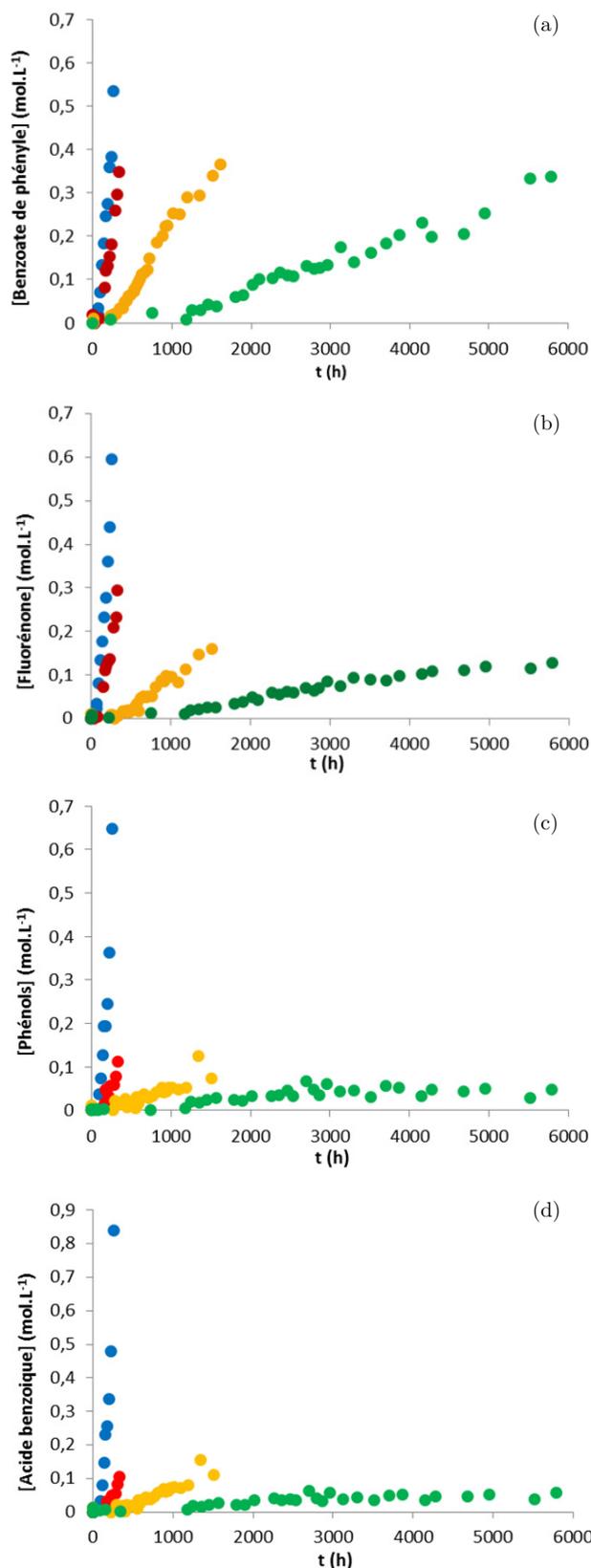


Fig. 4. Évolution des concentrations en benzoate de phényle (a), fluorénone (b), phénols (c) et acide benzoïque (d) au cours du vieillissement du PEEK dans l'air à 523 (en vert), 553 (jaune), 573 (rouge) et 593 K (bleu).

**Tableau 3.** Energies d'activation du temps d'induction ( $t_i$ ) et de la vitesse maximale d'accumulation des produits de dégradation ( $r_m$ ) dans l'air entre 523 et 593 K (cette étude) et entre 673 et 758 K (littérature).

| Produits            | $E_a$ de $t_i$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) |           | $E_a$ de $r_m$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) |           |
|---------------------|--|-----------|--|-----------|
|                     | 523–593 K                              | 673–758 K | 523–593 K                              | 673–758 K |
| Benzoate de phényle | 94                                     | –         | 157                                    | 53        |
| Fluorénone          | 91                                     | –         | 166                                    | 153       |
| Phénols             | 57                                     | –         | 185                                    | –         |
| Acide benzoïque     | 62                                     | –         | 172                                    | –         |

clairement que la cinétique de dégradation thermique du PEEK est thermo-activée.

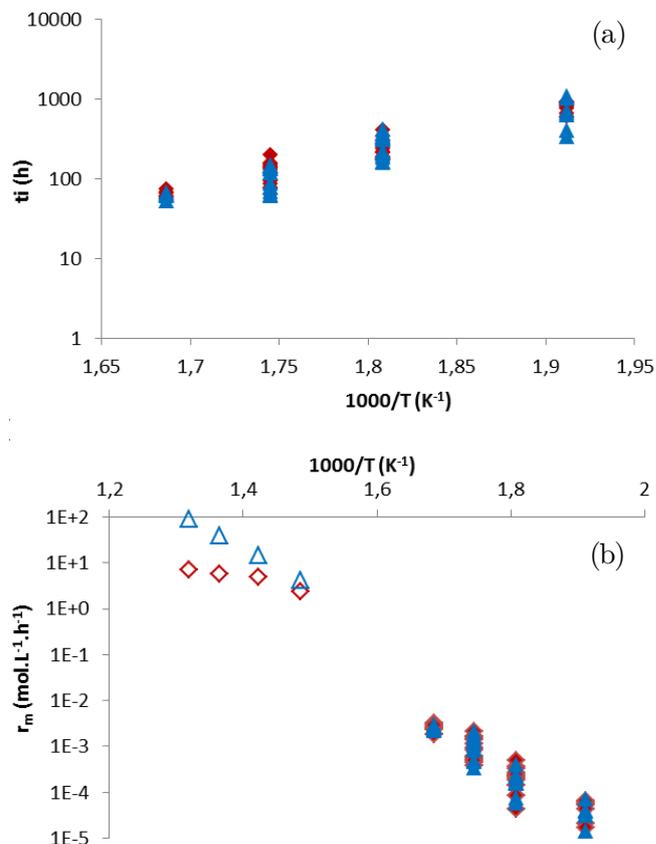
Deux indicateurs de vieillissement ont été déterminés à partir de ces courbes cinétiques : le temps d'induction ( $t_i$ ) et la vitesse maximale de dégradation ( $r_m$ ). À titre d'exemple, les graphes d'Arrhenius de ces deux indicateurs sont rapportés sur la Figure 5 pour le benzoate de phényle et la fluorénone. Sur ces graphes, figurent non seulement les résultats expérimentaux obtenus à l'état solide (caoutchoutique) dans cette étude, mais aussi ceux déterminés à l'état fondu (typiquement entre 673 et 758) dans une étude antérieure de la littérature [1].

Deux informations importantes se dégagent : (i) les deux produits de dégradation apparaissent en même temps ; (ii) ils se forment avec les mêmes vitesses à l'état solide, mais avec des vitesses différentes à l'état fondu. On observe clairement une rupture de pente dans le graphe d'Arrhenius de  $r_m$  pour le benzoate de phényle.

Le Tableau 3 récapitule les énergies d'activation de  $t_i$  et  $r_m$  pour l'ensemble des produits de dégradation.

Une analyse plus attentive de la région des produits carbonyles montre qu'il existe une inversion entre les prédominances relatives des bandes d'absorption IR du benzoate de phényle et de la fluorénone au passage du point de fusion (Fig. 6).

Ce ralentissement dans la vitesse d'accumulation du benzoate de phényle est inattendu. En effet, d'une manière générale, les réactions chimiques sont favorisées par l'augmentation de la mobilité moléculaire au passage d'une transition physique. On devrait plutôt observer une accélération plutôt qu'un ralentissement de cette vitesse. Cependant, si l'on regarde en détail la proposition de mécanisme de formation du benzoate de phényle à partir du radical carboxyle (Fig. 7), on s'aperçoit que cette réaction de terminaison (avec un radical phényle) est en compétition avec deux autres actes chimiques : la formation de l'acide benzoïque par arrachement d'hydrogène d'un cycle aromatique et la formation de dioxyde de carbone par coupure  $\beta$ . Cette dernière réaction pourrait devenir prédominante devant les deux autres à haute température, en particulier au-delà de 713 K, et ainsi expliquer le changement cinétique observé expérimentalement. Signalons que cette réaction n'aurait aucune incidence sur la cinétique globale d'oxydation (puisque'elle ne modifie pas la concentration en radicaux P<sup>o</sup>), et donc sur la cinétique d'accumulation des autres produits de dégradation, comme observé pour la fluorénone par exemple.



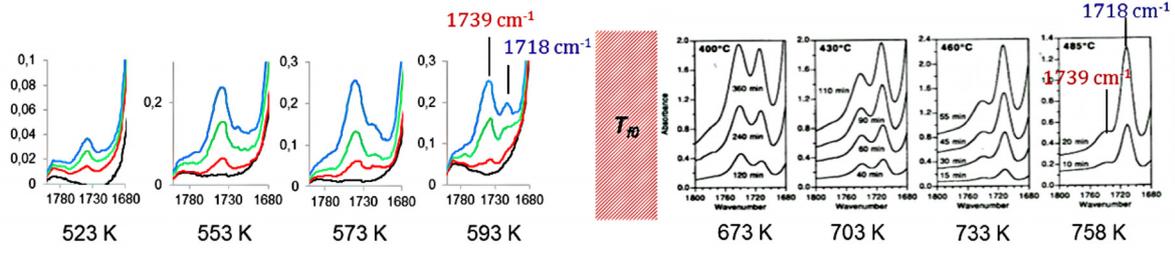
**Fig. 5.** Graphes d'Arrhenius du temps d'induction (a) et de la vitesse maximale d'accumulation (b) du benzoate de phényle (en rouge) et de la fluorénone (bleu) dans l'air entre 523 et 723 K. Les résultats de cette étude sont en symboles pleins et ceux de la littérature en symboles vides.

### 3.2 Modifications de l'architecture macromoléculaire

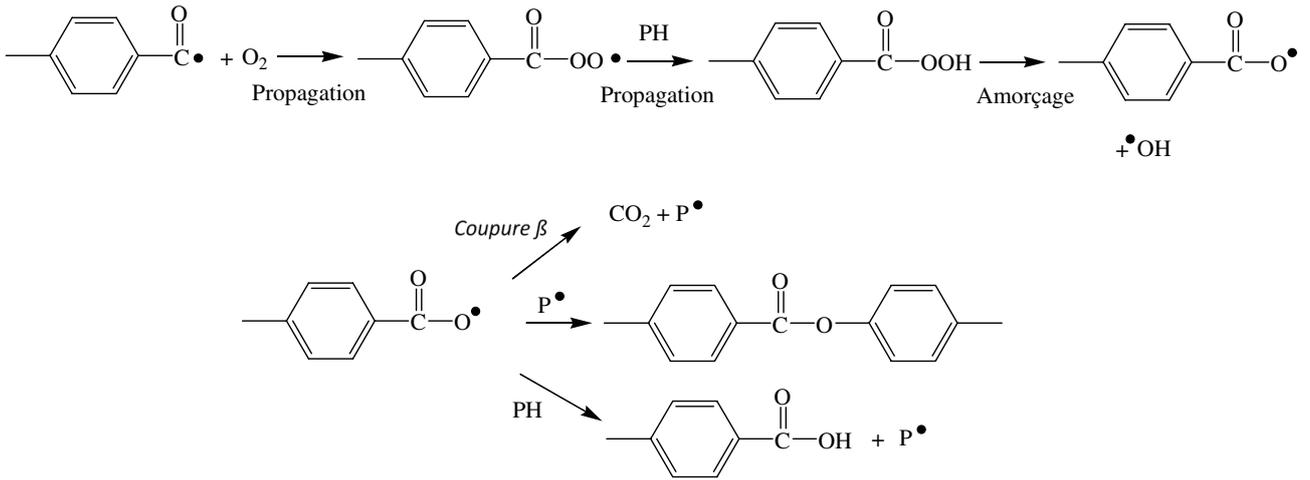
La Figure 8a rapporte l'évolution de  $T_g$  des films de PEEK dans l'air entre 523 et 593 K. Il apparaît clairement que la réticulation reste largement prédominante sur les coupures de chaînes à l'état solide (caoutchoutique) et qu'elle est thermo-activée.

La différence entre les nombres d'actes de réticulation et de coupures de chaînes ( $X-S$ ) a été déterminée à l'aide de la relation de Fox-Flory [14] (Fig. 8b). En effet, on sait que cette relation lie  $T_g$  à la masse moléculaire moyenne en nombre  $M_n$  par :

$$T_g = T_g^\infty - \frac{k_{FF}}{M_n} \quad (2)$$



**Fig. 6.** Modification des régions des produits carbonyles (a) et hydroxyles (b) des spectres IR au cours du vieillissement thermique du PEEK dans l'air à 573 K.



**Fig. 7.** Proposition de mécanisme de formation du benzoate de phényle. Mécanisme en compétition avec la formation d'acide benzoïque et de dioxyde de carbone.

où  $T_g^\infty$  est la température de transition vitreuse théorique d'un polymère linéaire de masse moléculaire infinie et  $k_{FF}$  est la constante de Fox-Flory (en  $K \cdot mol \cdot kg^{-1}$ ). Ces deux paramètres augmentent avec la rigidité des chaînes. Leurs valeurs ont été déterminées à l'aide de plusieurs grades de PEEK Vitrex de  $T_{g0}$  et  $M_{n0}$  connues :  $T_g^\infty = 432$  K et  $k_{FF} = 203,6$   $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$ . Notons que cette valeur de  $T_g^\infty$  est très proche de celle estimée à l'aide de la loi d'additivité molaire [15].

La différence entre les valeurs de  $T_g$  après et avant vieillissement s'écrit donc :

$$T_g - T_{g0} = -k_{FF} \left( \frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}} \right). \quad (3)$$

Sachant que chaque coupure de chaîne fait apparaître une nouvelle chaîne et que chaque acte de réticulation fait disparaître une chaîne, il vient finalement :

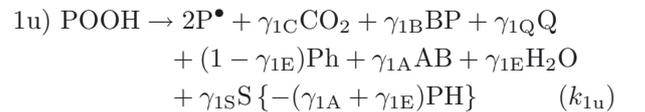
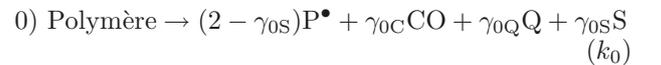
$$T_g - T_{g0} = -k_{FF} (S - X) \quad (4)$$

### 3.3 Proposition de schéma mécanistique

Le schéma standard d'oxydation des polymères hydrocarbonés, développé par Bolland et Gee [16] a été

adapté pour décrire le vieillissement thermique de la matrice PEEK. Sa version finale est résumée ci-dessous :

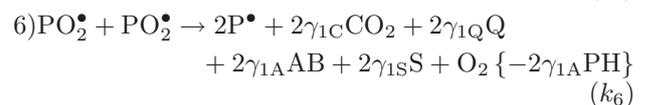
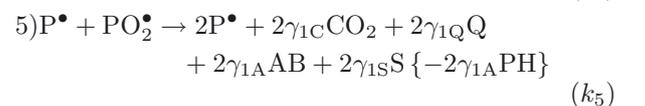
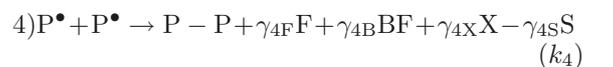
– Amorçage :



– Propagation :



– Recombinaisons (terminante et non-terminantes) :



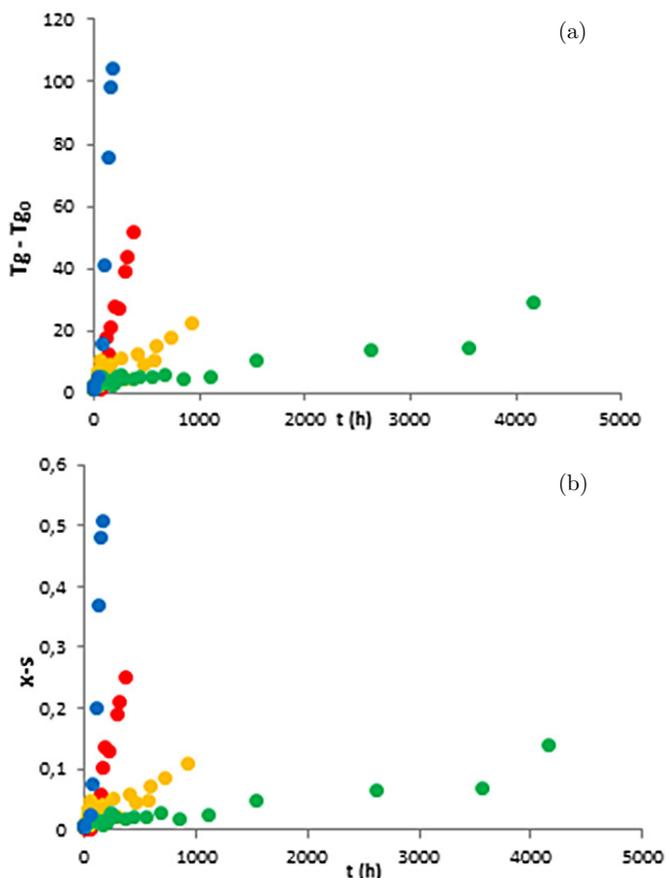


Fig. 8. Évolution de la température de transition vitreuse (a) et de la différence entre les nombres d'actes de réticulation et de coupures de chaînes ( $X - S$ ) (b) au cours du vieillissement thermique du PEEK dans l'air à 523 (vert), 553 (jaune), 573 (rouge) et 593 K (bleu).

où Polymère; PH; POOH;  $P^\bullet$  et  $PO_2^\bullet$ ; CO et  $CO_2$ ; BP, Q, Ph, AB, F et BF; S et X désignent respectivement une chaîne macromoléculaire; une liaison C-H aromatique; un hydroperoxyde; des radicaux alkyle et peroxy; le monoxyde et le dioxyde de carbone; le benzoate de phényle, une quinone, un phénol, l'acide benzoïque, la fluorénone et le dibenzofurane; une coupure de chaîne et un nœud de réticulation.  $k_i$  sont les constantes de vitesse des réactions.  $\gamma_i$  sont les rendements de formation des différents produits chimiques dans les réactions bilan.

Très brièvement, ce mécanisme d'oxydation présente les particularités suivantes :

- (i) L'amorçage se fait selon deux voies compétitives : par rupture de la chaîne macromoléculaire au niveau des liaisons éther et cétone (0) et par décomposition des hydroperoxydes (1u). Rappelons que les différents produits radicalaires et inactifs formés selon la première voie ont déjà été détaillés sur la Figure 1. Cependant, une analyse cinétique des résultats expérimentaux de la littérature sur le vieillissement radiochimique du PEEK [17–19] nous a menés à

la conclusion que cette coupure de chaîne ne serait pas totalement efficace. Une partie des radicaux primaires se coupleraient pour redonner des liaisons intramoléculaires (Fig. 9). Un rendement en coupures de chaînes ( $\gamma_{0S}$ ) a donc été introduit dans l'étape (0) pour prendre en compte ces actes chimiques supplémentaires.

En revanche, une liste non exhaustive des produits formés selon la seconde voie est donnée sur la Figure 10. Rappelons que, à haute température (typiquement pour  $T > 523$  K), la décomposition des hydroperoxydes est exclusivement unimoléculaire. En première approche, aucune distinction n'a été faite entre les hydroperoxydes provenant des radicaux carbonyles et phényles.

Enfin, pour simplifier l'écriture de ces deux étapes d'amorçage, nous avons considéré que les phénoxydes sont des radicaux stables (stabilisés par résonance), comme les stabilisants phénoliques [20]. Ils sont donc incapables d'arracher les hydrogènes des cycles aromatiques pour former des phénols et amorcer de nouvelles chaînes d'oxydation. Ils ne conduisent donc qu'à des espèces quinoniques. Par conséquent, la seule source de phénols est l'addition des radicaux hydroxydes sur les cycles aromatiques.

- (ii) La propagation se fait en deux étapes successives : par addition d'oxygène sur les radicaux carbonyles et phényles (2), puis par arrachement d'hydrogène des cycles aromatiques (3).
- (iii) La dismutation étant impossible, la terminaison entre deux radicaux alkyles (i.e. carbonyles et phényles) se fait exclusivement par couplage intra (Fig. 1) ou intermoléculaire (Fig. 2). De plus, ce dernier ne conduit pas obligatoirement à un nœud de réticulation (X). Il peut aussi entraîner la reformation d'une chaîne macromoléculaire (Fig. 11). Un rendement de suppression de coupures de chaînes ( $\gamma_{4S}$ ) a été introduit dans l'étape (4) pour tenir compte de cette alternative.
- (iv) Enfin, dans le domaine de températures exploré (entre 523 et 593 K), les ponts peroxydes ne peuvent pas survivre. Ainsi, les recombinaisons entre radicaux peroxy (5 et 6) ne sont pas terminantes. Les radicaux alkoxydes (i.e. carboxyles et phénoxydes) ainsi formés se réarrangent rapidement pour donner les mêmes produits de dégradation que dans l'étape (1u), sauf les phénols.

### 3.4 Modèle cinétique

Un système d'équations différentielles (SED) a été dérivé du schéma mécanistique précédent en utilisant les concepts classiques de la cinétique chimique. Il donne accès aux variations locales des concentrations de l'ensemble des produits réactifs (i.e. Polymère, POOH,  $P^\bullet$ ,  $PO_2^\bullet$  et PH) et inactifs (i.e. CO,  $CO_2$ , BP, Q, Ph, AB,  $H_2O$ , F, BF, S et X) impliqués dans le schéma. Si l'on ne s'intéresse qu'aux concentrations des produits inactifs

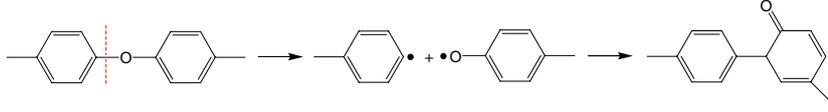


Fig. 9. Exemple de couplage entre radicaux primaires dans l'étape (0).

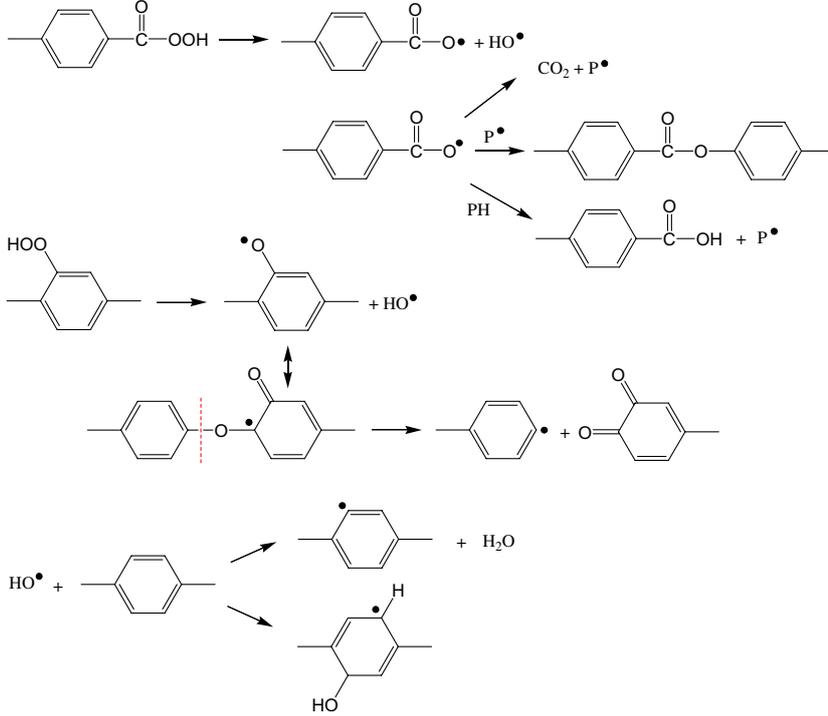


Fig. 10. Exemple d'actes chimiques menant à la variété de produits de dégradation de l'étape d'amorçage (1u).

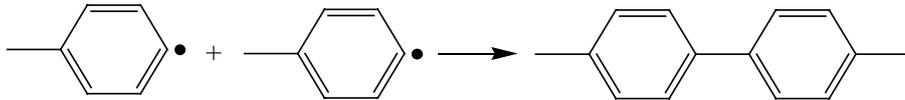


Fig. 11. Couplage entre radicaux phényles entraînant la reformation d'une chaîne macromoléculaire (-S).

mesurées expérimentalement dans cette étude, ce SED se réduit à :

$$\frac{d[\text{Polymère}]}{dt} = -k_0 [\text{Polymère}] \quad (5)$$

$$\frac{d[\text{POOH}]}{dt} = k_{1u} [\text{POOH}] + k_3 [\text{PO}_2^\bullet] [\text{PH}] \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{P}^\bullet]}{dt} = & 2k_0 [\text{Polymère}] + 2k_{1u} [\text{POOH}] \\ & - k_2 [\text{P}^\bullet] [\text{O}_2] + k_3 [\text{PO}_2^\bullet] [\text{PH}] - 2k_4 [\text{P}^\bullet]^2 \\ & + k_5 [\text{P}^\bullet] [\text{PO}_2^\bullet] + 2k_6 [\text{PO}_2^\bullet]^2 \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{PO}_2^\bullet]}{dt} = & k_2 [\text{P}^\bullet] [\text{O}_2] - k_3 [\text{PO}_2^\bullet] [\text{PH}] \\ & - k_5 [\text{P}^\bullet] [\text{PO}_2^\bullet] - 2k_6 [\text{PO}_2^\bullet]^2 \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{PH}]}{dt} = & -(\gamma_{1E} + \gamma_{1A}) k_{1u} [\text{POOH}] - k_3 [\text{PO}_2^\bullet] [\text{PH}] \\ & - 2\gamma_{1A} k_5 [\text{P}^\bullet] [\text{PO}_2^\bullet] - 2\gamma_{1A} k_6 [\text{PO}_2^\bullet]^2 \end{aligned} \quad (9)$$

$$\frac{d[\text{BP}]}{dt} = \gamma_{1B} k_{1u} [\text{POOH}] \quad (10)$$

$$\frac{d[\text{Ph}]}{dt} = (1 - \gamma_{1E}) k_{1u} [\text{POOH}] \quad (11)$$

$$\frac{d[\text{AB}]}{dt} = \gamma_{1A} k_{1u} [\text{POOH}] \quad (12)$$

$$\frac{d[\text{F}]}{dt} = \gamma_{4F} k_4 [\text{P}^\bullet]^2 \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} = & \gamma_{0S} k_0 [\text{Polymère}] + \gamma_{1S} k_{1u} [\text{POOH}] \\ & - \gamma_{4S} k_4 [\text{P}^\bullet]^2 + 2\gamma_{1S} k_5 [\text{P}^\bullet] [\text{PO}_2^\bullet] \\ & + 2\gamma_{1S} k_6 [\text{PO}_2^\bullet]^2 \end{aligned} \quad (14)$$

$$\frac{dX}{dt} = \gamma_{4X} k_4 [\text{P}^\bullet]^2 \quad (15)$$

Les Équations (5) à (15) ont été résolues à l'aide du solveur ODE23s implanté dans le logiciel commercial

Matlab® et des conditions initiales ( $t = 0$ ) et aux limites (à tout instant  $t$ ) suivantes :

$$\begin{aligned} [\text{Polymère}]_0 &= 13 \text{ mol.L}^{-1}; [\text{POOH}]_0 = \\ &10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}; [\text{P}\bullet]_0 = [\text{PO}_2\bullet]_0 = 0; [\text{PH}]_0 = \\ &56 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{O}_2]_t = [\text{O}_2]_0 = S_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{O}_2} \end{aligned}$$

où  $S_{\text{O}_2} = 6,5 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$  est le coefficient de solubilité d'oxygène dans la matrice PEEK [21] et  $P_{\text{O}_2}$  est la pression partielle d'oxygène dans l'environnement d'exposition. À titre d'exemple, dans l'air à pression atmosphérique, on a :  $P_{\text{O}_2} = 2,1 \times 10^4 \text{ Pa}$  d'où  $[\text{O}_2]_0 = 1,37 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

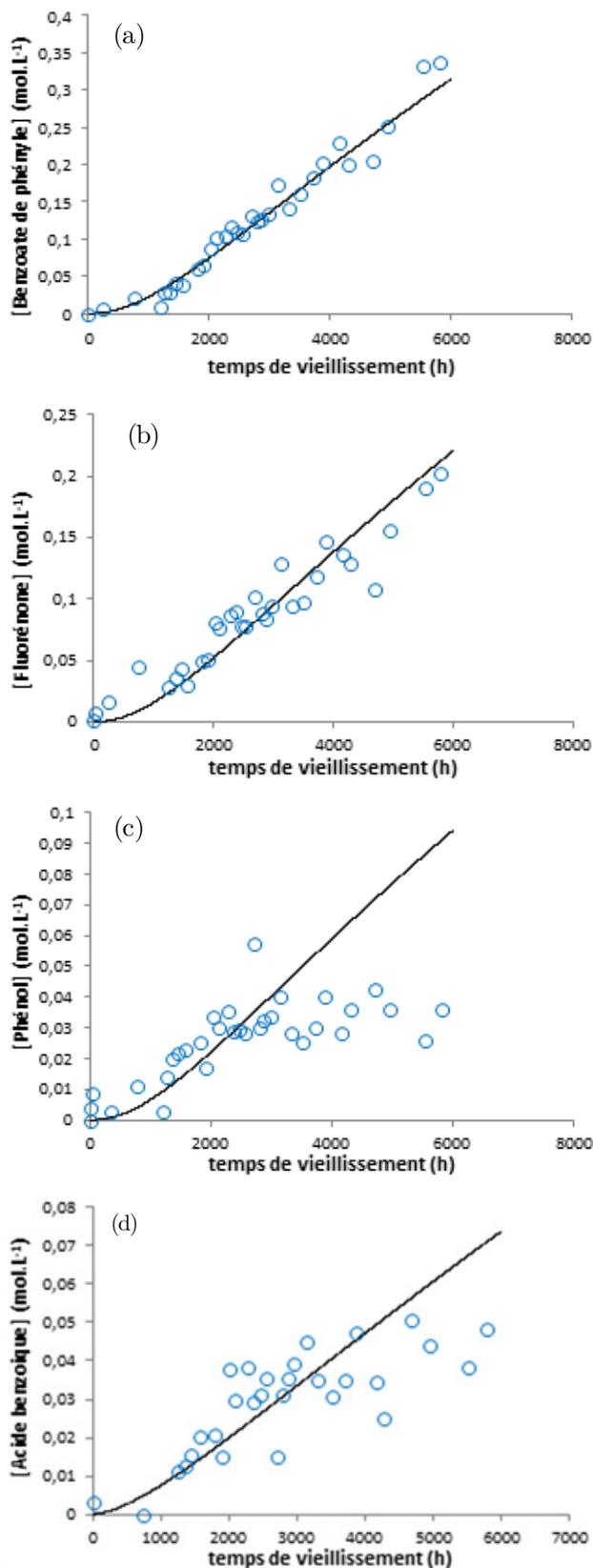
L'évolution de  $T_g$  a été déduite de celles de S et X à l'aide de l'Équation (4).

### 3.5 Validité du modèle cinétique

La validité du modèle cinétique a été vérifiée en tentant de simuler au mieux les données expérimentales obtenues dans cette étude. À titre d'exemple, les Figures 12 et 13 montrent les simulations obtenues dans l'air à 523 K. Un accord satisfaisant a été obtenu entre la théorie et l'expérience.

Les valeurs correspondantes des constantes de vitesses  $k_i$  et des rendements  $\gamma_i$  sont récapitulées dans le Tableau 4. Signalons que trois rendements ( $\gamma_{0s}$ ,  $\gamma_{0c}$  et  $\gamma_{4x}$ ) ont été déterminés préalablement à cette étude pour rendre compte des résultats expérimentaux de la littérature sur le vieillissement radiochimique du PEEK [17–19]. Les valeurs des autres paramètres appellent les commentaires suivants :

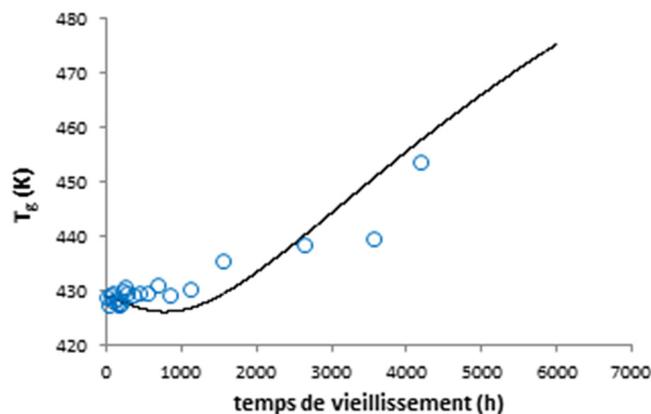
- (i) L'amorçage par décomposition des hydroperoxydes prédomine largement sur l'amorçage par rupture de la chaîne macromoléculaire. La constante  $k_{1u}$  est donc fixée par la durée de la période d'induction, puisque  $t_i$  est de l'ordre de  $3/k_{1u}$  [22].
- (ii) Comme attendu, la première étape de propagation (2) est très rapide :  $k_2 = 10^8 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et indépendante de la nature du substrat polymère [23]. Au contraire, la deuxième étape (3) est beaucoup plus lente. Rappelons que d'après Korcek [24],  $\text{Log}(k_3)$  serait une fonction linéaire décroissante de l'énergie de dissociation  $E_D$  de la liaison C-H.  $k_3$  devrait donc être beaucoup plus rapide pour les polyoléfines ( $E_D = 393 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour le PE et  $378 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour le PP) que pour les polymères aromatiques ( $E_D = 415 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). En utilisant les relations proposées par Korcek, on peut calculer  $k_3$  à  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ . Il vient :  $k_3(\text{PP}) = 3,1 \times 10^1 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [25],  $k_3(\text{PE}) = 7,7 \times 10^2 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [26] et  $k_3(\text{PEEK}) = 3,9 \times 10^{-3} \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [27]. Cette dernière valeur est très proche de celle déterminée par le modèle dans cette étude, bien qu'elle ait été obtenue à partir de la relation établie pour les radicaux peroxy tertiaires (en effet, il n'existe toujours pas à ce jour de relation pour les radicaux phényles).
- (iii) À  $523 \text{ K}$ , les ponts peroxydes ne pouvant pas survivre, la recombinaison des radicaux peroxy (6) n'est



**Fig. 12.** Simulation de l'évolution des concentrations en benzoate de phényle (a), fluorénone (b), phénols (c) et acide benzoïque (d) au cours du vieillissement thermique du PEEK dans l'air à  $523 \text{ K}$ .

**Tableau 4.** Valeurs de paramètres du modèle cinétiques utilisées pour simuler la dégradation thermique du PEEK à 523 K.

| $k_0$               | $k_{1u}$           | $k_2$         | $k_3$                                   | $k_4$         | $k_5$              | $k_6$         |               |               |
|---------------------|--------------------|---------------|---|---------------|--------------------|---------------|---------------|---------------|
| $5 \times 10^{-13}$ | $4 \times 10^{-7}$ | $10^8$        | $6 \times 10^{-3}$                      | $10^{11}$     | $3 \times 10^{10}$ | $10^8$        |               |               |
| (s <sup>-1</sup> )  |                    |               | (L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ) |               |                    |               |               |               |
| $\gamma_{0C}$       | $\gamma_{1E}$      | $\gamma_{1B}$ | $\gamma_{1A}$                           | $\gamma_{4F}$ | $\gamma_{0S}$      | $\gamma_{1S}$ | $\gamma_{4X}$ | $\gamma_{4S}$ |
| 1                   | 97                 | 10            | 0,0022                                  | 7             | 20                 | 0,038         | 50            | 0             |
| (%)                 |                    |               |   |               |                    |               |               |               |



**Fig. 13.** Simulation de l'évolution de la température de transition vitreuse au cours du vieillissement thermique du PEEK dans l'air à 523 K.

donc pas terminante. Rappelons les ordres de grandeur de la constante de vitesse correspondante dans les polyoléfines :  $k_6(\text{PP}) = 1,1 \times 10^8 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  [25] et  $k_6(\text{PE}) = 8,2 \times 10^7 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  [26]. On remarque que :  $k_6(\text{PEEK}) \approx k_6(\text{PE}) \approx k_6(\text{PP})$ . Il semblerait donc que cette constante soit peu dépendante de la nature et de la structure chimique du polymère.

(iv) Pour l'instant, les valeurs des constantes  $k_4$  et  $k_5$  ont été fixées de manière arbitraire. Des essais de vieillissement thermique à des pressions partielles d'oxygène supérieures à la pression atmosphérique permettraient de les déterminer [23].

## 4 Conclusions

La dégradation thermique de la matrice PEEK a été étudiée dans l'air à l'état solide typiquement entre 523 et 593 K, i.e. dans un domaine de températures encore inexploré. Les principaux résultats obtenus dans cette étude peuvent être brièvement résumés comme suit. À ces températures, la réticulation prédomine largement sur les coupures de chaînes. De nombreux produits de dégradation s'accumulent dans la matrice PEEK, certains d'entre eux ont clairement été mis en évidence par spectrophotométrie IR. Il s'agit des phénols (à  $3650 \text{ cm}^{-1}$ ), de l'acide benzoïque (à  $3525 \text{ cm}^{-1}$ ), du benzoate de phényle (à  $1739 \text{ cm}^{-1}$ ) et de la fluorénone (à  $1718 \text{ cm}^{-1}$ ). Les prédominances relatives des bandes d'absorption IR de

ces deux derniers produits s'inversent au passage du point de fusion.

Un schéma mécanistique d'oxydation de la matrice PEEK a été proposé sur cette base de résultats. Un modèle cinétique a été dérivé de ce schéma et sa validité a été vérifiée avec succès dans l'air à 523 K. Les valeurs des constantes de vitesse et des rendements de formation des différents produits de dégradation sont tout à fait réalistes. Des essais de vieillissement à des pressions partielles d'oxygène supérieures à la pression atmosphérique seront réalisés dans les tous prochains mois pour tenter d'identifier les constantes de vitesse  $k_4$  et  $k_5$ .

## Références

- [1] K.C. Cole, I.G. Casella, *Thermochim. Acta* **211** (1992) 209-228
- [2] M. Day, D. Sally, D.M. Wiles, *J. Appl. Polym. Sci.* **40** (1990) 1615-1625
- [3] J.N. Hay, D.J. Kimmish, *Polymer* **28** (1987) 2047-2051
- [4] A. Jonas, R. Legras, *Polymer* **32** (1991) 2691-2706
- [5] P. Patel, T.R. Hull, R.W. McCabe, D. Flath, J. Grasmeder, M. Percy, *Polym. Degrad. Stab.* **95** (2010) 709-718
- [6] C. Nicodeau, Modélisation du soudage en continu de composites à matrice thermoplastique, Thèse, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Centre de Paris, 2005
- [7] M. Day, T. Suprunchuk, J.D. Cooney, D.M. Wiles, *J. Appl. Polym. Sci.* **36** (1988) 1097-1106
- [8] K.L. White, L. Jin, N. Ferrer, M. Wong, T. Bremner, H.J. Sue, *Polym. Eng. Sci.* **53** (2013) 651-661
- [9] E. Richaud, P. Ferreira, L. Audouin, X. Colin, J. Verdu, C. Monchy-Leroy *Eur. Polym. J.* **46** (2010) 731-743
- [10] S. Giancaterina, A. Rossi, A. Rivaton, J.L. Gardette, *Polym. Degrad. Stab.* **68** (2000) 133-144
- [11] F. Gugumus, *Polym. Degrad. Stab.* **65** (1999) 5-13
- [12] D.J. Carlsson, D.M. Wiles, *Macromolecules* **2** (1969) 587-597
- [13] J. Lacoste, D.J. Carlsson, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **30** (1992) 493-500
- [14] T.G. Fox, P.J. Flory, *J. Appl. Phys.* **21** (1950) 581-591
- [15] D.W. V.Krevelen, K.T. Nijenhuis, Properties of Polymers, vol. Fourth completely revised edition. Elsevier, 2009
- [16] J.L. Bolland, G. Gee, *Trans. Faraday Soc.* **42** (1946) 244

- [17] E.-S.A. Hegazy, T. Sasuga, M. Nishii, T. Seguchi, *Polymer* **33** (1992) 2897-2903
- [18] E.-S.A. Hegazy, T. Sasuga, T. Seguchi, *Polymer* **33** (1992) 2911-2914
- [19] K. Heiland, D.J.T. Hill, J.L. Hopewell, D.A. Lewis, J.H. O'Donnell, P.J. Pomery, A.K. Whittaker, Measurement of Radical Yields To Assess Radiation Resistance in Engineering Thermoplastics, *Polymer Durability*, American Chemical Society, R. L. Washington, DC, 1996, Vol. 249, pp. 637-649
- [20] J. Pospíšil, *Polym. Degrad. Stab.* **39** (1993) 103-115
- [21] L. Monson, S.I. Moon, C.W. Extrand, *J. Appl. Polym. Sci.* **127** (2013) 1637-1642
- [22] L. Audoin, L. Achimsky, J. Verdu, Modelling of Hydrocarbon Polymer Oxidation, 2nd edition, edited by S. Halim Hamid, New-York, Vol. 20, 2000, pp. 727-763
- [23] X. Colin, A. Tcharkhtchi, Thermal degradation of polymers during their mechanical recycling, in *Recycling : technological systems, management practices and environmental impact*, Nova Publishers, New York, 2013, Vol. 2
- [24] S. Korcek, J.H.B. Chenier, J.A. Howard, K.U. Ingold, *Can. J. Chem.* **50** (1972) 2285-2297
- [25] A. François-Heude, E. Richaud, A. Guinault, E. Desnoux, X. Colin, *J. Appl. Polym. Sci.* **132** (2015) 6
- [26] N. Khelidj, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, C. Monchy-Leroy, V. Prunier, *Polym. Degrad. Stab.* **91** (2006) 1598-1605
- [27] J. Verdu, Vieillessement oxydant des polymères [aspects cinétiques]. Hermès Science Publications, Lavoisier, Cachan, 2012