



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/10985/17930>

To cite this version :

Jacques CINQUIN, Bruno FAYOLLE, Xavier COLIN - Further progress in the kinetic modelling of the thermal oxidation of epoxy-diamine matrices - Matériaux & Techniques - Vol. 104, n°2, p.1-10 - 2016

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository

Administrator : scienceouverte@ensam.eu



Nouvelles avancées en modélisation cinétique de la thermo-oxydation des matrices époxy-diamine

Xavier Colin¹, Bruno Fayolle¹, et Jacques Cinquin²

Résumé – Le modèle cinétique mis au point pour décrire la thermo-oxydation de plusieurs substrats polyméthyléniques linéaires, dans des études antérieures menées au laboratoire PIMM, a été généralisé avec succès aux matrices époxy-diamine (EPO-DA) dans le cadre du projet de recherche « COMPosites Tièdes et INNovants » financé par le Fonds Unique Interministériel (FUI COMPTINN). Il est dérivé d'une réaction en chaîne radicalaire amorcée par décomposition des hydroperoxydes qui se propage par l'intermédiaire des liaisons C-H situées en α des hétéroatomes (O et N). De plus, il couple la diffusion d'oxygène et sa consommation chimique dans une équation bilan, donnant ainsi accès aux profils des événements chimiques dans l'épaisseur des échantillons ainsi qu'à leur évolution au cours du temps. Les différents paramètres de ce modèle ont été identifiés avant de vérifier son pouvoir prédictif. D'une part, les propriétés de transport d'oxygène ont été compilées de la littérature ou déterminées par perméation d'oxygène au laboratoire. D'autre part, les constantes de vitesse et les rendements des actes chimiques élémentaires ont été déterminés par méthode inverse à partir d'essais de thermo-oxydation menés entre 0,21 et 20 bars d'oxygène et entre 120 et 200 °C sur des films minces de matrice TACTIX. Au final, le modèle prédit fidèlement les valeurs des critères de vieillissement rapportées dans la littérature pour les matrices EPO-DA ou mesurées dans le cadre de ce projet de recherche, comme la vitesse maximale d'oxydation, la pression d'oxygène critique ou l'épaisseur de la couche oxydée.

Mots clés : Matrice époxy-diamine / thermo-oxydation / modèle cinétique / pression partielle d'oxygène

Abstract – Further progress in the kinetic modelling of the thermal oxidation of epoxy-diamine matrices. The kinetic model established for describing the thermal oxidation of linear poly-methylenic substrates, in previous studies conducted in the laboratory PIMM, has been successfully generalized to epoxy-diamine (EPO-DA) matrices in the framework of the research project “COMPosites Tièdes et INNovants” financially supported by the Fonds Unique Interministériel (FUI COMPTINN). It is derived from a radical chain reaction initiated by hydroperoxide decomposition which propagates via C-H bonds located in α of heteroatoms (N and O). Moreover, it couples oxygen diffusion and chemical consumption into a balance equation, giving thus access to the profiles of chemical events throughout the sample thickness and their changes versus time. The different parameters of this model have been identified before checking its predictive value. On the one hand, oxygen transport properties have been compiled from the literature or determined by oxygen permeametry in our laboratory. On the other, the rate constants and yields of the elementary chemical events have been determined by using the model as an inverse approach from thermal oxidation experiments made between 0.21 and 20 bars of oxygen and between 120 and 200 °C on thin films of TACTIX matrix. Finally, the model predicts accurately the values of ageing criteria reported in the literature for EPO-DA matrices or measured in the framework of this research project, such as the maximal oxidation rate, the critical oxygen pressure or the thickness of oxidized layer.

Key words: Epoxy-diamine matrix / thermal oxidation / kinetic model / oxygen partial pressure

1 Introduction

La grande majorité des structures en matériau composite utilisées dans le secteur aéronautique sont constituées d'une matrice époxy-diamine (EPO-DA) renforcée par des fibres de carbone. L'élaboration d'un outil de prédiction de l'état de dégradation de cette famille de polymères sous les effets couplés de la température, l'oxygène et la contrainte mécanique reste un enjeu d'actualité dans ce secteur. En effet, il permettrait non seulement aux constructeurs aéronautiques de prendre en compte une éventuelle altération des propriétés thermomécaniques des structures composites au moment de leur conception et de leur dimensionnement, mais aussi d'envisager l'emploi des matériaux composites dans des environnements thermochimiques plus agressifs.

L'objet de cet article est de présenter les grandes lignes d'un modèle cinétique général de thermo-oxydation des matrices EPO-DA et de vérifier sa validité. Après avoir rappelé les fondements théoriques et la structure de ce modèle, nous procéderons à l'identification de ses différents paramètres. Enfin, nous comparerons ses prédictions avec une compilation de données expérimentales de la littérature, mais aussi avec des résultats d'essais de thermo-oxydation menés au laboratoire entre 0,21 et 20 bars d'oxygène et entre 120 et 200 °C sur une matrice TACTIX.

2 Théorie

2.1 Sites d'oxydation

Les principaux sites d'oxydation des matrices EPO-DA sont les groupes oxy-méthylène ($-\text{CH}_2-\text{O}-$) et amino-méthylène ($-\text{CH}_2-\text{N}<$) des monomères de départ, mais aussi les groupes méthanol ($>\text{CH}(\text{OH})$) formés pendant les étapes de polycondensation des extrémités oxirane (du monomère époxy) et amine (du durcisseur). Ces deux types de groupes, ainsi que les monomères époxy desquels ils sont issus, sont rapportés au Tableau 1.

En effet, ces liaisons C-H possèdent une énergie de dissociation ($E_D \approx 376 \text{ kJ.mol}^{-1}$) bien plus faible que celle des liaisons C-H des séquences polyméthyléniques ($E_D \approx 393 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [1]. Korcek et al. [2] ont essayé d'élucider les relations structure/constante de vitesse de propagation (k_3) de l'oxydation. D'après ces auteurs, $\text{Log}(k_3)$ serait une fonction linéaire décroissante de E_D . À titre d'information, les paramètres d'Arrhenius et les ordres de grandeur de k_3 à 30 °C des principaux types de liaisons méthyléniques C-H sont donnés au Tableau 2. Ces valeurs sont issues d'études antérieures menées au laboratoire [3-7].

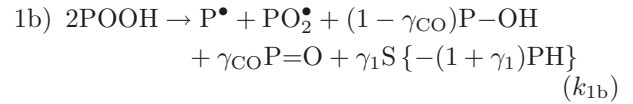
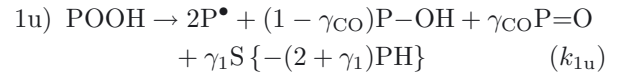
Tout comme les polyesters [5] et les polyamides (PA) aliphatiques [6], les matrices EPO-DA vont donc subir une oxydation beaucoup plus sévère que le polyéthylène (PE). À titre d'illustration, la concentration en sites d'oxydation $[\text{PH}]$ de quelques matrices EPO-DA usuelles est rapportée au Tableau 3. Cette concentration est en

général élevée : $[\text{PH}] \approx 33$ et 24 mol.L^{-1} pour les matrices Epon 828-Jeffamine et Epon 828-Ancamine respectivement. Cependant, lorsque la DDS est l'agent de réticulation, les groupes sulfonyles protègent les groupes amino-méthylène contre l'attaque radicalaire. En effet, la forte électronégativité de ces groupes renforce significativement la solidité de la liaison C-H, réduisant ainsi l'arrachabilité de l'atome d'hydrogène. C'est pourquoi la concentration en sites d'oxydation de la matrice TACTIX est bien plus faible : $[\text{PH}] \approx 10 \text{ mol.L}^{-1}$.

2.2 Schéma mécanistique

Le mécanisme d'oxydation dit en « boucle fermée », mis au point au laboratoire pour les matrices polyméthyléniques dans des études antérieures [3-6], a été naturellement choisi pour décrire la thermo-oxydation des matrices EPO-DA dans cette étude. Sa généralisation aux matrices EPO-DA a nécessité un réajustement des rendements de consommation du substrat PH dans les différentes réactions bilan (i.e. impliquant plusieurs actes chimiques élémentaires). Sa version finale [6] est rappelée ci-dessous :

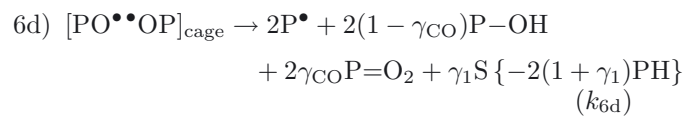
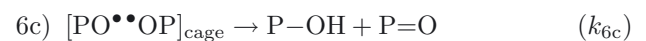
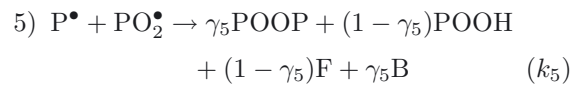
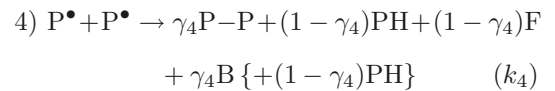
– Amorçage :



– Propagation :



– Recombinaisons (terminantes et non-terminante) :



où PH ; POOH ; P^\bullet ; PO_2^\bullet et PO^\bullet ; POOP, P-OH et P=O ; F ; S et B désignent respectivement un site d'oxydation ; un hydroperoxyde ; des radicaux alkyle, peroxy et alkoxy ; des groupes peroxyde, hydroxyle et carbonyle ; une double liaison ; une coupure de chaîne et un nœud de

Tableau 1. Principaux sites d'oxydation des matrices EPO-DA. Abréviations : DiGlycidylEther du Bisphénol A (DGEBA), DiGlycidylEther du Bisphénol F (DGEBF), DiGlycidyl Ether du Bisphénol D (DGEBD), TriGlycidyléther du ParaAminoPhenol (TGPAP), TriGlycidyléther du TriPhenylMéthane (TGTPM), TetraGlycidyléther du Méthylène DiAniline (TGMDA).

Monomères époxy de départ	Sites d'oxydation
Tous : DGEBA, DGEBF, DGEBD, TGPAP, TGTPM, TGMDA, etc.	$\text{—O—CH}_2\text{—}\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{—CH}_2\text{—N}\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$
TGPAP et TGMDA	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{—N—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—N}\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \\ \\ \text{CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—N}\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \\ \\ \text{OH} \end{array}$

Tableau 2. Paramètres d'Arrhenius et ordres de grandeur de la constante k_3 à 30 °C pour les principaux types de liaisons C–H méthyléniques [3–7].

Liaison C–H	k_{30} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	E_3 (kJ.mol ⁻¹)	k_3 à 30 °C (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)
–CH ₂ –CH ₂ –	$1,5 \times 10^{10}$	73	$4,0 \times 10^{-3}$
–CH=CH–CH ₂ –	$4,0 \times 10^9$	68	$7,7 \times 10^{-3}$
–CH ₂ –O– ou –CH ₂ –N<	$1,8 \times 10^9$	63	$2,5 \times 10^{-2}$

Tableau 3. Masse molaire de l'unité monomère répétitive (m_{UCR}), densité (ρ) et concentration en sites d'oxydation (PH) de réseaux EPO-DA parfaits (i.e. obtenus à partir d'un mélange stoechiométrique de monomères époxy et diamine). ^(a) Matrice commercialisée sous la référence 977-2 par la société Cytec Fiberite. ^(b) Matrice commercialisée sous le nom de TACTIX par la société Hunstman.

Matrice	m_{UCR} (g.mol ⁻¹)	ρ	[PH] (mol.L ⁻¹)	Référence
Epon 828-Jeffamine D230	910	1,20	32,7	[8]
Epon 828-Ancamine 2049	918	1,16	24,2	[8]
^(a) DGEBF/TGPAP-DDS	1362	1,31	15,4	[9]
^(b) Tactix 123/Tactix 742-DDS	1674	1,11	10,6	cette étude

réticulation. k_i sont les constantes de vitesse des réactions. γ_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) La propagation de l'oxydation, par arrachement des hydrogènes les plus labiles (3), conduit à la formation d'une espèce chimique très instable : le groupe hydroperoxyde (POOH). En effet, l'énergie de dissociation de la liaison O–O est extrêmement faible : $E_D \approx 150 \text{ kJ.mol}^{-1}$, contre plus de 280 kJ.mol^{-1} pour toutes les autres liaisons chimiques (i.e. C–O, C–N, C–C et C–H) présentes dans le réseau macromoléculaire. Ce principal produit de propagation va donc être, dès le début de l'exposition sinon très rapidement, la principale source de radicaux. Ce caractère en « boucle fermée » permet de rendre compte de la forte auto-accelération de l'oxydation au terme d'une période d'incubation, communément appelée « période d'induction ». Il est important de rappe-

ler que la concentration initiale en hydroperoxydes $[\text{POOH}]_0$ est cinétiquement équivalente à l'ensemble des défauts de structure (produits d'oxydation créés pendant la synthèse et/ou la mise en œuvre) et des espèces extrinsèques (résidus catalytiques, complexe substrat- O_2 , etc.) responsables des tous premiers actes d'oxydation.

- (ii) Les POOH se décomposent thermiquement suivant deux modes : uni (1u) et bimoléculaire (1b). Si la matrice n'est pas trop pré-oxylée (i.e. si $[\text{POOH}]_0 < [\text{POOH}]_C$), leur décomposition démarre en mode unimoléculaire. Le mode bimoléculaire prédomine ensuite dès que $[\text{POOH}]$ dépasse une valeur critique $[\text{POOH}]_C$ qui diminue avec la température suivant une loi d'Arrhenius. Pour les matrices EPO-DA, $[\text{POOH}]_C = 6,8 \times 10^3 \exp(-40\,000/RT) \text{ mol.L}^{-1}$. Au contraire, si $[\text{POOH}]_0 > [\text{POOH}]_C$, l'oxydation est amorcée par le mode bimoléculaire pendant toute la durée d'exposition. C'est généralement le cas à basse température (typiquement lorsque $T < 100 \text{ °C}$).

- (iii) L'écriture des réactions d'amorçage (1u et 1b) peut paraître surprenante en raison de l'apparent non-respect de la stoechiométrie. En fait, il s'agit de réactions bilan qui impliquent plusieurs actes chimiques élémentaires. Leur écriture ne sera pas détaillée ici, mais le lecteur peut consulter la référence [6] pour de plus amples détails. Signalons toutefois que cette écriture est tout à fait justifiée car la décomposition des POOH est l'étape limitante. De plus, il est justifié d'utiliser les mêmes rendements pour la formation des différents produits inactifs (P-OH, P=O et S) car ce sont les mêmes réactifs (PO• et PH) qui sont impliqués dans ces deux réactions bilan. Cependant, en raison de la méconnaissance de la nature exacte du groupe carbonyle et ainsi, la valeur de son coefficient d'extinction molaire, il a été nécessaire d'introduire un rendement apparent γ_{CO} et de le distinguer du rendement réel des coupures de chaînes γ_1 .
- (iv) Les réactions de terminaison entre deux radicaux alkyles (4) et entre un radical alkyle et un radical peroxy (5) sont aussi des réactions bilan. En effet, elles impliquent deux actes chimiques élémentaires : le couplage et la dismutation. Dans ce cas, γ_4 et γ_5 sont les rendements de formation des nœuds de réticulation. En revanche, la réaction de recombinaison entre deux radicaux peroxy (6) a été volontairement décomposée en une série de 4 actes chimiques élémentaires (6a, 6b, 6c et 6d) pour faire apparaître de manière explicite la recombinaison non-terminante, mais aussi les rendements de formation des nœuds de réticulation et des coupures de chaînes. En effet, la terminaison des radicaux PO_2^\bullet n'est pas totalement efficace. À titre d'exemple, à 150 °C, plus de 70 % des radicaux PO^\bullet s'échappent de la cage pour amorcer de nouvelles chaînes d'oxydation.
- (v) Enfin, les produits inactifs moléculaires (P-OH et P=O) et macromoléculaires (S et B) se forment exclusivement dans les réactions d'amorçage et de recombinaison.

2.3 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 réactifs (i.e. POOH, P^\bullet , PO_2^\bullet , $[PO^{\bullet\bullet}OP]_{cage}$, PH et O_2) impliqués dans le schéma. Si, par ailleurs, on ne s'intéresse qu'aux produits inactifs les plus importants d'un point de vue pratique car facilement mesurables expérimentalement, comme l'oxygène consommé par la réaction chimique ($O_{2\text{ abs}}$), le groupe carbonyle (P=O) et les modifications macromoléculaires (B et S), ce SED se réduit à :

Voir equations (1)–(10) page suivante.

où D_{O_2} est le coefficient de diffusion d'oxygène et z la coordonnée spatiale suivant l'épaisseur de la pièce. R_{O_2} est la vitesse d'oxydation.

Les équations 1 à 10 ont été résolues simultanément en espace (z) et en temps (t) à l'aide des solveurs ODE23s et ODE15s implantés dans le logiciel commercial Matlab® et des conditions initiales et aux limites suivantes :

- (i) À $t = 0$, en tout point z de l'épaisseur de la pièce :

$$[POOH](z, 0) = [POOH]_0$$

$$[P](z, 0) = [PO_2^\bullet](z, 0) = [PO^{\bullet\bullet}OP]_{cage}(z, 0) = 0$$

$$[PH](z, 0) = [PH]_0$$

$$\text{et } [O_2](z, 0) = [O_2]_0 = S_{O_2} \cdot P_{O_2}$$

- (ii) À tout instant t , en surface de la pièce $z = \pm L$:

$$[O_2](-L, t) = [O_2](+L, t) = [O_2]_0 = S_{O_2} \cdot P_{O_2}$$

où S_{O_2} est le coefficient de solubilité d'oxygène dans la matrice EPO-DA et P_{O_2} est la pression partielle d'oxygène dans l'environnement d'exposition.

Signalons que la matrice TACTIX a été post-cuite pendant au moins 200 h à 200 °C sous vide primaire (i.e. 10^{-3} bar) pour atteindre sa densité de réticulation maximale tout en évitant une pré-oxydation avant les essais de vieillissement thermique. À titre d'information, sa T_g a été mesurée à 263 °C par spectrométrie mécanique (DMTA) en mode traction/compression à une fréquence de 1 Hz au cours d'une montée en température à la vitesse de 2 °C.min⁻¹. Elle est donc très proche de la valeur théorique du réseau idéal estimée à 265,7 °C [10]. Des précautions similaires ont été prises pour les autres matrices EPO-DA étudiées au préalable dans la littérature, en particulier pour la matrice 977-2 [9]. C'est la raison pour laquelle une très faible concentration en défauts de structure a été choisie pour simuler le vieillissement thermique des matrices EPO-DA dans cette étude : $[POOH]_0 = 10^{-4}$ mol.L⁻¹. Pour la même raison, la concentration initiale en sites d'oxydation $[PH]_0$ a été prise égale à celle du réseau idéal correspondant (voir Tab. 3).

La première étape de cette étude a consisté à déterminer les valeurs des différents paramètres du modèle cinétique. D'une part, les propriétés de transport d'oxygène (S_{O_2} et D_{O_2}) des matrices EPO-DA ont été estimées à partir d'une compilation des données expérimentales de la littérature, et vérifiées sur la matrice TACTIX par perméométrie. D'autre part, les constantes de vitesse (k_{1u} , k_{1b} , k_2 , k_3 , k_4 , k_5 , k_{6a} , k_{6b} , k_{6c} et k_{6d}) et les rendements (γ_1 , γ_{CO} , γ_4 et γ_5) ont été déterminés à l'aide d'essais de thermo-oxydation menés au laboratoire entre 0,21 et 20 bars d'oxygène et entre 120 et 200 °C sur des films de matrice TACTIX de faible épaisseur (typiquement inférieure à 100 μm).

3 Paramètres du modèle cinétique

3.1 Propriétés de transport d'oxygène

Les Figures 1 et 2 présentent la compilation des valeurs de S_{O_2} et D_{O_2} des matrices EPO-DA de

$$\frac{d[\text{POOH}]}{dt} = -k_{1u} [\text{POOH}] - 2k_{1b} [\text{POOH}]^2 + k_3 [\text{PO}_2^\bullet] [\text{PH}] + (1-\gamma_5) k_5 [\text{P}^\bullet] [\text{PO}_2^\bullet] \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{P}^\bullet]}{dt} = 2k_{1u} [\text{POOH}] + k_{1b} [\text{POOH}]^2 - k_2 [\text{P}^\bullet] [\text{O}_2] + k_3 [\text{PO}_2^\bullet] [\text{PH}] - 2k_4 [\text{P}^\bullet]^2 - k_5 [\text{P}^\bullet] [\text{PO}_2^\bullet] + 2k_{6d} [\text{POOP}^{\bullet\bullet}]_{\text{cage}} \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{PO}_2^\bullet]}{dt} = k_{1b} [\text{POOH}]^2 + k_2 [\text{P}^\bullet] [\text{O}_2] - k_3 [\text{PO}_2^\bullet] [\text{PH}] - k_5 [\text{P}^\bullet] [\text{PO}_2^\bullet] - 2k_{6a} [\text{PO}_2^\bullet]^2 \quad (3)$$

$$\frac{d[\text{PO}^{\bullet\bullet}\text{OP}]_{\text{cage}}}{dt} = k_{6a} [\text{PO}_2^\bullet]^2 - (k_{6b} + k_{6c} + k_{6d}) [\text{PO}^{\bullet\bullet}\text{OP}]_{\text{cage}} \quad (4)$$

$$\frac{d[\text{PH}]}{dt} = -(2+\gamma_1) k_{1u} [\text{POOH}] - (1+\gamma_1) k_{1b} [\text{POOH}]^2 - k_3 [\text{PO}_2^\bullet] [\text{PH}] - 2(1+\gamma_1) k_{6d} [\text{PO}^{\bullet\bullet}\text{OP}]_{\text{cage}} \quad (5)$$

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = D_{\text{O}_2} \frac{\partial^2 [\text{O}_2]}{\partial z^2} - k_2 [\text{P}^\bullet] [\text{O}_2] + k_{6a} [\text{PO}_2^\bullet]^2 \quad (6)$$

$$\frac{d[\text{O}_{2\text{abs}}]}{dt} = R_{\text{O}_2} = k_2 [\text{P}^\bullet] [\text{O}_2] - k_{6a} [\text{PO}_2^\bullet]^2 \quad (7)$$

$$\frac{d[\text{P} = \text{O}]}{dt} = \gamma_{\text{CO}} k_{1u} [\text{POOH}] + \gamma_{\text{CO}} k_{1b} [\text{POOH}]^2 + (k_{6c} + 2\gamma_{\text{CO}} k_{6d}) [\text{PO}^{\bullet\bullet}\text{OP}]_{\text{cage}} \quad (8)$$

$$\frac{dS}{dt} = \gamma_1 k_{1u} [\text{POOH}] + \gamma_1 k_{1b} [\text{POOH}]^2 + 2\gamma_1 k_{6d} [\text{PO}^{\bullet\bullet}\text{OP}]_{\text{cage}} \quad (9)$$

$$\frac{dB}{dt} = \gamma_4 k_4 [\text{P}^\bullet]^2 + \gamma_5 k_5 [\text{P}^\bullet] [\text{PO}_2^\bullet] + k_{6b} [\text{PO}^{\bullet\bullet}\text{OP}]_{\text{cage}} \quad (10)$$

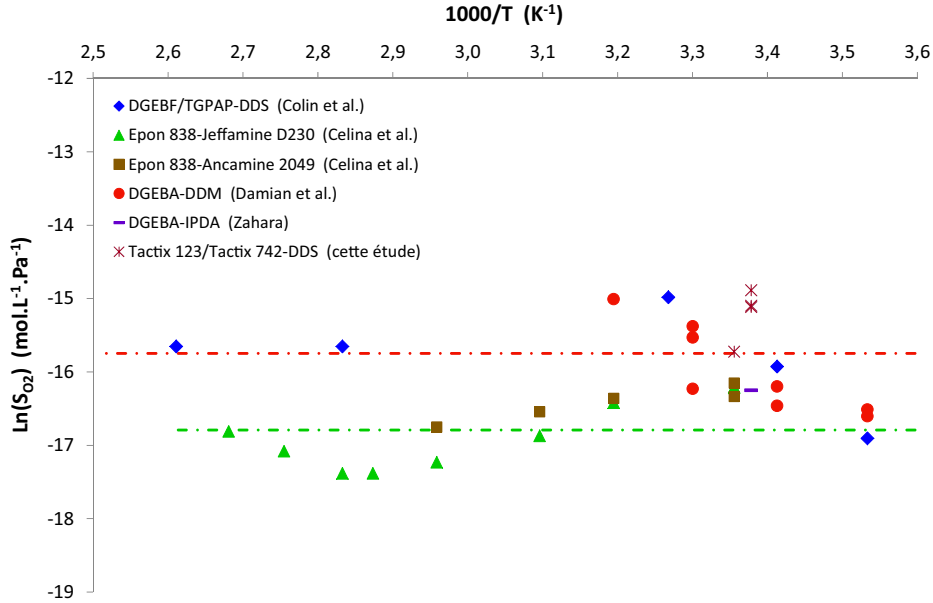


Fig. 1. Graphe d'Arrhenius entre 10 et 110 °C du coefficient de solubilité d'oxygène des matrices EPO-DA.

la littérature [8, 9, 11–14]. Les valeurs déterminées à température ambiante au laboratoire à l'aide des perméamètres Systech 8001 et Mocon Ox-Tran 2-21 sont également précisées.

Il apparaît clairement que S_{O_2} varie de manière erratique avec la température. Compte tenu de la dispersion relativement importante des valeurs expérimentales compilées de la littérature, on considérera, en première approche, que S_{O_2} est indépendant de la température. En revanche, D_{O_2} suit une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation comprise entre 20 et 45 kJ.mol⁻¹.

Ces résultats montrent clairement qu'il existe deux populations de matrices EPO-DA aux propriétés de transport d'oxygène distinctes. D'un côté, les matrices réticulées par une diamine aliphatique (Jeffamine D230, Ancamine 2049 ou IPDA) pour lesquelles :

$$S_{\text{O}_2} \approx 5,10 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}.\text{Pa}^{-1} \quad \text{et} \quad D_{\text{O}_2} \approx 1,05 \times 10^{-5} \exp \left(-\frac{42\,700}{RT} \right) \text{ m}^2.\text{s}^{-1} \quad (11)$$

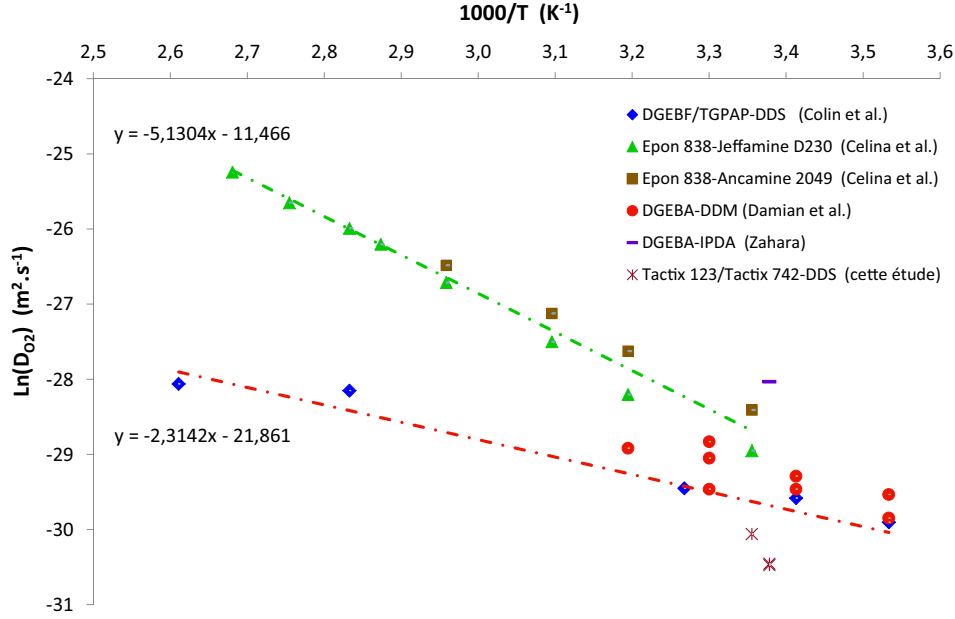


Fig. 2. Graphe d'Arrhenius entre 10 et 110 °C du coefficient de diffusion d'oxygène des matrices EPO-DA.

D'un autre, les matrices réticulées par une diamine aromatique (DDM ou DDS) pour lesquelles :

$$S_{O_2} \approx 1,45 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$$

$$\text{et } D_{O_2} \approx 3,21 \times 10^{-10} \exp - \frac{19\,300}{RT} \text{ m}^2.\text{s}^{-1} \quad (12)$$

Bien entendu, la matrice TACTIX suit ce dernier comportement. Il semblerait donc que la présence de structures aromatiques, *i.e.* de structures très rigides, au sein du réseau macromoléculaire favorise la dissolution de l'oxygène, mais freine aussi considérablement sa diffusion. À ce stade des investigations, des études plus approfondies sur une série de réseaux EPO-DA modèles apparaissent incontournables pour pouvoir élucider les relations structure/propriétés de transport d'oxygène.

3.2 Constantes de vitesse et rendements

Les valeurs des constantes k_i et des rendements γ_i ont été déterminées en utilisant le modèle cinétique (Éqs. (1)–(10)) en méthode inverse. Une procédure d'optimisation « par étapes » a été mise en place. Elle a d'abord consisté à tester le jeu de valeurs identifiées dans une étude antérieure pour les PA aliphatiques [6]. Cependant, toutes ces valeurs avaient été déterminées à l'état caoutchoutique, alors que la matrice TACTIX se trouve à l'état vitreux. Il a donc été nécessaire, dans une seconde étape, de modifier progressivement les valeurs de certains paramètres, principalement des constantes de vitesse dont les réactions impliquent des réactifs en très faible concentration, comme les radicaux peroxy. En effet, on s'attend à ce que ces constantes de vitesse soient directement impactées par le gel des mouvements moléculaires de grande amplitude (caractérisant la relaxation mécanique principale T_α associée à T_g). Il s'agit en priorité des constantes

de vitesse de recombinaison (k_{6i}) des radicaux PO_2^\bullet , puis de la constante k_3 , car l'étape de propagation n'implique qu'un seul radical PO_2^\bullet .

Le modèle cinétique a été utilisé pour simuler aussi fidèlement que possible l'accumulation des groupes carbonyles dans des films de matrice TACTIX de faible épaisseur (typiquement inférieure à 100 μm) entre 0,21 et 20 bars d'oxygène et entre 120 et 200 °C. La concentration moyenne (sur l'ensemble de l'épaisseur) des groupes $P=O$ a été déterminée par la loi de Beer-Lambert à partir de la densité optique DO de la bande d'absorption à 1725 cm^{-1} sur les spectres IR :

$$[P = O] = \frac{DO}{\text{ep} \cdot \varepsilon} \quad (13)$$

où ep est l'épaisseur des films et ε est le coefficient d'extinction molaire choisi à 500 $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ en première approche.

Les Figures 3 et 4 montrent des exemples de simulation numérique obtenus avec l'Équation (8). On voit que le modèle cinétique rend fidèlement compte de l'ensemble des résultats expérimentaux dans tout le domaine de pressions partielles d'oxygène et de températures exploré. Les valeurs des paramètres utilisées pour l'ensemble de ces simulations sont regroupées au Tableau 4. Les valeurs déterminées à 150 °C pour les PA aliphatiques [4] sont également mentionnées à titre indicatif. On note que les constantes k_{6i} sont cinq ordres de grandeur plus faibles pour la matrice TACTIX. En revanche, comme attendu, la constante k_3 est beaucoup moins impactée par le gel des mouvements moléculaires, puisqu'elle n'est réduite que de deux ordres de grandeur. Enfin, on remarque que les constantes de vitesse d'amorçage (k_{1u} et k_{1b}) sont environ 3 à 4 fois plus fortes pour la matrice TACTIX, probablement en raison d'une plus grande instabilité des POOH.

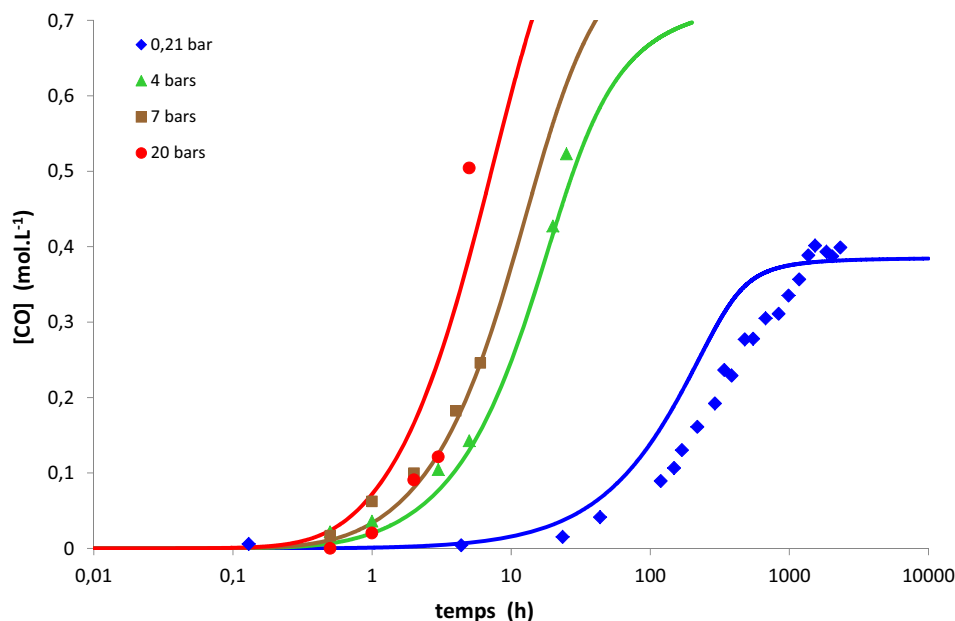


Fig. 3. Courbes d'accumulation des groupes carbonyles dans les films de matrice TACTIX entre 0,21 et 20 bars d'oxygène à 150 °C. Comparaison des simulations (traits continus) aux données expérimentales (points).

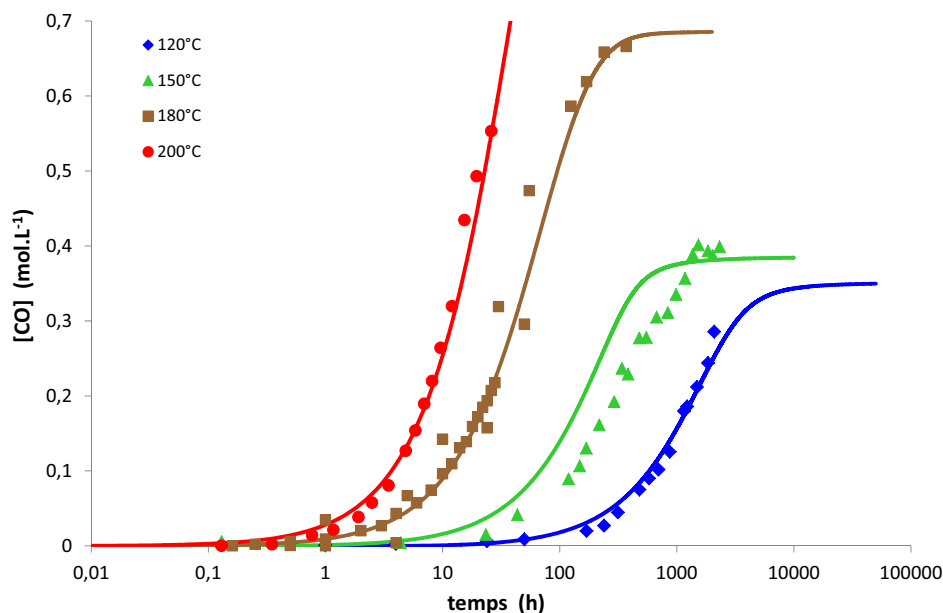


Fig. 4. Courbes d'accumulation des groupes carbonyles dans les films de matrice TACTIX sous 0,21 bar d'oxygène (air) entre 120 et 200 °C. Comparaison des simulations (traits continus) aux données expérimentales (points).

Non seulement le modèle cinétique rend fidèlement compte de la faible résistance à l'oxydation de la matrice TACTIX (caractérisée par une très courte période d'induction), mais il donne aussi accès à la valeur de la pression critique P_C à partir de laquelle l'oxygène se trouve en excès dans ce polymère : elle est de l'ordre de 5 bars à 150 °C. Signalons que la même valeur de P_C a été déterminée par ultra-micro-indentation pour une autre matrice EPO-DA : la matrice 977-2 [15]. Il semblerait donc que les paramètres, qui viennent d'être identifiés pour la matrice TACTIX, puissent aussi être généralisés

à la matrice 977-2, et même peut-être, à l'ensemble des matrices EPO-DA.

4 Validité du modèle cinétique

Une fois les valeurs de ses différents paramètres connues, le modèle cinétique a été mis à l'épreuve en tentant de prédire d'autres types de grandeurs physico-chimiques, comme la vitesse d'oxydation R_{O_2} et l'épaisseur de la couche oxydée ECO. Le choix de ces

Tableau 4. Valeurs des constantes de vitesses et rendements utilisées pour modéliser la cinétique d'oxydation de la matrice TACTIX entre 120 et 200 °C. Comparaison avec les valeurs déterminées à 150 °C pour les PA aliphatiques [6].

Matrice	TACTIX				PA
T (°C)	120	150	180	200	150
k_{1u} (s ⁻¹)	$8,0 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-2}$	$6,5 \times 10^{-2}$	$4,4 \times 10^{-4}$
k_{1b} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$2,1 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-2}$	$8,1 \times 10^{-2}$	$2,2 \times 10^{-1}$	$3,5 \times 10^{-3}$
k_2 (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	10^8	10^8	10^8	10^8	10^8
k_3 (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$7,0 \times 10^{-2}$	$2,9 \times 10^{-1}$	$9,9 \times 10^{-1}$	2,0	$3,0 \times 10^1$
k_4 (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$8,0 \times 10^{11}$	$8,0 \times 10^{11}$	$8,0 \times 10^{11}$	$8,0 \times 10^{11}$	$8,0 \times 10^{11}$
k_5 (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$3,0 \times 10^{11}$	$3,0 \times 10^{11}$	$3,0 \times 10^{11}$	$3,0 \times 10^{11}$	$5,0 \times 10^{11}$
k_{6a} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$9,0 \times 10^4$	$5,0 \times 10^5$	$2,3 \times 10^6$	$5,5 \times 10^6$	$9,5 \times 10^{10}$
k_{6b} (s ⁻¹)	10^3	10^3	10^3	10^3	$2,0 \times 10^8$
k_{6c} (s ⁻¹)	$1,0 \times 10^3$	$1,1 \times 10^3$	$1,2 \times 10^3$	$1,3 \times 10^3$	$3,4 \times 10^8$
k_{6d} (s ⁻¹)	$1,7 \times 10^3$	$5,0 \times 10^3$	$1,3 \times 10^4$	$2,3 \times 10^4$	$1,8 \times 10^9$
γ_1 (%)	60	60	60	60	100
γ_{CO} (%)	8,5	11,2	21,5	33,5	100
γ_4 (%)	50	50	50	50	55
γ_5 (%)	50	50	50	50	55

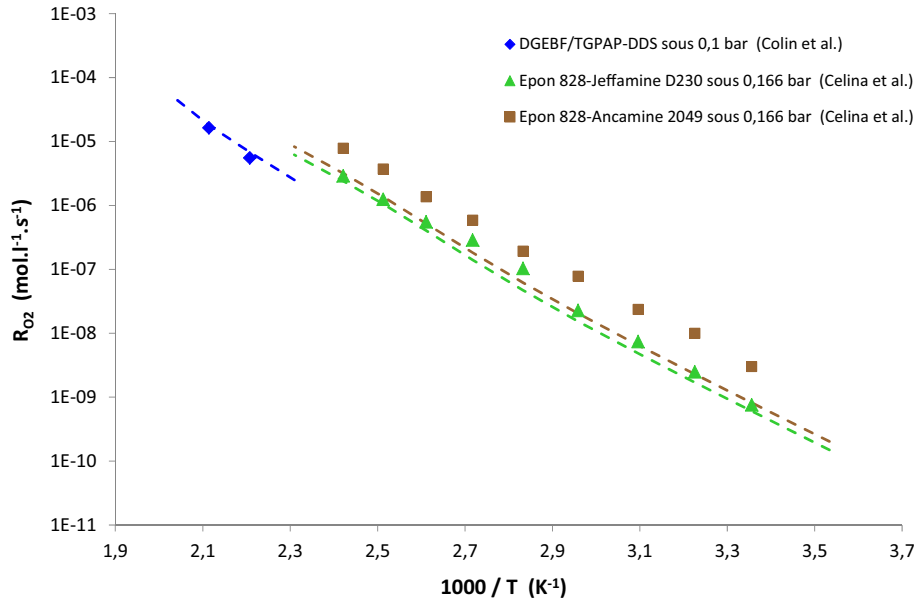


Fig. 5. Graphe d'Arrhenius entre et 25 et 200 °C de la vitesse maximale d'oxydation de films de matrices EPO-DA de 100 μ m d'épaisseur. Comparaison des simulations (traits continus) aux données expérimentales (points).

deux propriétés se justifie par le fait que leur calcul ne nécessite pas l'emploi d'hypothèse ou de paramètre ajustable supplémentaire (voir Éq. (7)), contrairement à la concentration des groupes carbonyles qui dépend du rendement γ_{CO} (Éq. (8)). Elles permettent donc de vérifier la validité du modèle cinétique sans aucune ambiguïté.

Les valeurs maximales de R_{O_2} entre 25 et 140 °C sous 0,166 bar d'oxygène pour les matrices Epon 828-Jeffamine et Epon 828-Ancamine [8] et entre 180 et 200 °C sous 0,1 bar d'oxygène pour la matrice 977-2 [9] ont été portées sur le diagramme d'Arrhenius de la Figure 5. On voit que le modèle cinétique rend compte de manière satisfaisante de l'ordre de grandeur de R_{O_2} dans tout le domaine de températures exploré.

Par ailleurs, les valeurs de ECO ont été déterminées, après vieillissement entre 0,21 et 20 bars d'oxygène à 200 °C, sur des plaques de matrice TACTIX de forte épaisseur (typiquement, de quelques millimètres) à l'aide de trois techniques analytiques équivalentes : la microscopie optique, le mapping IR et la nano-indentation. À titre d'exemple, les valeurs déterminées par microscopie optique ont été portées en fonction du temps d'exposition sur la Figure 6. On voit que ECO tend vers une valeur asymptotique de l'ordre de 200 μ m après 1000 h d'exposition sous 0,21 bar d'oxygène (air), mais après seulement 10 h d'exposition sous des pressions d'oxygène supérieures à 5 bars. La pression critique P_C est donc aussi de l'ordre de 5 bars à 200 °C pour la matrice TACTIX.

L'Équation (7) a été intégrée numériquement entre 0 et t pour calculer, à tout instant t , la quantité d'oxygène

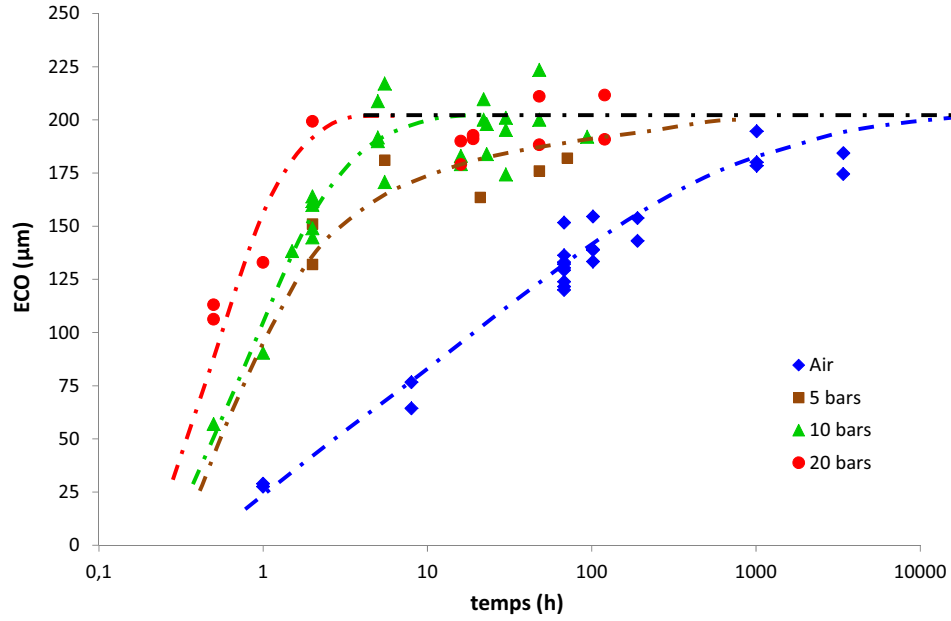


Fig. 6. Courbes cinétiques de l'épaisseur de couche oxydée de la matrice TACTIX entre 0,21 et 20 bars d'oxygène à 200 °C. Valeurs déterminées par microscopie optique sur des sections droites préalablement polies.

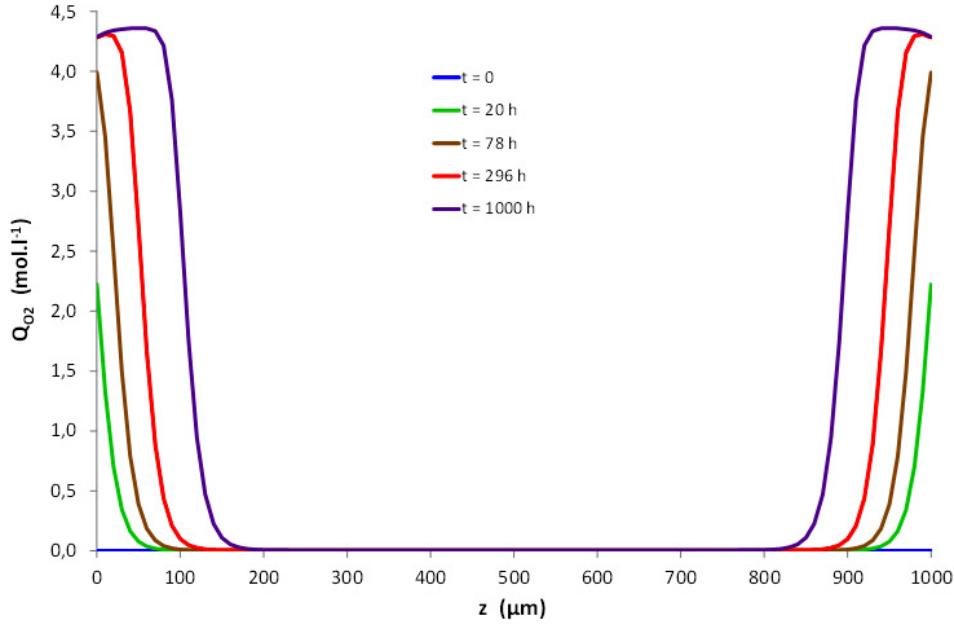


Fig. 7. Profils d'oxydation dans l'épaisseur d'une plaque de matrice TACTIX après 20, 78, 296 et 1000 h d'exposition sous 0,21 bar d'oxygène (air) à 200 °C.

$Q_{O_2}(z, t)$ consommée en tout point de l'épaisseur des plaques de matrice TACTIX. Les valeurs de Q_{O_2} ont ensuite été tracées en fonction de la profondeur z pour déterminer graphiquement l'ECO. La Figure 7 montre des exemples de simulation numérique sous 0,21 bar d'oxygène (air) à 200 °C. Le modèle cinétique prédit une oxydation très rapide de la surface des plaques jusqu'à une valeur maximale de Q_{O_2} de l'ordre de $4,3 \text{ mol.L}^{-1}$. En revanche, il prédit que le front d'oxydation progresse plus lentement vers le cœur des plaques. La valeur théorique de l'ECO est d'environ $200 \text{ } \mu\text{m}$ après 1000 h d'exposition

sous 0,21 bar d'oxygène (air), et d'environ $170\text{--}210 \text{ } \mu\text{m}$ après 10 heures d'exposition sous 10–20 bars d'oxygène. La validité du modèle cinétique est donc définitivement confirmée.

5 Conclusions

L'outil numérique, mis au point pour les matrices polyméthyléniques dans le cadre d'études antérieures [3–6], a été généralisé avec succès aux matrices EPO-DA dans

le cadre du projet FUI COMPTINN. Il donne accès aux profils d'oxydation dans l'épaisseur des échantillons, mais aussi à leur évolution au cours du temps d'exposition dans un large intervalle de pressions partielles d'oxygène (entre 0,21 et 20 bars) et de températures (entre 120 et 200 °C). Si les valeurs des constantes de vitesse des différentes réactions du schéma mécanistique sont maintenant relativement bien identifiées, en revanche, de nombreuses interrogations existent encore concernant les propriétés de transport d'oxygène.

L'outil numérique peut maintenant être utilisé pour prédire les concentrations des coupures de chaînes et des nœuds de réticulation à partir desquelles peuvent, à leur tour, être déduites les évolutions de propriétés thermomécaniques très importantes, d'un point de vue pratique en aéronautique, à savoir la température de transition vitreuse et du module d'Young. La détermination de ces relations structure/propriétés a récemment fait l'objet d'une publication [10].

Remerciements. Ce travail a été mené dans le cadre du projet du Fonds Unique Interministériel « COMPosites Tièdes et IN-Novants » (FUI COMPTINN, Référence F1010010P, période 2010-2014) dont l'objectif était de sélectionner des structures composites pour des applications tièdes et chaudes (typiquement entre 150 et 400 °C) en aéronautique civile. Les auteurs souhaitent remercier OSEO-DGCIS pour son soutien financier au travers des pôles de compétitivité ASTech, Aerospace Valley et Pegase.

Références

- [1] X. Colin, G. Teyssèdre, M. Fois, Ageing and degradation of multiphase polymer systems, dans Handbook of Multiphase Polymer Systems, édité par A. Boudenne, L. Ibos, Y. Candau et S. Thomas, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2011, Vol. 2/2, Chap. 21, pp. 797-841
- [2] S. Korcek, J.H.B. Chenier, J.A. Howard, K.U. Ingold, *Can. J. Chem.* **50** (1972) 2285-2297
- [3] N. Khelidj, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, C. Monchy-Leroy, V. Prunier, *Polym. Degrad. Stab.* **91** (2006) 1598-1605
- [4] X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, M. Rozental-Evesque, B. Rabaud, F. Martin, F. Bourguine, *Polym. Eng. Sci.* **49** (2009) 1429-1437
- [5] L.K. Nait-Ali, X. Colin, A. Bergeret, *Polym. Degrad. Stab.* **96** (2011) 236-246
- [6] C. El Mazry, M. Ben Hassine, O. Correc, X. Colin, *Polym. Degrad. Stab.* **98** (2013) 22-36
- [7] M. Coquillat, J. Verdu, X. Colin, L. Audouin, R. Nevière, *Polym. Degrad. Stab.* **92** (2007) 1334-1342
- [8] M. Celina, A.R. Dayile, A. Quintana, *Polymer* **54** (2013) 3290-3296
- [9] X. Colin, C. Marais, J. Verdu, *Polym. Test.* **20** (2001) 795-803
- [10] S. Terekhina, M. Mille, B. Fayolle, X. Colin, *Polym. Sci. Ser. A* **55** (2013) 614-624
- [11] M. Celina, A. Quintana, N. Giron, A. Dayile, An overview of the inherent oxidation sensitivity and DLO behavior of epoxy materials, 30th meeting of PDDG, Arts et Métiers ParisTech, Paris, 1-4 Sept., 2013
- [12] C. Damian, E. Espuche, M. Escoubes, *Polym. Degrad. Stab.* **72** (2001) 447-458
- [13] C. Damian-Pélissier, Réseaux polyépoxydes utilisés pour l'enrobage des déchets radioactifs : analyse du vieillissement en conditions de stockage et effets sur les propriétés diffusionnelles des matériaux, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon 1, France, 1999
- [14] Y. Zahara, Dégradation des réseaux époxy-amine en ambiance nucléaire, Thèse de doctorat, Arts et Métiers ParisTech, Campus de Paris, France, 2012
- [15] L. Olivier, Préviation du vieillissement thermo-oxydant de composites à matrice organique dédiés à l'aéronautique : prise en compte des couplages multi-physiques, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, France, 2008