



### **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/10985/19478>

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

Emilie COURVOISIER, Yoann BICABA, Xavier COLIN - Conséquences de l'oxydation sur l'absorption d'eau dans les matrices PEEK et PEI - Matériaux & Techniques - Vol. 108, n°205, p.1-9 - 2020

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository

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



# Conséquences de l'oxydation sur l'absorption d'eau dans les matrices PEEK et PEI

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

<sup>1</sup> SAFRAN Composites, 33, avenue de la gare, F-91760 Itteville, France

<sup>2</sup> Laboratoire PIMM, Arts et Métiers ParisTech, 151, boulevard de l'Hôpital, F-75013 Paris, France

**Résumé.** Les conséquences du vieillissement thermique sur les propriétés de transport d'eau (i.e. la solubilité et la diffusivité) dans les matrices PEEK et PEI ont été étudiées dans cinq atmosphères humides : 10, 30, 50, 70 et 90 % HR, en immersion dans l'eau distillée (correspondant en théorie à 100 % HR) et à trois températures : 30, 50 et 70 °C. Les produits d'oxydation ont été caractérisés par spectrophotométrie IRTF et les propriétés de transport d'eau ont été déterminées par des essais de sorption d'eau en enceinte climatique ou en immersion dans l'eau distillée. Les hydroxyles, qui sont de loin les produits d'oxydation les plus polaires, augmentent sensiblement la concentration d'eau à l'équilibre, mais ralentissent aussi la diffusion de l'eau dans ces deux matériaux. En revanche, la perméabilité à l'eau (qui est le produit de ces deux grandeurs) ne varie pratiquement pas pendant le vieillissement thermique. Des relations entre la structure chimique et les propriétés de transport d'eau ont été établies pour permettre le calcul des évolutions des gradients de concentration d'eau dans ces deux matériaux dans leurs conditions habituelles de fonctionnement.

**Mots clés :** PEI / PEEK / thermo-oxydation / sorption d'eau / relations structure/propriété

**Abstract.** Consequences of oxidation on water absorption in PEEK and PEI matrices. The consequences of thermal aging on the water transport properties (i.e. solubility and diffusivity) in PEEK and PEI matrices were studied in five relative humidities : 10, 30, 50, 70 and 90% RH, in immersion in distilled water (theoretically corresponding to 100% RH) and at three temperatures: 30, 50 and 70 °C. The oxidation products were characterized by FTIR spectrophotometry and the water transport properties were determined by water sorption experiments in a climatic chamber or in immersion in distilled water. Hydroxyls, which are by far the most polar oxidation products, significantly increase the equilibrium water concentration, but also slow down the diffusion of water into both materials. In contrast, water permeability (which is the product of these two quantities) remains practically constant during the course of thermal aging. Relationships between the chemical structure and the water transport properties have been established to allow the calculation of the changes in water concentration gradients in both materials under their usual operating conditions.

**Keywords:** PEI / PEEK / thermal oxidation / water sorption / structure/property relationships

## 1 Introduction

Le poly(éther éther cétone) (PEEK) et le poly(éther imide) (PEI) sont des polymères linéaires, respectivement semi-cristallin et totalement amorphe, qui présentent de hautes performances thermo-mécaniques ( $T_g \approx 153^\circ\text{C}$  et  $T_f \approx 343^\circ\text{C}$  pour le PEEK, et  $T_g \approx 217^\circ\text{C}$  pour le PEI) en raison de leur forte concentration en cycles aromatiques. Ces deux polymères sont donc naturellement candidats comme matrices de matériaux composites pour des

applications structurales entre 180 et 200 °C dans le secteur aéronautique, en particulier en environnement de moteur d'avion. Cependant, ils ne pourront être utilisés que si leur durabilité à long terme a été soigneusement prouvée.

En conditions de fonctionnement, ces polymères seront soumis à des contraintes thermiques et chimiques sévères et couplées. En effet, d'après les avionneurs, ils seront non seulement exposés à un vieillissement thermique dans l'air à 180 °C pendant une durée totale de 90 000 h, mais aussi à un vieillissement humide dans 85 % HR à 70 °C jusqu'à saturation. Si les mécanismes de vieillissement thermique de ces deux polymères sont maintenant bien élucidés et

---

\* e-mail : [xavier.colin@ensam.eu](mailto:xavier.colin@ensam.eu)

leurs conséquences sur les propriétés thermomécaniques sont également bien comprises et même modélisées [1–3], en revanche, on s’interroge toujours sur les conséquences du vieillissement thermique sur l’absorption d’eau.

Or, on sait que la formation de produits d’oxydation, en particulier de nouvelles fonctions chimiques polaires (de type carbonyle et hydroxyle) capables d’établir de fortes interactions avec les molécules d’eau (liaisons hydrogène), va modifier significativement à la fois le coefficient de diffusion d’eau  $D$  et la concentration d’eau à l’équilibre  $C_\infty$  [4]. Si l’oxydation se produit pendant le vieillissement humide (couplage fort), les évolutions de  $D$  et  $C_\infty$  au cours du temps conduiront à des déviations au comportement Fickien au niveau des courbes de sorption d’eau, comme déjà rapporté pour un réseau époxy-amine [5]. Au final, l’ensemble de ces modifications se répercutera nécessairement sur les propriétés thermomécaniques (plastification externe).

L’objet de ce travail est l’analyse et la modélisation de la cinétique d’absorption d’eau dans les matrices PEEK et PEI avant et après vieillissement thermique. Le document sera divisé en deux parties : tout d’abord, l’identification et le dosage des principaux produits d’oxydation formés pendant le vieillissement à haute température ; ensuite, la détermination de l’impact de ces produits d’oxydation sur les propriétés de transport d’eau (i.e.  $D$  et  $C_\infty$ ) débouchant sur la proposition de relations structure/propriété.

## 2 Matériaux et méthodes

Les matériaux d’étude sont le PEI Ultem 1010 et le PEEK 150G, fournis respectivement par les sociétés SABIC et VICTREX sous forme de granulés. À partir de ces granulés, des plaques de 3 mm d’épaisseur ont été injectées au Pôle Européen de Plasturgie (PEP) d’Oyonnax (France). L’injection a été réalisée à une température matière de 365 °C pour le PEI et de 373 °C pour le PEEK.

Ces plaques ont été découpées au microtome LEICA RM2255 afin d’obtenir des films suffisamment minces (d’environ 40  $\mu\text{m}$  d’épaisseur) pour garantir une oxydation homogène dans l’épaisseur quand ils sont soumis à un vieillissement thermique dans l’air à haute température, typiquement entre 180 et 250 °C pour le PEI [1] et entre 180 et 320 °C pour le PEEK [2]. Comme on le verra plus loin, cette faible épaisseur a aussi permis de réduire significativement les durées d’exposition (à quelques heures seulement) pour atteindre la masse d’eau à l’équilibre quand les échantillons ont ensuite été soumis à un vieillissement humide.

Les films ont d’abord été vieillis thermiquement dans des étuves à ventilation d’air forcée (régulée à  $\pm 1$  °C), typiquement à 250 °C pour le PEI et à 320 °C pour le PEEK. Ils ont été retirés périodiquement des étuves et refroidis à température ambiante dans l’atmosphère sèche d’un dessiccateur (contenant du silica gel) pour connaître leur état d’oxydation par spectrophotométrie IRTF. Ces mesures ont permis de définir deux temps de prélèvement différents (notés  $t_1$  et  $t_2$ ) pour chaque matériau, afin d’étudier l’impact à la fois des faibles (temps  $t_1$ ) et des forts taux d’oxydation (temps  $t_2$ ) sur la cinétique d’absorption

**Tableau 1.** Conditions de vieillissement thermique des films de PEI et PEEK avant essais de sorption d’eau.

**Table 1.** Conditions of thermal ageing for PEI and PEEK films before sorption experiments.

Matériau	T (°C)	Durée (h)		
		$t_0$	$t_1$	$t_2$
PEI	250	0	351	1275
PEEK	320	0	120	234

d’eau. L’ensemble des conditions de vieillissement thermique sont récapitulées dans le [tableau 1](#).

Des essais de sorption d’eau ont été menés dans cinq atmosphères humides : 10, 30, 50, 70 et 90 % HR, en immersion dans l’eau distillée (correspondant en théorie à 100 % HR) et à trois températures : 30, 50 et 70 °C, avant et après vieillissement thermique des films. Rappelons que, à ces températures, les deux matériaux sont à l’état vitreux.

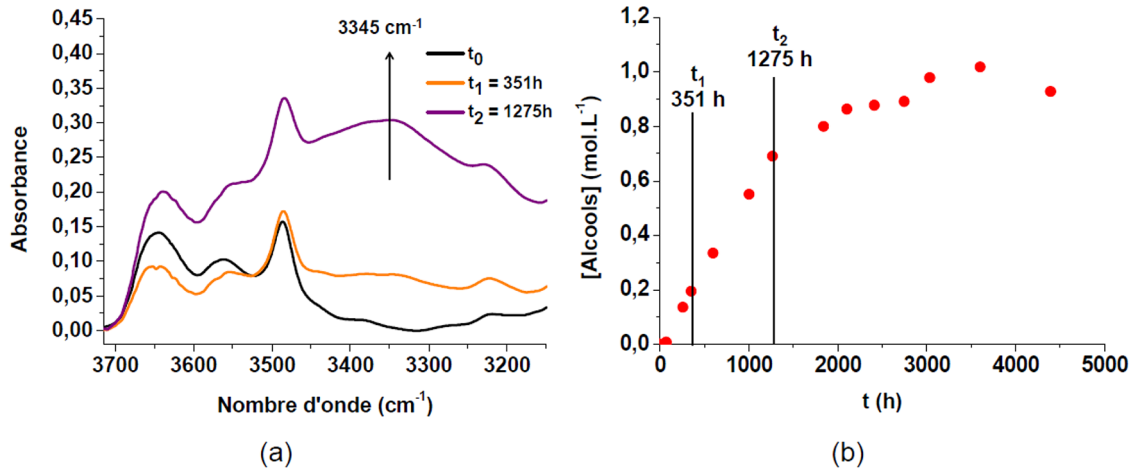
D’une part, les expositions en atmosphère humide ont été réalisées dans une enceinte climatique DVS-1000 de chez Surface Measurement Systems équipée d’une microbalance de Cahn à compensation électromagnétique, permettant ainsi de mesurer des variations de masse jusqu’à 0,1  $\mu\text{g}$ . L’humidité relative dans l’enceinte a été fixée en mélangeant un flux d’azote totalement sec (0 % HR) à un flux d’azote totalement saturé en humidité (100 % HR). La température a été contrôlée en faisant circuler en boucle un fluide à l’intérieur de l’enceinte. La masse d’eau absorbée par les échantillons a été enregistrée en continu sur un ordinateur avant d’être convertie en concentration d’eau.

D’autre part, les expositions en immersion ont été réalisées dans un volume d’eau distillée suffisamment grand (environ 1 L) pour éviter toute saturation du bain par d’éventuels produits d’hydrolyse ou d’extraction. Les échantillons ont été sortis périodiquement du bain pour être pesés manuellement sur une microbalance courante de laboratoire. Avant pesée, les échantillons ont été essuyés à l’aide d’un papier Joseph pour retirer les traces d’eau ruisselant sur leurs surfaces.

## 3 Suivi du vieillissement thermique

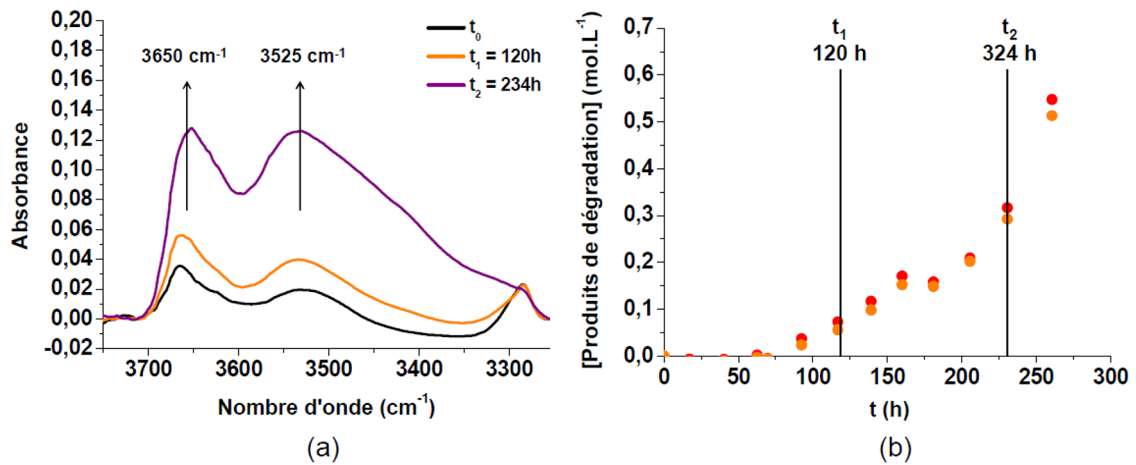
À titre d’exemple, les [figures 1](#) et [2](#) montrent les modifications de la région des hydroxyles du spectre IRTF, ainsi que les évolutions correspondantes des concentrations en produits d’oxydation au cours du vieillissement thermique du PEI et du PEEK respectivement. Rappelons que les principaux produits d’oxydation du PEI sont des alcools [1]. Leur concentration a été calculée à partir de l’absorbance de la large bande IR centrée à 3345  $\text{cm}^{-1}$ , en appliquant la loi de Beer-Lambert et en prenant une valeur de coefficient d’extinction molaire de 90  $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  [6,7].

En revanche, parmi tous les produits hydroxyles et carbonyles formés dans le PEEK [2], seuls les phénols et les acides benzoïques ont été considérés dans cette étude car ce



**Fig. 1.** (a) Modification de la région des hydroxyles du spectre IRTF et (b) Évolution de la concentration des alcools au cours du vieillissement thermique du PEI dans l'air à 250°C.

**Fig 1.** (a) Changes in the hydroxyl region of the FTIR spectrum and (b) Changes in the alcohol concentration during the thermal ageing of PEI in air at 250°C.



**Fig. 2.** (a) Modification de la région des hydroxyles du spectre IRTF et (b) Évolutions des concentrations des phénols (en rouge) et des acides benzoïques (orange) au cours du vieillissement thermique du PEEK dans l'air à 320°C.

**Fig 2.** (a) Changes in the hydroxyl region of the FTIR spectrum and (b) Changes in the phenol (in red) and benzoic acid concentrations (in orange) during the thermal ageing of PEEK in air at 320°C.

sont les produits d'oxydation, de loin, les plus polaires [4]. Ce sont donc eux qui vont influencer au premier ordre les propriétés de transport d'eau (i.e. la solubilité et la diffusivité) dans le PEEK. Leurs concentrations respectives ont été calculées à partir des absorbances des bandes IR centrées à  $3650\text{ cm}^{-1}$  (pour les phénols) et à  $3525\text{ cm}^{-1}$  (pour les acides), de la loi de Beer-Lambert et de la même valeur du coefficient d'extinction molaire que précédemment (soit  $90\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

Le [tableau 2](#) donne la concentration totale en groupes hydroxyle formés aux temps  $t_1$  et  $t_2$  dans les deux matériaux, ainsi que l'évolution correspondante de leur paramètre de solubilité  $\delta$ .

## 4 Mesure des propriétés de transport d'eau

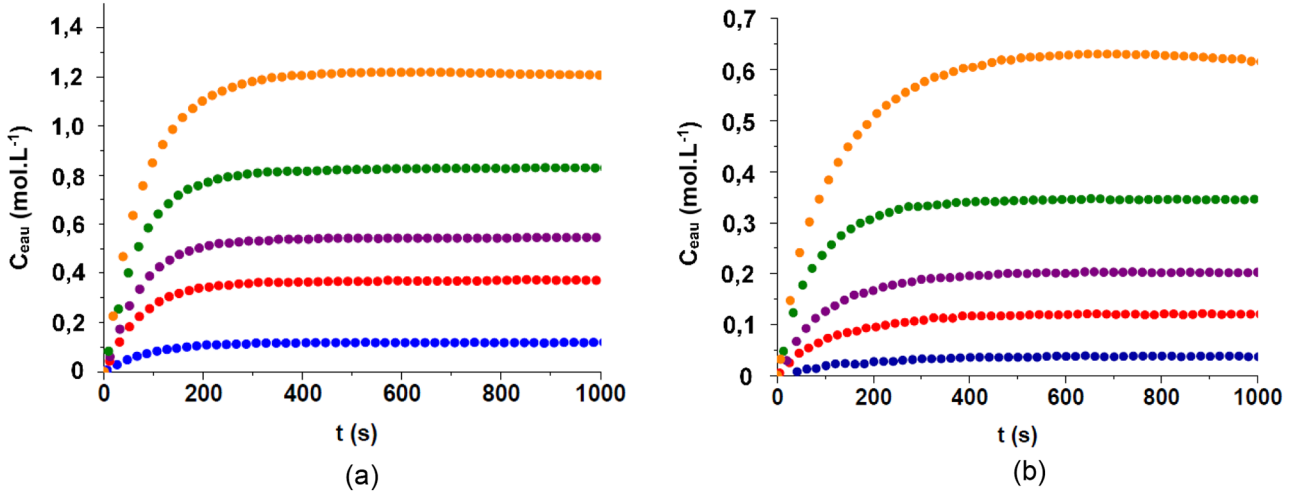
### 4.1 Avant vieillissement thermique

À titre d'exemple, la [figure 3](#) présente les courbes de sorption d'eau entre 10 et 90 % HR à 50°C des matrices PEI et PEEK avant vieillissement thermique. Dans les deux cas, l'allure des courbes semble correspondre à une diffusion d'eau purement Fickienne. Pour en être totalement sûr, les mesures de sorption dans 90 % RH ont été suivies d'une désorption dans 0 % RH à la même température. Puisque les courbes de désorption se superposent parfaitement aux courbes de sorption (absence de

**Tableau 2.** Concentrations en groupes carbonyle et hydroxyle dans le PEI et le PEEK avant et après vieillissement thermique (aux temps  $t_0$ ,  $t_1$  et  $t_2$ ) et évolution correspondante du paramètre de solubilité d'Hildebrand.

**Table 2.** Concentrations of carbonyl and hydroxyl groups in PEI and PEEK before and after thermal ageing (at times  $t_0$ ,  $t_1$  and  $t_2$ ) and corresponding changes of the Hildebrand's solubility parameter.

Matériau	Prélèvement	[Carbonyles] (mol.L <sup>-1</sup> )	[Hydroxyles] (mol.L <sup>-1</sup> )	$\delta$ (MPa <sup>1/2</sup> )
PEI vieilli à 250 °C	$t_0$	8,5	—	24,7
	$t_1$		$2,0 \times 10^{-1}$	24,8
	$t_2$		$7,0 \times 10^{-1}$	25,0
	$t_0$	4,6	—	21,1
PEEK vieilli à 320 °C	$t_1$		$1,3 \times 10^{-1}$	21,2
	$t_2$		$5,9 \times 10^{-1}$	21,3



**Fig. 3.** Courbes de sorption d'eau dans 10 % (en bleu), 30 % (rouge), 50 % (violet), 70 % (vert) et 90 % HR (orange) à 50 °C des matrices PEI (a) et PEEK (b) avant vieillissement thermique.

**Fig 3.** Curves of water sorption in 10% (in blue), 30% (red), 50% (violet), 70% (green) and 90% RH (orange) at 50 °C of PEI (a) and PEEK matrices (b) before thermal ageing.

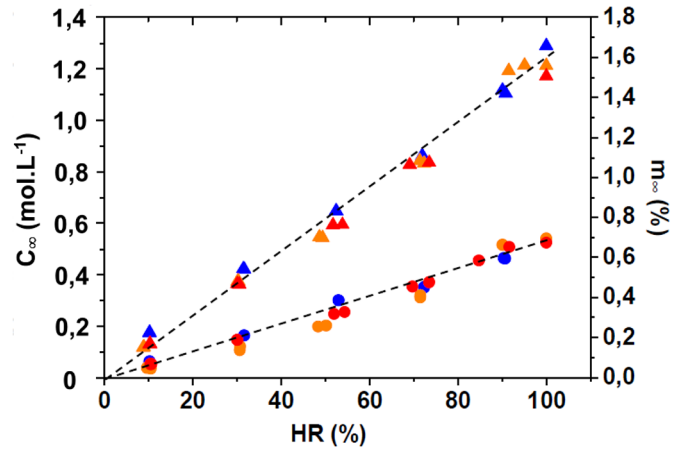
phénomène d'hystérésis), on peut en déduire que les deux matrices ne subissent pas de dégradation chimique (hydrolyse) ni d'endommagement (cavitation, microfissuration, etc.) en présence d'humidité.

Ces courbes de sorption ont donc pu être modélisées à l'aide de la solution analytique de Crank [4] pour accéder aux valeurs de la concentration d'eau à l'équilibre  $C_\infty$  (exprimée en mol.L<sup>-1</sup>) et du coefficient de diffusion d'eau  $D$  (en m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) pour chaque couple (% HR, T) d'exposition :

$$\frac{C(t)}{C_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left( -\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{(2L)^2} \right), \quad (1)$$

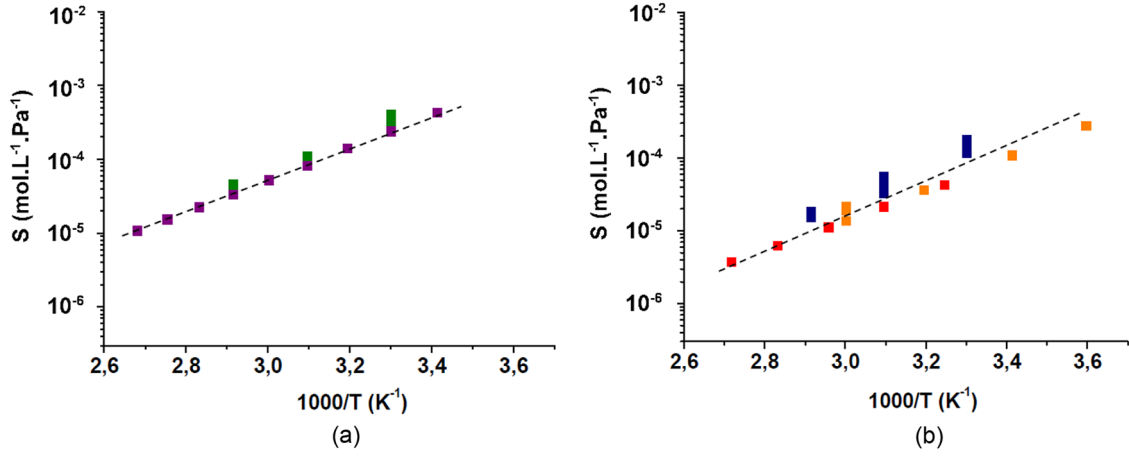
où  $n$  est un nombre entier souvent choisi supérieur à 100 pour bien décrire les résultats expérimentaux et  $2L$  est l'épaisseur de l'échantillon (exprimée en m).

La figure 4 présente les isothermes de sorption d'eau entre 30 et 70 °C des matrices PEI et PEEK avant vieillissement thermique.  $C_\infty$  obéit à la loi de Henry. Autrement dit,  $C_\infty$  augmente linéairement avec l'humidité



**Fig. 4.** Isothermes de sorption d'eau à 30 °C (en bleu), 50 °C (orange) et 70 °C (rouge) du PEI (triangles) et du PEEK (ronds) avant vieillissement thermique.

**Fig 4.** Isotherms of water sorption at 30 °C (in blue), 50 °C (orange) and 70 °C (red) of PEI (triangles) and PEEK (circles) before thermal ageing.



**Fig. 5.** Graphes d'Arrhenius du coefficient de solubilité d'eau entre 5 et 100 °C dans le PEI (a) et le PEEK (b) avant vieillissement thermique. Comparaison des résultats obtenus dans cette étude (en vert et en bleu) et dans la littérature : Merdas et al. [9] (en violet), Grayson et al. [9] (rouge) et Mensitieri et al. [10] (orange).

**Fig 5.** Arrhenius graphs of the coefficient of water solubility between 5 and 100 °C in PEI (a) and PEEK (b) before thermal ageing. Comparison between the results obtained in this study (in green and blue) and in the literature: Merdas et al. [8] (in violet), Grayson et al. [9] (red) and Mensitieri et al. [10] (orange).

**Tableau 3.** Energies d'activation et facteurs pré-exponentiels des coefficients de solubilité (entre 5 et 100 °C) et de diffusion d'eau (entre 5 et 170 °C) dans le PEI et le PEEK avant vieillissement thermique.

**Table 3.** Activation energies and pre-exponential factors of the coefficients of water solubility (between 5 and 100 °C) and diffusion (between 5 and 170 °C) in PEI and PEEK before thermal ageing.

Matériau	Solubilité S		Diffusion D	
	$E_S$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$S_0$ (mol.L <sup>-1</sup> .Pa <sup>-1</sup> )	$E_D$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$D_0$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
PEI	-44,2	$7,1 \times 10^{-12}$	33,9	$9,9 \times 10^{-7}$
PEEK	-43,2	$3,0 \times 10^{-12}$	34,4	$1,3 \times 10^{-6}$

relative :

$$C_\infty = S_{pv} = S \left( \frac{HR}{100} p_{vs} \right) = (S_{pvs}) \frac{HR}{100}, \quad (2)$$

où S est le coefficient de solubilité d'eau dans le matériau (exprimé en mol.L<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>),  $p_v$  est la pression partielle d'eau dans l'atmosphère d'exposition (en Pa), et  $p_{vs}$  est la pression de vapeur saturante (en Pa) dont les variations en température, typiquement entre 5 et 100 °C, peuvent être approximées par une loi d'Arrhenius :

$$p_{vs} = 1,1810^{11} \exp \left( -\frac{43250}{RT} \right). \quad (3)$$

De plus, comme attendu pour ces deux polymères modérément polaires (de paramètre de solubilité  $\delta = 24,7$  MPa<sup>1/2</sup> pour le PEI et 21,1 MPa<sup>1/2</sup> pour le PEEK),  $C_\infty$  ne dépend pratiquement pas de la température. Autrement dit, la chaleur de dissolution de l'eau est négative (réaction exothermique) et sa valeur absolue est très proche de la chaleur de vaporisation de l'eau (autour de 43 kJ.mol<sup>-1</sup>) [8].

Pour vérifier cette hypothèse, les valeurs de S ont été déterminées entre 30 et 50 °C à l'aide des équations (2) et (3) et ont été portées dans le diagramme d'Arrhenius de la

figure 5, où elles sont comparées aux résultats de la littérature [8–10]. Il apparaît clairement que l'ensemble des données, quelle que soit leur origine, se place autour d'une droite d'Arrhenius unique pour chaque matériau.

Le tableau 3 donne les valeurs de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel de S pour les deux matériaux. Il existe une similitude frappante entre les comportements de ces deux matériaux bien que leurs microstructures soient très différentes (le PEI est totalement amorphe alors que le PEEK est semi-cristallin). Comme attendu, la chaleur de dissolution de l'eau est de l'ordre de -43 kJ.mol<sup>-1</sup>. Ce résultat n'est pas étonnant car ces deux matériaux contiennent une concentration initiale relativement élevée en groupes polaires ([Imides]<sub>0</sub> ≈ 8,5 mol.L<sup>-1</sup> dans le PEI et [Cétones]<sub>0</sub> ≈ 4,6 mol.L<sup>-1</sup> dans le PEEK) capables d'établir de fortes interactions (liaisons hydrogène) avec les molécules d'eau.

Récemment, une relation semi-empirique a été proposée pour déterminer la concentration d'eau à l'équilibre dans les principales familles de polymères (modérément et fortement) polaires [3] :

$$C_\infty = A \exp(B[GP]) \frac{HR}{100}, \quad (4)$$



**Tableau 4.** Paramètres de solubilité des principaux groupes chimiques [4].

**Table 4.** Solubility parameters of the main chemical groups [4].

Polarité	Groupe	$\delta$ (MPa <sup>1/2</sup> )
- -	-CH <sub>3</sub>	16,8 ± 2,1
	-CH <sub>2</sub> -	
	>CH-	
	-Ph-	
+	-O-	22,8
	-O-CO-	27,4 ± 0,1
	-CO-O-CO-	
+ +	-CO-	32,6 ± 2,3
	-CO-H	
	-CO-NH <sub>2</sub>	
	-CO-NH-	
+ + +	-CO-N <sup>-</sup> -CO-	50,4 ± 2,5
	-SO <sub>2</sub> -	
	-OH	

où [GP] est la concentration en groupes polaires (exprimée en mol.L<sup>-1</sup>),  $A = (1,2 \pm 0,4) \times 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> une constante, et B un paramètre d'interaction (en L.mol<sup>-1</sup>) augmentant avec la polarité du groupe chimique considéré. En fait, B serait essentiellement lié au paramètre de solubilité élémentaire  $\delta$  (en MPa<sup>1/2</sup>) du groupe par :

$$B = (6,7 \pm 1,0) \times 10^{-3} \times \delta. \quad (5)$$

Les valeurs de  $\delta$  des groupes chimiques composant la plupart des polymères ont été regroupées dans le [tableau 4](#). Il apparaît clairement que les groupes hydroxyle et sulfone sont, de loin, les groupes les plus polaires. Ensuite, vient l'ensemble des groupes carbonyle, les moins polaires d'entre eux étant les esters et les carbonates. D'après ce tableau, l'oxydation devrait sensiblement augmenter  $C_\infty$  dans les matrices PEI et PEEK.

Comme attendu lorsque  $C_\infty$  obéit à la loi de Henry, D suit aussi un comportement Fickien. De plus, il est vérifié que D ne dépend pas de l'humidité relative mais uniquement de la température. Les valeurs moyennes de D, ainsi déterminées entre 30 et 50°C pour les deux matériaux, ont été portées dans le diagramme d'Arrhenius de la [figure 6](#). Ces valeurs ont été complétées par des résultats de désorption d'eau menés à haute température (typiquement entre 100 et 170°C) sous flux d'azote directement dans la cavité d'une ATG. Sur la [figure 6](#), toutes ces valeurs sont aussi comparées aux résultats de la littérature [8–10]. Il apparaît clairement que l'ensemble des données, quelle que soit leur origine, se place autour d'une droite d'Arrhenius unique pour chaque matériau.

Les valeurs de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel de D pour les deux matériaux sont aussi rapportées dans le [tableau 3](#). Comme pour S, on observe une similitude frappante entre les comportements de ces deux matériaux. Il semblerait donc que les interactions eau-groupe polaire gouvernent aussi la diffusion de l'eau dans ces deux matériaux. Pour vérifier cette hypothèse, la perméabilité à l'eau (i.e. le produit de D par  $C_\infty$ ) dans 100 % HR à 25°C des matrices PEI et PEEK a été calculée et comparée sur la [figure 7](#) aux valeurs de la littérature des autres polymères modérément polaires [4]. On constate que la perméabilité à l'eau P (exprimée en mol.m<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) est du même ordre de grandeur pour tous ces polymères :

$$P = D \times C_\infty = 10^{-9,7 \pm 0,7}. \quad (6)$$

Autrement dit, D est inversement proportionnel à  $C_\infty$ .

## 4.2 Après vieillissement thermique

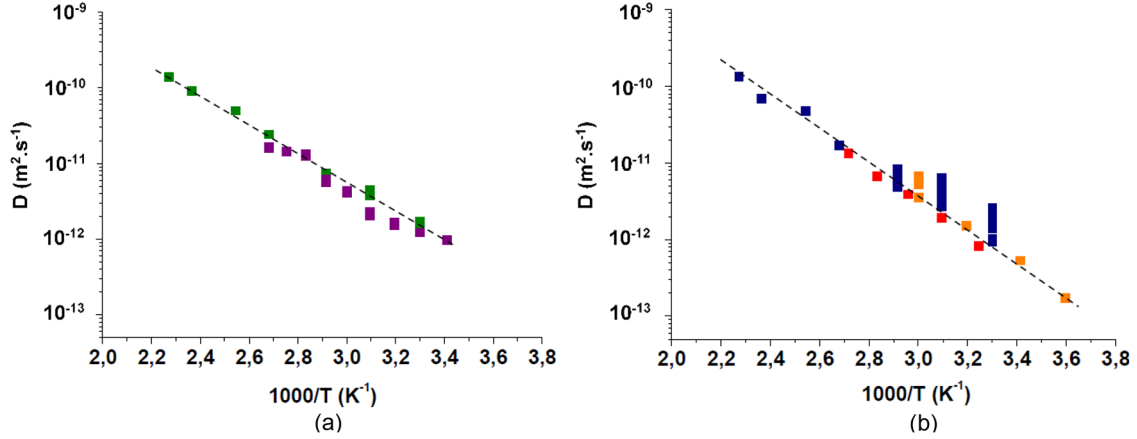
Comme l'impact de l'oxydation sur l'absorption d'eau est assez faible, pour bien illustrer le problème, nous avons choisi de présenter les résultats obtenus dans les conditions d'exposition en atmosphère humide les plus sévères. Ainsi, la [figure 8](#) présente les courbes de sorption d'eau dans 90 % HR à 70°C des matrices PEI et PEEK avant et après vieillissement thermique.

Cependant, ces conditions d'exposition correspondent aussi à la limite de fonctionnement du système DVS-1000, qui a de grandes difficultés à maintenir constante l'humidité relative dans l'enceinte climatique. Ainsi, une diminution progressive de l'humidité relative de seulement 5 % sur quelques milliers de secondes conduit à la faible diminution de  $C_\infty$  observée pour le PEEK sur la [figure 8b](#).

Néanmoins, si l'on s'affranchit de cet artefact expérimental et si l'on ne considère que la partie initiale des courbes de sorption jusqu'à leur maximum, l'allure de ces courbes semble correspondre à une diffusion d'eau purement Fickienne, ce qui a été vérifié avec succès par superposition des courbes de sorption et de désorption. On peut donc en déduire que, même après thermo-oxydation, les deux matrices PEI et PEEK ne subissent pas de dégradation chimique (hydrolyse) ni d'endommagement (cavitation, microfissuration, etc.) en présence d'humidité.

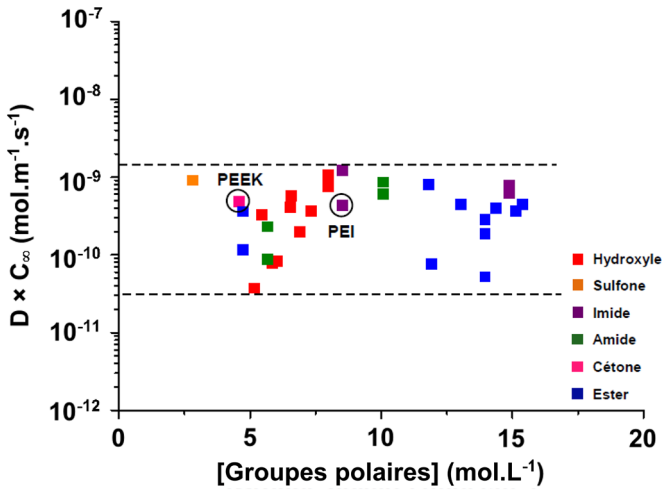
Ainsi, la solution analytique de Crank (Éq. (1)) a pu être utilisée pour accéder aux propriétés de transport d'eau (i.e.  $C_\infty$  et D) dans les matériaux après vieillissement thermique. Sur la [figure 8](#), on observe clairement une augmentation de la concentration d'eau à l'équilibre  $C_\infty$  au cours du vieillissement thermique quelle que soit l'humidité relative.

La [figure 9](#) présente les isothermes de sorption d'eau à 70°C des matrices PEI et PEEK avant et après vieillissement thermique.  $C_\infty$  obéit toujours à la loi de Henry (Éq. (2)), mais la solubilité d'eau augmente au cours du vieillissement thermique car une seconde population de groupes polaires, établissant de plus fortes interactions avec les molécules d'eau, apparaît et s'accumule dans le matériau. Dans les deux cas, il s'agit de groupes hydroxyle (Figs. 1 et 2). Leur impact sur  $C_\infty$  peut être facilement pris



**Fig. 6.** Graphes d'Arrhenius du coefficient de diffusion d'eau entre 5 et 170°C dans le PEI (a) et le PEEK (b) avant vieillissement thermique. Comparaison des résultats obtenus dans cette étude (en vert et en bleu) et dans la littérature : Merdas et al. [8] (en violet), Grayson et al. [9] (rouge) et Mensitieri et al. [10] (orange).

**Fig 6.** Arrhenius graphs of the coefficient of water diffusion between 5 and 170°C in PEI (a) and PEEK (b) before thermal ageing. Comparison between the results obtained in this study (in green and blue) and in the literature: Merdas et al. [8] (in violet), Grayson et al. [9] (red) and Mensitieri et al. [10] (orange).



**Fig. 7.** Perméabilité à l'eau dans 100 % HR à 25°C des polymères en fonction de leur concentration en groupes polaires. Les résultats obtenus dans cette étude sont entourés d'un cercle.

**Fig 7.** Water permeability in 100% RH at 25°C of polymers versus their concentration in polar groups. The results obtained in this study are surrounded by a circle.

en compte dans l'équation (4) de la manière suivante :

$$C_{\infty}(t) = A \exp(B_1[GP_1] + B_2[GP_2]) \frac{HR}{100}, \quad (7)$$

où les  $[GP_1]$  et  $[GP_2]$  sont les concentrations en groupes carbonyle et hydroxyle respectivement (exprimées en mol. L<sup>-1</sup>), et  $B_1$  et  $B_2$  leurs paramètres d'interaction respectifs (en L.mol<sup>-1</sup>).

Comme, dans les deux matériaux, la concentration en groupes carbonyle reste constante tout au long du vieillissement thermique, on peut faire apparaître la

concentration d'eau à l'équilibre avant vieillissement  $C_{\infty}(t_0)$  dans l'équation (7), ce qui permet d'écrire au final :

$$C_{\infty}(t) = C_{\infty}(t_0) \exp(B_2[GP_2]) \frac{HR}{100}. \quad (8)$$

La validité de l'équation (8) a été vérifiée pour les deux matériaux en calculant  $C_{\infty}$  à 70°C dans 100 % HR à partir des concentrations en produits d'oxydation déterminées par spectrophotométrie IR à la section 4.1 (Tab. 2). Les valeurs théoriques de  $C_{\infty}$  sont comparées aux données expérimentales dans le tableau 5. On observe un très bon accord entre la théorie et l'expérience.

Comme attendu, puisque  $C_{\infty}$  obéit toujours à la loi de Henry,  $D$  suit toujours un comportement Fickien.  $D$  ne dépend toujours pas de l'humidité relative mais uniquement de la température. Dans le tableau 5, on observe clairement une diminution de  $D$  au cours du vieillissement thermique. Malgré la présence de deux différentes populations de groupes polaires (carbonyles et hydroxyles) pouvant conduire à des parcours de diffusion de l'eau relativement complexes, l'équation (8) a été utilisée, en première approche, pour prédire les ordres de grandeur de  $D$  dans les deux matériaux. Cette équation peut être réécrite sous la forme :

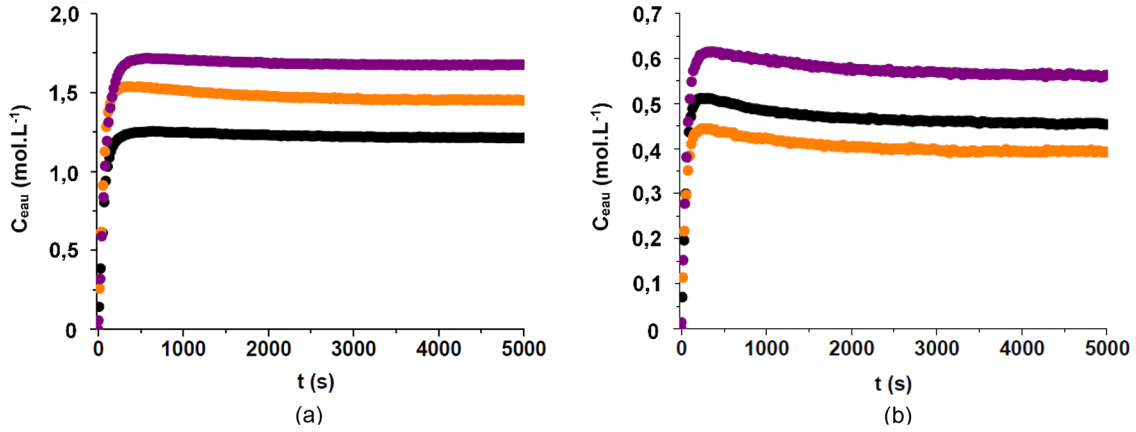
$$D(t) = \frac{P}{C_{\infty}(t)}, \quad (9)$$

i.e.

$$D(t) = \frac{P}{C_{\infty}(t_0) \frac{HR}{100}} \exp(-B_2[GP_2]), \quad (10)$$

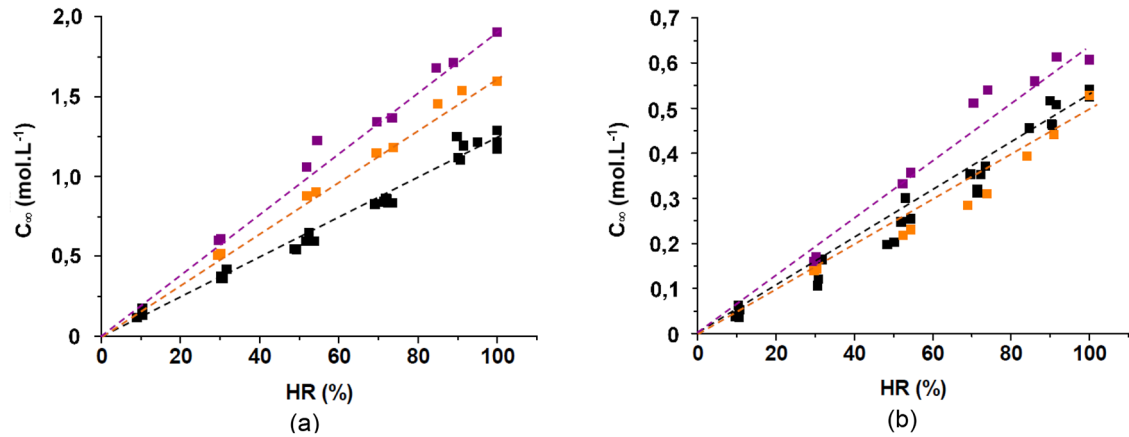
où  $P$  est la perméabilité à l'eau du matériau, qui reste constante au cours du vieillissement thermique car les





**Fig. 8.** Courbes de sorption d'eau dans 90 % HR à 70 °C des matrices PEI (a) et PEEK (b) avant (en noir) et après vieillissement thermique aux temps  $t_1$  (en orange) et  $t_2$  (violet).

**Fig 8.** Curves of water sorption in 90% RH at 70 °C of PEI (a) and PEEK matrices (b) before (in black) and after thermal ageing for times  $t_1$  (in orange) and  $t_2$  (violet).



**Fig. 9.** Isothermes de sorption d'eau à 70 °C du PEI (a) et du PEEK (b) avant (en noir) et après vieillissement thermique aux temps  $t_1$  (en orange) et  $t_2$  (violet).

**Fig 9.** Isotherms of water sorption at 70 °C of PEI (a) and PEEK (b) before (in black) and after thermal ageing for times  $t_1$  (in orange) and  $t_2$  (violet).

**Tableau 5.** Concentrations d'eau à l'équilibre dans 100 % HR et coefficients de diffusion d'eau à 70 °C dans le PEI et le PEEK avant et après vieillissement thermique (aux temps  $t_0$ ,  $t_1$  et  $t_2$ ). Comparaison des données expérimentales et des données calculées avec les équations (8) et (10).

**Table 5.** Equilibrium water concentrations in 100% RH and coefficients of water diffusion at 70 °C in PEI and PEEK before and after thermal ageing (for times  $t_0$ ,  $t_1$  and  $t_2$ ). Comparison between data obtained experimentally and data calculated with equations (8) and (10).

Matériau	Prélèvement	$C_{\infty}$ (mol.L <sup>-1</sup> )		$D$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	
		Expérience	Calcul (Éq. (8))	Expérience	Calcul (Éq. (10))
PEI vieilli à 250 °C	$t_0$	$1,2 \pm 0,1$	1,4	$(6,4 \pm 0,5) \times 10^{-12}$	$5,9 \times 10^{-12}$
	$t_1$	$1,6 \pm 0,5$	1,5	$(2,7 \pm 0,4) \times 10^{-12}$	$5,5 \times 10^{-12}$
	$t_2$	$1,9 \pm 0,3$	1,8	$(3,1 \pm 0,6) \times 10^{-12}$	$4,5 \times 10^{-12}$
PEEK vieilli à 320 °C	$t_0$	$0,53 \pm 0,08$	0,51	$(6,6 \pm 1,1) \times 10^{-12}$	$6,7 \times 10^{-12}$
	$t_1$	$0,53 \pm 0,07$	0,53	$(5,8 \pm 0,7) \times 10^{-12}$	$6,4 \times 10^{-12}$
	$t_2$	$0,61 \pm 0,01$	0,64	$(5,7 \pm 0,6) \times 10^{-12}$	$5,3 \times 10^{-12}$

variations de  $C_\infty$  et de  $D$  avec la concentration en groupes polaires se compensent. Ainsi, à 70 °C dans 100 % HR,  $P(t) = P(t_0) = 8,0 \times 10^{-9} \text{ mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$  pour le PEI, et  $3,4 \times 10^{-9} \text{ mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$  pour le PEEK.

Les valeurs de  $D$  calculées à 70 °C à l'aide de l'équation (10) sont aussi données dans le [tableau 5](#). On observe un bon accord entre la théorie et l'expérience, surtout pour le PEEK.

## 5 Conclusions

L'oxydation des matrices PEI et PEEK conduit à la formation d'une nouvelle population de produits d'oxydation polaires (hydroxyles) qui établissent de fortes interactions avec les molécules d'eau et ainsi, impactent sensiblement les propriétés de transport d'eau. Non seulement ces produits augmentent la concentration d'eau à l'équilibre, mais aussi ralentissent la diffusion de l'eau dans ces deux matériaux. En revanche, la perméabilité à l'eau (qui est le produit de ces deux grandeurs) ne varie pratiquement pas au cours du vieillissement thermique.

Des relations entre la structure chimique et les propriétés de transport d'eau (i.e.  $D$  et  $C_\infty$ ) ont été établies pour permettre le calcul des évolutions des gradients de concentration d'eau dans ces deux matériaux dans leurs conditions habituelles de fonctionnement. Cependant, toutes ces relations sont issues d'observations expérimentales. Elles contiennent donc une certaine part d'empirique qu'il conviendrait de lever. Une analyse théorique des interactions eau-groupe polaire, comme effectué par exemple dans la référence [11], permettrait d'explicitier de manière plus rigoureuse les différents termes de ces relations. Bien entendu, une difficulté majeure sera la prise en compte de plusieurs sites polaires de différente nature (par exemple, de type carbonyle et hydroxyle), ce qui nécessitera sûrement l'emploi de lois statistiques relativement complexes.

## References

1. E. Courvoisier, Y. Bicaba, X. Colin, « Analyse de la dégradation thermique du poly(éther imide) », *Matériaux & Techniques* **105**(4), 402 (2017)
2. E. Courvoisier, Y. Bicaba, X. Colin, « Analyse de la dégradation thermique du poly(éther éther cétone) », *Matériaux & Techniques* **105**(4), 403 (2017)
3. E. Courvoisier, Y. Bicaba, X. Colin, « Proposition d'un modèle cinétique pour la dégradation thermique de la matrice PEEK », *Matériaux & Techniques* **104**(2), 204 (2016)
4. X. Colin, "Chap. 1: Nonempirical kinetic modelling of non-Fickian water absorption induced by a chemical reaction in epoxy-amine networks", in: P. Davies, Y.D.S. Rajapakse, eds., *Durability of composites in a marine environment 2*, Springer, Dordrecht, pp. 1–18, 2018
5. A. Simar, M. Gigliotti, J.-C. Grandidier, I. Ammar-Khodja, "Decoupling of water and oxygen diffusion phenomena in order to prove the occurrence of thermos-oxidation during hygro-thermal aging of thermosetting resins for RTM composite applications", *J. Mater. Sci.* **53**(16), 11855–11872 (2018)
6. S. Commereuc, D. Vaillant, J.L. Philippart, J. Lacoste, J. Lemaire, D.J. Carlsson, "Photo and thermal decomposition of iPP hydroperoxides", *Polym. Degrad. Stab.* **57**(2), 175–182 (1997)
7. D.J. Carlsson, R. Brousseau, D.M. Wiles, "Reactions of sulfur dioxide with oxidized polyolefins", *Polym. Degrad. Stab.* **15**(1), 67–79 (1986)
8. I. Merdas, F. Thominet, J. Verdu, "Humid aging of polyetherimide. I. Water sorption characteristics", *J. Appl. Polym. Sci.* **77**(7), 1439–1444 (2000)
9. M.A. Graysson, C.J. Wolf, "The solubility and diffusion of water in poly(aryl-ether-ether-ketone)", *J. Appl. Polym. Sci.* **25**(1), 31–41 (1987)
10. G. Mensitieri, A. Apicella, J.M. Kenny, L. Nicolais, "Water sorption kinetics in poly(aryl ether ether ketone)", *J. Appl. Polym. Sci.* **37**(2), 381–392 (1989)
11. E. Gaudichet-Maurin, F. Thominet, J. Verdu, "Water sorption characteristics in moderately hydrophilic polymers. Part 1: Effect of polar groups concentration and temperature in water sorption in aromatic polysulfones", *J. Appl. Polym. Sci.* **109**(5), 3279–3285 (2008)