

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

Consequences of oxidation on water absorption in PEEK and PEI matrices

Emilie Courvoisier^{1,2}, Yoann Bicaba¹ et Xavier Colin²

1 : SAFRAN Composites
33 avenue de la gare, F- 91760 Itteville

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

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 humidités relatives : 10, 30, 50, 70, 90 et 100% HR, et à trois températures différentes : 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 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 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.

Abstract

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, 90 and 100% RH, and at three different 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.

Mots Clés : PEI, PEEK, thermo-oxydation, sorption d'eau, relations structure/propriété

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 grande aromaticité. Ces deux polymères sont donc naturellement candidats comme matrices de matériaux composites pour des applications structurales tièdes 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 vérifiée.

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 leurs conséquences sur les propriétés thermomécaniques sont également bien comprises et même modélisées [1] [2], 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_∞ [3]. Ces modifications se répercuteront nécessairement à leur tour 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.

2. Matériaux et Méthodes

Les matériaux d’étude sont le PEI Ultem 1010 et le PEEK 150G, fournis respectivement par les sociétés SABIC et VICTRX sous forme de granulés. A 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 μm 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 $\pm 1^\circ\text{C}$), 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 à la fois l’impact des faibles (temps t_1) et des forts taux d’oxydation (temps t_2) sur la cinétique d’absorption d’eau. L’ensemble des conditions de vieillissement thermique sont récapitulées dans le Tab. 1.

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

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

Des essais de sorption d’eau ont été menés dans cinq humidités relatives : 10, 30, 50, 70, 90 et 100% HR, et à trois températures différentes : 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 (i.e. entre 10 et 95% HR) ont été réalisées dans

une enceinte climatique DVS-1000 de chez Surface Measurement Systems équipée d'une microbalance de Cahn à compensation magnétique, 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 atmosphère totalement saturée d'eau (notée 100% HR) ont été réalisées en immersion dans l'eau distillée. 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

A titre d'exemple, les Fig. 1 et Fig. 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 cm^{-1} , de la loi de Beer-Lambert et d'une valeur du coefficient d'extinction molaire de $90 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

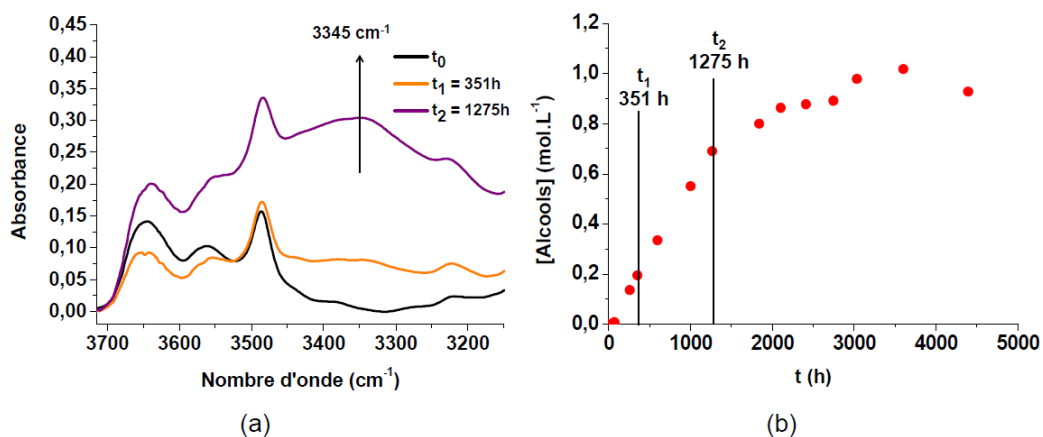


Fig. 1. a) Modification de la région des hydroxyles du spectre IRTF et b) Evolution de la concentration des alcools au cours du vieillissement thermique du PEI dans l'air à 250°C.

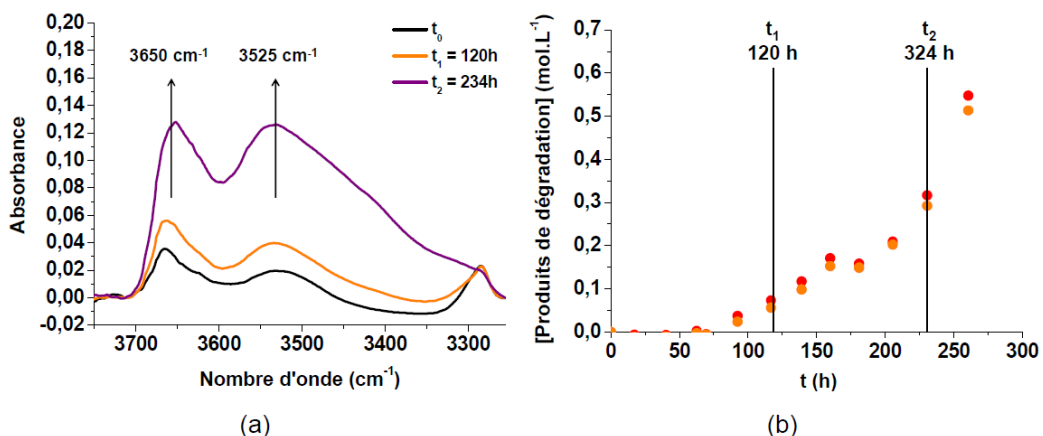


Fig. 2. a) Modification de la région des hydroxyles du spectre IRTF et b) Evolutions des concentrations des phénols (en rouge) et des acides benzoïques (orange) au cours du vieillissement thermique du PEEK dans l'air à 320°C.

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 sont les produits d'oxydation, de loin, les plus polaires [3]. 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 cm^{-1} (pour les phénols) et à 3525 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 Tab. 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 δ .

Matériau	Prélèvement	[Carbonyles] ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	[Hydroxyles] ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	δ ($\text{MPa}^{1/2}$)
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
PEEK vieilli à 320°C	t_0	4,6	–	21,1
	t_1		$1,3 \times 10^{-1}$	21,2
	t_2		$5,9 \times 10^{-1}$	21,3

Tab. 2. Concentrations en groupes carbonyle et hydroxyle formés 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.

4 Mesure des propriétés de transport d'eau

4.1 Avant vieillissement thermique

A titre d'exemple, la Fig. 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 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.

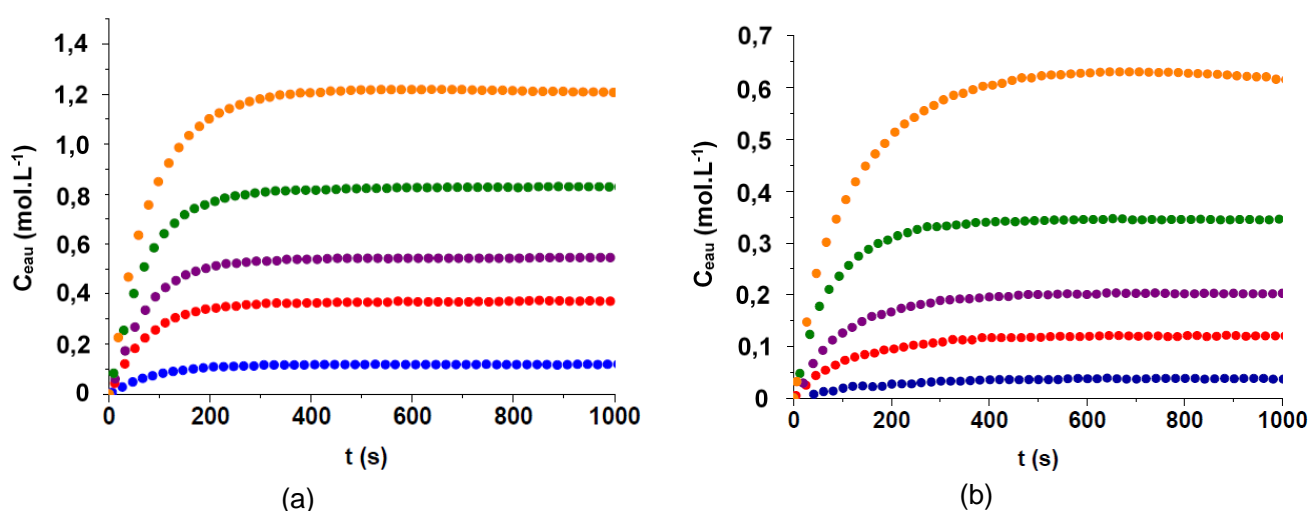


Fig. 3. Courbes de sorption d'eau dans 10% (en bleu), 30% (rouge), 50% (violet), 70% (vert) et 90% HR (orange) à 50°C des matrices PEI (a) et PEEK (b) avant vieillissement thermique.

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_∞ et du coefficient de diffusion d'eau D pour chaque couple (% HR et T) d'exposition :

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

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.

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

$$C_\infty = S p_V = S \left(\frac{\text{HR}}{100} p_{VS}\right) = (S p_{VS}) \frac{\text{HR}}{100} \quad (\text{Eq. 2})$$

où S est le coefficient de solubilité d'eau dans le matériau, p_V est la pression partielle d'eau dans l'atmosphère d'exposition, et p_{VS} est la pression de vapeur saturante dont les variations en température, typiquement entre 5 et 100°C, peuvent être approximées par une loi d'Arrhenius :

$$p_{VS} = 1,18 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{43\,250}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 3})$$

De plus, comme attendu pour ces deux polymères modérément polaires ($\delta = 24,7 \text{ MPa}^{1/2}$ pour le PEI et $21,1 \text{ MPa}^{1/2}$ pour le PEEK), C_∞ 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 $43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [4].

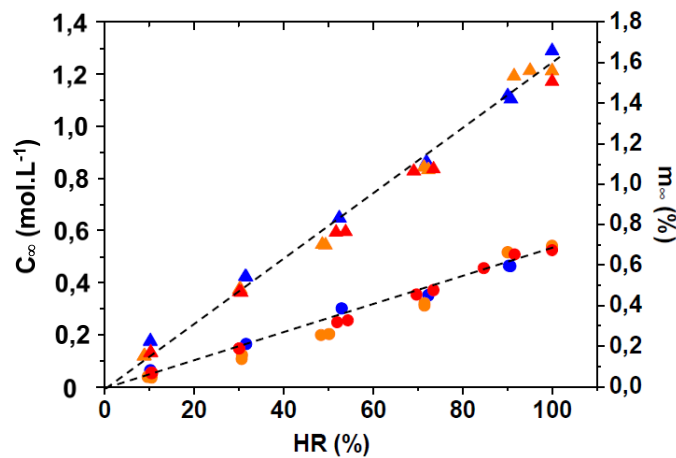


Fig. 4. Isothermes de sorption d'eau à 30 (en bleu), 50 (orange) et 70°C (rouge) du PEI (triangles) et du PEEK (ronds) avant vieillissement thermique.

Pour vérifier cette hypothèse, les valeurs de S ont été déterminées entre 30 et 50°C à l'aide des Eq. 2 et Eq. 3 et ont été portées dans le diagramme d'Arrhenius de la Fig. 5, où elles sont comparées aux résultats de la littérature [4-6]. 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.

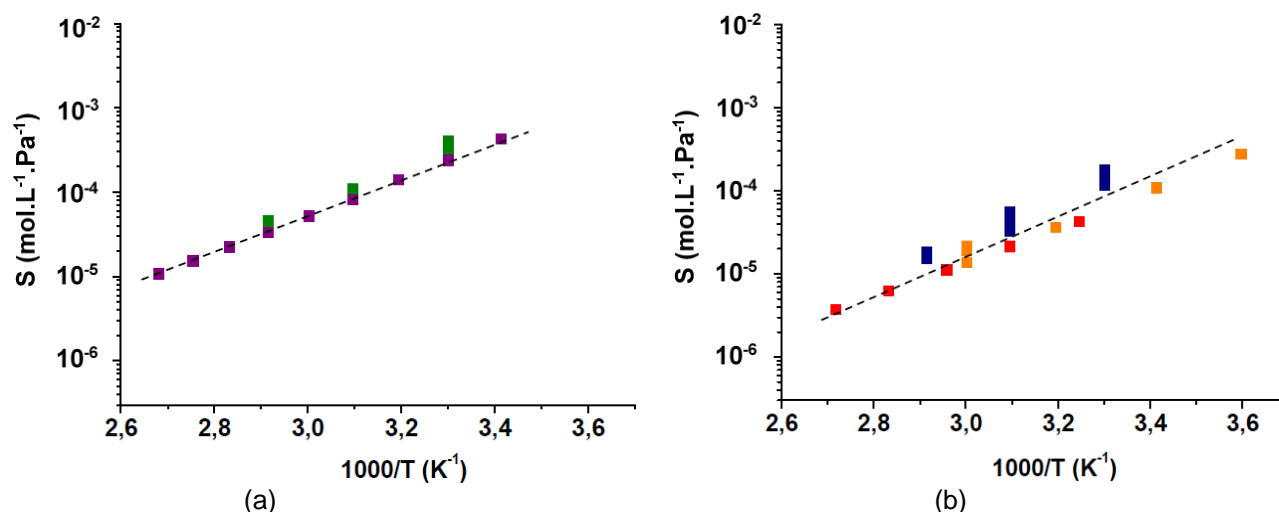


Fig. 5. Graphes d'Arrhenius du coefficient de solubilité d'eau entre 5 et 100°C dans le PEI (a) et le PEEK (b) avant vieillissement thermique. Comparaison des résultats obtenus dans cette étude (en vert et en bleu) et dans la littérature : Merdas et al. [4] (en violet), Grayson et al. [5] (rouge) et Mensitieri et al. [6] (orange).

Le Tab. 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^{-1} . Ce résultat n'est pas étonnant car ces deux matériaux contiennent une concentration initiale relativement élevée en groupes polaires ($[\text{Imides}]_0 \approx 8,5 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le PEI et $[\text{Cétones}]_0 \approx 4,6 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le PEEK) capables d'établir de fortes interactions (liaisons hydrogène) avec les molécules d'eau.

Matériau	Solubilité S		Diffusion D	
	E_S (kJ.mol^{-1})	S_0 ($\text{mol.L}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$)	E_D (kJ.mol^{-1})	D_0 ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
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	$1,3 \times 10^{-6}$

Tab. 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.

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] :

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

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

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

Les valeurs de δ des groupes chimiques composant la plupart des polymères ont été regroupées dans le Tab. 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_∞ dans les matrices PEI et PEEK.

Polarité	Groupe	δ (MPa ^{1/2})
--	-CH ₃	16,8 ± 2,1
	-CH ₂ -	
	>CH-	
	-Ph-	
+	-O-	22,8
	-O-CO-	27,4 ± 0,1
	-CO-O-CO-	
++	-CO-	32,6 ± 2,3
	-CO-H	
	-CO-NH ₂	
	-CO-NH-	
	-CO-N-CO-	
+++	-SO ₂	50,4 ± 2,5
	-OH	

Tab. 4. Paramètres de solubilité des principaux groupes chimiques [3].

Comme attendu lorsque C_∞ 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 Fig. 7. Ces valeurs ont été complétées par des résultats de désorption menés à haute température (typiquement entre 100 et 170°C) sous flux d'azote directement dans la cavité d'une ATG. Sur la Fig. 7, toutes ces valeurs sont aussi comparées aux résultats de la littérature [4-6]. 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.

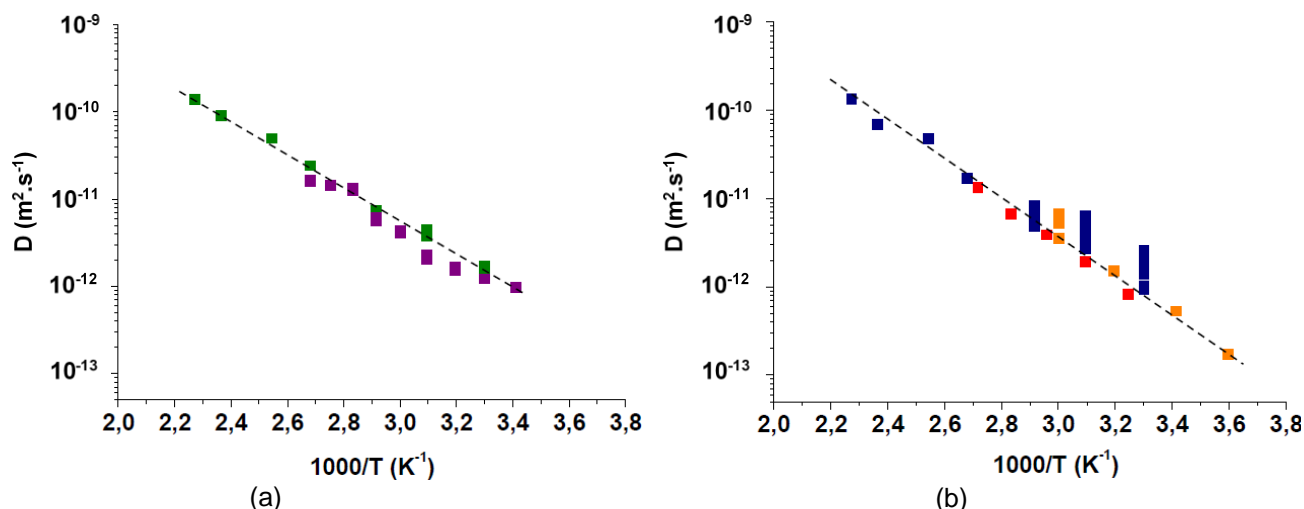


Fig. 7. Graphes d'Arrhenius du coefficient de diffusion d'eau entre 5 et 170°C dans le PEI (a) et le PEEK (b) avant vieillissement thermique. Comparaison des résultats obtenus dans cette étude (en vert et en bleu) et dans la littérature : Merdas et al. [4] (en violet), Grayson et al. [5] (rouge) et Mensitieri et al. [6] (orange).

Les valeurs de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel de D pour les deux matériaux sont aussi rapportées dans le Tab. 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_∞) dans 100% HR à 25°C des matrices PEI et PEEK a été calculée et comparée sur la Fig. 8 aux valeurs de la littérature des autres polymères modérément polaires [3]. On constate que la perméabilité à l'eau est du même ordre de grandeur pour tous ces polymères :

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

Autrement dit, D est inversement proportionnel à C_{∞} .

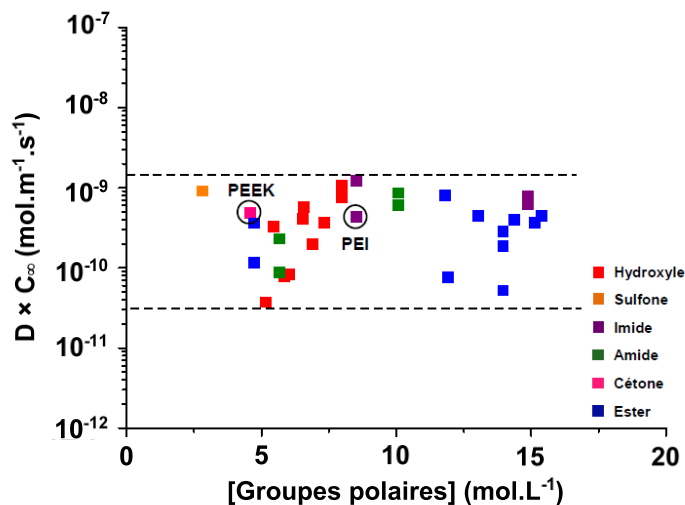


Fig. 8. Perméabilité à l'eau dans 100% HR à 25°C des polymères en fonction de leur concentration en groupes polaires. Les résultats obtenus dans cette étude sont entourés d'un cercle.

4.2 Après vieillissement thermique

A titre d'exemple, la Fig. 9 présente les courbes de sorption d'eau dans 30% et 90% HR à 70°C de la matrice PEI avant et après vieillissement thermique. Dans les deux cas, l'allure des 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. Ainsi, la solution analytique de Crank (Eq. 1) a pu être utilisée pour accéder aux propriétés de transport d'eau (i.e. C_{∞} et D) dans les matériaux après vieillissement thermique. Sur la Fig. 9, on observe clairement une augmentation de la concentration d'eau à l'équilibre C_{∞} au cours du vieillissement thermique quelle que soit l'humidité relative.

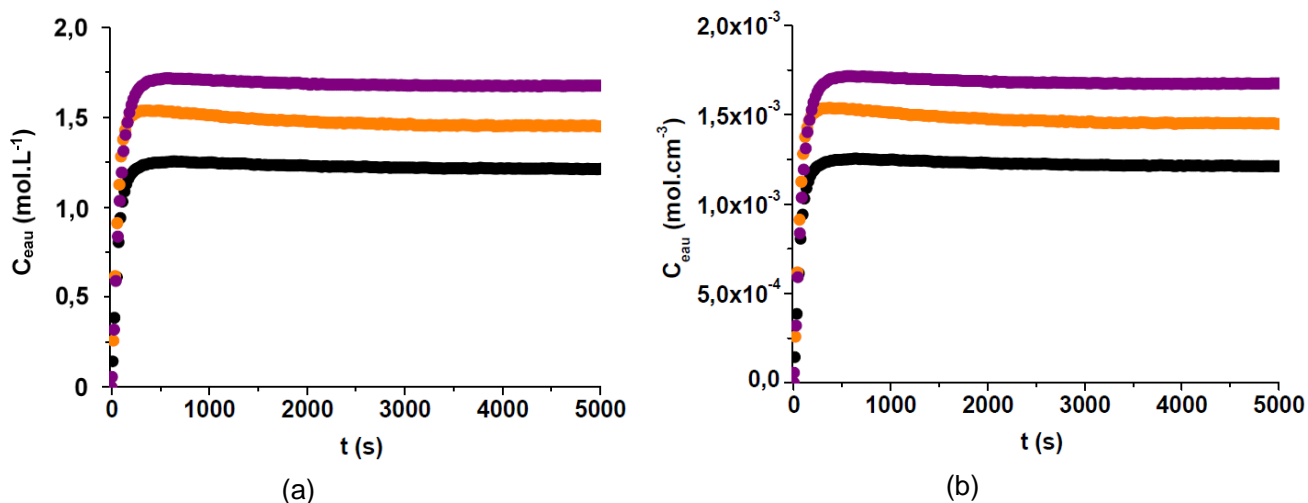


Fig. 9. Courbes de sorption d'eau dans 30% (a) et 90% HR (b) à 70°C du PEI avant (en noir) et après vieillissement thermique aux temps t_1 (en orange) et t_2 (violet).

La Fig. 10 présente les isothermes de sorption d'eau à 70°C des matrices PEI et PEEK avant et après vieillissement thermique. C_{∞} obéit toujours à la loi de Henry (Eq. 2), mais la solubilité d'eau augmente au cours du vieillissement thermique car une seconde population de groupes polaires,

établissant de plus fortes interactions moléculaires avec les molécules d'eau, apparaît et s'accumule dans le matériau. Dans les deux cas, il s'agit de groupes hydroxyles (Fig. 1 et Fig. 2). Leur impact sur C_∞ peut être facilement pris en compte dans l'Eq. 4 de la manière suivante :

$$C_\infty(t) = A \exp(B_1[GP_1] + B_2[GP_2]) \frac{HR}{100} \quad (\text{Eq. 6})$$

où les $[GP_1]$ et $[GP_2]$ sont les concentrations en groupes carbonyle et hydroxyle respectivement, et B_1 et B_2 leurs paramètres d'interaction respectifs.

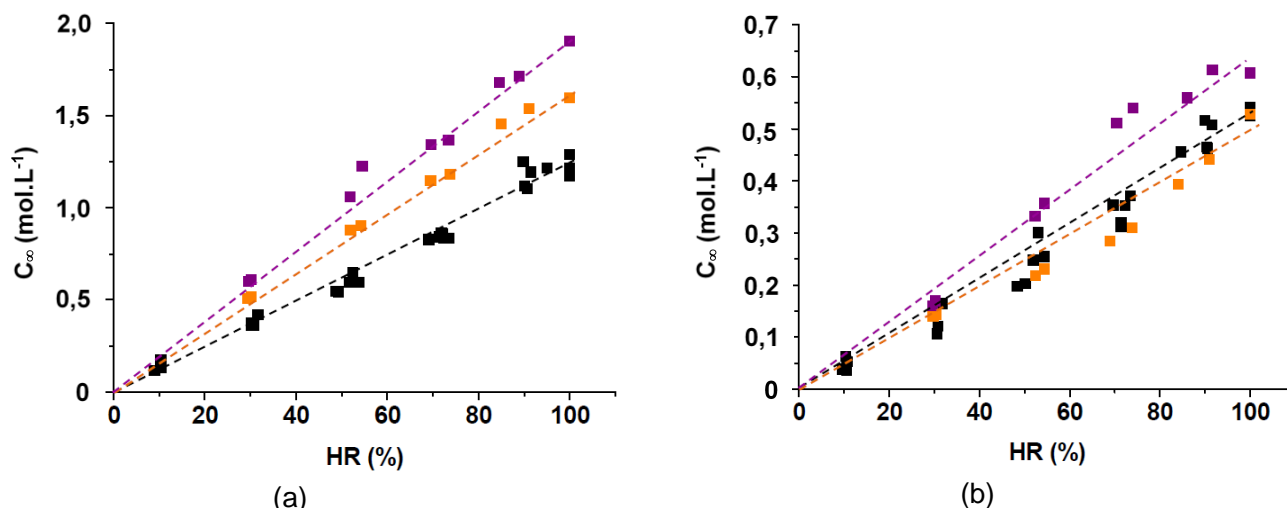


Fig. 10. Isothermes de sorption d'eau à 70°C du PEI (a) et du PEEK (b) avant (en noir) et après vieillissement thermique aux temps t_1 (en orange) et t_2 (violet).

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'Eq. 6, ce qui permet d'écrire au final :

$$C_\infty(t) = C_\infty(t_0) \exp(B_2[GP_2]) \frac{HR}{100} \quad (\text{Eq. 7})$$

La validité de l'Eq. 7 a été vérifiée pour les deux matériaux en calculant C_∞ à 70°C dans 100% HR à partir des concentrations en produits d'oxydation déterminées par spectrophotométrie IR au paragraphe 4.1 (Tab. 2). Les valeurs théoriques de C_∞ sont comparées aux données expérimentales dans le Tab. 5. On observe un très bon accord entre la théorie et l'expérience.

Matériau	Prélèvement	C_∞ (mol.L ⁻¹)		D (m ² .s ⁻¹)	
		Expérience	Calcul (Eq. 4)	Expérience	Calcul (Eq. 8)
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	$(5,7 \pm 0,6) \times 10^{-12}$	$5,3 \times 10^{-12}$

Tab. 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 Eq. 4 et Eq. 8.

Comme attendu, puisque C_∞ 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 Tab. 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'Eq. 6 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 :

$$D(t) = \frac{P}{C_{\infty}(t)} \quad (\text{Eq. 7})$$

i.e.
$$D(t) = \frac{P}{C_{\infty}(t_0) \frac{HR}{100}} \exp(-B_2[GP_2]) \quad (\text{Eq. 8})$$

où P est la perméabilité à l'eau du matériau, qui reste constante au cours du vieillissement thermique car les variations de C_{∞} 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'Eq. 8 sont aussi données dans le Tab. 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 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.

Références

- [1] E. Courvoisier, Y. Bicaba, X. Colin « Multi-scale and multi-technical analysis of the thermal degradation of poly(ether imide) », *Polymer Degradation & Stability* Vol. 147, pp. 177–186, 2018.
- [2] E. Courvoisier, Y. Bicaba, X. Colin « Multi-scale and multi-technique analysis of the thermal oxidation of poly(ether ether ketone) », *Polymer Degradation & Stability* Vol. 151, pp. 65–79, 2018.
- [3] X. Colin, « Nonempirical kinetic modelling of non-Fickian water absorption induced by a chemical reaction in epoxy-amine networks », dans : *Durability of Composites in a Marine Environment 2*, édité par P. Davies & Y.D.S. Rajapakse, Springer, Dordrecht, Chap. 1, pp. 1–18, 2018.
- [4] I. Merdas, F. ThomINETTE, J. Verdu « Humid aging of polyetherimide. I. Water sorption characteristics », *Journal of Applied Polymer Science* Vol. 77 n° 7, pp. 1439–1444, 2000.
- [5] M.A. Graysson, C.J. Wolf « The solubility and diffusion of water in poly(aryl-ether-ether-ketone) », *Journal of Applied Polymer Science* Vol. 25 n° 1, pp. 31–41, 1987.
- [6] G. Mensitieri, A. Apicella, J.M. Kenny, L. Nicolais « Water sorption kinetics in poly(aryl ether ether ketone) », *Journal of Applied Polymer Science* Vol. 37 n° 2, pp. 381–392, 1989.