

Méthode de vieillissement accéléré au dioxyde de chlore

Application au polyamide 66 non stabilisé et non chargé

■ J. DAUSSEINS^{1,2}, C. EL-MAZRY^{1,2}, J. MALLET¹, X. COLIN², O. CORREC¹

Mots-clés : réseau d'eau intérieur, dioxyde de chlore, polyamide 66, dégradation chimique, fragilisation

Keywords: water distribution systems inside buildings, chlorine dioxide, polyamide 66, chemical degradation, embrittlement

Introduction

Acteur public au service de l'innovation dans le bâtiment et dans l'objectif de garantir la qualité et la sécurité de la construction durable, le Centre scientifique et technique du bâtiment (CSTB) a renforcé son implication dans le domaine de la gestion durable de l'eau en créant la plateforme Aquasim dédiée à la simulation du cycle de l'eau en grandeur réelle dans le bâtiment et sa parcelle. Le comportement à long terme des équipements des installations de distribution d'eau constitue un des axes des travaux scientifiques menés qui s'inscrit au cœur de la recherche interdisciplinaire d'Aquasim et répond ainsi à de réels enjeux industriels.

Traditionnellement constitués de matériaux métalliques, les réseaux intérieurs d'eau sont en pleine mutation depuis quelques années du fait de l'émergence des matériaux de synthèse dans ce domaine. En effet, omniprésents dans notre quotidien de par leur facilité de mise en œuvre et un coût compétitif, les matériaux polymères présentent des atouts comparativement aux métaux, même en conditions d'utilisation en milieu hostile (que ce soit sous chargement mécanique, ou dans des environnements thermiquement ou chimiquement agressifs). Ainsi, la problématique récente de leur durabilité a entraîné l'émergence d'un volume important de travaux scientifiques

dans le domaine du bâtiment et du génie civil [COLIN *et al.*, 2009a, 2009a; ROZENTAL-EVESQUE *et al.*, 2010; COLIN *et al.*, 2011; DEVILLIERS *et al.*, 2011; GAUDICHET-MAURIN *et al.*, 2011; YU *et al.*, 2011; CASTILLO MONTES *et al.*, 2012; EL-MAZRY *et al.*, 2012; EL-MAZRY *et al.*, 2013].

Le domaine de la robinetterie, au sens large, est un secteur exigeant sur le plan de la durabilité des matériaux constituant les installations : au cours de son transport dans le réseau de distribution, l'eau destinée à la consommation humaine (EDCH) est exposée à des variations de débit, de pression et à des qualités d'eau variables pouvant contenir des agents potentiellement agressifs pour les matériaux, qu'ils soient métalliques ou de synthèse tels que le polyoxyméthylène (POM), le polyamide aliphatique (PA), le polyphthalamide (PPA) ou le poly(oxyde de phénylène) (PPO). Dans cette famille de matériaux, le polyamide 66 (PA 66) fait l'objet de cette présente étude.

À titre d'exemple, la norme NF EN 1717 traite des moyens à mettre en œuvre dans les réseaux d'eau intérieurs, pour prévenir la pollution de l'eau potable, et les exigences générales des dispositifs de protection pour empêcher la pollution par retour. Ces règles sont rappelées dans le guide technique de conception du CSTB [NF-EN-1717, 2001; GROUPE DE TRAVAIL CSTB, 2004]. Par ailleurs, la marque NF 045 – Antipollution des installations d'eau – atteste de la conformité d'un produit aux normes le concernant et des prescriptions techniques complémentaires demandées par le marché.

¹ CSTB – 11, rue Henri-Picherit – 44300 Nantes.
Courriel : julie.dausseins@cstb.fr

² Procédés et ingénierie en mécanique et matériaux (PIMM) – Arts et Métiers ParisTech – 151, boulevard de l'Hôpital – 75013 Paris.

De manière générale, les équipements des installations d'eau en contact permanent avec l'eau sont soumis à des contraintes mécaniques dues aux possibles variations de pression et de température. Ils peuvent aussi être le siège de réactions d'hydrolyse et de thermo-oxydation, suivant la structure chimique et l'état physique (vitreux ou caoutchoutique) du matériau polymère. L'ajout de désinfectant chloré peut fortement accélérer l'oxydation de certains polymères [COLIN *et al.*, 2009b, 2009a; COLIN *et al.*, 2011; DEVILLIERS *et al.*, 2011]. Ces réactions chimiques peuvent entraîner des coupures de chaînes suivies d'un réarrangement morphologique (chimicristallisation) et, à terme, une fragilisation du matériau polymère, en particulier dès que sa masse molaire moyenne devient inférieure à une valeur critique liée au seuil d'enchevêtrements [FAYOLLE *et al.*, 2008; EL-MAZRY *et al.*, 2012]. Ainsi l'eau potable reste un milieu réactionnel dans lequel pression et température de l'eau, mais aussi type et concentration en désinfectant chloré sont des facteurs d'accélération clés du vieillissement des matériaux polymères.

L'objectif du présent article est double. Le premier est de présenter la stratégie d'étude mise en place au CSTB pour déterminer la durabilité des matériaux polymères au contact de l'EDCH. Cette stratégie consiste notamment en la mise en place d'un banc d'essai de vieillissement accéléré au dioxyde de chlore (DOC) sur la plateforme Aquasim et au développement d'un outil de simulation numérique et d'analyse des résultats expérimentaux. Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec le laboratoire des procédés et ingénierie en mécanique et matériaux (PIMM) de l'École nationale supérieure des arts et métiers (Ensam) de Paris. Le second objectif est de montrer la validité de cette approche d'abord pour un système polymère modèle, c'est-à-dire relativement simple : un PA 66 pur.

1. Contexte réglementaire

Les réseaux d'EDCH représentent des enjeux à la fois économiques et sanitaires. En effet, la longévité de l'ouvrage dépendra du bon choix des matériaux, du dimensionnement de la structure et des actions d'exploitation préventive mises en œuvre. Par

ailleurs, le respect des directives sur la qualité de l'eau permettra de protéger la santé des populations.

Les articles L. 1321-1 et R. 1321-1 du Code de la santé publique décrivent les impératifs à suivre pour lutter contre la prolifération de micro-organismes dans les réseaux d'eau sanitaire. En particulier l'article R. 1321-57 mentionne : « Les réseaux intérieurs... ne doivent pas pouvoir, du fait des conditions de leur utilisation, notamment à l'occasion de phénomènes de retours d'eau, perturber le fonctionnement du réseau auquel ils sont raccordés ou engendrer une contamination de l'eau distribuée dans les installations privées de distribution. » Par ailleurs, la croissance excessive du biofilm et des conditions hydrauliques favorables peuvent provoquer la contamination microbienne de l'eau, notamment en légionelles. Les établissements de santé publique doivent suivre les recommandations mentionnées dans la circulaire DGS/DHOS n° 2002-243 du 22 avril 2002 qui prévoit un plan d'action de prévention contre la légionelle. Cette dernière liste également les types de désinfections et de désinfectants utilisables en France dans les réseaux d'eau chaude sanitaire. Ils sont de nature thermique, physique ou chimique, destinés à prévenir les risques de développement microbien ou à éliminer les contaminations présentes.

De plus, l'interaction des matériaux avec l'EDCH (à travers la migration de molécules organiques dans l'eau) est strictement encadrée par la réglementation en France. En effet, les articles R. 1321-48 et 49 du Code de la santé publique définissent les dispositions réglementaires à suivre pour la mise sur le marché des matériaux et objets destinés à entrer en contact avec l'EDCH. En outre, l'arrêté du 29 mai 1997 modifié (circulaires du 12 avril 1999, du 27 avril 2000, du 21 août et du 25 novembre 2006) pris en application du Code de la santé publique fixe les modalités de vérification de la conformité sanitaire des matériaux et objets organiques. À ce titre, l'obtention d'une attestation de conformité sanitaire est nécessaire pour la mise sur le marché d'une pièce en matériau polymère. Notre étude s'inscrit dans une problématique de réseaux d'eau froide et chaude sanitaire (REFCS) traitée au DOC. D'une part, un résiduel de DOC, issu de la distribution publique, peut être présent en entrée de bâtiment. Et, d'autre part, la circulaire DGS/DHOS n° 2002-243 du 22 avril 2002 donne la possibilité

d'utiliser le DOC en traitement continu, à la concentration de 1 mg/L, dans les établissements de santé publique. Ainsi, les matériaux polymères constitutifs des équipements des installations d'eau à l'intérieur du bâtiment, et plus particulièrement dans le cadre de notre étude le PA 66, peuvent être en contact permanent avec le DOC sur le réseau d'eau froide, à de faibles concentrations, et sur le réseau d'eau chaude à de plus fortes concentrations.

Il est alors nécessaire d'étudier le comportement à long terme de ces matériaux afin de rendre compte de l'impact du traitement au DOC sur leurs propriétés d'emploi (en particulier, mécaniques) à long terme, dans l'objectif d'anticiper une éventuelle rupture de ces matériaux.

2. Stratégie d'étude du vieillissement accéléré

2.1. Démarche scientifique

La détermination de la durée de vie de pièces en matériau polymère dans le milieu industriel s'est longtemps limitée à l'application de la loi d'Arrhenius. Cette approche classique est fondée sur la réalisation d'essais à températures élevées (dans le cas du vieillissement thermique) afin de connaître la durée de fragilisation du polymère, pour ensuite l'extrapoler à la température d'utilisation de la pièce. Cette logique repose notamment sur le fait qu'il existerait une corrélation entre le vieillissement accéléré et le vieillissement naturel (conditions d'usage), si l'on considère que le vieillissement accéléré serait une simulation fidèle du vieillissement naturel. Dans la réalité, ce n'est pas le cas. En effet, dans le cas général, le vieillissement accéléré ne pourra pas être mené sans déformer le phénomène de vieillissement se développant dans les conditions d'utilisation de la pièce [OFTA, 2003]. De nombreux travaux scientifiques argumentent dans ce sens en montrant des discontinuités dans le graphe d'Arrhenius en raison de la présence de plusieurs phénomènes physiques (point de fusion, changement de solubilité des anti-oxydants, etc.) ou d'énergies d'activation différentes dans l'intervalle de température étudiée [OSWALD et TURI, 1965; HOWARD et GILROY, 1975; KARLSSON et al., 1992]. Il est à noter qu'au-delà de son appli-

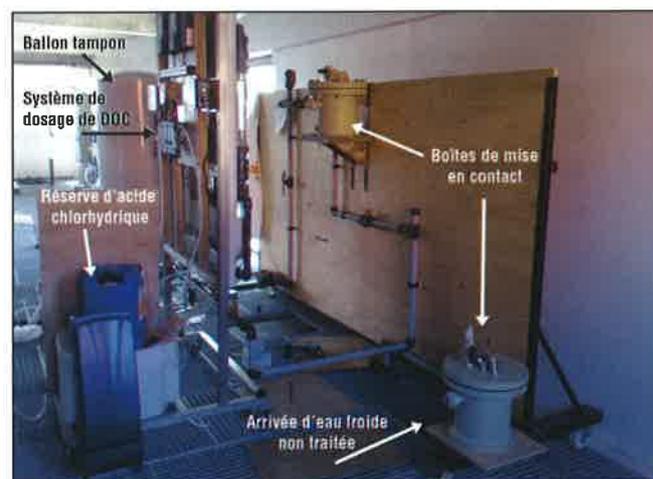
cation propre, la température est un facteur aggravant pour tous les vieillissements chimiques.

En conséquence, il apparaît nécessaire de décrire l'oxydation du polymère à l'aide d'un schéma mécanistique pour mettre en œuvre une modélisation cinétique. En effet, la connaissance des mécanismes de vieillissement et l'identification des paramètres de la loi cinétique est aujourd'hui une méthode éprouvée pour établir une stratégie fiable et robuste de comportement à long terme des matériaux polymères. Pour cela, l'analyse des processus de vieillissement devra être menée du niveau moléculaire du polymère jusqu'au niveau macromoléculaire pour suivre l'évolution de la structure moléculaire et des propriétés macroscopiques et ainsi déterminer les paramètres du modèle cinétique à l'aide de vieillissements accélérés [OFTA, 2003; COLIN et al., 2009a; EL-MAZRY et al., 2012].

Dans le cas du PA 66 pur, des films d'une épaisseur maximale d'une centaine de micromètres ont été élaborés pour s'affranchir de tout contrôle de la cinétique de dégradation par la diffusion des différents réactifs moléculaires présents dans le milieu réactionnel : eau, DOC, oxygène, etc. D'une manière générale, des profils de dégradation chimique sont observés dans des échantillons de quelques millimètres d'épaisseur.

2.2. Banc d'essai à échelle réelle

Dans le but d'étudier le comportement à long terme de ces matériaux en présence de DOC, il a été nécessaire de mettre en place un banc d'essai de vieillissement accéléré au DOC (figures 1 et 2). Pour se faire,



DOC : dioxyde de chlore.

Figure 1. Vue d'ensemble du banc



Figure 2. Système de dosage du dioxyde de chlore (DOC)

le DOC a été fabriqué *in situ* par réaction du chlorite de sodium NaClO_2 avec de l'acide chlorhydrique HCl . Le système de canalisation est en poly(chlorure de vinyle) surchloré (PVC-C) de diamètre extérieur 32 mm. Un système de dosage ProMinent Bello Zon CDVc 20 g/h, monté en série dans un système de boucle fermée, permet à la fois de produire et d'injecter le dioxyde de chlore dans le circuit, mais aussi de réguler la concentration en désinfectant dans la boucle de vieillissement (figure 2). Cette correction en concentration s'opère grâce à un système de mesure par prélèvement dans la boucle de circula-

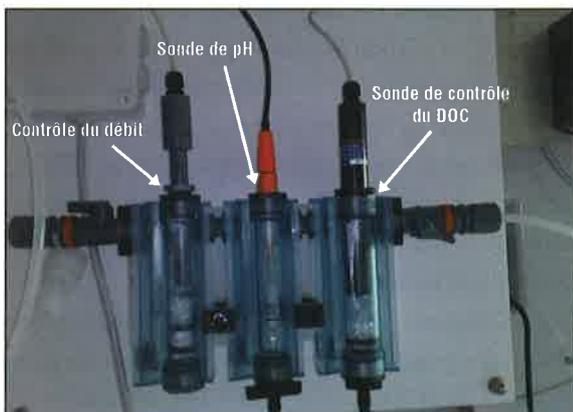


Figure 3. Système de dosage du dioxyde de chlore (DOC)



Figure 4. Boîte de mise en contact des échantillons



Figure 5. Porte-échantillons

tion. Le volume de solution prélevé est ensuite analysé par une sonde calibrée en concentration (figure 3). Le système d'injection est réglé pour délivrer 10 ppm de DOC. Il permet ainsi à la fois la production, le dosage et le contrôle de la concentration en DOC.

Un ballon tampon de 200 L est utilisé de manière à faciliter l'ajustement de la concentration de DOC tout en augmentant le volume total d'eau dans le circuit, et en réduisant l'amplitude

maximale des fluctuations de concentration en DOC. Les échantillons sont placés dans une boîte de mise en contact raccordée au circuit de manière à garantir un écoulement de l'eau sans zone de stagnation. Il s'agit d'une cuve étanche en polypropylène (PP) raccordée, en amont et en aval de la circulation, par l'intermédiaire de deux vannes (figure 4). Une grille en aluminium est placée à l'intérieur de la boîte afin de fixer les échantillons (figure 5). Une simple ouverture du couvercle après fermeture des vannes permet le prélèvement des films.

Deux boîtes de mise en contact sont nécessaires : la première contient les échantillons en contact avec l'eau potable du réseau (concentration en dioxyde de chlore de 0,07 ppm mesurée), la seconde contient les échantillons vieillis à une concentration de DOC fixée.

Quatre concentrations moyennes de DOC ont été choisies : 0 ppm, 2 ppm, 5 ppm et 10 ppm. Sachant que la concentration réglementaire en DOC dans les EDCH est comprise entre 0,1 ppm et 0,3 ppm en France, les concentrations retenues sont donc largement supérieures aux concentrations d'usage. Ces concentrations « extrêmes » nous permettent d'accélérer le vieillissement naturel du matériau en créant un environnement plus agressif tout en préservant la température d'exploitation des réseaux de 17 °C [COLIN *et al.*, 2009b ; 2009a]. La pression maximale

atteinte en sortie du réseau de distribution d'eau potable est elle aussi maintenue constante dans la boucle. Elle est comprise entre 2 et 3 bars. Un débit de 1 m³/h est assuré par une pompe de circulation. La cinétique de dégradation du PA 66 au contact du DOC a été déterminée à l'aide de trois méthodes analytiques courantes de laboratoire : les changements de composition chimique ont été déterminés par spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), les variations de masse molaire ont été mesurées par rhéométrie à l'état fondu et la fragilisation du matériau a été suivie par traction uniaxiale. Le principe de ces trois méthodes est brièvement décrit dans le paragraphe suivant.

3. Matériau et méthodes

3.1. Matériau

Le matériau étudié est un PA 66 non chargé et non stabilisé fourni par la société Rhodia. Ses principales caractéristiques sont présentées dans le *tableau I*.

Avant la mise en œuvre à haute température, les granulés de PA 66 ont été soigneusement séchés à 80 °C pendant 72 h afin d'éviter tout phénomène d'hydrolyse à l'état fondu. Des films d'une épaisseur comprise entre 30 et 100 µm ont été élaborés avec une presse de compression à 270 °C sous 17 MPa. Les échantillons ont été conservés dans l'atmosphère sèche d'un dessiccateur pour éviter toute prise d'humidité avant vieillissement.

L'intérêt de travailler sur des films minces est de s'affranchir des phénomènes de diffusion des réactifs moléculaires (eau, DOC, oxygène, etc.).

3.2. Méthodes de caractérisation

Les modifications de la structure des matériaux polymères au cours de leur vieillissement chimique sont perceptibles à plusieurs échelles de la matière.

Température de fusion	265 °C
Taux de cristallinité	40 %
Densité	1,14
Masse molaire moyenne en masse	37,3 kg/mol
Indice de polydispersité	2

Tableau I. Principales caractéristiques du PA 66 non chargé et non stabilisé

Les changements de composition chimique (c'est-à-dire l'apparition et la disparition de groupes chimiques) se produisent à l'échelle moléculaire. Les variations de structure des chaînes de polymère (à savoir : coupures et soudures de chaînes) se produisent à l'échelle macromoléculaire. Les modifications de structure cristalline (recuit, chimicristallisation, etc.) se produisent à l'échelle morphologique. Enfin, l'évolution des propriétés mécaniques a lieu à l'échelle macroscopique.

Dans cet article, nous nous sommes focalisés sur les modifications de la structure du PA 66 pur. Les changements de composition chimique au contact du DOC ont été suivis par spectrophotométrie IRTF en mode transmission. Cette méthode analytique repose sur le fait que les molécules possèdent des fréquences de vibration propres correspondant à des niveaux d'énergie (modes vibratoires). Le spectre infrarouge est obtenu en mode transmission en faisant passer un faisceau de lumière IR à travers l'échantillon. L'examen de l'intensité lumineuse transmise par rapport à l'intensité lumineuse incidente donne accès à la quantité d'énergie absorbée par chaque groupe chimique à chaque longueur d'onde. La loi de Beer-Lambert relie l'absorbance $Abs(Y)$ et la concentration $[Y]$ du groupe chimique :

$$Abs(Y) = \epsilon_Y l [Y] \quad [Équation 1]$$

où, ϵ_Y est le coefficient d'extinction molaire du groupe chimique et l l'épaisseur (en cm) du film de polymère.

Les spectres IRTF des films de PA 66 ont été déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre Bruker IFS 28 de résolution spectrale minimale de 4 cm⁻¹, piloté via le logiciel OPUS. Les deux principales modifications des spectres pendant l'exposition sont : la disparition des liaisons C-N à 3080 cm⁻¹ et l'apparition de produits carbonylés à 1735 cm⁻¹. Comme on n'a pas observé de formation de produits hydroxylés (en particulier, d'alcools et d'acides carboxyliques) entre 3300 et 3650 cm⁻¹, on a supposé que les produits carbonylés sont principalement composés d'extrémités de chaînes aldéhydes.

Les coefficients d'extinction molaire des liaisons C-N et des groupes aldéhydes ont été respectivement choisis à 45 et 200 L·mol⁻¹·cm⁻¹ [EL-MAZRY *et al.*, 2013].

Les variations de masse molaire ont été suivies par rhéométrie à l'état fondu. Cette méthode analytique repose sur le fait que les matériaux polymères sont des liquides viscoélastiques au-dessus de leur point de fusion. Ils peuvent donc plus ou moins facilement s'écouler au cours du temps sous l'action d'une rotation sinusoïdale. Ainsi, à faible fréquence angulaire, ils présentent un comportement de fluide newtonien. La loi d'échelle de Bueche [BUECHE, 1952, 1954] relie la viscosité newtonienne η et la masse molaire moyenne en poids M_w du polymère :

$$\eta = KM_w^{3,4} \quad [\text{Équation 2}]$$

où K est une constante de proportionnalité qui ne dépend que de la structure moléculaire et de la température.

Les rhéogrammes des films de PA 66 ont été déterminés à 265 °C sous azote à l'aide d'un rhéomètre TA Instruments ARES, piloté via le logiciel TA Orchestrator. Un empilement de films a été inséré entre deux plateaux parallèles coaxiaux de 25 mm de diamètre, espacés d'une distance d'environ 1 mm. Les essais de balayage en fréquence angulaire ont été effectués entre 0,1 et 100 rad/s avec une amplitude maximale de déformation de 5 %.

La principale modification des rhéogrammes est caractéristique d'un processus prédominant de coupure de chaînes : la hauteur du plateau newtonien (visualisé en deçà de 30 rad/s) diminue avec le temps d'exposition. La diminution correspondante de la masse molaire moyenne en poids M_w a été déterminée à l'aide de l'équation 2 en prenant une valeur de K de $1,6 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot (\text{kg} \cdot \text{mol})^{-3,4}$ [EL-MAZRY *et al.*, 2012; EL-MAZRY *et al.*, 2013].

Dans ce cas, l'indice de polydispersité, initialement proche de 2, ne change pas pendant toute la durée de l'exposition. La diminution correspondante de la masse molaire moyenne en nombre M_n s'écrit donc :

$$M_n = M_w/2 \quad [\text{Équation 3}]$$

Enfin, la transition ductile/fragile du PA 66 a été déterminée par traction uniaxiale. Des éprouvettes haltères de type H4 ont été étirées jusqu'à la rupture à une vitesse de déformation de $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ à 23 °C et 50 % d'humidité relative à l'aide d'une machine de traction Instron 4310. La principale modification des courbes contrainte-déformation est aussi caractéristique d'un processus prédominant de coupure de

chaînes : le plateau plastique disparaît complètement dès les tout premiers instants d'exposition. Ainsi, le PA 66 initialement semi-ductile devient rapidement fragile et, dès lors, se rompt en l'absence de déformation plastique. C'est la raison pour laquelle, dans cette étude, une attention particulière a été portée à l'évolution de l'allongement à la rupture ϵ_R du PA 66, avec l'objectif d'en déduire un critère de fin de vie structural.

4. Théorie

Au cours de son exposition au contact du DOC à 17 °C, le PA 66 pur est susceptible de subir trois types de dégradations chimiques : une hydrolyse, une thermo-oxydation et une attaque radicalaire par le DOC. Les deux premiers processus ont fait l'objet d'études expérimentales et cinétiques approfondies dans des publications précédentes [EL-MAZRY *et al.*, 2012; EL-MAZRY *et al.*, 2013]. Ils ne seront donc que très brièvement rappelés ici. En revanche, le troisième processus est l'objet du présent document.

4.1. Hydrolyse

L'hydrolyse des PA a fait l'objet d'un volume important de travaux de recherche depuis la moitié du siècle dernier [SERPE *et al.*, 1997; CHAUPART *et al.*, 1998; JACQUES *et al.*, 2002; JIA *et al.*, 2004; BERNSTEIN *et al.*, 2008]. Il s'agit d'une réaction ionique qui décompose les groupes amides en extrémités de chaînes amines et acides carboxyliques. Cette réaction est réversible, car elle est équilibrée par la réaction inverse de condensation (figure 6).

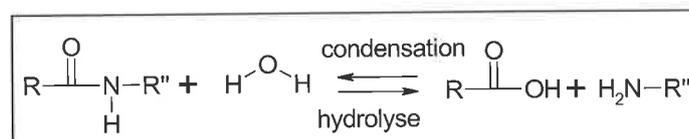


Figure 6. Schéma d'hydrolyse réversible des polyamides

La prédominance relative de ces deux réactions dépend de la température et de la concentration des espèces réactives en présence. D'une manière générale, l'hydrolyse prédomine à faible taux de conversion. Elle conduit à une chute catastrophique de la masse molaire du polymère dès les premiers instants de vieillissement. À terme, elle s'équilibre avec la condensation. Ainsi, la masse molaire tend finalement vers une valeur asymptotique. Cette masse

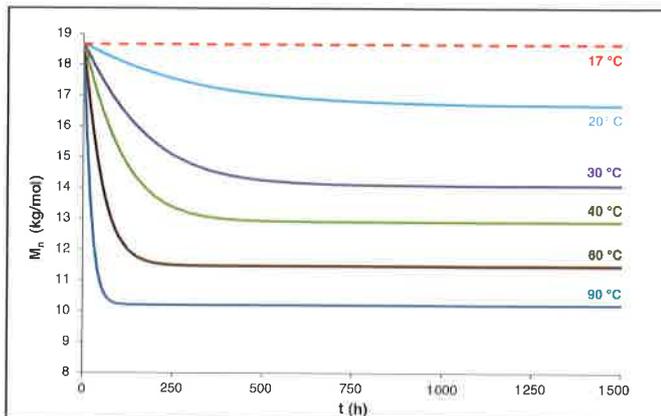


Figure 7. Évolution de la masse molaire moyenne en poids du PA 66 dans l'eau distillée entre 90 et 17 °C. Simulations effectuées à partir du modèle cinétique général d'hydrolyse réversible établi dans EL-MAZRY et coll. [2012]

moléculaire à l'équilibre est une fonction décroissante de la température.

Les simulations effectuées entre 90 et 17 °C à l'aide d'un modèle cinétique général d'hydrolyse réversible mis au point au laboratoire [EL-MAZRY *et al.*, 2012] montrent clairement que la vitesse d'hydrolyse du PA 66 est une fonction fortement décroissante de la température et que les effets de l'hydrolyse disparaissent presque totalement en dessous de 20 °C (figure 7). En effet, la masse molaire du PA 66 reste pratiquement constante et égale à sa valeur initiale ($M_n \approx M_{n0} = 18,7$ kg/mol) après 1500 h d'immersion dans l'eau distillée à 17 °C. Ainsi, l'hydrolyse du PA 66 est négligeable dans les conditions usuelles d'exploitation des réseaux d'eau froide sanitaire.

4.2. Thermo-oxydation

En revanche, la thermo-oxydation des PA, et plus particulièrement du PA 66, a été largement moins étudiée dans la littérature [FORSSTRÖM et TERSELIUS, 2000; BERNSTEIN *et al.*, 2005]. Il s'agit d'un mécanisme radicalaire en chaîne

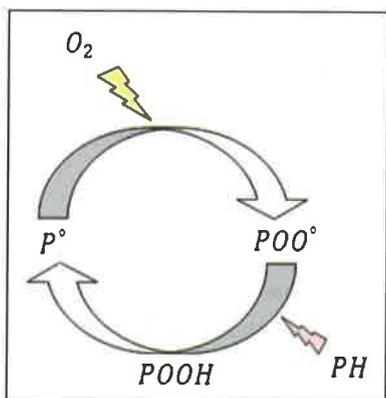


Figure 8. Schéma d'oxydation en « boucle fermée »

amorcé par son principal produit de propagation : le groupe hydroperoxyde (POOH) (figure 8). C'est ce caractère en « boucle fermée » qui explique la forte autoaccélération de la thermo-oxydation après une durée d'incubation, souvent appelée « période d'induction ».

Selon ce mécanisme, l'oxydation se propage à la fois par incorporation d'oxygène et arrachement d'hydrogène. L'incorporation d'oxygène est une étape très rapide, presque indépendante de la température [KAMIYA et NIKI, 1978]. En revanche, l'arrachement d'hydrogène est une étape beaucoup plus lente. Elle est d'autant plus lente que l'énergie de dissociation E_D de la liaison C-H est forte [KORCEK *et al.*, 1972]. Ainsi, dans les PA aliphatiques, l'oxydation se produit préférentiellement sur les groupes méthyles portant les liaisons C-H les plus labiles, c'est-à-dire sur ceux situés en α des atomes d'azote (figure 9).

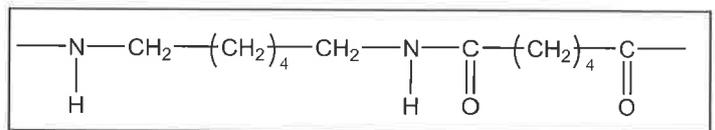


Figure 9. Unité monomère du PA 66

La décomposition des POOH conduit à la formation de radicaux alcoxyles PO^\bullet très instables (figure 10) qui vont soit se réarranger par coupure β , soit arracher des hydrogènes du substrat polymère pour former des groupes amides hydroxylés, eux aussi considérés comme très instables [SAGAR, 1967; KARSTENS, 1989; GIJSMAN *et al.*, 1995]. Ainsi, dans les PA, chaque acte de décomposition de POOH conduirait à une coupure de chaîne et à la formation d'une extrémité de chaîne amide et aldéhyde (figure 11).

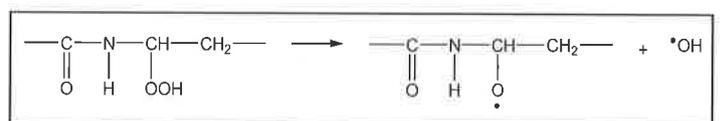


Figure 10. Décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes dans les PA aliphatiques

Un rendement aussi élevé en coupures de chaînes pourrait expliquer la forte sensibilité à la fragilisation des PA aliphatiques en atmosphère oxydante, notamment par rapport à d'autres polymères hydrocarbonés d'utilisation courante comme le polypropylène (PP) et le polyéthylène (PE).

Les simulations effectuées entre 90 et 17 °C à l'aide d'un modèle cinétique général de thermo-oxydation des PA aliphatiques mis au point au laboratoire [EL-MAZRY *et al.*, 2013] montrent clairement que la vitesse d'oxydation du PA 66 est une fonction

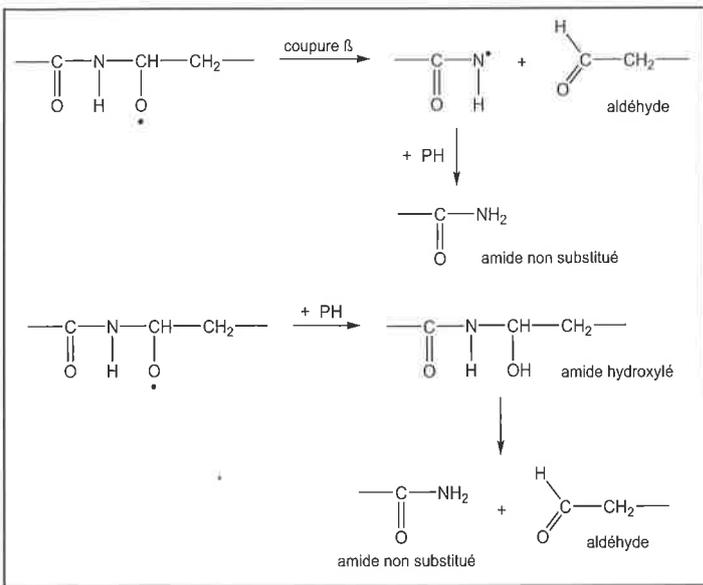


Figure 11. Principaux processus de coupures de chaînes dans les PA aliphatiques en atmosphère oxydante. En haut : coupure β des radicaux alkoxytes. En bas : décomposition des amides hydroxylés

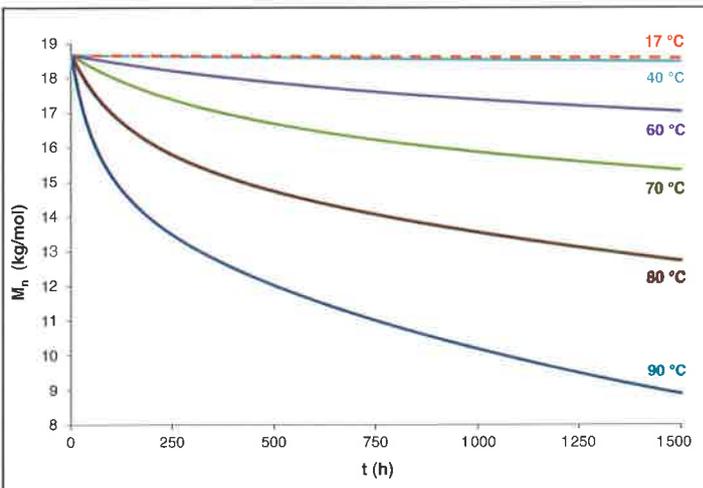


Figure 12. Évolution de la masse molaire moyenne en poids du PA 66 pur dans l'air entre 90 et 17 °C. Simulations effectuées à partir du modèle cinétique général de thermo-oxydation des PA aliphatiques établi dans EL-MAZRY et coll. [2013]

fortement décroissante de la température et que les effets de l'oxydation disparaissent totalement en dessous de 40 °C (figure 12). En effet, la masse molaire du PA 66 reste constante et égale à sa valeur initiale ($M_n = M_{n0} = 16,7$ kg/mol) après 1 500 heures d'exposition dans l'air à 40 °C. Ainsi, la thermo-oxydation du PA 66 est négligeable dans les conditions usuelles d'exploitation des réseaux d'eau froide sanitaire.

4.3. Attaque radicalaire par le DOC

D'après COLIN et coll. [2009b, 2009a], le DOC est un radical à l'état fondamental ($O=Cl-O^\bullet$). D'une part, il s'agit donc d'un puissant amorceur radicalaire : il

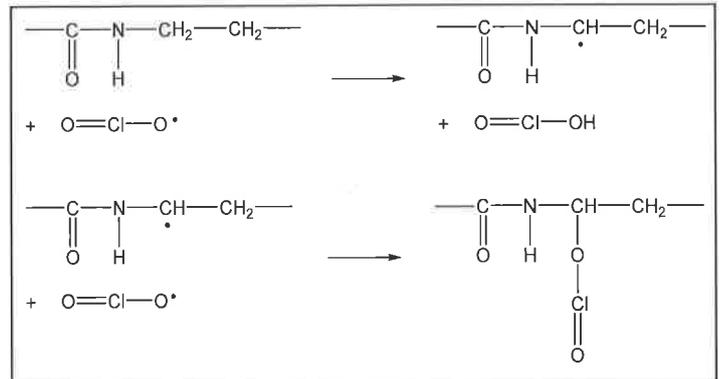


Figure 13. Attaque des PA aliphatiques par le dioxyde de chlore. En haut : amorçage de l'oxydation. En bas : greffage sur les chaînes macromoléculaires

attaque directement le substrat polymère et crée des macroradicaux qui, à leur tour, réagissent avec l'oxygène dissous dans l'eau potable pour initier des chaînes d'oxydation. D'autre part, il se recombine avec les radicaux alkyles et se greffe sur les chaînes macromoléculaires. Ces deux réactions sont détaillées sur la figure 13 pour les PA aliphatiques.

Le mécanisme d'oxydation des polymères hydrocarbonés au contact du DOC est présenté sur la figure 14. Il ne se différencie du mécanisme en « boucle fermée » que par la présence d'un second mécanisme d'amorçage, que nous qualifierons d'« extrinsèque ».

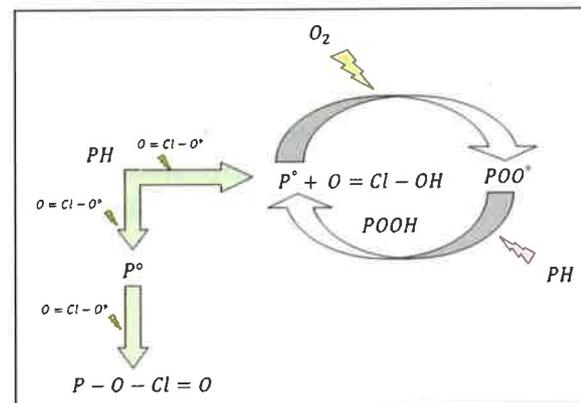


Figure 14. Schéma d'oxydation amorcée par le dioxyde de chlore

Partant de ce constat, le modèle cinétique général de thermo-oxydation des PA aliphatiques mis au point au laboratoire [EL-MAZRY *et al.*, 2013] a été complété pour décrire aussi l'attaque radicalaire par le DOC. Ainsi, des termes supplémentaires de consommation du substrat polymère (PH), de formation et de recombinaison des radicaux alkyles (P^\bullet) ont été rajoutés dans les équations différentielles concernées. La validité de ce modèle est vérifiée au paragraphe suivant.

5. Résultats et discussion

Les résultats des essais rhéologiques effectués après immersion dans une eau potable désinfectée par 2, 5 et 10 ppm de DOC à 17 °C mettent clairement en évidence une chute catastrophique de la masse molaire du PA 66 dès les tout premiers instants d'exposition, qui ne peut provenir que d'une attaque radicalaire du PA 66 par le DOC. La figure 15 montre que la vitesse de cette attaque ne dépend pas de la concentration en DOC.

Comme attendu, les coupures de chaînes sont la conséquence d'une oxydation brutale du PA 66 dès les tout premiers instants d'exposition. La figure 16 montre l'augmentation de la concentration des groupes aldéhydes avec le temps d'exposition pour l'ensemble des conditions d'exposition testées.

Les simulations effectuées à l'aide du modèle cinétique général d'oxydation des PA aliphatiques amorcée par le DOC sont en excellent accord avec les résultats expérimentaux (figures 15 et 16), ce qui valide le modèle cinétique. La valeur de la constante de vitesse d'attaque du PA 66 par le DOC, utilisée pour la modélisation cinétique, est de l'ordre de $(4,3 \pm 1,0) \times 10^{-3} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, soit deux ordres de grandeur plus forte que celle trouvée précédemment pour le PE [COLIN *et al.*, 2009a]. Ainsi, le DOC serait beaucoup plus réactif vis-à-vis du PA 66 que du PE, ce qui semble tout à fait réaliste, car les méthylènes situés en α des hétéroatomes d'azote portent des hydrogènes beaucoup plus labiles

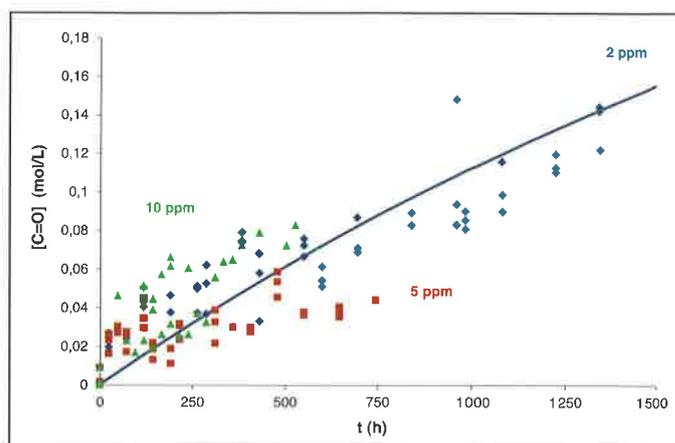


Figure 16. Accumulation des aldéhydes au cours de l'immersion du PA 66 pur dans l'eau potable désinfectée par 2, 5 et 10 ppm de dioxyde de chlore (DOC) à 17 °C. Simulations effectuées à partir du modèle cinétique général d'oxydation des PA aliphatiques amorcée par le DOC

($E_D = 376 \text{ kJ/mol}$) que ceux des séquences polyméthyléniques ($E_D = 393 \text{ kJ/mol}$).

De plus, la valeur de la constante de recombinaison du DOC avec les radicaux alkyles est de l'ordre de $(4,0 \pm 1,0) \times 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, soit trois ordres de grandeur plus forte que celle trouvée précédemment pour le PE [COLIN *et al.*, 2009a]. À ce stade des investigations, il est encore trop prématuré de tenter d'expliquer une telle différence.

Dans les polymères semi-cristallins, le réseau d'enchevêtrements permet le déroulement et l'étirage des segments de chaînes qui relient les lamelles cristallines entre elles. Le réseau d'enchevêtrements est donc responsable de leur déformation plastique, c'est-à-dire de leurs hautes valeurs de ténacité et d'allongement à la rupture. En effet, en l'absence de réseau d'enchevêtrements, les forces de Van der Waals seraient bien trop faibles pour permettre une déformation au-delà du seuil d'écoulement. Les polymères seraient alors extrêmement fragiles (se comporteraient comme une coquille d'œuf) et seraient caractérisés par une valeur de ténacité de deux à trois ordres de grandeur plus faible que celle habituellement mesurée pour un matériau qualifié de ductile [FAYOLLE *et al.*, 2008].

La figure 17 montre que la fragilisation du PA 66 intervient brutalement lorsque sa masse molaire moyenne en nombre devient inférieure à une valeur critique M_{nF} de l'ordre de $17 \pm 2 \text{ kg/mol}$, et cela, quel que soit le type de vieillissement chimique réalisé (hydrolyse, thermo-oxydation ou oxydation amorcée

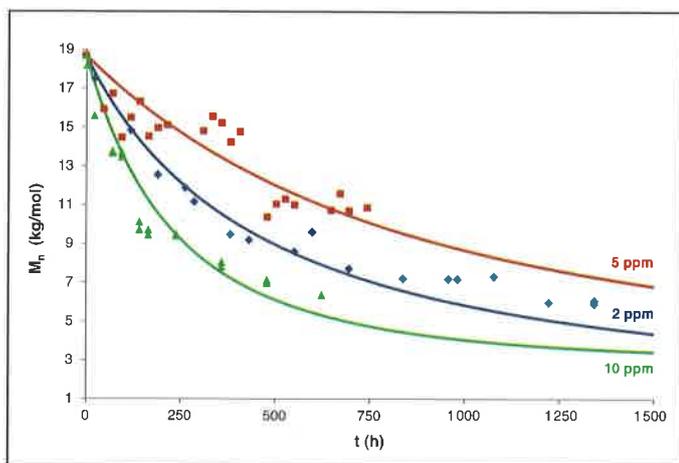


Figure 15. Diminution de la masse molaire moyenne en poids du PA 66 pur dans l'eau potable désinfectée par 2, 5 et 10 ppm de dioxyde de chlore (DOC) à 17 °C. Simulations effectuées à partir du modèle cinétique général d'oxydation des PA aliphatiques amorcée par le DOC

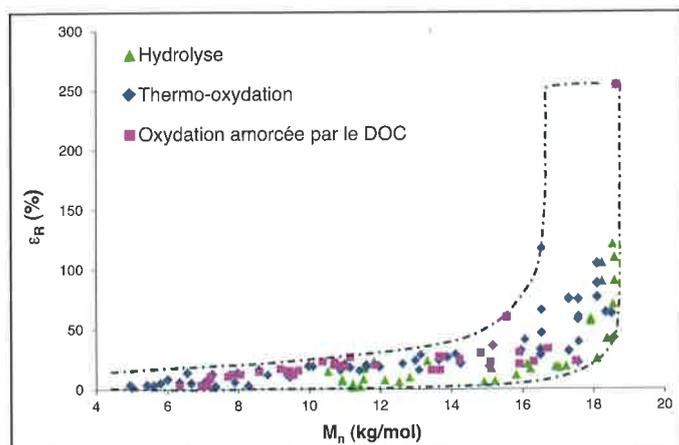


Figure 17. Allongement à la rupture en fonction de la masse molaire moyenne en nombre. Films de PA 66 de 100 µm d'épaisseur exposés dans l'air entre 90 et 160 °C (thermo-oxydation) ou immergés dans l'eau distillée entre 60 et 90 °C (hydrolyse) ou dans des solutions de 2, 5 et 10 ppm de dioxyde de chlore (DOC) à 17 °C (oxydation amorcée par le DOC)

par le DOC). En effet, pour ces trois types de vieillissement, les coupures de chaînes sont largement prédominantes devant la réticulation et conduisent donc au même critère de fragilisation. En dessous de M_{nF} , l'allongement à la rupture est inférieur à 50 %, c'est-à-dire au critère d'admissibilité des matériaux généralement choisi dans l'industrie.

Il semblerait que cette valeur critique soit un critère de fin de vie universel pour l'ensemble des PA aliphatiques. L'ensemble des valeurs de M_{nF} compilées de la littérature est rapporté au *tableau II*. Elles sont toutes de l'ordre de 17 ± 3 kg/mol.

Conclusions et perspectives

Un banc de vieillissement accéléré au DOC a été mis au point au sein de la plateforme Aquasim du CSTB. Ce

dernier permet d'étudier le comportement à long terme d'échantillons polymères de diverses formes, par exemple : tuyaux, plaques et films minces de différentes dimensions, dans les conditions d'exploitation des réseaux d'eau froide et chaude sanitaire (REFCS).

Ce banc d'essai a permis d'étudier la durabilité de films minces de PA 66 pur dans une eau potable désinfectée par 2, 5 et 10 ppm de DOC à 17 °C pendant 58 jours. Les modifications de la structure du PA 66 aux échelles molaire, macromoléculaire et macroscopique ont été déterminées par spectrophotométrie IRTF, rhéométrie à l'état fondu et traction uniaxiale respectivement. Un critère de fin de vie structural a été mis en évidence. En parallèle, un modèle cinétique général d'oxydation des PA aliphatiques amorcée par l'attaque radicalaire du DOC a été dérivé d'un schéma mécanistique. La validité de ce modèle a été vérifiée avec succès en confrontant les simulations numériques aux résultats expérimentaux.

Au vu de ces résultats encourageants, différentes perspectives intéressantes peuvent être dégagées de ce travail, comme la possibilité d'étendre cette méthodologie à d'autres PA aliphatiques (PA 6, PA 11, etc.) ou aromatiques (PPA) susceptibles d'être aussi utilisés sur les REFCS. Signalons que des travaux sont actuellement en cours sur un grade industriel de PA 66 stabilisé et chargé de fibres de verre courtes. L'objectif visé est d'étendre le modèle cinétique aux formulations industrielles en prenant en compte notamment l'influence des antioxydants et des charges.

In fine, l'objectif sera d'interfacer le modèle cinétique avec des logiciels de calcul par éléments finis pour prendre en compte la durabilité des pièces en polymère dès leur dimensionnement et prédire leur durée de vie dans les conditions usuelles d'exploitation des REFCS à partir du critère de fin de vie structural précédent. Dans ce cas, il faudra considérer toutes les contraintes environnementales des réseaux d'eau, en particulier les contraintes mécaniques dues aux possibles variations de pression et de température.

Polyamide aliphatique	M_{nF} (kg/mol)	Référence
PA 66	17 ± 2	(Ce travail)
PA 6	17 ± 3	[DONG, 2010] [FORSSTRÖM et TERSELIUS, 2000]
PA 11	17 ± 2	[ATOFINA, 2002]

M_{nF} : masse molaire en nombre.

Tableau II. Critère de fragilisation des PA aliphatiques

Bibliographie

ATOFINA (2002) : « Thermoplastic polymers for off-shore flexible pipes ». *Atofina Technical Report, Atofina Technical Polymers Division*.

BERNSTEIN I.L., LI J.T., BERNSTEIN D.I., HAMILTON R., SPECTOR S.L., TAN R., *et al.* (2008) : « Allergy diagnostic

testing: an updated practice parameter ». *Annals of Allergy, Asthma & Immunology*; 100 : S1-S148.

BERNSTEIN R., DERZON D.K., GILLEN K.T. (2005) : « Nylon 6.6 accelerated aging studies: thermal-oxidative

- degradation and its interaction with hydrolysis ». *Polymer degradation and stability*; 88 : 480-488.
- BUECHE F. (1952) : « Viscosity, self-diffusion, and allied effects in solid polymers ». *The Journal of chemical physics*; 20 : 1959-1964.
- BUECHE F. (1954) : « The viscoelastic properties of plastics ». *The Journal of chemical physics*; 22 : 603-609.
- CASTILLO MONTES J., CADOUX D., CREUS J., TOUZAIN S., GAUDICHET-MAURIN E., CORREC O. (2012) : « Ageing of polyethylene at raised temperature in contact with chlorinated sanitary hot water. Part I - Chemical aspects ». *Polymer degradation and stability*; 97 : 149-157.
- CHAUPART N., SERPE G., VERDU J. (1998) : « Molecular weight distribution and mass changes during polyamide hydrolysis ». *Polymer*; 39 : 1375-1380.
- COLIN X., AUDOUIN L., VERDU J., ROZENTAL EVESQUE M., RABAUD B., et al. (2009a) : « Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. I. Chemical aspects ». *Polymer Engineering & Science*; 49 : 1429-1437.
- COLIN X., AUDOUIN L., VERDU J., ROZENTAL EVESQUE M., RABAUD B., et al. (2009b) : « Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. Part II - Lifetime prediction ». *Polymer Engineering & Science*; 49 : 1642-1652.
- COLIN X., VERDU J., RABAUD B. (2011) : « Stabilizer thickness profiles in polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by bleach ». *Polymer Engineering & Science*; 51 : 1541-1549.
- DEVILLIERS C., FAYOLLE B., LAIARINANDRASANA L., OBERTI S., GAUDICHET-MAURIN E. (2011) : « Kinetics of chlorine-induced polyethylene degradation in water pipes ». *Polymer degradation and stability*; 96 : 1361-1368.
- DONG W. (2010) : « Influence of temperature on the thermo-oxidative degradation of polyamide 6 films ». *Polymer degradation and stability*; 95 : 1054-1062.
- EL-MAZRY C., BEN HASSINE M., CORREC O., COLIN X. (2013) : « Thermal oxidation kinetics of additive free polyamide 6-6 ». *Polymer degradation and stability*; 98 : 22-36.
- EL-MAZRY C., CORREC O., COLIN X. (2012) : « A new kinetic model for predicting polyamide 6-6 hydrolysis and its mechanical embrittlement ». *Polymer Degradation and Stability*; 97(6) : 1049-1059.
- FAYOLLE B., RICHAUD E., COLIN X., VERDU J. (2008) : « Review: degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state ». *Journal of materials science*; 43 : 6999-7012.
- FORSSTRÖM D., TERSELIUS B. (2000) : « Thermo oxidative stability of polyamide 6 films I. Mechanical and chemical characterisation ». *Polymer degradation and stability*; 67 : 69-78.
- GAUDICHET-MAURIN E., DEVILLIERS C., FERNANDES P., OBERTI S., LUCATELLI J., CAMBREZY M., et al. (2011) : « Interactions chimiques des tubes en polyéthylène avec le chlore en eau potable ». *Techniques Sciences Méthodes*; 9 : 28-38.
- GIJSMAN P., TUMMERS D., JANSSEN K. (1995) : Differences and similarities in the thermooxidative degradation of polyamide 46 and 66. *Polymer degradation and stability*; 49 : 121-125.
- GROUPE DE TRAVAIL CSTB (2004) : *Guide réseaux d'eau destinée à la consommation humaine à l'intérieur des bâtiments - Partie 1 - Guide technique de conception et de mise en œuvre*. Édition CSTB.
- HOWARD J., GILROY H. (1975) : « Some observations on the long-term behavior of stabilized polyethylene ». *Polymer Engineering & Science*; 15 : 268-271.
- JACQUES B., WERTH M., MERDAS I., THOMINETTE F., VERDU J. (2002) : « Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water ». *Polymer*; 43 : 6439-6447.
- JIA N., FRAENKEL H.A., KAGAN V.A. (2004) : « Effects of moisture conditioning methods on mechanical properties of injection molded nylon 6 ». *Journal of reinforced plastics and composites*; 23 : 729-737.
- KAMIYA Y., NIKI E. (1978) : « Oxidative degradation ». In JELLINEK HHG, ed. *Aspect of Degradation and Stabilisation of Polymers*, New York : Elsevier, p. 82-147.
- KARLSSON K., SMITH G., GEDDE U. (1992) : « Molecular structure, morphology, and antioxidant consumption in medium density polyethylene pipes in hot water applications ». *Polymer Engineering & Science*; 32 : 649-657.
- KARSTENS T. (1989) : « Thermo oxidative degradation of polyamide 6 and 6,6. Kinetics of the formation and inhibition of UV/VIS active chromophores ». *Die Makromolekulare Chemie*; 190 : 3033-3053.
- KORCEK S., CHENIER J., HOWARD J., INGOLD K. (1972) : « Absolute rate constants for hydrocarbon autoxidation. XXI. Activation energies for propagation and the correlation of propagation rate constants with carbon-hydrogen bond strengths ». *Canadian Journal of Chemistry*; 50 : 2285-2297.
- NF-EN-1717 (2001) : *Protection contre la pollution de l'eau potable dans les réseaux intérieurs et exigences générales des dispositifs de protection contre la pollution par retour*. Afnor.
- OFTA – Observatoire français des techniques avancées (2003) : *Vieillesse et Durabilité des Matériaux*. Série Arago 28, Paris, éditions Tec&Doc.
- OSWALD H., TURI E. (1965) : « The deterioration of polypropylene by oxidative degradation ». *Polymer Engineering & Science*; 5 : 152-158.
- ROZENTAL-EVESQUE M., RABAUD B., GEOFFRAY D., BOULANGER G. (2010) : « Le cycle de vie du polyéthylène ». *Techniques Sciences Méthodes*; 7/8 : 57-65.
- SAGAR B. (1967) : « Autoxidation of N-alkyl amides. Part III. Mechanism of thermal oxidation ». *J. Chem. Soc. B* : 1047-1061.
- SERPE G., CHAUPART N., VERDU J. (1997) : « Ageing of polyamide 11 in acid solutions ». *Polymer*; 38 : 1911-1917.
- YU W., AZHDAR B., ANDERSSON D., REITBERGER T., HASSINEN J., HJERTBERG T., GEDDE U.W. (2011) : « Deterioration of polyethylene pipes exposed to water containing chlorine dioxide ». *Polymer degradation and stability*; 96 : 790-797.

Résumé

J. DAUSSEINS, C. EL-MAZRY, J. MALLET, X. COLIN, O. CORREC

Méthode de vieillissement accéléré au dioxyde de chlore. Application au polyamide 66 non stabilisé et non chargé

Dans l'objectif d'étudier à long terme des accessoires utilisés dans les réseaux intérieurs d'eau, le Centre scientifique et technique du bâtiment (CSTB) a mis au point un banc d'essai de vieillissement accéléré au dioxyde de chlore sur sa plateforme expérimentale Aquasim. Les premières études réalisées avec le banc montrent que ce désinfectant de l'eau potable attaque aussi les matériaux polymères. Initialement utilisé pour détruire les micro-organismes, il n'est pas totalement sélectif puisqu'il initie également des chaînes radicalaires d'oxydation dans les matériaux polymères. Dans le cadre de ces travaux, le polyamide 66 (PA 66) pur a été étudié. Des films minces ont été exposés au

dioxyde de chlore, puis caractérisés à différentes échelles structurales au laboratoire. On observe une oxydation accompagnée d'une baisse brutale et extrêmement importante de la masse molaire du PA 66 quelle que soit la concentration en dioxyde de chlore testée. La fragilisation du PA 66 intervient dès que sa masse molaire moyenne en nombre devient inférieure à une valeur critique de l'ordre de 17 ± 2 kg/mol. Un modèle cinétique a été dérivé du schéma mécanistique d'oxydation initiée par l'attaque radicalaire du dioxyde de chlore pour prédire, dans un avenir proche, la durée de vie du matériau. Les simulations de ce modèle sont en accord avec les résultats expérimentaux.

Abstract

J. DAUSSEINS, C. EL-MAZRY, J. MALLET, X. COLIN, O. CORREC

Accelerated ageing method with chlorine dioxide. Application to additive free polyamide 66

With the aim to study the long-term behavior of accessories used in the tap domestic water supply system, the Centre scientifique et technique du bâtiment (CSTB) has developed a tool dedicated to accelerated ageing tests with chlorine dioxide in the experimental platform Aquasim. First studies performed with this tool show that this tap water disinfectant also attacks polymeric materials. Initially used for destroying micro-organisms, it is not totally selective since it also initiates oxidation radical chains in polymeric materials. This study is focused on additive free PA 66. Thin films samples were exposed to chlor-

ine dioxide then characterized at different structural scales in the laboratory. One observes an oxidation and a sharp and extremely important decrease in the molar mass of PA 66 regardless the tested chlorine dioxide concentration. PA 66 embrittlement happens when the number average molar mass becomes lower than a critical value of about 17 ± 2 kg/mol. A kinetic model has been deduced from the mechanistic scheme of oxidation initiated by the radical attack of chlorine dioxide to predict, in a near future, the material lifetime. The model simulations match with experimental results.



L'eau est vitale pour l'homme...

Et l'action de l'homme est vitale pour l'eau. Animée par cette double certitude, la Société des Eaux de Marseille investit et s'investit dans la recherche et le développement pour que chaque jour qui passe soit porteur d'une avancée et pour que chaque homme sur la planète ait accès à l'eau et à l'hygiène.

Pour l'eau, pour la vie, pour la terre,
nous avons choisi d'agir sans attendre
plutôt que d'attendre sans agir.

