

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

THÈSE PAR ARTICLES PRÉSENTÉE À
L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

COMME EXIGENCE PARTIELLE
À L'OBTENTION D'UN
DOCTORAT EN GÉNIE MÉCANIQUE
Ph.D.

PAR
Carlos ARRIETA

ÉTUDE DE L'EFFET DU VIEILLISSEMENT SUR LES PROPRIÉTÉS D'UN TISSU EN
MÉLANGE KEVLAR®-PBI UTILISÉ DANS LE REVÊTEMENT EXTÉRIEUR DES
HABITS DE PROTECTION CONTRE LE FEU

MONTRÉAL, LE 5 MAI 2011



Carlos Arrieta, 2011

PRÉSENTATION DU JURY

CETTE THÈSE PAR ARTICLES A ÉTÉ ÉVALUÉE

PAR UN JURY COMPOSÉ DE

M. Éric David, directeur de thèse
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Toan Vu-Khanh, codirecteur de thèse
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

Mme Marie-José Nollet, présidente du jury
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Philippe Bocher, membre du jury
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

Mme Patricia Dolez, membre du jury
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Dominic Tessier, examinateur externe indépendant
Groupe CTT

ELLE A FAIT L'OBJET DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 5 AVRIL 2011

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

Je voudrais tout d'abord remercier mes directeurs de thèse, le professeur Éric David et le professeur Toan Vu-Khanh, pour m'avoir donné l'opportunité de poursuivre un doctorat en génie, tel que je le souhaitait depuis la fin de ma formation de premier cycle en génie, ainsi que pour leur expertise, soutien et conseil, faute de quoi je n'aurais pas pu mener à terme cette thèse.

Je voudrais aussi exprimer ma reconnaissance envers Mme Patricia Dolez pour ses conseils et l'aide qu'elle m'a apportée le long de ces cinq dernières années.

Je voudrais remercier également feu M. Kenneth Cole pour son expertise et les connaissances sur la spectroscopie infrarouge qu'il a partagées avec moi; M. Michel Trudeau pour l'aide qu'il m'a donnée lors de la réalisation et du dépouillement des analyses Raman et Mme Karina Inaekyan et le professeur Vladimir Brailovski, pour nous avoir laissé utiliser leurs équipements et nous avoir aidés lors de la réalisation des tests de diffraction des rayons X.

Enfin, je voudrais dédier cette thèse à mes parents, Evaristo et Ofelia, à ma sœur Denys et à mon frère Andrés, qui m'ont soutenu pendant toutes ces années. Ce travail est sans doute le fruit de tout l'amour, la patience et l'effort qu'ils ont investis en moi. J'espère que ce travail sera à la hauteur des attentes et de la foi qu'ils ont placées en moi.

ÉTUDE DE L'EFFET DU VIEILLISSEMENT SUR LES PROPRIÉTÉS D'UN TISSU EN MÉLANGE KEVLAR[®]-PBI UTILISÉ DANS LE REVETEMENT EXTERIEUR DES HABITS DE PROTECTION CONTRE LE FEU

Carlos ARRIETA

RÉSUMÉ

Ce projet porte sur l'étude de l'effet de trois facteurs environnementaux, la température, l'humidité et le rayonnement lumineux, sur les propriétés d'un tissu en mélange Kevlar[®]-PBI couramment utilisé dans la fabrication des habits de protection contre le feu. Des traitements de vieillissement accéléré ont entraîné une perte significative de performance mécanique, mise en évidence par une diminution de la force de rupture d'un minimum de 50% au bout d'un mois d'exposition continue. Des tests de diffraction des rayons X (XRD) menés sur des échantillons du tissu vieillis thermiquement ont reflété une augmentation de la cristallinité du tissu. La disparition de lignes spectrales en spectroscopie Raman indiquait plutôt une perte de cristallinité suite au vieillissement thermique. Afin d'expliquer ces résultats en apparence contradictoires, une hypothèse a été avancée. Cette hypothèse soutient que deux phénomènes simultanés ont lieu suite à l'exposition aux températures élevées : d'une part les cristaux augmentent dans la direction parallèle aux fibres, ce qui est mis en évidence par les tests de diffraction; et d'une autre l'écart entre les lamelles cristallines se creuse, un événement qui entraîne une diminution de la cristallinité et qui est relevé par les analyses Raman. Les résultats des mesures de spectroscopie diélectrique réalisées sur des échantillons vieillis thermiquement ont confirmé le changement de la morphologie du Kevlar[®] suite au vieillissement thermique. Aucun indice d'une possible modification de la structure chimique du Kevlar[®] n'a été repéré. Des analyses thermiques différentielles ont révélé, par contre, une diminution de la température de transition vitreuse de l'autre composant du mélange, à savoir le PBI, un fait qui suggère que ce matériau a subi une diminution de sa masse molaire. Des analyses ATR menées sur des échantillons soumis à des traitements de vieillissement par humidité ont permis d'identifier l'hydrolyse de la liaison amide du Kevlar[®] catalysée par un acide comme étant le mécanisme de dégradation responsable de la perte de performance mécanique suite au vieillissement par humidité. La progression de la réaction d'hydrolyse a été modélisée mathématiquement au moyen de l'évolution de la concentration de groupements acide carboxylique. Dans le cas des traitements de vieillissement photochimique accéléré, le mécanisme de dégradation a été déterminé à l'aide des analyses ATR. Ce mécanisme correspond à une photo-oxydation amorcée par la thermolyse de la liaison amide du Kevlar[®]. L'accumulation de produits Photo-Fries, un sous-produit de la photo-oxydation, pendant le vieillissement photochimique est soupçonnée d'entraîner un ralentissement de la réaction de photo-oxydation, mis en évidence par la superposition des courbes de force de rupture. Des modèles basés sur la loi d'Arrhenius ont été proposés pour modéliser le vieillissement thermique et hydrolytique, tandis qu'un modèle tenant compte autant du niveau de flux énergétique que de la température a été formulé pour décrire le vieillissement par rayonnement lumineux. Un modèle inspiré de la théorie linéaire d'accumulation d'endommagement de Palmgren-Miner a été proposé pour exprimer l'endommagement global entraîné par l'ensemble des trois facteurs de vieillissement.

Mots-clés : vieillissement, Kevlar[®], PBI, propriétés mécaniques, analyse thermique, spectroscopie infrarouge, diffraction des rayons X

STUDY OF THE EFFECTS OF AGING ON THE PROPERTIES OF A KEVLAR®-PBI BLEND FABRIC USED IN THE OUTER SHELL OF A FIRE-PROTECTION GARMENT

Carlos ARRIETA

ABSTRACT

The aim of this work is to study and model the effect of three aging factors, temperature, humidity and light radiation, on the properties of a fabric made of a blend of Kevlar® and PBI fibers frequently used to manufacture fire-protective garments. Accelerated-aging treatments carried out at carefully chosen conditions for the three factors resulted in a sizeable loss of mechanical performance. The breaking force of both the fabric and the yarns extracted from it decreases to less than 50% after one month of continuous exposure. X-ray diffraction (XRD) tests performed on thermally-aged samples indicated an increase of the crystallinity of the fabric, whereas the disappearance of Raman spectral lines suggested instead a reduction of the crystallinity following thermal aging. To explain these seemingly contradictory results, a hypothesis was introduced, stating that two different processes occurred simultaneously during thermal aging. The first one, an increase of size of the crystallites in the direction of the fibers' axis, accounted for the increase in crystallinity observed in XRD tests. The second one, an increase in the gap separating lamellar crystallites that causes a non-measurable reduction of the crystallinity of the sample, was highlighted by the Raman analyses. The results of the dielectric spectroscopy analyses carried out on thermally-aged samples confirmed the XRD results showing a significant change in the Kevlar's morphology during thermal aging. Despite the important decrease of the breaking force that ensued thermal aging, no evidence of a chemical structure modification of Kevlar® was found. On the other hand, differential thermal analyses conducted on thermally aged fabric samples indicated a reduction of the glass transition temperature of the other component of the blend, namely the PBI, a fact that suggests a decrease of molecular weight after thermal aging. Infrared spectroscopy analyses performed on samples exposed to high humidity levels showed the development of a new absorbing band in the spectrum of aged Kevlar® yarns. This band was ascribed to the formation of carboxylic acid groups. Based on these results, the humidity aging mechanism was inferred. This mechanism corresponds to the hydrolysis of the amide bond of Kevlar® catalyzed by an acid. The progress of the hydrolysis reaction was modeled mathematically using the evolution of the concentration of carboxylic acid groups. The mechanism of light radiation aging was also determined from infrared spectroscopy analyses as the absorbing band attributed to the carboxylic acid groups was once again observed. In the case of light radiation, the degradation mechanism corresponds to a photo-oxidation reaction initiated by the photolysis of the amide bond of Kevlar®. The accumulation of Photo-Fries products on the surface of yarns is believed to slow down of the oxidation reaction, as indicated by the overlapping of breaking force vs. aging time curves for the light-radiation aged samples. Expressions based on the Arrhenius law were used to characterize both the thermal and hydrolytic aging, whereas an expression taking into account the irradiance as well as the temperature was used to model the light-

radiation aging. The global damage produced by the joint action of the three aging factors was modeled after Palmgren-Miner's linear cumulative damage theory.

Keywords : aging, Kevlar[®], PBI, mechanical properties, thermal analysis, infrared spectroscopy, X-ray diffraction

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	1
0.1 Motivation du projet de recherche.....	1
0.2 Définition de vieillissement.....	2
0.3 Objectifs	3
0.4 Problématique.....	4
0.5 Structure de cette thèse.....	5
CHAPITRE 1 MÉTHODOLOGIE ET MATÉRIAUX.....	8
1.1 Méthodologie.....	8
1.1.1 Stratégie d'étude du vieillissement.....	8
1.1.2 Prédiction de la durée de vie.....	10
1.2 Matériaux.....	12
1.3 Programme de vieillissement et variable réponse	15
1.4 Plan d'expériences et choix de niveaux pour les essais de vieillissement	16
1.5 Caractérisation des matériaux.....	17
1.5.1 Propriétés mécaniques	18
1.5.2 Spectroscopies Infrarouge et Raman	19
1.5.3 Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle	20
1.5.4 Diffraction des rayons X.....	21
1.5.5 Spectroscopie Diélectrique	21
1.5.6 Viscosimétrie rotationnelle.....	23
1.5.7 Spectroscopie par rayons X à dispersion d'énergie (EDS).....	24
CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE	25
2.1 Types de vieillissement et leurs effets sur les propriétés des polymères	25
2.1.1 Vieillissement chimique	25
2.1.1.1 Réactions primaires de coupure de chaîne	25
2.1.1.2 Réactions chimiques secondaires	28
2.1.1.3 Processus de dégradation catalysés par des métaux	31
2.1.1.4 Réticulation et ramification des polymères	31
2.1.1.5 Ozonolyse	32
2.1.1.6 Dégradation mécanique	32
2.1.1.7 Dégradation par radiation ionisante.....	33
2.1.1.8 Effet du vieillissement chimique sur les propriétés des polymères.....	33
2.1.2 Vieillissement physique.....	36
2.1.2.1 Conséquences du vieillissement physique sur les propriétés des polymères	36
2.2 Travaux sur le vieillissement des vêtements de pompier et leurs conditions d'utilisation.....	37
2.2.1 Travaux sur les conditions rencontrées en service	37
2.2.2 Travaux sur la performance des habits de combat d'incendie.....	39

2.3	Travaux sur les propriétés, le vieillissement, la dégradation et la rupture des fibres polymères de haute performance.....	43
2.3.1	Travaux sur la stabilité thermique et la décomposition a haute température des fibres de haute performance.....	43
2.3.2	Travaux sur le vieillissement thermique de fibres, thermo-oxydation et perte de cristallinité et son effet sur les propriétés mécaniques.....	46
2.3.3	Travaux sur l'influence de l'humidité dans le vieillissement.....	52
2.3.4	Travaux sur le vieillissement entraîné par le rayonnement lumineux.....	53
2.3.5	Défaillance mécanique de fibres polymères et le rôle de la rupture de chaînes macromoléculaires.....	54
2.4	Détermination de temps de vie résiduel : théorie de l'accumulation d'endommagement de Palmgren-Miner.....	58

CHAPITRE 3 THERMAL AGING OF A BLEND OF HIGH PERFORMANCE FIBERS

3.1	Abstract.....	60
3.2	Introduction.....	61
3.2.1	Thermal aging.....	63
3.2.2	Thermal aging models.....	64
3.3	Experimental.....	66
3.3.1	Materials.....	66
3.3.2	Accelerated aging tests.....	66
3.3.3	Mechanical Tests.....	67
3.3.4	FTIR analyses.....	68
3.4	Results.....	68
3.4.1	The predetermined thermal life approach.....	71
3.4.2	Time-Temperature Superposition (TTS) approach.....	73
3.4.3	FTIR Analyses.....	75
3.5	Discussion.....	78
3.6	Conclusions.....	79

CHAPITRE 4 X-RAY DIFFRACTION, RAMAN AND DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSES OF THE THERMAL AGING OF A KEVLAR®-PBI BLEND FABRIC

4.1	Abstract.....	81
4.2	Introduction.....	82
4.3	Experimental and materials.....	84
4.3.1	Materials.....	84
4.3.2	Accelerated thermal aging treatments.....	85
4.3.3	X-ray diffraction tests.....	85
4.3.4	Raman Analyses.....	86
4.3.5	Glass transition temperature (T_g) measurement.....	86
4.4	Results.....	86
4.4.1	X-ray diffraction analyses and crystallinity calculations.....	86
4.4.2	Raman analyses.....	89

4.4.3	Glass transition temperature measurement.....	91
4.5	Discussion	93
4.6	Conclusions	95
CHAPITRE 5 HYDROLYTIC AND PHOTOCHEMICAL AGING STUDIES OF A KEVLAR®-PBI BLEND		97
5.1	Abstract	97
5.2	Introduction	98
5.3	Materials and experimental	101
5.3.1	Materials	101
5.3.2	Humidity aging treatments	101
5.3.3	Light radiation aging treatments.....	102
5.3.4	Breaking force tests	102
5.3.5	Attenuated Total Reflection (ATR) FTIR analyses.....	103
5.3.6	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) analyses.....	103
5.4	Results	103
5.4.1	Photochemical aging.....	103
5.4.2	Hydrolytic aging.....	107
5.4.2.1	Mechanical testing.....	107
5.4.2.2	Physico-chemical Characterization	109
5.4.2.3	Mathematical modeling of humidity aging	114
5.5	Discussion	119
5.6	Conclusions	121
CHAPITRE 6 SPECTROSCOPIE DIÉLECTRIQUE ET MESURES DE VISCOSITÉ DES ÉCHANTILLONS VIEILLIS THERMIQUEMENT		123
6.1	Analyses de spectroscopie diélectrique.....	123
6.2	Essais de viscosimétrie rotationnelle.....	136
CHAPITRE 7 MODÉLISATION GLOBALE DU VIEILLISSEMENT		140
7.1	Modélisation de l'effet de la température sur la force de rupture en tension	140
7.2	Modélisation de l'effet de l'humidité sur la force de rupture en tension	142
7.3	Modélisation des effets du vieillissement photochimique sur la force de rupture	145
7.4	Modélisation des effets combinés de la température, l'humidité et le rayonnement lumineux sur la force de rupture du tissu Kevlar®-PBI.....	151
7.5	Illustration de l'application du modèle de prédiction.....	154
CONCLUSION.....		157
CONTRIBUTION ORIGINALE DE CETTE THÈSE.....		162
PERSPECTIVES ET RECOMMANDATIONS.....		163
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		165

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 3.1 Empirical constants and thermal lives obtained from the power law interpolations of the breaking force retention curves.....	72
Tableau 3.2 Empirical shift factors used in the TTS master curve.	74
Tableau 3.3 Band assignment for absorption peaks of non-aged Kevlar [®] /PBI yarn spectrum.	75
Tableau 5.1 Constants and parameters used to solve equation (5.5).	118
Tableau 7.1 Valeurs de α calculées pour différentes conditions d'exposition photochimique.....	148
Tableau 7.2 Valeurs de E calculées pour différentes conditions d'exposition photochimique.....	150
Tableau 7.3 Flux énergétique de transition pour les différentes températures de vieillissement photochimique.....	151

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1	Les trois couches qui composent l'habit de pompier utilisé par les pompiers de Montréal : 1) Revêtement extérieur, 2) Écran hydrofuge, 3) Barrière thermique. 13
Figure 1.2	Spectre infrarouge du PTFE mis en forme (ligne continue) et du PTFE non – mis en forme (ligne pointillée). 13
Figure 1.3	Synthèse du PPTA. 14
Figure 1.4	Synthèse du PBI. 14
Figure 1.5	Montage expérimental utilisé pour mesurer la force de rupture du tissu. 19
Figure 2.1	Photolyse de la liaison amide dans un polyamide aromatique. 26
Figure 2.2	Photolyse du groupement hydroperoxyde. 26
Figure 2.3	Réarrangement moléculaire d'une cétone aliphatique amorcé par une photolyse. 27
Figure 2.4	Schéma générale de l'hydrolyse catalysée par un acide. 28
Figure 2.5	Illustration d'une réaction intramoléculaire. 29
Figure 2.6	Formation de radicaux peroxy et radicaux primaires pendant l'oxydation.. 30
Figure 2.7	Réticulation du polypropylène. 32
Figure 2.8	Températures du plancher et de l'air à une distance de 25,4 mm au-dessus du plancher en fonction de la distance par rapport au foyer de l'incendie..... 37
Figure 2.9	Conditions d'exposition pour les pompiers (diagramme selon Hoeschke)..... 39
Figure 2.10	Transition de la structure du Nomex au cours de la pyrolyse. 45
Figure 2.11	Illustration des lamelles cristallines coplanaires qui composent la structure cristalline secondaire du Kevlar® et son empilement pour former des fibres. 49

Figure 2.12	Comparaison des profils de diffraction pour le Nomex avant et après exposition à une température de 200 °C pour plusieurs durées. La valeur k représente le degré de cristallinité résiduelle.	51
Figure 2.13	Dépendance linéaire de l'humidité absorbée par rapport à l'humidité relative au bout de 22 h d'exposition pour le Kevlar [®] 49 (croix) et la fibre de PPTA sans orientation.	53
Figure 2.14	Schéma du modèle de fibre proposé par Peterlin.	56
Figure 2.15	Représentation du mécanisme de rupture proposé par Zhurkov.	57
Figure 3.1	Breaking force retention curves and their corresponding power law interpolation for aged samples of Kevlar [®] /PBI yarn.	69
Figure 3.2	Breaking force retention curves and their corresponding power law interpolation for aged samples of Kevlar [®] /PBI fabric.	70
Figure 3.3	Breaking force retention curves and their corresponding power law interpolation for aged samples of Kevlar [®] threads.	70
Figure 3.4	Comparison between the breaking force retention curves for the Kevlar [®] /PBI fabric and yarns and Kevlar [®] threads at the lowest and highest aging temperatures.	71
Figure 3.5	Arrhenius plot of the calculated thermal lives of aged Kevlar [®] /PBI yarns.	72
Figure 3.6	TTS master curve for the aging of Kevlar [®] /PBI yarns.	73
Figure 3.7	Arrhenius plot of the shift factors used in the TTS model for Kevlar [®] /PBI yarns.	74
Figure 3.8	Comparison of ATR spectra of non-aged samples of Kevlar [®] /PBI yarns and Kevlar [®] thread.	75
Figure 3.9	Comparison of the ATR spectra of Kevlar [®] /PBI yarns aged at 275 °C for different periods	77
Figure 3.10	DR spectra of non-aged and aged samples of Kevlar [®] /PBI yarns.	78
Figure 4.1	Raw diffraction data for the Kevlar [®] -PBI blend.	87
Figure 4.2	Fitted diffraction profiles showing the amorphous scatter and the baseline for the Kevlar [®] -PBI blend.	87

Figure 4.3	Calculated crystallinity of aged samples as a function of aging time and temperature.....	88
Figure 4.4	Comparison of XRD profiles of an aged (solid line) and a non aged sample (dashed line).....	89
Figure 4.5	Raman spectra of a PPTA reference and a virgin an aged Kevlar [®] sample....	91
Figure 4.6	Measurement of the T_g of PBI using the fictive temperature method.....	92
Figure 4.7	Estimated T_g of Kevlar [®] -PBI blend samples as a function of aging temperature and exposure.....	93
Figure 5.1	Chemical structure of Kevlar [®]	98
Figure 5.2	Mechanism of Photo-Fries rearrangement for Kevlar [®]	100
Figure 5.3	Chemical structure of PBI.....	100
Figure 5.4	Breaking force vs. aging time curves for different aging temperatures: a) 50 °C, b) 60 °C, c) 70 °C and d) 80 °C.....	104
Figure 5.5	Irradiance vs. breaking force after 200 h of photo-chemical aging.....	105
Figure 5.6	Comparison of the spectra of a) as-received Kevlar [®] and, b) Kevlar [®] sample aged for 12 days at 60 °C+0.68 W·m ⁻² . The absorption band of the newly formed carboxylic acid groups is circled.....	106
Figure 5.7	Mechanism for the photo-chemical aging of Kevlar [®]	107
Figure 5.8	Breaking force vs. aging time curves for several hydrolytic aging conditions.....	108
Figure 5.9	Comparison of the ATR spectra of as-received and aged Kevlar [®] samples: a) As received Kevlar [®] , b) Kevlar [®] aged 4 days at 60 °C+80%RH, c) Kevlar [®] aged 12 days at 60 °C+80%RH. The -COOH band is circled for reference.....	110
Figure 5.10	EDS elemental analysis of Kevlar [®] -PBI yarns. The peak corresponding to sulfur is circled.....	111
Figure 5.11	Mechanism of the acid-catalyzed hydrolysis of the amide bond in Kevlar [®]	112

Figure 5.12	Relative intensity vs. aging time curves for the selected aging temperatures.	113
Figure 5.13	Plots of [-COOH] values yielded by equation (5.5) for the selected aging temperatures.	118
Figure 6.1	Capacité imaginaire du tissu en Kevlar [®] -PBI pour trois mesures consécutives à 80°C.	126
Figure 6.2	Balayage en fréquence à des températures choisies pour un échantillon non vieilli du tissu Kevlar [®] -PBI.	127
Figure 6.3	Balayage en fréquence à des températures choisies pour le tissu en Kevlar [®] non vieilli.	127
Figure 6.4	Capacitance imaginaire à des températures choisies pour le tissu de Kevlar [®] -PBI vieilli 6 jours à 275 °C.	128
Figure 6.5	Capacité imaginaire à des températures choisies du tissu en Kevlar [®] vieilli 100 heures à 300 °C.	128
Figure 6.6	Capacités imaginaire et réelle du Kevlar [®] non vieilli à 380°C.	129
Figure 6.7	Capacité imaginaire tracée à partir des données expérimentales et des valeurs calculées par l'équation (6.3).	130
Figure 6.8	Capacité imaginaire du Kevlar [®] non vieilli à quatre températures données. Les temps de relaxation calculés pour chaque température sont indiqués.	131
Figure 6.9	Graph d'Arrhenius du taux de relaxation calculé par l'équation (6.3) pour le tissu en Kevlar [®]	132
Figure 6.10	Comparaison des courbes maitresses des échantillons vieilli et non-vieilli.	134
Figure 6.11	Tan δ en fonction de la fréquence pour des échantillons non vieilli et vieilli.	135
Figure 6.12	Viscosité réduite en fonction de la concentration pour des solutions contenant du Kevlar [®] vieilli.	138
Figure 6.13	Masse molaire calculée à partir de l'équation de Mark-Houwink pour des conditions de vieillissement choisies.	139

Figure 7.1	Comparaison de la courbe interpolée par l'équation d'Hill et les données expérimentales.....	141
Figure 7.2	Courbe maitresse de rétention de force de rupture en fonction de la durée de vieillissement et son interpolation par l'équation d'Hill pour l'hydrolyse du Kevlar [®] . Les facteurs de glissement (a_{HT}) utilisés sont également inclus.....	143
Figure 7.3	Graph d'Arrhenius pour le processus d'hydrolyse du Kevlar [®]	144
Figure 7.4	Force de rupture en fonction de la durée de vieillissement pour des essais de vieillissement menés à 50 °C.....	147
Figure 7.5	Force de rupture en fonction du temps d'exposition pour les traitements à 80 °C.....	148
Figure 7.6	Force de rupture en fonction de la durée d'exposition pour différentes conditions de vieillissement photochimique mené à $0,77 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$	149
Figure 8.1	Conclusions au niveau scientifique tirées pendant cette étude	161

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

PBI	Poly(benzimidazole)
UV	Rayonnement Ultraviolet
PMMA	Poly(methyle-methacrylate)
PPTA	Poly(p-phenylene terephthalamide)
PPD	P-phenylene diamine
TCL	Chlorure de terephthaloyl
TAB	Tetra-aminobiphenyl
DPIP	Diphenylisophthalate
ASTM	American Society for Testing and Materials
RH	Relative humidity (humidité relative)
CRE	Constant Rate of Extension
FTIR	Fourier Transform Infrared
ATR	Attenuated Total Reflectance
DTA	Differential Thermal Analysis
TG	Thermogravimetric analysis
XRD	X-ray diffraction
EDS	Energy Dispersive X-ray spectroscopy
NIST	National Institute of Standards and Technology
NFPA	National Fire Protection Association
FR	Flame Retardant
AFM	Atomic Force Microscopy
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Applications
AATCC	American Association of Textile Chemists and Colorists

AFU	AATCC Fading Units
ESR	Electron Spin Resonance
TTM	Taut-Tie Molecules
IMI	Institut des Matériaux Industriels
TTS	Time Temperature Superposition
DR	Diffuse Reflectance
MW	Molecular Weight
FWHM	Full Width at Half Maximum
PE	Polyéthylène
LAMSI	Laboratoire sur les alliages à mémoire et les systèmes intelligents
PID	Proportional-Integral-Derivative
IRE	Internal Reflection Element
VFTH	Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse (équation)
WLF	Williams-Landel-Ferry (équation)
KMHS	Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada (équation)

LISTE DE SYMBOLS ET UNITÉS DE MESURE

Unités de Base

m	mètre (unité de longueur)
kg	kilogramme (unité de masse)
s	seconde (unité de temps)
A	ampère (unité d'intensité de courante électrique)
K	Kelvin (unité de température)
mol	mole (unité de quantité de matière)

Longueur

m	mètre
mm	millimètre
cm	cm
μm	micromètre
nm	nanomètre
Å	Angstrom

Aire

m^2	mètre carré
cm^2	centimètre carré

Volume

m^3	mètre cubique
cm^3	centimètre cubique
L	litre
ml	millilitre

Temps

s	seconde
h	heure
min	minute

Température

$^{\circ}\text{C}$	degré Celsius
K	Kelvin

Angle

rad	radians
$^{\circ}$	degré

Force

N	Newton
---	--------

Fréquence

Hz	Hertz
cm ⁻¹	centimètre moins un

Vitesse angulaire

rad/s	radians par seconde
-------	---------------------

Énergie

J	Joule
kJ	kilojoule
keV	kiloélectron volt

Puissance

W	watt
---	------

Densité

g/cm ³	gramme par centimètre cubique
-------------------	-------------------------------

Concentration

M	Molaire
mol/m ³	mol par mètre cubique
mg/ml	milligramme par millilitre

Masse molaire

kg/mol	kilogramme par mol
g/mol	gramme par mol

Viscosité

Pa.s	Pascal-seconde
------	----------------

Viscosité réduite

ml/g	millilitre par gramme
------	-----------------------

Flux énergétique

kW/m ²	kilowatt par mètre carré
W/m ²	watt par centimètre carré

Permittivité

M ⁻¹ .cm ⁻¹	Molaire moins un-centimètre moins un
-----------------------------------	--------------------------------------

Capacité

F	farad
---	-------

INTRODUCTION

0.1 Motivation du projet de recherche

Depuis les années 60, le besoin industriel de trouver de nouveaux matériaux qui puissent conjuguer à la fois légèreté, un bon comportement mécanique et une haute stabilité autant thermique que chimique, a stimulé la recherche sur les fibres synthétiques de haute performance. Parmi les matériaux qui ont fait leur apparition pendant cette période, on trouve le Kevlar[®], poly(p-phenylene-terephthalamide) et le PBI, poly(benzimidazole), deux fibres polymères ralliant un faible poids, une température d'opération continue élevée et une excellente performance mécanique, propriétés qui font d'elles des matériaux de choix pour le renfort de composites pour des applications dans des secteurs tels que l'aérospatiale et l'automobile. Elles sont aussi amplement utilisées dans la fabrication de vêtements de protection, notamment des habits de protection contre le feu, un domaine où leur incorporation a permis aux usagers de faire face d'une façon plus sécuritaire aux situations potentiellement dangereuses qu'ils doivent rencontrer quotidiennement. Mais malgré les nombreux avantages que ces fibres semblent offrir, leur utilisation reste encore peu répandue dû à la méconnaissance des effets à long terme que les différentes conditions d'utilisation durant la vie en service peuvent avoir sur les propriétés originales des fibres. En effet, plusieurs études ont montré que la performance de ces fibres varie avec le temps et la sévérité de l'environnement d'utilisation. En raison de ceci, l'incertitude sur le niveau résiduel des propriétés que possèdent les produits faits avec ces deux fibres après une certaine période d'utilisation devient par conséquent un souci majeur. Il est donc nécessaire de générer des données additionnelles sur le comportement à long terme autant du Kevlar[®] que du PBI, afin de réduire les risques potentiels que l'éventuelle utilisation à plus grande échelle de ces fibres pourrait entraîner. Lorsqu'il s'agit des vêtements de protection contre le feu, la situation est encore plus critique car l'intégrité physique des usagers dépend en bonne partie d'une performance conforme aux attentes de leur équipement. Or, vue la perte de performance au cours de la vie en service des matériaux utilisés dans la confection des vêtements de protection, dont le Kevlar[®] et le PBI, le niveau réel de protection qu'ils offrent suite aux

expositions répétées à la chaleur ou l'humidité excessive n'est plus connu. Ainsi, on peut se retrouver face à des situations où les vêtements de protection deviennent plus vulnérables avec le temps, ou d'autres où l'utilisateur se sent en sécurité tandis qu'il ne l'est pas. En vertu de ceci, il est nécessaire d'entreprendre une étude approfondie du vieillissement des matériaux utilisés dans la fabrication d'habits d'incendie si on veut garantir une utilisation sécuritaire de ceux-ci en tout temps. Pour mener à terme cette étude, il faut comprendre la cinétique des changements de propriétés par rapport aux différents facteurs impliqués dans le phénomène de vieillissement afin qu'on puisse construire un modèle pour décrire l'évolution du comportement des vêtements en fonction du temps. Une connaissance approfondie des divers processus chimiques et physiques s'avère aussi souhaitable lors de la construction d'un tel modèle pour étendre sa portée. La réalisation d'une telle étude est le but de notre projet de recherche et de cette thèse. Plus précisément l'étude concerne le processus de vieillissement d'un tissu fait d'un mélange de fibres Kevlar® et PBI qui est actuellement utilisé dans la fabrication des ensembles de protection contre le feu portés par le service de sécurité incendie de Montréal.

0.2 Définition de vieillissement

Le vieillissement peut être défini comme étant le changement des propriétés d'un matériau quelconque avec le temps. La plupart du temps, ce changement entraîne des retombées négatives sur les performances du matériau, ce qui fait du vieillissement un processus nuisible qu'il convient d'éviter. Lorsqu'on se limite au type de matériaux qui nous intéresse, c'est-à-dire les polymères, on peut classer le vieillissement en deux catégories : le vieillissement physique et le vieillissement chimique. La première catégorie concerne notamment les processus qui découlent de l'instabilité intrinsèque de la phase amorphe des polymères (Struik, 1985). Les molécules qui se trouvent à l'intérieur de cette phase amorphe ne sont pas en équilibre thermodynamique et sont enclines à migrer vers des zones plus stables comme la phase cristalline. Parmi les processus qu'on regroupe dans cette catégorie, on retrouve, entre autres, la cristallisation secondaire et la recristallisation. La deuxième catégorie, le vieillissement chimique, rassemble les processus qui mènent à une modification

chimique du matériau par son environnement (Striuk, 1985), comme par exemple l'oxydation ou l'hydrolyse. Le vieillissement chimique est souvent associé à la rupture de chaînes polymères et la diminution de la masse molaire, deux phénomènes qui se traduisent fréquemment par une fragilisation du polymère, bien qu'il puisse se manifester également par une réticulation et une éventuelle augmentation de la masse molaire du polymère. Dans le chapitre 2 on présentera une description plus approfondie des différents processus inclus dans chacune des deux catégories de vieillissement.

0.3 Objectifs

Ce projet de recherche vise trois objectifs principaux :

- 1) Étudier et caractériser l'effet de trois facteurs de vieillissement climatique naturel, à savoir l'humidité, la température et le rayonnement lumineux, sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques d'un tissu fait d'un mélange de fibres Kevlar[®] et PBI. Ce tissu est actuellement utilisé dans la confection du revêtement extérieur, l'une des trois couches qui composent l'habit de protection contre l'incendie utilisé par les pompiers de la ville de Montréal.
- 2) Améliorer la connaissance des phénomènes de base qui sont reliés au vieillissement du tissu en Kevlar[®] et PBI. À cet effet, des essais complémentaires de caractérisation physico-chimique ont été menés sur le matériau vieilli, afin d'identifier les divers mécanismes à l'échelle moléculaire qui se trouvent à l'origine des changements des propriétés macroscopiques observés lors des essais de caractérisation des fibres. On veut mettre l'accent notamment sur le rôle joué par une éventuelle coupure de chaînes polymères, amorcée par voie thermique, photochimique ou hydrolytique, dans les processus de dégradation qui se produisent à la suite du programme de vieillissement.
- 3) Le but ultime de cette étude est de construire un modèle prédictif du comportement à long terme de ce matériau en s'appuyant sur les changements observés au niveau de propriétés macroscopiques lors des essais de caractérisation.

0.4 Problématique

Comme n'importe quel produit, les habits de protection contre le feu ont une vie utile limitée. Étant donné que la sécurité de l'utilisateur (et même sa vie) dépend en bonne partie de la bonne performance de son équipement de protection, les critères de mise à la retraite de ce genre de vêtements doivent être judicieusement choisis. Or la plupart du temps, les habits de protection contre le feu sont retirés du service sur la base de critères tels que les changements de coloration du tissu lors d'inspections visuelles. Cette méthode s'avère subjective et limitée surtout lorsqu'on sait que le niveau d'endommagement critique peut être atteint sans pour autant entraîner des indications visuelles notables. De leur côté, les fabricants des habits de protection se limitent à préconiser la mise à la retraite de ces vêtements une fois qu'un certain temps de service s'est écoulé (Dolez, 2006) (ce temps pouvant varier entre 5 et 10 ans) sans tenir compte de l'intensité ou de la durée des contraintes environnementales et de service auxquelles l'habit a été soumis et qui peuvent avoir un effet important sur l'étendue de sa vie utile. La mise à la retraite des habits de protection contre le feu demeure un souci important chez les professionnels de la lutte contre l'incendie, tel que le montre une enquête réalisée auprès d'eux par le comité sur la recherche pour les services incendie des Laboratoires des Assureurs du Canada (Dolez, 2006). En effet, elle a révélé leur méfiance quant à la pertinence des critères de fin de vie établis par la norme canadienne sur les vêtements de protection contre le feu, basés eux-aussi sur de simples inspections visuelles, (Canadian Standards Association, 2001) car ces critères négligent d'autres considérations importantes lors de l'évaluation des propriétés de protection des habits usagés. Il est évident que les services de sécurité incendie des différentes villes doivent se munir d'un outil plus fiable pour déterminer le moment où un vêtement de protection contre le feu doit être retiré du service. Pour permettre ceci, une évaluation méthodique de la dégradation entraînée par les facteurs de vieillissement doit être menée sur les fibres concernées, en particulier le Kevlar[®] et le PBI. Ceci implique d'abord de trouver une propriété qui reflète de manière convenable la perte de performance qui découle du processus de vieillissement, ainsi que les essais expérimentaux adéquats pour la mettre en évidence. Or, la nature non-soluble, non-fondante de ces matériaux, ainsi que le fait qu'il s'agit de fibres, entraînent des difficultés

additionnelles lors de l'implémentation des méthodes expérimentales couramment utilisées pour l'évaluation du vieillissement, telles que la mesure du poids moléculaire par exclusion stérique ou l'analyse calorimétrique différentielle. Des recherches menées sur le vieillissement des habits de pompier (Lawson, 1996; Rossi, 2003; Thorpe et Torvi, 2004; An, 1999; Day *et al.*, 1988; Mäkinen, 1992; Rossi et Zimmerli, 1996; Rossi *et al.*, 2008; Torvi et Hadjisophocleus, 1999) ont montré que les propriétés de protection telles que la résistance à la flamme ou à la chaleur ne semblent pas affectées par des expositions à des températures ou des rayonnements lumineux élevés, tandis que l'effet de celles-ci sur les propriétés mécaniques (force de rupture ou de déchirure) se révèle significatif. Ces observations suggèrent que les propriétés mécaniques pourraient servir de variables réponse pour mesurer l'avancement du processus de vieillissement, ce qui est d'ailleurs une pratique courante lors de l'étude du vieillissement de polymères. Cependant, dans le cas de polymères linéaires orientés comme le Kevlar[®] et le PBI, la relation entre le vieillissement et la défaillance mécanique est beaucoup moins évidente que dans le cas des polymères linéaires non-orientés, pour qui on peut souvent établir une relation claire entre les processus de dégradation ayant lieu pendant le vieillissement et le comportement en rupture du matériau. Outre ceci, la construction d'un modèle de prédiction du vieillissement comporte lui aussi des défis au niveau technologique, notamment à l'égard de l'inclusion de l'accumulation d'endommagement et de la variation des conditions d'exposition, car ceux-ci constituent des paramètres qui ne sont ni suivis, ni rapportés par les usagers malgré le fait qu'ils s'avèrent essentiels pour une implémentation réussie du modèle. Dans la suite de ce document, on essaiera donc d'atteindre les objectifs proposés en tentant de contourner les nombreuses difficultés décrites dans cette section.

0.5 Structure de cette thèse

Après la mise en contexte et l'introduction, le premier chapitre présente une description des matériaux et de la méthodologie utilisés dans cette étude. Le chapitre suivant comprend un compte-rendu des différentes catégories de vieillissement et les processus qui y sont compris, ainsi qu'une révision des conséquences que ces processus entraînent sur les propriétés des

polymères. Ce chapitre inclut de même une revue de la littérature existante sur le vieillissement des vêtements de protection ainsi que sur la dégradation des fibres de Kevlar[®] et de PBI suite à des traitements à température, rayonnement ou humidité élevés. Ceci comporte, dans un premier temps, une révision de la recherche menée sur les habits de protection. Cette révision comprend des travaux qui portent sur l'efficacité des essais couramment utilisés pour évaluer la performance des habits de pompier, sur les conditions rencontrées par les pompiers lors d'un incendie et sur le changement des propriétés mécaniques induit par un vieillissement thermique ou par l'exposition au rayonnement. Ensuite, on fera un résumé des travaux identifiés dans la littérature sur le comportement individuel du Kevlar[®] et du PBI lorsqu'ils subissent des traitements de vieillissement. Finalement on parlera de la défaillance mécanique des fibres et le rôle qu'y joue la rupture de chaînes macromoléculaires.

Les trois chapitres qui suivent la revue de la littérature correspondent aux trois articles qui ont été soumis à des journaux scientifiques avec comité de lecture. Ces trois articles sont rédigés en anglais et s'intitulent :

- 1) Mechanical Properties and Infrared Spectroscopy Analysis of a Thermally Aged Blend of High Performance Fibers (Propriétés mécaniques et analyses par spectroscopie infrarouge d'un mélange de fibres de haute performance vieilli thermiquement). Publié au *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 115, n° 5, p. 3031-3039.
- 2) X-Ray Diffraction, Raman and Differential Thermal Analyses of the Thermal Aging of a Kevlar[®]-PBI blend Fabric (Analyses par diffraction des rayons X, Raman et thermique différentielles du vieillissement thermique d'un tissu en mélange Kevlar[®]-PBI). Publié dans *Polymer Composites*, vol. 32, n° 3, p 362-367
- 3) Hydrolytic And Photochemical Aging Studies Of A Kevlar[®]-PBI Blend (Arrieta *et al.*, soumis le 14 octobre 2010) (Études du vieillissement hydrolytique et photochimique d'un mélange de fibres Kevlar[®]-PBI). La deuxième révision de cet article, comportant des changements mineurs, a été soumise au journal *Polymer Degradation and Stability*.

Suite à ces trois articles, un sixième chapitre a trait aux analyses complémentaires en spectroscopie diélectrique et à la mesure de la viscosité faites sur des échantillons vieillis thermiquement. Le septième chapitre concerne la modélisation multifactorielle du vieillissement. Ensuite, on abordera les conclusions issues des résultats présentés dans les chapitres précédents ainsi que les recommandations et les perspectives d'étude ouvertes par ce projet de recherche. Pour terminer, une liste des références bibliographiques citées le long du document est présentée à la fin du document.

CHAPITRE 1

MÉTHODOLOGIE ET MATÉRIAUX

1.1 Méthodologie

1.1.1 Stratégie d'étude du vieillissement

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour étudier l'effet du vieillissement sur les polymères. L'une de ces approches est de prendre la perte de masse d'un certain polymère comme indicateur de l'avancement du processus de vieillissement. La technique couramment adoptée lors de l'utilisation d'une telle approche est de réaliser des analyses thermogravimétriques pour estimer les paramètres qui décrivent la cinétique de dégradation selon la loi d'Arrhenius (Celina *et al.*, 2005):

$$\ln k(t) = \ln A - E/RT \quad (1.1)$$

Où k est la constante de vitesse, A est le facteur pre-exponentiel, E l'énergie d'activation, R est la constante universelle des gaz et T est la température absolue. Cette technique possède les avantages de demander peu de temps pour être complétée et une large disponibilité des équipements nécessaires. Une fois le critère de fin de vie choisi (par exemple une perte de masse de 5%), les paramètres issus de la loi d'Arrhenius sont utilisés pour calculer la constante de vitesse $k(t)$ à plusieurs températures et ainsi estimer le temps pour atteindre la fin de vie à une température donnée. Dans la pratique, des écarts par rapport au comportement prédit par la loi d'Arrhenius ont été observés. Ces écarts sont souvent compensés par l'introduction de facteurs correctifs qui prennent en compte une éventuelle dépendance de la masse molaire vis-à-vis du taux d'avancement de la réaction (Budrugaec, 2000). Cette approche comporte néanmoins plusieurs failles. Parmi celles-ci, la plus évidente est qu'un changement de phase peut se produire dans la plage de températures utilisée pour les essais de thermogravimétrie. En effet, il est fort probable que ce changement de phase

(ainsi que le phénomène de transition vitreuse) entraîne un changement de régime de dégradation (l'une des raisons étant, par exemple, le changement des coefficients de diffusion des réactifs et des produits lors d'un changement de phase) (Flynn, 1995). L'extrapolation de la constante de vitesse mène par conséquent à des résultats erronés au niveau du temps de vie.

Une autre des approches fréquemment utilisées est celle que certains auteurs appellent « l'approche de simulation » (Verdu *et al.* 2006). Le but de cette approche est de reproduire d'une façon plus ou moins correcte, à partir d'essais de vieillissement accéléré, le stade structural qu'induit le vieillissement naturel pour ensuite calculer une constante de proportionnalité entre le vieillissement naturel et artificiel qui souvent prend la forme :

$$f_{prop} = t_{fN} / t_{fA} \quad (1.2)$$

Où f_{prop} c'est le facteur de proportionnalité, et t_{fN} et t_{fA} sont les temps pour atteindre la fin de vie en vieillissement naturel et accéléré, respectivement. Le problème inhérent à cette approche est qu'une reproduction « correcte » du vieillissement est presque impossible si l'on considère une superposition des courbes de changement de la propriété mesurée en vieillissement accéléré et naturel comme étant l'indicateur de la justesse de la simulation (Verdu *et al.*, 2006). L'approche « idéale » serait par contre, l'investigation de l'effet du vieillissement sur une propriété au niveau moléculaire, ceci se traduisant par une réaction chimique qui implique l'unité monomère (par exemple l'oxydation ou l'hydrolyse) dont la cinétique peut être modélisée (Verdu *et al.*, 2006). Finalement le but est de trouver une relation entre ces réactions à l'échelle moléculaire et des propriétés macromoléculaires d'abord (comme la masse molaire par exemple) et ensuite entre ces propriétés macromoléculaires et des propriétés micro ou macroscopiques (l'élongation à la rupture ou la transition ductile fragile par exemple) (Verdu *et al.*, 2006). Il s'agit de l'approche qui a été suivie dans le cadre de ces travaux.

1.1.2 Prédiction de la durée de vie

En ce qui concerne la prédiction des durées de vie, malgré le fait que le vieillissement des polymères soit un processus complexe qui comporte plusieurs étapes et réactions, la méthode la plus utilisée couramment pour sa modélisation est de supposer que tous les processus et réactions peuvent être décrits convenablement au moyen de l'expression suivante (Budrugaec, 2000; Verdu, 2002b; Jakubowicz, 2004):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1.3)$$

Où α est la concentration d'une espèce chimique ou la variation d'une propriété quelconque et $k(T)$ et $f(\alpha)$ sont des fonctions caractéristiques. Cette expression est nommée l'équation de taux général et permet d'exprimer les différents processus impliqués dans le vieillissement au moyen d'une étape simple (Budrugaec, 2000; Verdu, 2002b). La dépendance du vieillissement par rapport à la température (exprimée par la fonction $k(T)$) peut adopter plusieurs formes, la plus fréquente est la dépendance de type Arrhenius :

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1.4)$$

L'intégration de l'équation (1.3) mène à une expression reliant la durée de vieillissement (t) avec les fonctions $k(T)$ et $f(\alpha)$:

$$\int_0^{t_1} \frac{d\alpha}{k(T)f(\alpha)} = \int_0^{t_1} dt \quad (1.5)$$

La prédiction de la durée de vie se fait donc en choisissant un critère de fin de vie convenable α_{crit} pour calculer ensuite le temps nécessaire pour que la réaction de dégradation atteigne ce niveau critique. Si l'on exprime $k(T)$ au moyen de l'équation (1.4), la méthode habituelle de

prédiction consiste à extrapoler t pour les conditions voulues à l'aide d'un graph d'Arrhenius construit à partir des données obtenues lors des essais de vieillissement accéléré. Une autre approche comprend la sélection d'une énergie d'activation « conservatrice » pour faire l'extrapolation du temps pour atteindre la fin de vie. Cette approche permet de se passer des essais de vieillissement accéléré mais elle demande par contre une connaissance approfondie de la distribution des énergies d'activation pour le type de matériau étudié (Jakubowicz, 2004). Pour corriger les écarts par rapport au comportement linéaire lorsque les données du vieillissement sont tracées sur un graph d'Arrhenius, certains auteurs utilisent deux étapes de dégradation avec des paramètres arrheniens différents, à hautes et basses températures, au lieu d'un seul ensemble de paramètres (Celina *et al.*, 2005). $k(T)$ peut aussi être décrite sous d'autres formes que la loi d'Arrhenius. Parmi ces autres fonctions utilisées pour décrire la dépendance vis-à-vis de la température on trouve (Šimon, 2009):

$$k(T) = A_k T^m \quad (1.6)$$

$$k(T) = A_k \exp(DT) \quad (1.7)$$

Où A_k , m et D sont des paramètres ajustables. Pour chacun des facteurs de vieillissement qu'on va analyser dans ce travail, les constantes de vitesse les plus fréquemment utilisées sont données par les relations suivantes (Verdu, 2002b):

Pour le vieillissement thermique :

$$K = K_0 \exp(-E / RT) \quad (1.8)$$

Pour le vieillissement par humidité :

$$K = K_0 (HR)^a \exp(-E / RT) \quad (1.9)$$

Pour le vieillissement photo-chimique :

$$K = K_0 I^b \exp(-E / RT) \quad (1.10)$$

Dans les équations précédents K_0 , a et b sont des constantes propres du matériau, HR est l'humidité relative, et I est le flux énergétique mesuré en W/m^2 .

1.2 Matériaux

Comme cela a déjà été mentionné dans la rubrique « objectifs », les matériaux à étudier sont les fibres utilisées pour la fabrication du tissu du revêtement extérieur, l'une des trois couches qui composent l'habit de pompier actuellement utilisé à la ville de Montréal (voir figure 1.1). Les fils qui composent ce tissu sont faits en un mélange 60-40 % en poids de fibres courtes de Kevlar[®] et de PBI. En plus, le tissu est renforcé avec des filaments continus en Kevlar[®]. L'armure du tissu est du type toile modifié. Son poids par unité de surface est de $212,625 \pm 10,63 \text{ g} \cdot \text{yd}^{-2}$ et sa couleur est dorée (Tencate, 2010). D'après la fiche technique fournie par le fabricant (Tencate, 2010) ce tissu (commercialisé sous le nom GEMINI) reçoit un traitement de finition en Shelltite[®] dont le matériau de base est le poly(tetrafluoréthylène) (PTFE). Pourtant, le spectre infrarouge de fils tirés du tissu (voir figure 3.8) ne montre aucune des bandes correspondantes au PTFE (voir figure 1.2). Ces matériaux ont été fournis par Innotex.

Kevlar[®] est un polyamide aromatique développé par Dupont au début des années 70. Il possède une haute résistance mécanique et une excellente stabilité thermique qui découlent de la rigidité élevée des chaînes polymères ralliée à la haute symétrie et ordre des molécules qui se traduisent par une haute cristallinité. Le Kevlar[®] est constitué de macromolécules de poly(p-phenylene terephthalamide) (PPTA) et est synthétisé au moyen d'une polycondensation à basse température à partir de p-phenylene diamine (PPD) et chlorure de terephthaloyl (TCI) (Rebouillat, 2001) tel qu'illustré dans la figure 1.3.

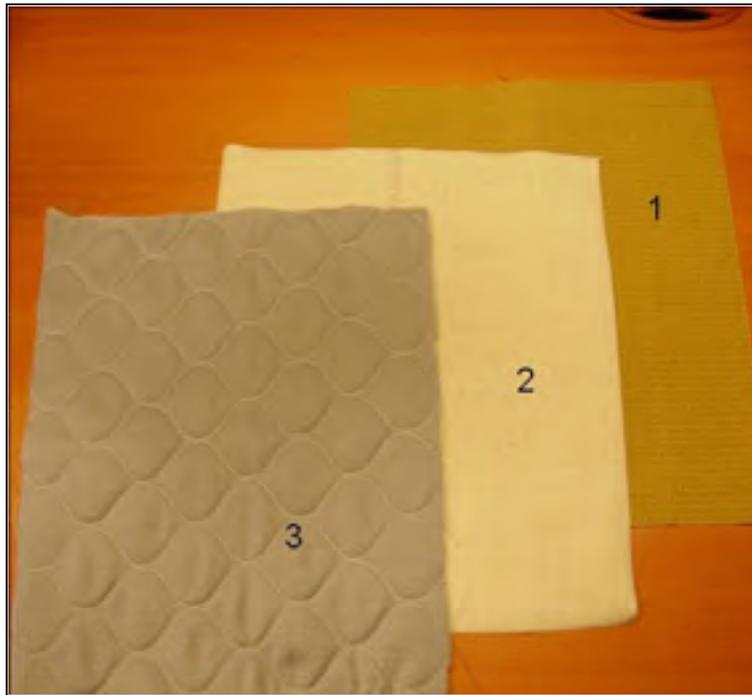


Figure 1.1 Les trois couches qui composent l'habit de pompier utilisé par les pompiers de Montréal : 1) Revêtement extérieur, 2) Écran hydrofuge, 3) Barrière thermique.

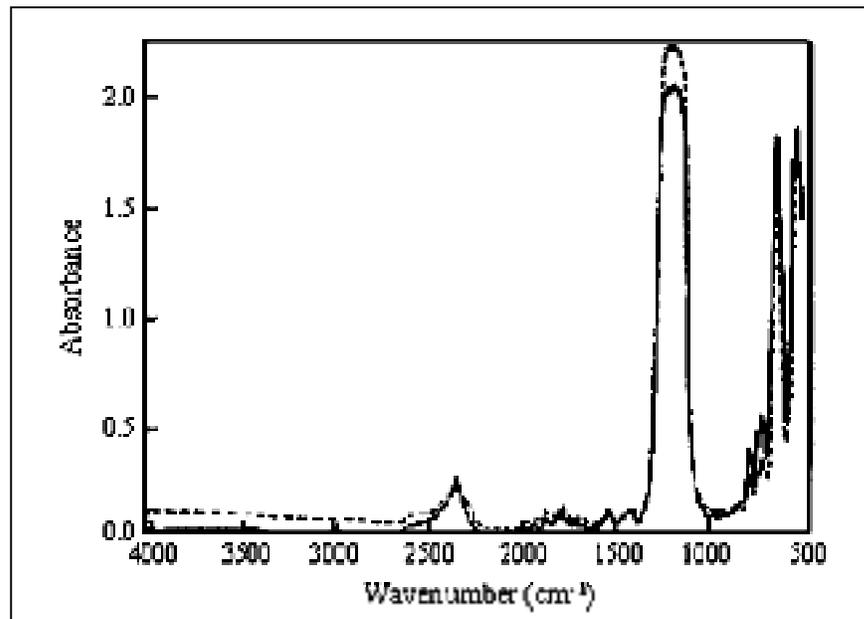


Figure 1.2 Spectre infrarouge du PTFE mis en forme (ligne continue) et du PTFE non – mis en forme (ligne pointillée).
Tirée d'Adhi *et al.* (2003, p. 20)

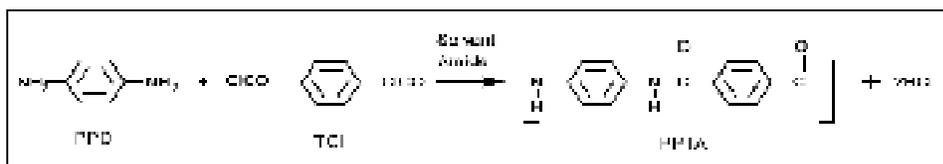


Figure 1.3 Synthèse du PPTA.
Tirée de Rebouillat (2001, p. 26)

Le PBI, poly(benzimidazole), est une fibre de haute performance commercialisée par PBI Performance Products Inc. qui joint une haute stabilité thermique à une excellente résistance chimique. En plus de ces propriétés, la mise en œuvre du PBI est relativement simple, ce qui lui confère une position privilégiée parmi les différentes fibres de haute performance. Le PBI n'est apparu dans le marché civil qu'au début des années 90, mais sa mise à point et son développement remontent aux années 60 où sa conception a été commanditée à Celanese Corp. par le laboratoire de matériaux des forces aériennes américaines qui, après l'incendie du vaisseau spatial Apollo, voulait investiguer sa possible application pour la fabrication de vêtements de protection pour astronautes (Horrocks *et al.*, 2001). Le PBI est synthétisé à partir de tetra-aminobiphényl (TAB) et diphenylisophthalate (DPIP) selon le schéma montré dans la figure 1.4.

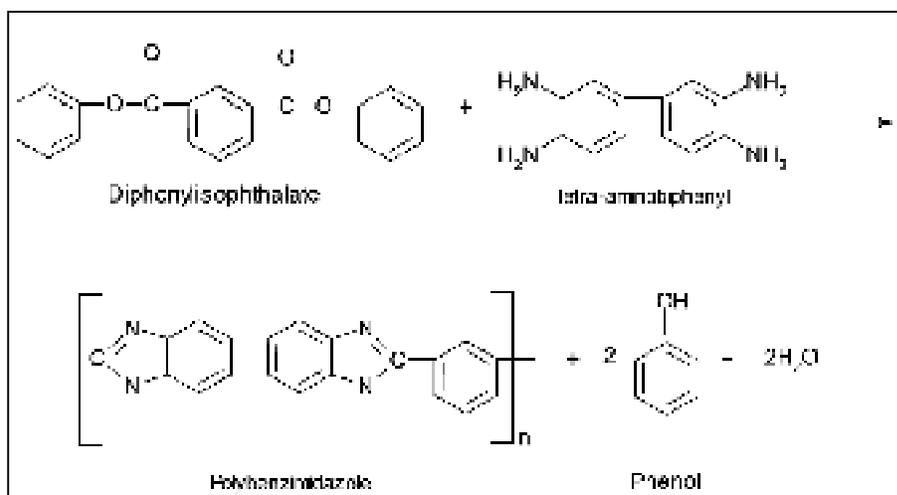


Figure 1.4 Synthèse du PBI.
Tirée de Horrocks *et al.* (2001, p. 312)

1.3 Programme de vieillissement et variable réponse

L'étude du vieillissement a pour but le suivi de l'évolution d'une certaine propriété du matériau par rapport aux différents paramètres environnementaux ou conditions d'utilisation qui lui sont imposés au cours de sa vie en service. Dans des conditions idéales, on pourrait étudier le vieillissement des matériaux en utilisant des échantillons vieillis naturellement et prélevés du matériau en question pendant son utilisation courante, mais une telle approche serait peu pratique car souvent la vie en service de ce type de matériau dépasse la décennie. De même, la portée des résultats issus d'une telle étude serait limitée vu le peu de contrôle ou de connaissances qu'on a sur les conditions d'exposition. Pour pallier à ces inconvénients, on a recours au vieillissement accéléré. Cette pratique consiste à soumettre des échantillons à l'état neuf à des conditions plus sévères que celles normalement rencontrées pendant son opération continue, afin d'obtenir le niveau de changement désiré de la propriété analysée (la variable réponse) au terme d'une période plus courte que celle requise pour y parvenir dans des conditions d'utilisation normales. À l'égard de la propriété choisie pour mettre en évidence le vieillissement, on a intérêt à ce qu'elle soit la plus sensible possible dans le domaine expérimental considéré dans les essais de vieillissement accéléré. De plus il est préférable qu'elle soit aisément mesurable. D'après la littérature sur le sujet (An, 1999; Day *et al.*, 1988; Rossi *et al.*, 2008), il semble que les propriétés de protection des habits de combat d'incendie, telles que la résistance à la flamme et à la chaleur, restent presque inchangées après des expositions à des températures élevées, ce qui fait de ces propriétés un mauvais choix pour suivre le vieillissement. Les propriétés mécaniques, par contre, semblent varier de façon importante suite aux traitements de vieillissement accéléré. Ceci a guidé le choix de la force de rupture de fils individuels comme variable réponse pour cette étude. En effet, les mesures correspondantes sont aisément réalisables et le nombre d'échantillons pouvant être extraits par unité de volume de tissu est très important.

1.4 Plan d'expériences et choix de niveaux pour les essais de vieillissement

L'approche la plus souvent utilisée lorsqu'on a affaire à une série d'expériences multifactorielles (où l'on entend étudier l'effet de plusieurs facteurs sur une variable réponse) est de mener une expérience pour chaque combinaison possible de tous les niveaux choisis de chaque facteur pour tous les facteurs. Cette approche reçoit le nom de plan d'expériences factoriel. L'application de cette approche dans notre cas particulier, où l'on veut déterminer l'effet de trois facteurs, la température, l'humidité et le rayonnement lumineux, sur la force de rupture des fils du tissu, est conditionnée par certaines restrictions au niveau des appareils de vieillissement. Ces restrictions imposent que la température doive être fixée lors des traitements de vieillissement par humidité et photochimique, ce qui fait en sorte que l'effet de la température ne puisse pas être délié des autres facteurs. De même, l'analyse simultanée des trois facteurs ne peut pas être effectuée. L'approche utilisée dans le programme de vieillissement a été d'étudier chaque facteur « séparément », compte tenu du fait qu'on ne peut pas séparer la contribution de la température lorsqu'on s'attaque aux vieillissements par humidité et rayonnement lumineux. En ce qui concerne le vieillissement thermique, on a donné la priorité à l'obtention de changements au bout d'un délai court. D'après la littérature sur les fibres synthétiques (Bourbigot et Flambard, 2002a), l'indice de température (défini comme la température maximale à laquelle les fibres ne subissent pas de changements de propriétés au bout d'une certaine période d'utilisation, souvent 20 000 heures) est de 190 °C pour le Kevlar[®] et 250 °C pour le PBI. Étant donné qu'à des températures inférieures à l'indice de température, les propriétés des fibres sont censées rester pratiquement constantes, il y a peu d'intérêt à étudier le vieillissement à des températures beaucoup plus basses que l'indice de température. La température de vieillissement ne doit pas non plus être plus élevée que la température de dégradation thermique ou la température de transition vitreuse, car toutes les deux entraînent souvent un changement du régime cinétique de dégradation. D'après des analyses thermogravimétriques, l'étape principale de dégradation thermique commence à une température d'environ 550 °C pour les fibres du revêtement extérieur. Cependant la température de transition vitreuse du PBI est rapportée comme étant 450 °C

(Bourbigot et Flambard, 2002a). À partir de ces faits, on a choisi 5 niveaux de température (170, 190, 220, 275, et 320 °C) pour mener les essais de vieillissement thermique.

À l'égard du rayonnement lumineux, le niveau de rayonnement solaire reçu dans une certaine région dépend, dans un premier temps, de la quantité et de la composition de l'air atmosphérique; ensuite il y a d'autres facteurs qui doivent être considérés comme l'angle d'incidence du rayonnement solaire et l'inclinaison de la surface. À titre d'exemple, le flux énergétique d'un jour dégagé de mi-été à midi se trouve aux alentours de $0,68 \text{ W/m}^2$. Sur la base des recommandations de la norme ASTM G 155-04a (American Society of Testing and Materials, 2004) et de travaux réalisés au préalable sur le même sujet (Day *et al.*, 1988), on a conduit les essais de vieillissement par rayonnement lumineux en couplant une température (parmi 4 niveaux : 50, 60, 70 et 80 °C) et un flux énergétique (variant entre 0,35 et $1,55 \text{ W/m}^2$).

En ce qui a trait à l'humidité, on peut s'attendre à ce que, durant leur vie en service, les vêtements de protection soient exposés à des conditions d'humidité élevée produites par l'évaporation de l'eau aspergée par le tuyau d'incendie et par la transpiration de l'utilisateur lui-même (Lawson, 1996). Par conséquent on va mener les essais de vieillissement par humidité à des niveaux d'humidité relative importants (60 et 80% RH) et à 3 niveaux de température (50, 60, et 80 °C).

1.5 Caractérisation des matériaux

Après application des traitements de vieillissement, différentes techniques sont utilisées afin de caractériser les propriétés des matériaux et l'effet du vieillissement sur celles-ci. Les propriétés étudiées et les techniques utilisées pour le faire sont présentées dans ce qui suit.

1.5.1 Propriétés mécaniques

Comme expliqué précédemment, le vieillissement est censé entraîner des modifications dans les propriétés mécaniques des matériaux, c'est pourquoi la variable choisie pour quantifier l'avancement du vieillissement sur le tissu et les fils qui en sont extraits est la force de rupture. La procédure pour mener ce test dans les cas des fils est inspirée de la norme ASTM D 2256-02 (American Society of Testing and Materials, 2002), qui concerne la détermination des propriétés en traction de fils textiles. Pour mesurer la force de rupture du tissu la norme ASTM 5034-95 (American Society of Testing and Materials, 1995) a été prise comme référence. Dans la figure 1.5 on illustre le montage expérimental utilisé lors des mesures de la force de rupture du tissu. Les mesures de force de rupture ont été menées avec une machine MTS Alliance 200 de type taux d'extension constant (Constant rate of Extension, CRE). Des fils extraits du tissu ont été montés dans la mâchoire de façon à ce que la direction d'application de la force coïncide avec l'axe du fil. La distance initiale entre les mâchoires est de 10 cm et le taux d'extension utilisé est de 100 mm/min. Les extrémités des fils ont été recouverts avec du ruban adhésif afin de prévenir l'endommagement causé par les mâchoires. Afin de déterminer la valeur de la force de rupture pour toutes les conditions de vieillissement, un minimum de huit tests a été réalisé pour chaque condition de vieillissement. La moyenne de l'ensemble de tests faits a été prise comme la force de rupture du fils aux conditions de vieillissement correspondantes.

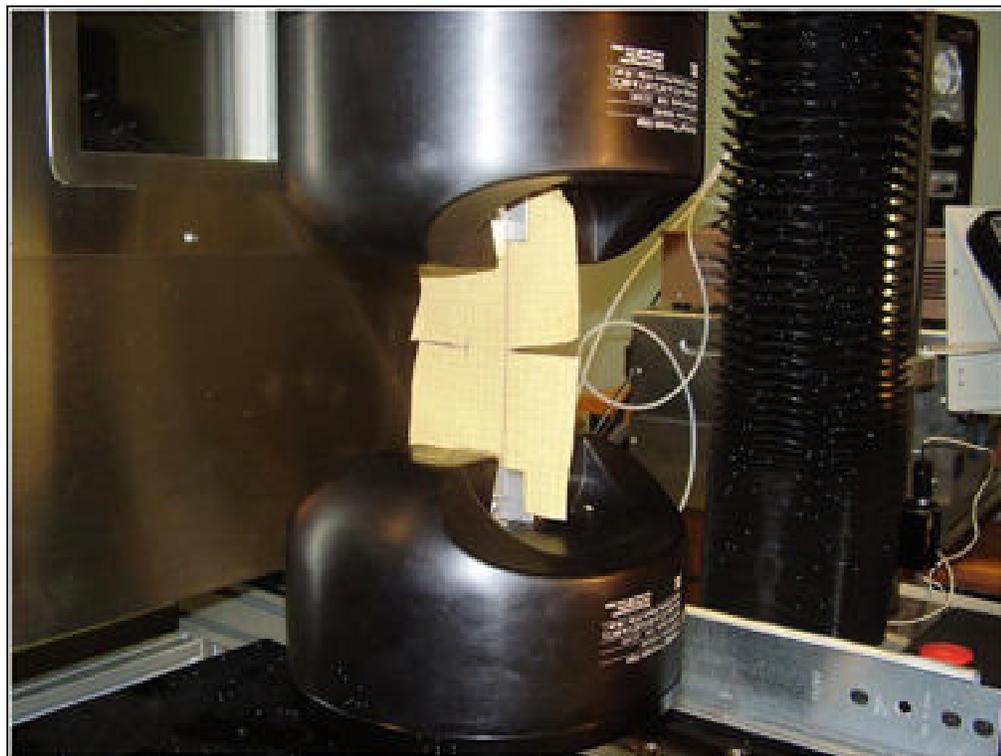


Figure 1.5 Montage expérimental utilisé pour mesurer la force de rupture du tissu.

1.5.2 Spectroscopies Infrarouge et Raman

La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) est utilisée pour suivre l'évolution de la structure chimique des différents matériaux. En effet, lorsqu'un matériau quelconque est frappé par un faisceau infrarouge, les différents groupements chimiques présents dans sa structure s'excitent et vibrent en absorbant de l'énergie à une fréquence qui leur est propre dans le domaine infrarouge, c'est-à-dire, les diverses molécules absorbent de l'énergie à une fréquence unique qui correspond à un type déterminé de vibration de la liaison chimique concernée. Ainsi, en observant le spectre obtenu par spectroscopie FTIR, on peut tirer des conclusions sur la structure chimique d'un matériau en repérant les différentes bandes d'absorption. Les mesures de spectroscopie infrarouge ont été menées sur des fils extraits du tissu en mélange Kevlar[®]-PBI, ainsi que sur des filaments continus de Kevlar[®], en utilisant un microscope FTIR Thermo Continuum en mode d'échantillonnage ATR (Attenuated Total Reflectance) avec un cristal en Germanium.

Tout comme sa contrepartie infrarouge, la spectroscopie Raman est aussi reliée à la vibration des molécules, mais cette technique s'appuie sur l'analyse du rayonnement inélastique diffusé lorsqu'une lumière monochromatique touche un échantillon. Les analyses Raman sont complémentaires aux analyses FTIR étant donné que les bandes qui sont visibles en infrarouge ne le sont pas en Raman et vice-versa. Les analyses Raman ont été menées en mode dispersif avec un Aramis micro Raman analyzer.

L'un des intérêts primordiaux lors de l'utilisation de ces techniques est la quantification du nombre de coupures de chaînes produites par le vieillissement (cette coupure peut être amorcée par voie thermique, thermo-oxydative, photochimique ou hydrolytique) dans le but de relier ces dernières à la force de rupture (notre variable réponse). Ceci nécessite cependant que cette rupture de chaînes se traduise par la formation de nouvelles fonctions en bout de chaîne, et que la quantité de celles-ci soit suffisamment élevée pour que le spectroscope puisse les détecter.

1.5.3 Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle

Une autre technique qui permet de suivre l'évolution physico-chimique d'un polymère est l'analyse thermique différentielle (DTA) couplée avec l'analyse thermogravimétrique (TG). Ces deux techniques permettent d'obtenir les courbes de flux de chaleur et de perte de masse lorsqu'on soumet un échantillon à un programme thermique particulier (par exemple une montée en température à une vitesse de réchauffement constante, un maintien en isotherme pour une période déterminée, etc.). Outre les analyses de stabilité thermique, la DTA s'avère utile pour le calcul de la température de transition vitreuse, une caractéristique des matériaux qui, dans le cas des polymères, est reliée à la masse molaire des molécules et peut donc servir à repérer le processus de coupure de chaînes qui accompagne souvent le vieillissement. La DTA peut être aussi utilisée pour repérer des éventuels changements au niveau des événements exo ou endothermiques suite au vieillissement. Les analyses DTA/TG ont été menées sur des morceaux de tissu d'un poids d'environ 5 mg avec un analyseur thermique

Perkin Elmer Diamond. Le programme thermique utilisé consistait en un balayage en température entre 50 et 1000 °C à une vitesse de chauffage de 10 °C/min.

1.5.4 Diffraction des rayons X

Le programme de vieillissement accéléré auquel on soumet le mélange Kevlar[®]-PBI peut aussi entraîner un changement de la cristallinité des fibres, qui pourrait affecter leurs performances mécaniques. En raison de ceci, des analyses ont été menées pour suivre l'évolution de la cristallinité du tissu. Pour estimer la cristallinité des polymères la méthode de choix est de comparer l'enthalpie de fusion d'un échantillon du matériau analysé (obtenue à partir de l'aire sous le pic de fusion de la courbe de flux de chaleur) avec l'enthalpie de fusion pour un cristal de dimensions infinies du même matériau (ces données sont tabulées pour chaque polymère semi-cristallin). Étant donné que les matériaux de notre étude ne comportent pas de pic de fusion, des techniques alternatives ont dû être employées afin de calculer la cristallinité du tissu. L'une de ces techniques est la diffraction des rayons X (XRD). Le principe de fonctionnement de cette technique peut être décrit sommairement de la façon suivante : lorsqu'un faisceau de rayons X touche un échantillon, les cristaux présents dans sa structure diffractent le faisceau dans des directions préférentielles. La somme des contributions de chaque entité cristalline crée un pic dans le spectre d'intensité en fonction de l'angle de diffraction (2θ). On peut donc savoir si un matériau comporte des cristaux et l'orientation des ceux-ci d'après l'angle où se situent les pics de diffraction. La cristallinité du matériau peut être enfin calculée en faisant le rapport entre l'intensité de la lumière diffractée par la phase cristalline et la lumière diffractée par la phase amorphe. Les profils de diffraction du tissu ont été obtenus avec un diffractomètre Pananalytical X'Pert Pro en utilisant une plage d'angles entre 5 et 41 °.

1.5.5 Spectroscopie Diélectrique

La spectroscopie diélectrique concerne l'étude de l'influence d'un champ électrique alternatif $\vec{E}(\omega)$ sur un matériau (Schonhals, 1997) (ω étant la fréquence angulaire; f , la fréquence

$f=2\pi\omega$). L'application de \vec{E} entraîne la formation d'une polarisation \vec{P} du milieu de telle sorte que pour des faibles champs électriques, la polarisation peut être définie par l'expression suivante :

$$\vec{P}(\omega) = (\varepsilon^*(\omega) - 1)\varepsilon_0\vec{E}(\omega); \quad \text{avec } \varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (1.11)$$

Où ε_0 est la permittivité du vide. La quantité ε^* est appelée la fonction diélectrique complexe qui comporte deux composants, la partie réelle ε' souvent appelée constante diélectrique, et la partie imaginaire ε'' appelée indice de pertes ou pertes tout simplement. La tangente de l'angle des pertes $\tan \delta$ est donnée par l'expression $\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$. L'angle δ est relié au déphasage entre le champ électrique et le vecteur densité de charges, lequel est en retard de δ sur le champ électrique. La pratique habituelle est de tracer ε'' en fonction du logarithme de la fréquence ou de la température afin d'observer les différents pics associés aux phénomènes de relaxation (transition vitreuse, relaxation d'entités cristallines, etc.) dont le nombre et nature varie selon le type de polymère (amorphe ou semi-cristallin). Ainsi, dans le cas des polymères on retrouve habituellement deux pics de relaxation : le pic correspondant à la relaxation β , qui est souvent associée à des fluctuations de segments de la chaîne principale ou à des fluctuations rotationnelles de groupements latéraux et le pic correspondant à la relaxation α , le processus de relaxation principale associée à la transition vitreuse qui a lieu à des températures plus élevées ou des fréquences plus basses que la relaxation β . Dans certains cas, on peut aussi voir un troisième processus de relaxation appelé α' ou mode normal à des fréquences plus basses que la relaxation α et qui correspond au mouvement moléculaire de la chaîne entière; cette relaxation ne serait toutefois observable que pour des polymères dont les dipôles s'alignent avec la chaîne. Lorsque l'on étudie le vieillissement des polymères, la spectroscopie diélectrique peut être utilisée pour repérer l'arrivée d'une réaction d'oxydation, car souvent celle-ci entraîne la formation de groupements polaires en bout de chaîne, dont l'apparition s'exprime par la création de nouvelles bandes de dissipation électrique qui peuvent être aperçues aisément dans le spectre de ε'' en fonction de la fréquence. Outre le repérage de la réaction d'oxydation, la spectroscopie diélectrique sert aussi à suivre l'évolution de la cristallinité du matériau au

moyen de l'identification de changements au niveau de la taille ou l'emplacement des pics de relaxation, notamment les pics associés à la relaxation α . Le spectre diélectrique du matériau a été obtenu en soumettant des morceaux du tissu à des balayages en fréquence (entre 2×10^5 et 1×10^{-2} Hz) et en température (entre 80 et 380 °C) avec un spectromètre diélectrique Novocontrol à large bande couplé à un four à température contrôlée.

1.5.6 Viscosimétrie rotationnelle

Le but de ces tests est de calculer la masse molaire du polymère dissous dans un solvant donné pour la relier ensuite au processus de vieillissement. En effet, parmi les conséquences du processus de vieillissement on retrouve une diminution de la masse molaire des chaînes polymères. L'une des méthodes les plus utilisées pour le calcul de la masse molaire est la mesure de la viscosité d'un polymère en solution diluée. À partir de la valeur de viscosité intrinsèque (aussi appelée viscosité inhérente) on peut calculer la masse molaire du polymère à l'aide de l'équation de Mark-Houwink qui correspond au système polymère-solvant donné. Ainsi, une éventuelle diminution de la masse molaire du polymère suite aux traitements de vieillissement pourrait mettre en évidence des processus de coupure de chaîne amorcés soit par une réaction d'hydrolyse, de photolyse ou de thermolyse. La viscosité intrinsèque est calculée en extrapolant la valeur de viscosité réduite (le rapport entre la viscosité de la solution et celle du solvant) lorsque la concentration de la solution tend vers zéro. Or, cette technique exige l'emploi d'un solvant convenable, qui dans notre cas serait un acide fort (de type acide sulfurique). Vue la nature hautement corrosive du solvant, la viscosimétrie rotationnelle s'érige en tant que méthode de choix pour mesurer la viscosité des solutions dont le solvant est un acide fort car elle permet l'utilisation d'ustensiles moins enclins à la corrosion. Les mesures de viscosité ont menées avec un viscosimètre rotationnel Brookfield DVII.

1.5.7 Spectroscopie par rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

Cette technique permet la caractérisation chimique du matériau au moyen de l'analyse de rayons X émis par un échantillon lorsqu'un faisceau d'électrons à haute énergie le frappe. Cette méthode s'appuie sur le principe selon lequel chaque atome émet un type caractéristique de rayons X qui lui est propre et qui permet de le différencier des autres atomes. Ces analyses sont menées sur des fils recouverts d'une mince couche d'or avec un microscope électronique à balayage Hitachi S3600N couplé avec un système EDS OXFORD Inca Energy 250.

CHAPITRE 2

REVUE DE LA LITTÉRATURE

2.1 Types de vieillissement et leurs effets sur les propriétés des polymères

Le vieillissement des polymères peut être classé en deux catégories : le vieillissement chimique et le vieillissement physique. Les processus appartenant à la première catégorie entraînent une modification de la structure chimique du matériau et leurs effets sur les propriétés des polymères sont souvent irréversibles. Les processus regroupés dans la deuxième catégorie entraînent des changements de la structure physique du matériau qui découlent de l'instabilité intrinsèque de la phase amorphe des polymères. Les conséquences de ce type de vieillissement sur un polymère quelconque sont souvent réversibles, pourvu qu'on puisse le chauffer au-dessus de sa température de transition vitreuse. Par la suite, on va faire un compte-rendu des différents processus inclus dans chacune des deux catégories mentionnées au préalable.

2.1.1 Vieillissement chimique

Malgré les nombreuses différences retrouvées parmi les différentes familles d'espèces chimiques, les différentes études sur le vieillissement des polymères rapportées dans la littérature permettent d'anticiper les divers phénomènes qui auront lieu lors du vieillissement d'un bon nombre de polymères (Carlsson et Wiles, 1985; Hawkins, 1965; Verdu 2002a). Identifions les réactions qui peuvent se produire au cours du processus de vieillissement:

2.1.1.1 Réactions primaires de coupure de chaîne

Virtuellement toutes les réactions de dégradation découlent de la rupture d'une liaison le long de la chaîne macromoléculaire. Cet acte de coupure s'amorce lorsqu'une certaine quantité d'énergie est fournie au système. La nature de la source d'énergie peut varier et la rupture

peut se déclencher par voie thermique, par absorption de rayonnement (UV, γ , etc.) ou par sollicitation mécanique (Carlsson et Wiles, 1985). Parmi les réactions primaires de coupure de chaîne on retrouve:

La rupture de liaison homolytique produisant un couple de radicaux

Comme exemple de ce type de réaction on peut citer, entre autres, la coupure de chaînes par absorption de rayonnement dans le proche UV (longueur d'onde entre 280 et 390 nm). En effet, l'énergie fournie par la composante UV de la lumière solaire peut casser des liaisons dont l'énergie de dissociation est plus faible que 300 kJ/mol, ce qui est le cas de la plupart des liaisons carbone-carbone simples (Carlsson et Wiles, 1985). Pourtant, pour qu'une coupure de chaîne se produise sous l'action du rayonnement solaire, le motif structural de la chaîne doit absorber dans le spectre UV du rayonnement solaire (longueurs d'onde plus élevées que 300 nm) (Verdu, 2002a). Parmi les liaisons qui absorbent dans cette plage de longueurs d'onde on trouve la liaison amide dans les polyamides aromatiques (comme le Kevlar[®]) dont le mécanisme de rupture est illustré dans la figure 2.1, ou le groupement hydroperoxyde, dont le schéma de rupture est montré dans la figure 2.2.

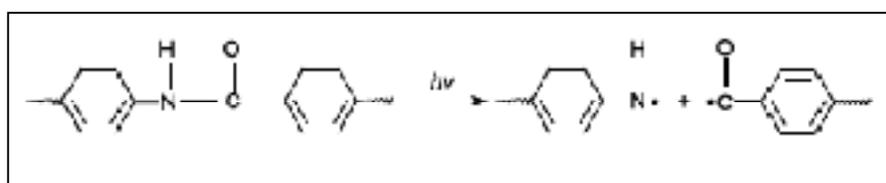


Figure 2.1 Photolyse de la liaison amide dans un polyamide aromatique.
Tirée de Carlsson et Wiles (1985, p. 632)

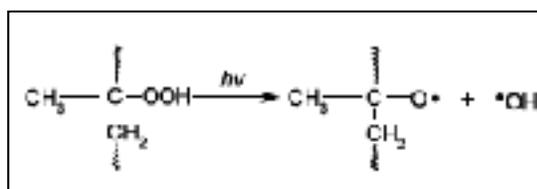


Figure 2.2 Photolyse du groupement hydroperoxyde.
Tirée de Carlsson et Wiles (1985, p. 632)

Outre l'absorption de rayonnement, la rupture homolytique de chaînes peut être amorcée thermiquement (Carlsson et Wiles, 1985). Dans ce cas, la rupture dépend de l'énergie de dissociation de la liaison correspondante, les liaisons à plus faible énergie de dissociation étant plus susceptibles de subir une rupture homolytique par voie thermique (Verdu, 2002a). La rupture homolytique de chaînes est fondamentale car par son entremise des radicaux hautement réactifs sont produits. Ces radicaux peuvent participer dans des processus secondaires de dégradation auto-entretenus tels que l'oxydation où un grand nombre de liaisons sont cassées. Ces réactions seront décrites ultérieurement.

Le réarrangement de liaisons pour donner des produits moléculaires

Au lieu de produire des radicaux pouvant amorcer d'autres réactions de dégradation, les produits de ces réactions sont des molécules plus stables et moins enclines à prendre part à des réactions de dégradation postérieures (Carlsson et Wiles, 1985). De même que la rupture homolytique de chaînes, ce processus est amorcé par la thermolyse ou la photolyse du squelette macromoléculaire ou des groupements latéraux. Dans la figure 2.3 on montre le réarrangement d'une cétone aliphatique.

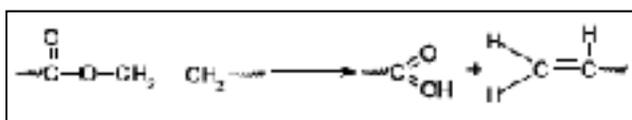


Figure 2.3 Réarrangement moléculaire d'une cétone aliphatique amorcé par une photolyse.
Tirée de Carlsson et Wiles (1985, p. 634)

La rupture ionique de liaisons

Ce type de réaction se présente lorsque le polymère entre en contact avec un liquide ou un gaz corrosif pendant sa vie en service (Verdu, 2002a). Les polymères synthétisés par des réactions de condensation (polycondensats) qui contiennent des atomes différents du carbone dans le squelette macromoléculaire sont les plus susceptibles à subir ce type de rupture. La réaction de rupture ionique la plus pertinente lorsqu'on a affaire au vieillissement est

l'hydrolyse, qui peut être catalysée soit par un acide, soit par une base (Carlsson et Wiles, 1985; Verdu, 2002a). Parmi les polymères susceptibles à subir une hydrolyse, on trouve ceux comportant des groupements amide, imide, ester, urée, uréthane et carbonate. Dans la figure 2.4 on montre un schéma général de l'hydrolyse catalysée par un acide.

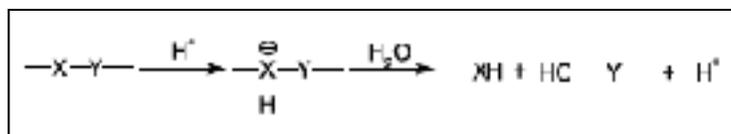


Figure 2.4 Schéma générale de l'hydrolyse catalysée par un acide.
Tirée de Carlsson et Wiles (1985, p. 635)

Ce schéma s'applique dans le cas des uréthanes, des amides et des imides (X est N; Y est C=O), des esters (X est C=O; Y est O) et des carbonates (X est O-C=O; Y est O) (Carlsson et Wiles, 1985).

2.1.1.2 Réactions chimiques secondaires

Dans ces réactions prennent part les radicaux formés pendant la rupture homolytique des chaînes décrite à la section 2.1.1.1. Dans cette catégorie de réactions on retrouve :

Les réactions intramoléculaires

Deux molécules comportant des radicaux peuvent se joindre pour former une molécule plus longue, des ramifications ou un point de réticulation (Carlsson et Wiles, 1985) (voir figure 2.5).

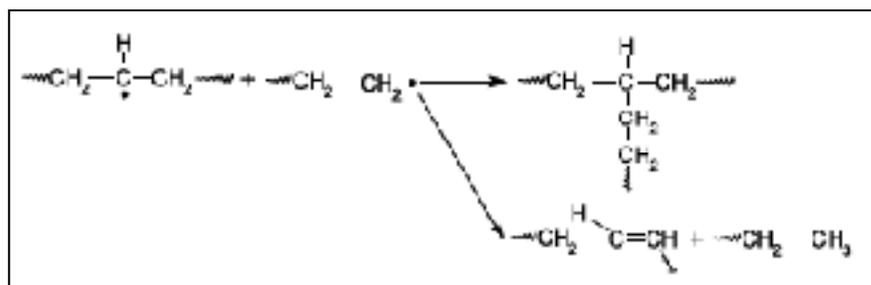


Figure 2.5 Illustration d'une réaction intramoléculaire.
Tirée de Carlsson et Wiles (1985, p. 636)

Les réactions d'addition

Cette réaction concerne les molécules comportant des radicaux formés en bout de chaîne qui se joignent à une molécule qui ne possède pas de radicaux pour former des ramifications du squelette macromoléculaire (Struik, 1985).

Les réactions de dépolymérisation

Ce type de réaction concerne plutôt les polymères synthétisés par addition et n'a presque pas d'incidence pendant le vieillissement car il n'a lieu qu'à des températures très élevées (Verdu, 2002a). La rupture d'une liaison C-H en bout de chaîne entraîne une diminution de l'énergie de dissociation pour la liaison adjacente, ce qui favorise la volatilisation du monomère. Bien que le rendement de monomère soit presque négligeable pour des polymères tels que le polyéthylène ou le polypropylène, pour certains polymères la quantité de monomère volatilisé peut être importante, comme dans le cas du poly(méthyle-méthacrylate) (PMMA) (Verdu, 2002a).

Les réactions radicalaires comportant de l'oxygène

L'oxydation en chaîne est le mécanisme de dégradation le plus commun et celui qui affecte le plus grand nombre de polymères. Ce processus a la particularité de former un nouveau radical peroxy lorsque les radicaux présents dans le squelette macromoléculaire réagissent

avec l'oxygène. Ce radical peut arracher l'hydrogène des molécules voisines et régénérer ainsi un nouveau radical dans le squelette macromoléculaire, donnant lieu à un processus de coupure de chaînes auto-entretenu. La formation du radical peroxyde et la régénération ultérieure du radical dans le squelette de la chaîne (radical primaire) sont illustrées dans la figure 2.6.

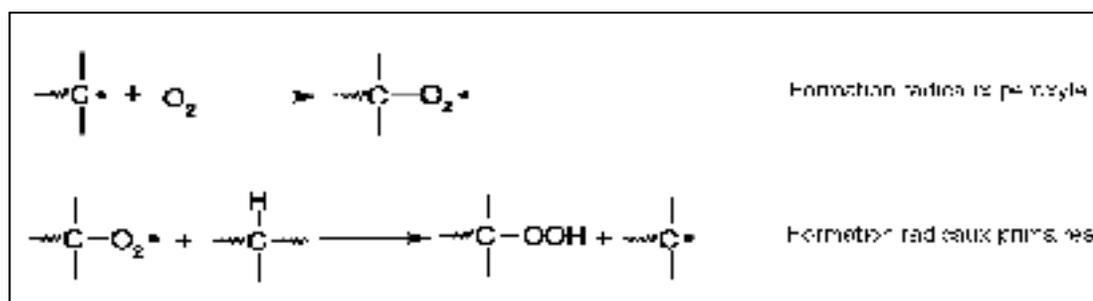
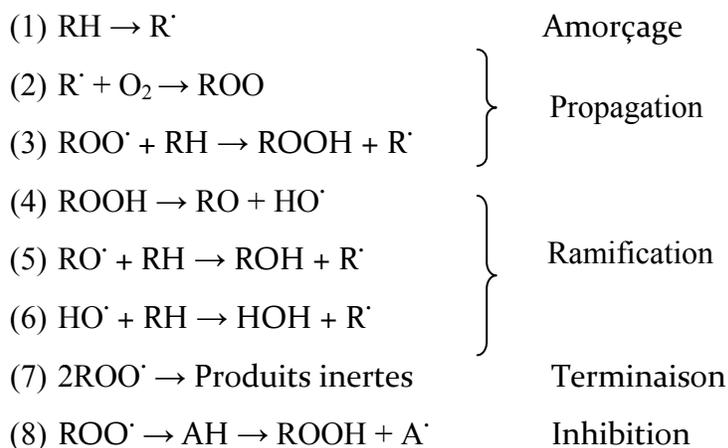


Figure 2.6 Formation de radicaux peroxyde et radicaux primaires pendant l'oxydation.
Tirée de Carlsson et Wiles (1985, p. 638)

Dans le cas des polyoléfines, la cinétique de la réaction d'oxydation peut se décrire sommairement au moyen du schéma suivant (Hawkins, 1965).



Les mécanismes d'oxydation illustrés ci-dessus ne s'appliquent en principe qu'aux polyoléfines, dans le cas de polymères contenant des atomes autres que le carbone et l'hydrogène, le mécanisme devient plus compliqué (Hawkins, 1965). Le taux de formation de

radicaux primaires dépend de la nature de l'hydrogène arraché. Ainsi, la formation de radicaux suivant l'arrachement d'un hydrogène tertiaire est plus rapide que lors de l'arrachement d'un hydrogène secondaire et celle-ci est plus rapide que lorsqu'il s'agit d'un hydrogène primaire. À la fin du processus radicalaire de coupure de chaînes on a une réaction de terminaison, par laquelle deux radicaux réagissent entre eux pour produire des peroxydes, des espèces carbonyle ou des alcools.

2.1.1.3 Processus de dégradation catalysés par des métaux

Souvent les polymères comportent des traces de métaux qui peuvent être introduits intentionnellement en tant qu'additifs (pigments, revêtements, etc.) ou qui constituent des impuretés incorporées pendant la polymérisation ou la mise en œuvre. Dans certain cas, ces traces de métaux peuvent accélérer l'oxydation des polymères, lorsque celle-ci est amorcée par voie thermique ou photochimique. En effet, on sait que les particules non recouvertes d'oxyde de titane, un pigment couramment utilisé pendant la mise en œuvre de polymères, entraînent un emballement du processus de dégradation thermo-oxydative, ainsi qu'une photo-sensibilisation du polymère qui favorise l'absorption de rayonnement et la photo-oxydation (Carlsson et Wiles, 1985). De même, la présence de sels de métaux alcali, qui agissent en tant que catalyseurs basiques, sert à favoriser la décomposition thermique des molécules comportant des atomes autres que carbone dans leur squelette macromoléculaire, telles que les amides, les uréthanes, les carbonates, les esters, etc.

2.1.1.4 Réticulation et ramification des polymères

Ces processus peuvent être souhaitables ou nuisibles selon qu'ils servent à augmenter les températures de fluage et de ramollissement, ou si par contre ils réduisent la flexibilité et l'élongation (Carlsson et Wiles, 1985). La réticulation du polyéthylène se fait par la combinaison de radicaux macro-alkyle formés à l'état fondu soit par exposition du PE à la radiation γ , soit en ajoutant des peroxydes, ainsi que par l'application d'un cisaillement contrôlé. En général, la réticulation et la ramification sont contrées par un processus de

rupture de chaînes qui se déroule en même temps. À très hautes températures, la rupture de chaînes prend le dessus et devient la réaction prédominante, de sorte que l'effet net est une diminution de la masse molaire du PE. Dans la figure 2.7 on illustre la réaction de réticulation du polypropylène.

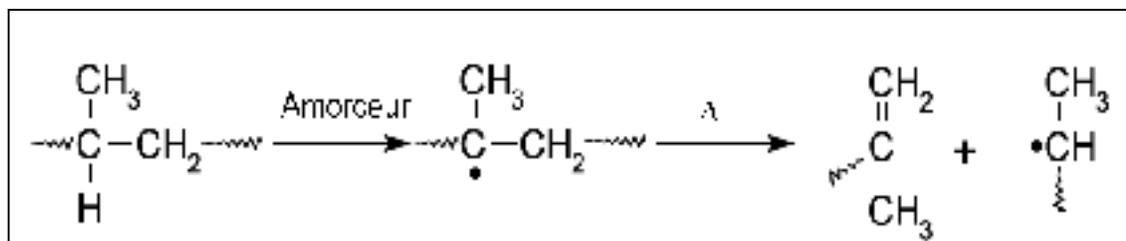


Figure 2.7 Réticulation du polypropylène.
Adaptée de Carlsson et Wiles (1985, p. 645)

2.1.1.5 Ozonolyse

L'ozone (O_3) attaque surtout les polymères comportant des liaisons non-saturées comme les poly diènes (caoutchoucs). Les conséquences nuisibles de l'exposition des caoutchoucs à l'ozone atmosphérique sont bien connues et incluent la perte de propriétés mécaniques et la formation de fissures en surface (Verdu, 2002b). L'ozone peut aussi attaquer des polymères saturés, quoique le taux d'avancement de la réaction soit sensiblement plus lent que dans le cas de caoutchoucs. L'exposition prolongée à de bas niveaux d'ozone pendant l'entreposage de polyoléfines peut affecter de façon adverse la stabilité thermique et photochimique des polyoléfines. Elle entraîne aussi la formation d'espèces chimiques telles que les cétones, les acides carboxyliques et les radicaux qui peuvent ensuite participer à d'autres réactions de dégradation (Carlsson et Wiles, 1985).

2.1.1.6 Dégradation mécanique

Lorsque les polyoléfines et d'autres polymères sont soumis à des procédés tels que l'étirement, le broyage, le fraisage, etc., de nombreux radicaux macro-alkyle sont formés suite à la rupture des chaînes polymères (Carlsson et Wiles, 1985). Dans des conditions

anaérobies, ces radicaux mènent à la rupture de chaînes lors de l'augmentation de la température pendant la mise en forme. En présence d'oxygène, les radicaux macro-alkyle deviennent des radicaux peroxy et peuvent amorcer la dégradation oxydative du polymère selon les mécanismes expliqués au préalable (voir section 2.1.1.2).

2.1.1.7 Dégradation par radiation ionisante

L'exposition aux radiations ionisantes (rayons X, α , γ , β) peut arriver de façon accidentelle (dans une centrale nucléaire par exemple), pendant l'utilisation courante du matériau en petites doses ou au cours de la mise en œuvre des polymères où ce type de radiations sont utilisées pour la réticulation des polymères ou la fabrication de copolymères greffés (Verdu, 2002b). En absence d'oxygène, le comportement des polymères suite à l'exposition aux radiations ionisantes peut se classer en deux catégories : ceux qui subissent principalement des réactions de coupure de chaîne et ceux qui subissent pour la plupart des réticulations. En général, les polymères dont l'énergie de dissociation de la liaison C-C dans le squelette macromoléculaire est faible appartiennent à la première catégorie. En présence d'oxygène, les radiations ionisantes forment des radicaux primaires qui peuvent amorcer la réaction d'oxydation, si bien que le processus prédominant soit la coupure de chaînes (Verdu, 2002b).

2.1.1.8 Effet du vieillissement chimique sur les propriétés des polymères

Étant donné que le vieillissement chimique des polymères se manifeste principalement par la diminution de leur masse molaire (coupures de chaînes, dépolymérisation) ou, éventuellement, par une augmentation de leur masse molaire (réticulation, ramification), ses effets se reflètent pour la plupart sur leurs propriétés mécaniques. D'autres propriétés peuvent se voir affectées dans la mesure où une modification chimique des groupements latéraux se produit.

Effet du vieillissement chimique sur les propriétés mécaniques

D'une façon générale on peut dire que tous les processus qui conduisent à une réduction de la masse molaire des polymères entraînent des effets adverses sur leurs propriétés mécaniques (par exemple la déformation ou la contrainte de rupture). Ainsi, lorsque le mécanisme de dégradation fait intervenir un processus quelconque de rupture statistique de chaînes comme la rupture homolytique ou l'hydrolyse, on devrait s'attendre à une réduction de la résistance mécanique du matériau. Les propriétés mécaniques à faible déformation, telles que le module d'Young et le seuil d'écoulement se voient, en principe, peu affectées par le vieillissement chimique (Verdu, 2002a). L'effet de celui-ci s'exprimerait plutôt au niveau des propriétés à la rupture, comme la contrainte ou la déformation à la rupture. En effet, pour plusieurs polymères, la contrainte à la rupture suit une loi semblable à la loi de Flory qui prend la forme suivante :

$$\sigma_R = \sigma_{R\infty} - \frac{C}{M_n} \quad (2.1)$$

Dans l'équation précédente, σ_R désigne la contrainte à la rupture, $\sigma_{R\infty}$ désigne la contrainte à la rupture d'un échantillon hypothétique de masse molaire infinie, C est une constante du matériau et M_n est sa masse molaire. On voit alors que la contrainte à la rupture du polymère diminue avec la réduction de sa masse molaire. Pour les polymères linéaires non-orientés, outre les propriétés à la rupture, une autre propriété importante associée à la masse molaire est l'énergie de fracture. Lorsque la masse molaire tombe au-dessous d'un seuil critique, l'énergie de fracture du polymère chute de façon catastrophique (Verdu, 2002a). Si le polymère en question est initialement ductile, cette chute peut se traduire par une transition d'un comportement ductile à fragile. Or cette relation entre l'énergie de fracture et la masse molaire ne s'applique que dans le cas des polymères linéaires non-orientés. Pour les polymères linéaires orientés, comme les fibres, bien qu'un nombre important de liaisons soient cassées, la relation entre la masse molaire et les propriétés mécaniques n'est pas évidente.

Si le processus prédominant pendant le vieillissement est la réticulation, on peut s'attendre à ce que les polymères linéaires subissent une augmentation de l'allongement à la rupture pour des températures plus faibles que la température de transition vitreuse. Au-delà de celle-ci, l'allongement à la rupture commence à diminuer. Lorsque la température de transition vitreuse est dépassée la contrainte à la rupture, pour sa part, augmente jusqu'à atteindre un maximum pour ensuite diminuer aussi (Verdu, 2002a).

Effet du vieillissement chimique sur des propriétés autres que les propriétés mécaniques

Propriétés électriques : Le processus de dégradation oxydative peut entraîner la formation de groupements polaires qui génèrent des nouvelles bandes de dissipation diélectrique dans le spectre des pertes diélectriques. Ainsi, l'oxydation peut mener à une augmentation des pertes diélectriques qui est fréquemment accompagnée par une diminution de la rigidité diélectrique (Verdu, 2002a).

Propriétés optiques : Le vieillissement chimique peut conduire à la formation d'espèces chimiques dont le spectre d'absorption se situe entièrement dans le visible, ce qui entraîne des changements de coloration (Verdu, 2002a).

Formation de structures colorées : Au cours du vieillissement, certains groupements chimiques subissent des modifications qui résultent en la création de nouvelles structures dont la coloration est différente. On sait que lors de l'oxydation, les groupements aromatiques ont tendance à présenter une coloration jaunâtre, tandis que les polymères comportant des groupements azotés oxydés acquièrent une coloration brune (Verdu, 2002a).

2.1.2 Vieillissement physique

Le vieillissement physique concerne surtout les changements au niveau des propriétés viscoélastiques des polymères lorsque ceux-ci sont refroidis au-dessous de leur température de transition vitreuse (Struik, 1985). La phase amorphe des polymères à l'état vitreux est constituée par des molécules qui ne se trouvent pas en équilibre thermodynamique. Au cours du temps, ces molécules ont tendance à adopter une conformation plus favorable énergétiquement, ce qui entraîne des phénomènes de relaxation. Pour les polymères amorphes, le vieillissement se traduit par une augmentation avec le temps de vieillissement des temps de relaxation pour le processus de fluage, ainsi que de la différence entre la température de vieillissement et la température de transition vitreuse. Pour les polymères semi-cristallins, le vieillissement physique peut aussi s'exprimer par une recristallisation ou des processus de cristallisation secondaire. Ces processus sont favorisés par l'augmentation de la température de vieillissement, qui confère aux molécules une mobilité plus importante de sorte qu'elles peuvent se déplacer vers des régions plus stables thermodynamiquement comme la phase cristalline.

2.1.2.1 Conséquences du vieillissement physique sur les propriétés des polymères

À l'encontre du vieillissement chimique, le vieillissement physique est réversible si l'on réchauffe le polymère au-dessus de sa température de transition vitreuse. De même, le vieillissement physique n'entraîne pas de modifications de la masse molaire du polymère, comme c'est le cas dans le vieillissement chimique (Verdu, 2002a). Les retombées les plus notables du vieillissement physique sont observées au niveau des propriétés telles que le seuil d'écoulement et la complaisance ou le module en fluage. Toutefois, les changements de ces propriétés ne sont pas dus à des modifications de la rigidité de la molécule mais plutôt à un délai de la relaxation avec le temps de vieillissement (Struik, 1985). Si le vieillissement physique entraîne une recristallisation, ceci peut se traduire par une amélioration de la résistance mécanique.

2.2 Travaux sur le vieillissement des vêtements de pompier et leurs conditions d'utilisation

Quelques chercheurs ont travaillé sur des domaines reliés directement aux vêtements de pompier tels que l'efficacité des essais couramment utilisés pour évaluer la performance des habits de pompier, les conditions rencontrées par les pompiers lors d'un incendie et le changement des propriétés mécaniques induit par un vieillissement thermique ou par l'exposition au rayonnement.

2.2.1 Travaux sur les conditions rencontrées en service

Lawson (Lawson, 1996) fait un résumé des résultats obtenus par différentes équipes de chercheurs suite à l'étude des environnements rencontrés par les pompiers lors d'un incendie structural (un incendie où les composants structuraux de l'immeuble s'enflamment). Il rapporte que des expériences menées dans une situation de pré-embrassement généralisé à basse intensité indiquent que la température des flammes peut dépasser les 700 °C et que le flux de chaleur peut parfois atteindre 4 W/cm². Dans ces cas la température au plafond pouvait varier entre 100 et 400 °C. Les résultats d'une autre étude sur les environnements dans des situations d'embrassement généralisé et postérieures sont rapportés dans la figure 2.8.

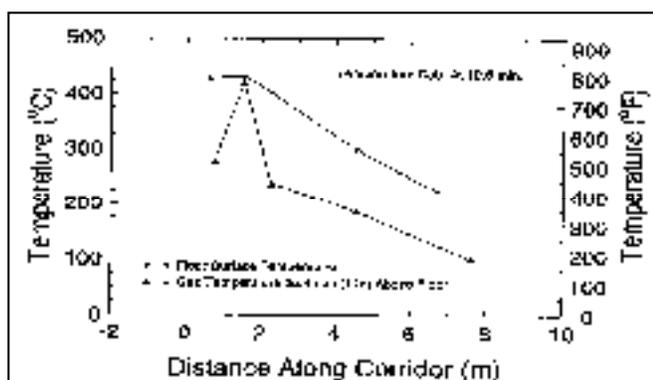


Figure 2.8 Températures du plancher et de l'air à une distance de 25,4 mm au-dessus du plancher en fonction de la distance par rapport au foyer de l'incendie.

Tirée de Lawson (1996, p. 16)

Une autre étude sur ce sujet menée par le NIST (National Institute of Standards and Technologie) a montré que, suite à l'embrassement généralisé, la moyenne des températures des gaz autour du foyer de l'incendie était de 1 000 °C et que le flux de chaleur mesuré au plancher atteignait une valeur de 17 W/cm² (Lawson, 1996). Les températures du plancher dans le couloir menant à l'habitation où l'incendie se produisait pouvaient dépasser les 600 °C. Lorsque la quantité de matériau combustible était moins importante, la température à deux mètres de la porte de la pièce contenant le foyer de l'incendie pouvait aller jusqu'à 300 °C. Évidemment les pompiers ne sont pas confrontés à de telles conditions. En effet, ils attaquent le foyer graduellement à partir de l'extérieur du bâtiment ou de la pièce en flammes. De fait, la température et le flux de chaleur sont contrôlés par la distance qui sépare le pompier du foyer. Rossi, pour sa part, a réalisé une recherche dans le but de déterminer l'influence des conditions de lutte contre le feu sur le corps humain (Rossi, 2003). Dans ce travail, Rossi classe les conditions d'exposition dans trois catégories, routinières, dangereuses et d'urgence. Bien que les limites ne soient pas parfaitement claires, on peut dire qu'une situation routinière va jusqu'à une température de 60 °C et un flux de chaleur de 1 kW/m². L'auteur estime qu'à ce type d'exposition peuvent être attribuables 80-90% des événements auxquels sont confrontés les pompiers en Suisse, où l'étude a été réalisée. Les conditions dangereuses sont celles où la température dépasse 60 °C et/ou le flux de chaleur est plus important que 1 kW/m². Les conditions d'urgence sont celles où le flux de chaleur est plus grand que 10 kW/m² et/ou la température est supérieure à 300 °C. Il faut remarquer que parmi les mesures prises par Rossi dans son étude, la température n'a jamais dépassé les 300 °C et le flux de chaleur n'est pas allé au-delà de 30 kW/m². Dans la figure 2.9 on montre un diagramme des conditions d'exposition rencontrées par les pompiers.

Les travaux mentionnés en haut permettent de comprendre les conditions routinières auxquelles sont exposés les habits de protection contre l'incendie. Ceci permet d'extraire des renseignements importants par rapport aux niveaux qui doivent être utilisés au cours des traitements de vieillissement afin de refléter de façon véritable les situations retrouvées pendant la mise en service des habits de pompier.

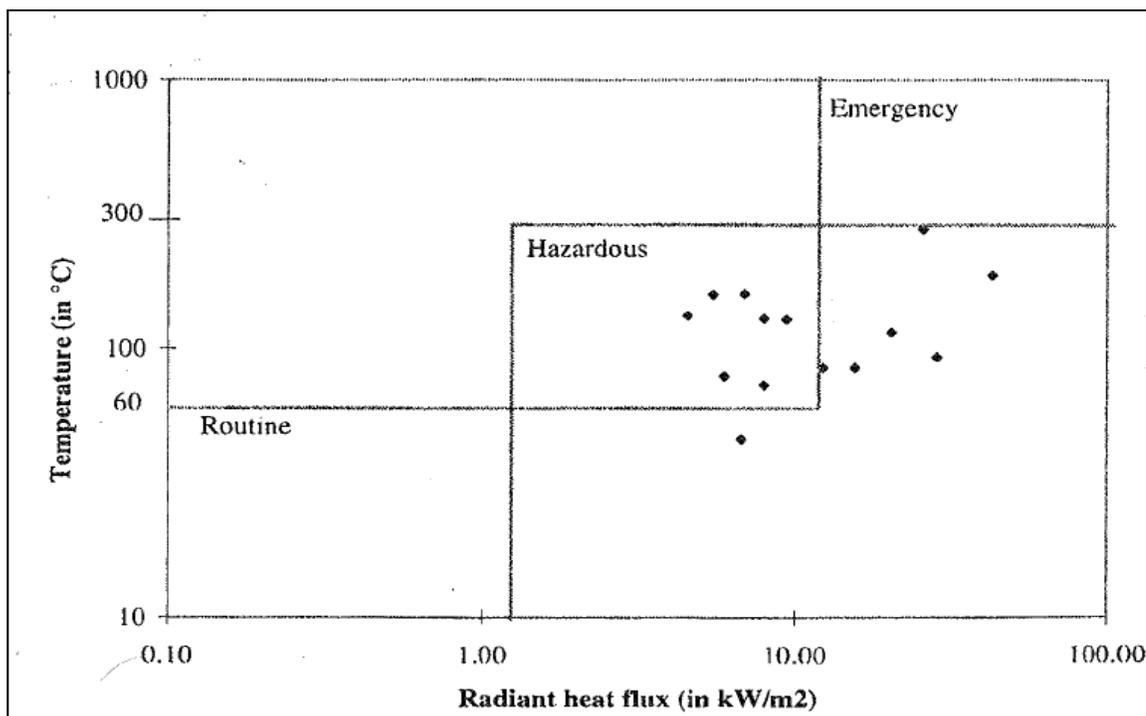


Figure 2.9 Conditions d'exposition pour les pompiers (diagramme selon Hoeschke).
Les losanges indiquent les mesures prises dans l'étude.
Tirée de Rossi (2003, p. 1018)

2.2.2 Travaux sur la performance des habits de combat d'incendie

Thorpe et Torvi (Thorpe et Torvi, 2004) ont réalisé des essais complémentaires à ceux consignés dans la norme NFPA 1971 afin de mettre en évidence des endommagements moins évidents visuellement que ceux produits par les conditions stipulées dans la norme dans les habits de protection. Pour ce faire, les auteurs ont soumis des échantillons de matériaux découpés dans des habits de pompier à des conditions de faible flux de chaleur pour mesurer après leur résistance en tension. Les résultats ont été ensuite comparés au critère établi par la norme. Les auteurs ont trouvé qu'après une exposition de 500 et 40 secondes à des flux de chaleur de 10 kW/m^2 et 20 kW/m^2 respectivement, les tissus analysés ne remplissent plus le critère de résistance en tension énoncé dans la norme. Le but principal de leur recherche était de trouver une méthode non destructive pour estimer le niveau de protection résiduel offert par les vêtements après différentes périodes d'utilisation. Ils proposent donc trois méthodes : le niveau de luminescence mesuré en microscopie Raman lorsque le tissu est illuminé par un

laser, l'analyse digitale des images obtenues par numérisation des spécimens à l'aide d'un scanner et l'analyse par colorimétrie en utilisant un colorimètre spécial. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus par le test de résistance en tension. Ils ont rencontré des problèmes de reproductibilité avec la méthode de luminescence en microscopie Raman, ainsi que des problèmes de corrélation entre la méthode d'analyse digitale des images et les résultats des essais de résistance en tension. Toutefois ces problèmes pourraient être résolus en essayant de relier les résultats de l'analyse d'images avec un autre test de résistance mécanique. L'analyse par calorimétrie a été écartée en raison des coûts excessifs associés à l'équipement nécessaire pour la mettre en place.

An (An, 1999) a effectué un programme expérimental visant à classer différents matériaux utilisés dans les vêtements de protection chimique selon leur résistance à la flamme mesurée par des tests d'inflammabilité lorsque la flamme est placée en position perpendiculaire au tissu et à un angle de 45°. L'auteur a aussi mené un programme de vieillissement thermique pour évaluer les effets que l'exposition à certains agents chimiques avait sur les propriétés mécaniques et la résistance à la perméation suite à un traitement thermique de 4 heures à une température de 96 °C dans un four à convection. An a trouvé que tous les matériaux testés retiennent au moins 90% de leur résistance à la rupture en tension tandis que la résistance au déchirement exhibe une diminution plus marquée, allant jusqu'à une perte de 25% de la valeur initiale. An suggère donc la résistance au déchirement comme variable de mesure pour évaluer les effets du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques des vêtements de protection. En ce qui concerne la perméabilité aux agents chimiques, les matériaux vieillissés thermiquement ont montré une résistance plus importante que ceux non vieillissés, probablement à cause d'une densification du matériau. Cette étude avait aussi comme but de considérer l'influence que peut entraîner l'inclusion d'une couche de protection chimique sur les propriétés de protection thermique. An montre que malgré le fait qu'elle fonde, la couche de protection chimique agit comme isolant augmentant ainsi la performance de protection thermique des habits.

Day et ses collaborateurs (Day *et al.*, 1988) ont conduit un programme de vieillissement afin d'estimer l'influence de l'exposition à la lumière et à la chaleur sur les habits de pompiers. Le protocole expérimental utilisé par les auteurs comportait l'exposition de différents tissus utilisés comme revêtement extérieur et écran hydrofuge dans les habits de pompiers pour une période de 40 heures à une densité de flux énergétique de $0,75 \pm 0.02 \text{ W/cm}^2$ à 420 nm dans une chambre à arc de Xénon simulant la lumière du soleil à midi, ainsi que des expositions allant de 5 minutes à 250 °C à 7 jours à 150 °C. Les auteurs ont trouvé que la résistance au déchirement des tissus étudiés diminuaient sensiblement (jusqu'à 33%) suite à l'exposition à la lumière. La couleur aussi montrait des changements remarquables en résultat au vieillissement lumineux. Pourtant cette exposition n'avait que peu d'effet sur l'inflammabilité des tissus. L'influence du vieillissement thermique se manifestait de sa part par une réduction dramatique de la résistance au déchirement, qui allait jusqu'à 90 % pour certains tissus comme le mélange polyamide (PA)/Flame Retardant (FR) viscosse et par le rétrécissement de quelques échantillons. Le matériau qui a présenté la meilleure résistance au vieillissement est le Nomex III, qui a montré une excellente stabilité dimensionnelle et une haute rétention de propriétés mécaniques. Les auteurs ont indiqué que le programme de vieillissement thermique était peut-être trop sévère.

Mäkinen (Mäkinen, 1992) a mené une étude sur des habits retirés du service ainsi que sur des tissus neufs soumis à une série de lavages et à une période d'utilisation d'essai et de lavage. Les tissus étudiés étaient de laine résistant au feu, de l'aramide et un mélange de viscosse résistant au feu. L'auteure a trouvé une variation très importante lors des mesures d'inflammabilité qui pourrait être attribuée à différents niveaux d'usure résultant de l'inégalité de conditions d'utilisation. Par contre, lors des expériences de détermination du facteur de transmission de chaleur, les matériaux neufs et usagés offraient un comportement semblable. En général l'auteure a observé que les cycles de lavage avaient une influence négative sur la capacité des tissus à repousser l'eau, qui était pourtant très satisfaisante au départ. Lors des mesures de propriétés mécaniques (résistance à la rupture en tension et au déchirement), le comportement des tissus en FR laine était le pire tandis que les tissus faits en aramide montraient la meilleure rétention des propriétés originales sauf pour la résistance

à la abrasion après une période d'usage et 3 ou 4 lavages. Les coefficients de variation des propriétés mécaniques après une série de lavages étaient toujours dans l'intervalle acceptable d'utilisation. Mäkinen affirme que dans la plupart des cas, l'aspect des habits représente un bon indice pour savoir quand les vêtements de protection doivent être remplacés.

Rossi et Zimmerli (Rossi et Zimmerli, 1996) ont conduit des recherches afin d'établir l'effet qu'une exposition à un flux important de chaleur (10 kW/m^2) pourrait avoir sur la perméabilité à l'eau et à la vapeur d'eau des différents tissus utilisés dans les habits de combat d'incendie, notamment au niveau de l'écran hydrofuge. Les auteurs ont testé des écrans faits en matériaux microporeux et hydrophiles. Les durées d'exposition étaient de 10, 30 et 60 secondes. En général la perméabilité à la vapeur d'eau diminuait avec le temps d'exposition sauf pour l'un des matériaux hydrophiles qui ne montrait aucune réduction de perméabilité. De même, après une exposition de 60 s, la plupart des échantillons étaient tellement abîmés que la mesure de perméabilité ne pouvait pas être réalisée. Les auteurs ont mis en évidence que les changements de perméabilité peuvent avoir lieu sans aucune indication visuelle et qu'en raison de la sensibilité de l'écran hydrofuge, il faut prendre des mesures spéciales afin d'assurer la fiabilité de ce composant des habits.

Rossi et ses collaborateurs (Rossi *et al.*, 2008) ont mesuré les propriétés thermiques et mécaniques (résistance en tension et au déchirement) de plusieurs matériaux utilisés dans les habits de combat d'incendie après exposition à la chaleur radiante (40 kW/m^2) ou convective (80 kW/m^2) pour des durées telles que la montée en température d'un calorimètre situé à l'arrière des tissus soit égale à $12 \text{ }^\circ\text{C}$ ou $24 \text{ }^\circ\text{C}$. Les auteurs ont trouvé que l'exposition à la chaleur n'avait guère d'influence sur les propriétés protectrices thermiques, car tous les tissus exposés remplissaient les critères de la norme EN 469. Quant aux propriétés mécaniques, les auteurs ont montré que, pour certains tissus, l'effet du traitement thermique était presque nul, tandis que pour d'autres, une perte importante des propriétés par rapport à l'état neuf avait lieu. Les auteurs voulaient soulever le fait que dans certains cas, la perte de propriétés mécaniques commence sans qu'il y ait de signes visibles de changement dans l'aspect des

habits. En raison de ceci, ils découragent l'utilisation de techniques visuelles pour estimer si un vêtement a besoin d'être remplacé ou non.

Torvi et Hadjisophocleous (Torvi et Hadjisophocleous, 1999) ont fait un résumé des diverses études conduites dans le domaine des vêtements de protection pour pompiers ainsi que des techniques couramment utilisées pour évaluer leurs performances et donnent quelques recommandations afin d'améliorer le niveau de protection qu'ils offrent aux utilisateurs. Les auteurs estiment qu'il faut développer un critère de fin de vie des habits plus fiable que ceux dont on dispose actuellement. Ce critère devrait comporter, par exemple, le nombre maximal de lavages ou d'expositions à des flux de chaleur élevés. Les auteurs jugent également que les conditions auxquelles les pompiers doivent faire face ont besoin d'être mieux quantifiées et comparées aux conditions utilisées dans les tests actuels. Les senseurs et les techniques d'analyse de données doivent être aussi améliorés.

Tous ces travaux s'accordent pour montrer le besoin d'une meilleure méthodologie pour évaluer la performance et l'endommagement des habits de pompier après une certaine période d'utilisation.

2.3 Travaux sur les propriétés, le vieillissement, la dégradation et la rupture des fibres polymères de haute performance

Dans ce qui suit, on va faire une synthèse des travaux faits par différents chercheurs à l'égard du comportement individuel des fibres polymères utilisées dans les tissus des habits de pompier.

2.3.1 Travaux sur la stabilité thermique et la décomposition à haute température des fibres de haute performance

Bourbigot et ses collaborateurs (2002b) ont classé trois fibres polymères, le PBO (poly *p*-phenylene-2,6-benzobisoxazole) commercialisée sous le nom de Zylon[®], le PPTA (poly-*p*-

phenylenediamine-terephthalamide) commercialisée sous le nom Kevlar[®] et le TECH (Copoly(p-phenylene-3,4-oxidiphenylene-terephthalamide) commercialisée sous le nom Technora[®], selon leur performance lors d'essais en calorimétrie. Les auteurs ont mesuré leur taux de dégagement de chaleur, la chaleur totale dégagée, le volume de fumée produite et leur taux de croissance d'indice d'incendie, qui sert à mesurer la contribution du matériau à l'expansion du feu, lorsqu'elles sont exposées à un flux de chaleur de 75 kW/m², qui correspond aux conditions d'embraseement généralisé. Simultanément, ils ont fait des analyses thermogravimétriques (TGA) afin de mesurer la stabilité thermique des fibres dans une plage de températures entre 20 °C et 1200 °C sous atmosphère d'air. D'après les résultats de ces essais, le Zylon surpasse les deux autres lors de tous les tests en calorimétrie. Il est aussi le plus stable thermiquement car sa décomposition s'amorce à une température de 600 °C tandis que la décomposition du PPTA et du TECH commencent à 200 et 500 °C respectivement. Il faut noter toutefois que la PPTA se décompose en deux étapes et celle qui commence à 200 °C n'est pas la principale.

Liu et Yu (2006) et Li et Huang (1999) ont étudié la stabilité thermique et la cinétique de dégradation de différents types de fibres Kevlar[®] au moyen de techniques d'analyse thermogravimétrique (TGA). Dans leurs travaux ils ont calculé la température du début de la décomposition thermique de ces fibres, les étapes de dégradation, la vitesse de perte de masse et le rendement de résidu carbonisé sous différentes atmosphères. D'après ces résultats ils ont estimé l'énergie d'activation pour le processus de décomposition pour chacun des types de Kevlar[®] analysés selon différents modèles cinétiques.

Bourbigot et son équipe (2001) ont mené des études en résonance magnétique nucléaire (NMR) de la phase condensée et en spectroscopie infrarouge (FTIR) des gaz dégagés pendant l'exposition du PBO (Zylon) et du PPTA (Kevlar[®]) à 600 °C et 800 °C. En plus des produits gazeux courants (CO, CO₂ et H₂O) les auteurs ont détecté de l'acide hydrocyanique et des espèces éthyléniques au cours de la décomposition de PBO et de PPTA à 600 °C. À 800 °C il n'y a aucune trace des produits gazeux rencontrés à 600 °C mais de nouvelles bandes correspondant aux oxydes nitriques, (NO_x), apparaissent. Les chercheurs proposent

donc un mécanisme de réaction pour rendre compte de la production de NO_x à partir de composés d'azote.

Villar-Rodil et ses collaborateurs (2001a, 2001b et 2002) se sont intéressés à la pyrolyse du Nomex (dont la composition chimique est identique à celle du Kevlar[®] mais qui à l'encontre de ce dernier possède une conformation *meta*). Au moyen d'analyses thermiques (TG et DTA), de la spectroscopie infrarouge (FTIR) et de la microscopie à force atomique (AFM) ils ont étudié la dégradation des fibres à un taux de chauffage de 10 °C/min. Le processus de dégradation majeur a lieu en deux étapes, la première entre 400 °C à 480 °C et la deuxième entre 480 à 600 °C. La première de ces étapes est accompagnée par une endotherme centrée à 427 °C tandis que dans la deuxième, des événements endothermiques et exothermiques se superposent. Les résultats en FTIR montrent que jusqu'à 550 °C il n'y a pas de changements remarquables du spectre par rapport au spectre à l'état neuf, sauf pour un déplacement vers les longueurs d'onde plus élevées des bandes correspondant à l'étirement (« stretching ») des liaisons N-H des groupes amides. À partir de 550 °C, au fur et à mesure que la température de dégradation augmente il y a une diminution sensible de l'intensité des bandes attribuées aux liaisons amides. Les observations en AFM laissent entrevoir un changement d'une structure en fibrilles anisotrope qui caractérise les fibres à l'état neuf (figure 2.10, cliché à gauche), vers une structure isotrope en plaquettes (figure 2.10, cliché à droite).

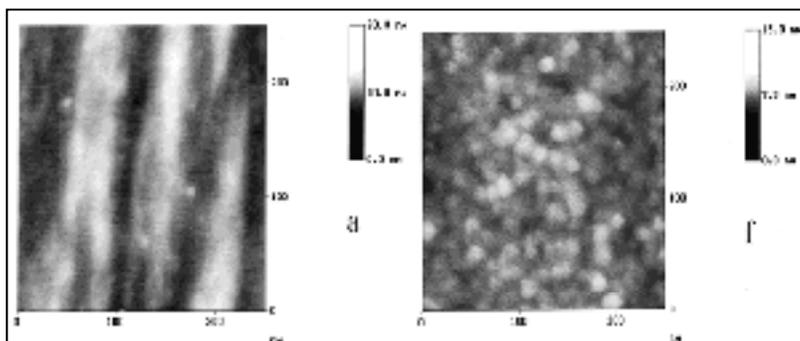


Figure 2.10 Transition de la structure du Nomex au cours de la pyrolyse.
Tirée de Villar-Rodil *et al.* (2001b, p. 4303)

Morgan et Pruneda (1987) ont analysé les impuretés contenues dans les cendres du Kevlar[®] 49 suite à une pyrolyse. Ils ont déterminé que la teneur en impuretés dans le Kevlar[®] carbonisé équivaut à 1,5% du poids total. De ces impuretés, environ 50% correspondent à Na₂SO₄ qui s'accumule de façon préférentielle dans les régions intrafibrillaires des fibres et qui entraîne des pressions osmotiques et des micro-vides dans le Kevlar[®]. Ils ont repéré de même des traces de H₂SO₄ mobile qui peuvent accélérer la dégradation oxydative et hydrolytique des fibres.

2.3.2 Travaux sur le vieillissement thermique de fibres, thermo-oxydation et perte de cristallinité et son effet sur les propriétés mécaniques

Musto et son équipe (1993) se sont attaqués au problème de la dégradation thermo-oxydative du PBI (polibenzimidazole). Au moyen des analyses en FTIR, les auteurs ont essayé de décrire le mécanisme de thermo-oxydation du PBI au cours d'une exposition à une température de 350 °C sous atmosphère d'air. Les analyses en FTIR des échantillons prélevés régulièrement pendant 35 heures ont mis en évidence trois phénomènes :

- 1) La concentration en groupements N-H diminue graduellement pendant tout le processus, et
- 2) L'attaque oxydative se manifeste par la rupture des anneaux d'imidazole et conduit à la formation de groupements nitrile aromatiques,
- 3) plusieurs groupements carboxyle et carbonyle sont formés, dont la quinone et l'acide dicarboxylique.

Les auteurs proposent ensuite un mécanisme pour expliquer ces observations.

Parimala et Vijayan (1993) ont conduit une série d'expériences pour déterminer l'influence de la température sur les propriétés mécaniques en tension du Kevlar[®] telles que la résistance en tension, le module et la déformation à la rupture. Ils ont fait vieillir des échantillons de cette fibre à 150, 250 et 350 °C pour des périodes entre 0,5 et 260 heures. Les auteurs ont

trouvé qu'après une exposition de 200 h à 150 et 250 °C, les fibres ne retenaient que la moitié de leur résistance à la traction par rapport à l'état neuf, et qu'après 6 heures à 350 °C, la perte de résistance en tension atteignait 60%. La déformation à la rupture exhibait une tendance similaire à celle de la résistance en tension. Par contre, le module restait essentiellement constant après le vieillissement. Les chercheurs ont conclu que la structure cristalline du Kevlar[®], notamment le réseau de liaisons d'hydrogène entre les chaînes coplanaires, qui est d'ailleurs responsable du bon comportement en tension du Kevlar[®], est la plus affectée par le traitement thermique. Ils ont calculé l'énergie d'activation correspondante à la réduction de la résistance en tension et ont trouvé que cette valeur est supérieure à l'énergie requise pour rompre une liaison d'hydrogène, ce qui supporte leur hypothèse initiale.

Sweeney *et al.* (2002) voulaient investiguer l'effet que la température de vieillissement, la vitesse de chauffage et le temps d'exposition ont sur les propriétés en compression et en tension du Kevlar[®]. En fixant trois niveaux pour chacun de ces paramètres (400, 440 et 470 °C pour la température, 2,5, 5 et 7,5 °C/min pour la vitesse et 5, 7 et 10 minutes pour le temps d'exposition) les chercheurs trouvent qu'à partir d'une certaine température, inférieure à 470 °C, il y a une chute de la résistance en tension. D'après leurs résultats la contribution de la vitesse de chauffage et du temps d'exposition est moins claire, puisque la résistance en tension est optimale lorsqu'on utilise la vitesse de chauffage moyenne (5 °C/min) tandis que pour les niveaux d'exposition plus importants, la variation de ce paramètre est négligeable. La diminution des propriétés en tension était accompagnée d'une amélioration des propriétés en compression.

Downing et Newell (2004) ont mené une étude dans le but d'expliquer l'augmentation de la résistance en compression du Kevlar[®] suite à des traitements thermiques que Sweeney et d'autres chercheurs avaient constaté, et de déterminer le rôle éventuel que la réticulation ou la rupture des liaisons d'hydrogène peuvent jouer dans ce processus à l'aide de techniques comme l'analyse thermogravimétrique (TGA), la calorimétrie différentielle à balayage et la spectroscopie infrarouge (FTIR). Les auteurs ont identifié deux mécanismes à l'origine des

phénomènes observés : une modification de la structure cristalline secondaire (rupture des liaisons hydrogène dans les lamelles cristallines coplanaires, voir figure 2.11) et une réticulation. Ils estiment que pour que l'amélioration des propriétés en compression se produise dans le domaine des températures étudié par Sweeney, il doit y avoir une déshydrogénation des macromolécules de Kevlar[®], ce qui entraînerait une perte de masse détectable par TGA. Les résultats en TGA montraient toutefois qu'aucune perte de masse ne se produit en isotherme à 400 et 480 °C à la fin d'une période de 23 minutes. Les analyses en DSC ont pourtant révélé un événement exothermique entre 380 °C et 530 °C qui pourrait être lié au phénomène de réticulation, tandis qu'aucune endotherme (associée à la rupture des liaisons hydrogène) n'a été remarquée. Les observations en FTIR montraient que les pics associés à certaines vibrations du groupe C-H diminuaient lors de l'augmentation de la température, ce qui peut être relié à une perte d'hydrogènes des anneaux de benzène et qui suggère la formation de radicaux au début de la réticulation. Cependant la réduction de l'intensité des pics correspondant à la perte des groupements amide connectés par liaisons d'hydrogène avec la température indique que la rupture des liaisons hydrogène a lieu en même temps que la réticulation. Les auteurs expliquent que ces deux découvertes, contradictoires en apparence, peuvent être réconciliées si on tient compte de la structure peau-noyau (« skin-core ») des fibres Kevlar[®]. Cette structure se caractérise par la différence au niveau de la morphologie entre les molécules qui se trouvent en surface (la peau) et celles qui se trouvent à l'intérieur de la fibre (le noyau). En effet, la peau est plutôt amorphe tandis que le noyau est plutôt cristallin. Le phénomène prédominant au niveau de la peau est la réticulation tandis qu'au niveau du noyau, la rupture des liaisons hydrogène est le processus le plus important.

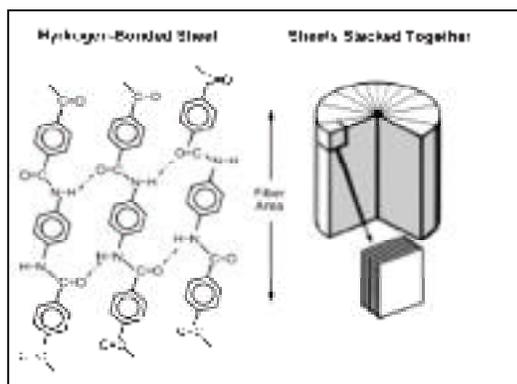


Figure 2.11 Illustration des lamelles cristallines coplanaires qui composent la structure cristalline secondaire du Kevlar[®] et son empilement pour former des fibres.
Tirée de Dupont (2000, p. I-2)

Les résultats obtenus par Jain et Kalyani (2003) semblent supporter l'hypothèse de Parimala (1993) sur la sensibilité de la structure cristalline du Kevlar[®] vis-à-vis du vieillissement thermique. Ces chercheurs ont soumis des échantillons de PPTA (commercialisé sous le nom Twaron[®]) dont la structure chimique est la même que celle du Kevlar[®], à un programme de vieillissement thermique pour déterminer si au cours du vieillissement les fibres subissaient des changements de la cristallinité ou des paramètres de la cellule cristalline qui pourraient expliquer les modifications observées au niveau des propriétés mécaniques. Les températures choisies pour le vieillissement thermique étaient de 300, 400, 450 et 500 °C. Les auteurs ont remarqué qu'au bout de 350 heures d'exposition, les clichés de diffraction des plans (110) et (200), dont les pics étaient le plus prononcés, disparaissaient complètement et la valeur de la cristallinité résiduelle était proche de zéro. Ce même effet se produisait à 400, 450 et 500 °C après 10, 2 et 1 heure d'exposition respectivement. Les auteurs ont aussi montré que la valeur 2θ pour les plans (200), qui est associée aux liaisons entre chaînes voisines dans les plans parallèles à celui défini par les directions cristallographiques b et c , diminue avec l'augmentation de la température et du traitement thermique, ce qui reflète une « relaxation » des liaisons entre chaînes. Le paramètre $\Delta 2\theta = 2\theta_{(200)} - 2\theta_{(110)}$, dont la réduction est censée être liée à la perte de résistance en tension, diminuait aussi avec l'augmentation de la température et la durée d'exposition. La demi-largeur des pics de diffraction, qui reflète la taille des cristallites (un pic plus large est produit par une cristallite plus petite) se montrait

également sensible au vieillissement thermique. Au début du vieillissement le pic devenait plus aigu pour ensuite s'élargir lorsque la durée de l'exposition augmentait. La taille des cristallites a donc un rapport avec la résistance en tension et en général la croissance des cristallites entraîne une augmentation de la résistance en tension.

Jain et Kalyani (2002) se sont aussi attaqués à l'étude de l'effet du vieillissement thermique sur la cristallinité, les propriétés mécaniques en tension et les caractéristiques de surface des fibres de Nomex. Les températures choisies pour le programme de vieillissement ont été 200, 300, 350 et 400 °C. Les résultats en diffraction des rayons X indiquaient une réduction graduelle du degré de cristallinité (voir figure 2.12) ainsi qu'une cristallinité plus faible qu'attendue pour les fibres non vieilles et une réduction de cristallinité qui atteignait un niveau nul pour toutes les températures étudiées. Le temps pour atteindre ce niveau diminuait également avec la température. La déformation à la rupture en tension exhibait une forte dépendance aussi bien avec la température qu'avec le temps, de telle manière qu'une diminution similaire de ce paramètre était obtenue en augmentant soit la température, soit le temps d'exposition. L'effet de la température sur la rétention des propriétés est considérable dans le domaine de températures étudié, si bien qu'une augmentation de 50 °C conduisait à une réduction d'environ un ordre de grandeur du temps pour atteindre un niveau de rétention semblable. Le vieillissement entraînait aussi des changements à la surface des fibres sous la forme d'apparition de sillons, trous et amoncellements de résidus.

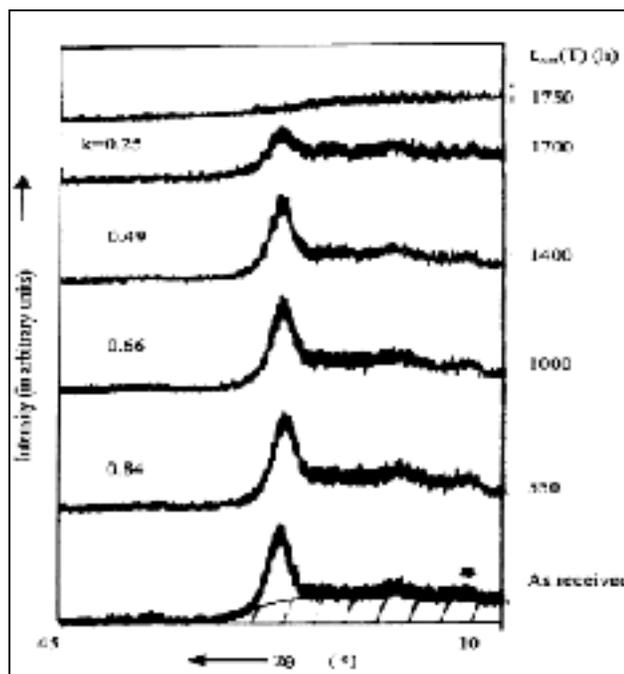


Figure 2.12 Comparaison des profils de diffraction pour le Nomex avant et après exposition à une température de 200 °C pour plusieurs durées. La valeur k représente le degré de cristallinité résiduelle.
Tirée de Jain *et al.* (2002, p. 342)

Hindeleh et son équipe (1989a, 1989b et 1990) ont étudié la cristallinité des fibres Kevlar® 49, sa relation avec les propriétés mécaniques (notamment le module d'Young), le paramètre de distorsion paracristalline et la taille longitudinale et latérale des cristaux suite à des traitements de recuit sous atmosphère d'azote entre 150 et 500 °C et de vieillissement en air statique à 150 °C. Les auteurs ont trouvé que pour un recuit à 400 °C, la cristallinité et la taille latérale des cristaux atteignaient leur maximum pour décroître ensuite. Dans le cas des traitements de vieillissement dans l'air, lorsque les durées d'exposition étaient supérieures à 7 jours, la cristallinité commençait par diminuer pour atteindre un plateau à partir d'une durée d'exposition de 44 jours, passant d'une valeur de 75,5% au départ à une valeur de 64% à la fin des traitements de vieillissement. La taille latérale des cristaux, comme dans le cas du recuit, augmentait avec la durée d'exposition jusqu'à atteindre un maximum après 32 jours de traitement pour ensuite décroître jusqu'à sa valeur initiale. La taille longitudinale des cristaux, à l'encontre de la taille latérale, diminuait suite aux traitements de vieillissement dans l'air.

Les auteurs ont proposé une relation linéaire empirique reliant la perte de cristallinité et la diminution du module d'Young pour les échantillons vieillis en air statique.

Les travaux énumérés dans cette section constituent l'état de l'art de la recherche menée sur les fibres concernées par cette étude par rapport au vieillissement thermique et son effet sur les propriétés physiques et chimiques. On y voit que la littérature sur le vieillissement du PBI est rare et que les travaux concernant la cristallinité du Kevlar ne s'accordent pas au niveau des conclusions par rapport au comportement de celle-ci suite à des traitements thermiques.

2.3.3 Travaux sur l'influence de l'humidité dans le vieillissement

Différentes équipes de chercheurs se sont intéressées à l'influence de l'humidité sur le comportement du Kevlar[®]. Shubha et ses collaborateurs (1993) ont étudié l'effet de l'humidité relative sur des fibres Kevlar[®] orientées et non orientées. Les auteurs expliquent que dans le cas des polymères, les interactions avec l'humidité se produisent surtout dans la partie amorphe et qu'en raison de la cristallinité élevée du Kevlar[®], les causes les plus probables d'interaction avec l'eau sont : 1) la polarité du groupe amide à l'intérieur de la molécule, bien que l'eau ne puisse pas entrer dans le réseau cristallin du Kevlar[®] et que les interactions soient limitées à la surface, 2) la présence de micro-vides dans la surface et 3) la présence de sels de sodium hydrophiles. Ils ont conclu que le contenu d'humidité absorbé lors de la saturation variait peu avec l'humidité relative tandis que la quantité d'humidité absorbée au bout de 22 heures était une fonction linéaire de l'humidité relative (voir figure 2.13), et que cette quantité augmentait dans le cas des fibres non orientées. Le taux d'absorption d'eau est élevé pour tous les niveaux d'humidité relative au départ mais ralentissait ensuite.

Habeger et son équipe (2001) affirment que l'exposition cyclique à deux niveaux d'humidité pourrait avoir une conséquence plus importante sur le fluage accéléré (accelerated creep) des fibres Kevlar[®] que l'exposition continue dans un environnement d'humidité élevée, à cause des gradients de contraintes induits par les cycles d'absorption d'eau. Tsai et Chiang

(2000) ont essayé de mesurer la déformation liée à l'absorption d'eau des fibres Kevlar®. Ils ont trouvé que cette déformation était en fait négative, contrairement à ce qu'ils attendaient.

Ces études apportent des renseignements importants par rapport au comportement du Kevlar® suite à des traitements de vieillissement par humidité. On peut aussi remarquer que le nombre de travaux qui portent sur ce sujet est limité et qu'ils n'offrent pas d'information sur les possibles mécanismes de dégradation à l'échelle moléculaire.

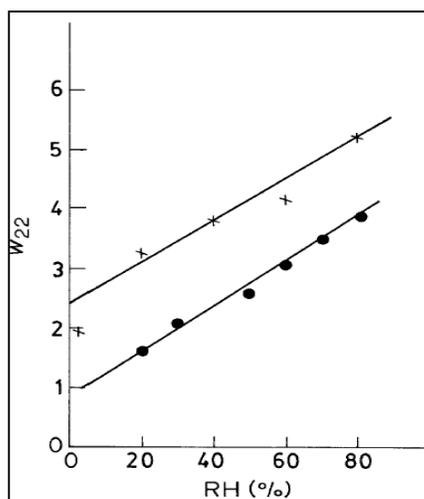


Figure 2.13 Dépendance linéaire de l'humidité absorbée par rapport à l'humidité relative au bout de 22 h d'exposition pour le Kevlar® 49 (croix) et la fibre de PPTA sans orientation. Tirée de Subha *et al.* (1993, p. 61)

2.3.4 Travaux sur le vieillissement entraîné par le rayonnement lumineux

Hamilton en collaboration avec d'autres chercheurs (Hamilton *et al.*, 1994) a étudié le phénomène de photo-dégradation de trois types de fibres : le Kynol, le Nomex et le PBI, lors d'un vieillissement mené dans une chambre à lumière de Xénon. Les auteurs ont réalisé des essais en ESCA (electron spectroscopy for chemical applications), des mesures des propriétés mécaniques et d'inflammabilité afin d'établir l'influence de la lumière sur les fibres analysées. La valeur d'indice d'oxygène (OI) demeurait presque inchangée après le

vieillissement pour les matériaux étudiés; les performances dans les tests d'inflammabilité restaient par conséquent constantes. Les tests mécaniques laissent voir l'influence appréciable que la lumière possède sur les tissus analysés, cette influence était plus marquée pour le Nomex, dont la rétention de propriétés était la plus faible parmi les trois matériaux analysés. Les résultats obtenus en ESCA après une exposition à 160 AFU (AATCC Fading Units) ont montré dans le cas du Kynol une conversion progressive des groupes méthylène en groupements cétone et acide carboxylique dans un premier temps, et en acides hydroxy-benzoïques par la suite. Pour le Nomex comme pour le PBI, les spectres des échantillons vieillis révélèrent l'augmentation en groupements acide carboxylique produits par la rupture des liaisons amide, ainsi que la formation de groupements hydroxyle, éther et cétone. Le pic correspondant aux groupements acide carboxylique dans le spectre du Nomex vieilli était plus grand que ceux du Kynol et du PBI, ce qui pourrait impliquer que la rupture des chaînes polymères est plus importante dans le Nomex que dans les autres polymères. Les auteurs proposent un mécanisme de tautomerisation comme responsable possible de la bonne tenue du PBI et Kynol par rapport au Nomex lors du photovieillissement.

2.3.5 Défaillance mécanique de fibres polymères et le rôle de la rupture de chaînes macromoléculaires

Étant donné qu'une partie importante de notre projet de recherche se consacre à l'étude de l'influence possible du processus de coupure de chaînes polymères sur les propriétés mécaniques des fibres suite au vieillissement, on a jugé pertinent d'inclure une revue des travaux sur la rupture de fibres et polymères et son rapport avec la coupure de chaînes.

DeVries et ses collaborateurs (1978) ont étudié la rupture de liaisons moléculaires dans les caoutchoucs sous l'effet combiné d'une contrainte mécanique et d'une exposition à l'ozone au moyen de l'ESR (Electron Spin Resonance). D'après une analyse du changement de la contrainte mécanique, de la déformation, du taux de délivrance d'énergie de déformation, de la diminution du module et du signal ESR, les auteurs ont conclu que les ruptures de liaisons se produisent dans les chaînes qui supportent une sollicitation mécanique plus importante par

rapport au reste des chaînes. Ils proposent donc une théorie selon laquelle les ruptures de chaînes macromoléculaires formeraient des micro-craquelures qui serviraient à propager la rupture, d'une façon analogue aux craquelures du critère de croissance des craquelures de Griffith.

Les travaux de Zhurkov et son équipe (1972) semblent s'accorder avec les théories de DeVries. Zhurkov a étudié le phénomène de la rupture des fibres par rapport au nombre de chaînes polymères cassées à l'aide de la spectroscopie infrarouge. Il a trouvé un nombre considérable de ruptures de chaîne homolytique. En s'appuyant sur le modèle de Peterlin, il a proposé un mécanisme de réaction physico-chimique pour expliquer ses observations. Le modèle de Peterlin établit que les unités structurales de base des fibres sont les microfibrilles, dont la largeur est de quelques centaines de Å et dont la longueur est de plusieurs ordres d'amplitude plus importante. Le microfibrille possède une conformation faite de lamelles cristallines d'une largeur d'une centaine de Å ou un peu moins, avec des couches amorphes entre les lamelles cristallines. Les cristaux sont interconnectés par de nombreuses chaînes inter-lamellaires presque tendues. Les microfibrilles sont reliées par de chaînes inter-lamellaires tendues hautement orientées. Le schéma du modèle de Peterlin est donné dans la figure 2.14.

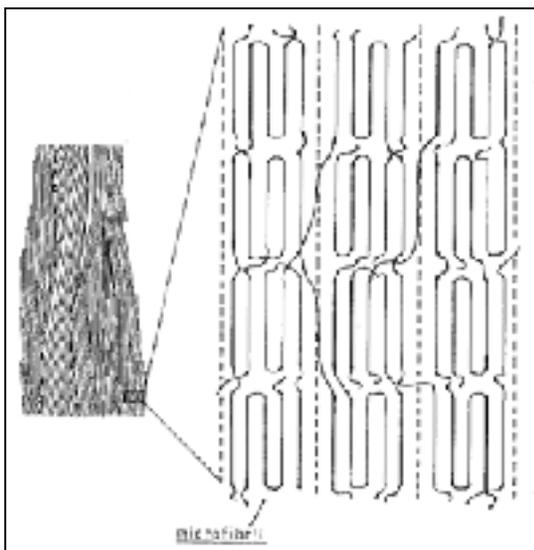


Figure 2.14 Schéma du modèle de fibre proposé par Peterlin.
Tirée de Terselius *et al.* (1986, p. 279)

Le mécanisme proposé par Zhurkov prédit que lorsqu'une chaîne est cassée, les radicaux en bout des chaînes qui se forment vont déclencher une réaction radicalaire qui a comme résultat la rupture d'autres chaînes. Les scissions de ces chaînes vont finalement coalescer pour former une microfissure dont la largeur a environ la même valeur que la largeur d'un microfibrille. Ce sont ces microfissures qui vont amorcer la défaillance macroscopique de la fibre. Les ruptures affectent davantage les chaînes tendues qui connectent les microfibrilles. Ce mécanisme est illustré dans la figure 2.15.

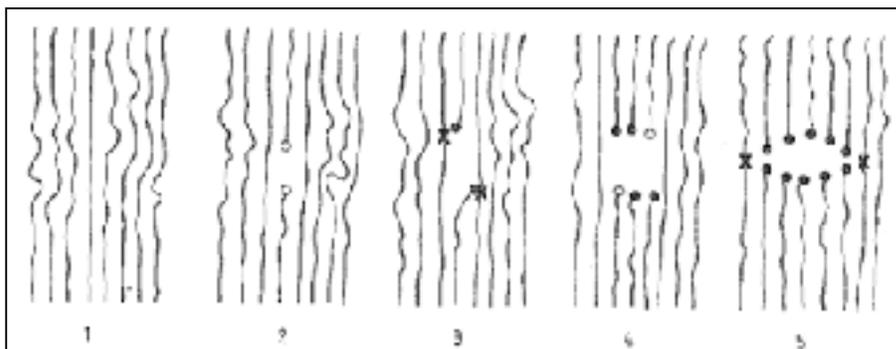


Figure 2.15 Représentation du mécanisme de rupture proposé par Zhurkov. (1) Chaînes qui se cassent due à une contrainte élevée, (2) formation de radicaux en bout de chaînes, (3) réaction radicalaire qui conduit à la formation de radicaux dans le squelette macromoléculaire, (4) rupture de la chaîne contenant le radical et retour à l'étape (3), (5) les étapes précédentes se reproduisent pour aboutir à la formation d'un sous-microcraquelure; ○ : radical en bout de chaîne; x : radical dans le squelette macromoléculaire;

● : groupement en bout de chaîne stable.

Tirée de Terselius *et al.* (1986, p. 279)

De son côté Peterlin (1977) avance une théorie qui diffère un peu de celles de DeVries et Zhurkov. Dans ses travaux Peterlin montre que même si le nombre de chaînes macromoléculaires cassées est important, la rupture de celles-ci se produit à des déformations macroscopiques plus faibles que la déformation à la rupture nominale. Selon Peterlin, la seule explication pour ces observations est que les ruptures de chaînes se concentrent dans les défauts de l'échantillon où la déformation locale subie par les chaînes peut être largement plus grande que la déformation volumique. Selon Peterlin, ces défauts se trouvent aux terminaisons des microfibrilles qui par définition sont situées à la limite extérieure de fibrilles. Dans ces terminaisons le nombre de chaînes tendues (taut tie molecules, TTM) connectant les microfibrilles est sévèrement réduit. Étant donné que la fraction de TTM qui connecte les microfibrilles (TTM) n'est pas suffisamment élevée dans les défauts, le module élastique réel dans ces zones est pratiquement égal à celui des zones amorphes, si bien que les molécules dans ces zones éprouvent une déformation supérieure.

Kausch et Plummer (1994) soutiennent pour leur part que malgré la quantité importante de chaînes cassées pendant la sollicitation mécanique, il n'y a pas d'évidence ou d'indice que la relaxation de la contrainte macroscopique, la déformation ou la rupture des polymères soient

une conséquence de la coupure de chaînes. Ils affirment que le nombre de liaisons cassées est trop faible pour justifier une diminution assez grande du nombre de molécules capables de supporter la contrainte mécanique pour qu'en résulte une défaillance macroscopique. D'après ses résultats, Kausch estime que la concentration de contraintes aux terminaisons de microfibrilles suggérée par Peterlin est peu probable, car les microfibrilles sont facilement déformées en cisaillement, ce qui prévient une accumulation importante de contrainte dans les TTM situées aux terminaisons de microfibrilles. Kausch observe toutefois, que les pentes des courbes de concentration de radicaux et de déformation coïncident, mais qu'il faudrait que la concentration en radicaux soit 20-40 fois plus grande pour que les ruptures de chaînes puissent expliquer la rupture. Kausch propose donc une instabilité dynamique, entraînée par une augmentation de l'homogénéité de contraintes au niveau de segments locaux comme étant la raison de la rupture des fibres polymères. Ainsi, le fait qu'une fraction importante de segments soit sollicitée près du niveau de rupture implique que ces segments ne sont pas capables d'absorber de contrainte additionnelle. Lorsqu'une chaîne dans leur voisinage est rompue, celles-ci deviennent plus susceptibles de se casser par la suite.

D'après ces travaux, on voit qu'il y a plusieurs théories concernant le rôle des coupures de chaînes lors de la défaillance macroscopique des polymères et que les différents auteurs ne semblent pas s'accorder sur un modèle unique pour relier la rupture du matériau et l'acte chimique d'une coupure de chaîne macromoléculaire.

2.4 Détermination de temps de vie résiduel : théorie de l'accumulation d'endommagement de Palmgren-Miner

Bien que l'accumulation d'endommagement relève plutôt du domaine de la fatigue sous contrainte mécanique, il est possible de s'inspirer de certaines notions qui lui sont propres afin d'estimer le temps de vie résiduel des habits de pompier.

La théorie d'accumulation d'endommagement la plus simple est celle développée par Palmgren et Miner, soit la théorie linéaire d'accumulation d'endommagement de Palmgren et Miner (Rao *et al.*, 2001). Cette théorie est utilisée pour prédire la vie en fatigue d'un

matériau (notamment un métal) lorsqu'il est soumis à une contrainte mécanique cyclique d'amplitude variable. Le principe de base de cette théorie est le suivant : lorsqu'un matériau est sollicité en opération continue à un niveau de contrainte S_i , sa vie est de N_i cycles. Si le matériau est sollicité à ce niveau pendant n_i cycles, l'endommagement qu'il subit est donné par $D_i = n_i/N_i$. La défaillance va se produire quand la somme de tous les dommages produits par les différents niveaux de contrainte dépassera l'unité. Cette situation s'exprime au moyen de l'équation suivante :

$$\sum D_i = \sum \frac{n_i}{N_i} \geq 1 \quad (1.11)$$

La théorie soutient que la fraction d'endommagement à un niveau de contrainte quelconque est linéairement proportionnelle au rapport entre le nombre de cycles d'opération et le nombre total de cycles qui entraîneront la défaillance.

Il y a quelques limitations associées à l'utilisation de cette théorie. En particulier, elle ne prend pas en compte les différences observées au niveau de l'endommagement accumulé lorsque l'histoire de sollicitation de deux échantillons est différente, par exemple si le niveau de contrainte augmente ou diminue au cours de l'expérience. D'autres auteurs ont proposé des méthodes alternatives qui incluent des considérations au niveau de l'histoire mécanique du matériau, aussi que de la mécanique de la rupture (Rao *et al.*, 2001).

CHAPITRE 3

THERMAL AGING OF A BLEND OF HIGH PERFORMANCE FIBERS*

Carlos Arrieta, Eric David, Patricia Dolez, Toan Vu-Khanh,

Department of Mechanical Engineering, École de technologie supérieure. 1100, rue Notre-Dame Ouest, Montreal QC H3C 1K3, Canada

Electronic Correspondence: carlos.arrieta.1@ens.etsmtl.ca

*Published in *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 115, n° 5, p. 3031-3039. 2010.

Acknowledgments

The authors would like to thank Innotech, for providing the materials for the study, and Dr. Kenneth Cole of the Industrial Materials Institute (IMI) for helping us in the collection and interpretation on infrared spectroscopy spectra.

3.1 Abstract

The focus of the present work is the study of the thermal aging of high performance fibers used in the making of fire protective garments. Accelerated thermal aging tests were carried out on fabric samples made up of a blend of Kevlar[®] (poly p-phenylene terephthalamide) and PBI (poly benzimidazole) staple fibers, as well as on yarns pulled from this fabric, by means of exposure to elevated temperatures, comprised between 190°C and 320 °C. All samples underwent loss of breaking force retention. The material thermal life, defined as the time required for the fibers to attain a 50% reduction of the original breaking force, ranged between a dozen of days at the lowest exposure temperature, to less than an hour at the highest. Breaking force data were fitted using the Arrhenius model following two different approaches, namely the extrapolated thermal life value and the shift factors yielded by the

time-temperature superposition (TTS). The Arrhenius model seemed to describe appropriately the overall aging process, as inferred from the excellent fit obtained when using both approaches, although activation energies provided from both approaches are different. To follow the chemical evolution of the material with thermal aging, Fourier-transform infrared (FTIR) analyses were conducted. The qualitative analysis of the FTIR spectra showed little evidence of chemical changes between the aged and the non aged samples, indicating either that the aging process carries on without significant modification of the chemical structure of the fibers, or that FTIR is not an appropriate method to spot such a modification.

Keywords: Thermal aging, Kevlar[®], PBI, breaking force, Arrhenius, master curve, FTIR.

3.2 Introduction

The market for high performance synthetic fibers has experienced an incredible growth in recent years (Bourbigot and Flambard, 2002a). Such growth is driven to a large extent by the need of the automotive and aerospace industries to find materials both light and resistant (thermally and mechanically) to be used as replacement for metals. But transportation is not the sole niche for these materials, as they are extensively used in sport equipments and protective garments as well. The increasing use of these fibers has spurred some concern over their long term behavior. However, while there is plenty of literature concerning the chemical aging of thermoplastics and elastomers (Radhakrishnan *et al.*, 2006; Warley and Halladay, 2005; Ha-Anh and Vu-Khanh, 2005; Colom *et al.*, 2001; Fayolle *et al.*, 2000 and 2004), in the case of high performance synthetic fibers the number of papers is very limited. A comprehensive study of the chemical aging process of high performance polymer fibers is therefore compulsory if some insight is to be gained about the suitability of this type of materials in applications where a long service life in extreme harsh conditions is required. Such a study is the matter of the present work, as we evaluate the thermal aging of a fabric commonly used in the fabrication of fire protective garments.

The performance of protective gear used by fire fighters has been the object of very few studies, due to the fact that the level of protection offered by the garments after a certain time of service is very difficult to assess. Some authors have studied the effects of environmental and operating variables on fire protective garments; among these, Day (Day *et al.*, 1988) followed the evolution in the mechanical properties of various types of fabrics used in fire fighters' garments after being exposed to high levels of light radiation and heat; Rossi and Zimmerli (Rossi and Zimmerli, 1996) estimated the variation in mechanical properties such as tensile and tear strength for different fabrics after exposure to high thermal fluxes and concluded that the loss of mechanical properties may occur without any visual indication, making any estimation of protective performance based on the appearance of the garments not advisable and Mäkinen (Mäkinen, 1992) compared the results of flammability and heat transfer tests carried out on several types of fire protective garments assembled from different fabrics and retired from service, to find that the variation of color is a good indicator of the residual protection level of the garments. Some other studies have focused on evaluating different methods used for the assessment of fire protective garments, such as the work of Thorpe (Thorpe *et al.*, 2004) in which the authors evaluated the potential of different non-destructive methods to determine the condition of fire protective garments in active service. The conclusion that can be drawn from these studies is that a robust predictive method for the performance of fire protective gear is yet to be found.

In the present study we evaluate the suitability of using the Arrhenius model, based on mechanical properties, to predict the thermal aging behavior of a fabric made from Kevlar[®] and PBI fibers. Complementary infrared spectroscopy analyses were undertaken in order to monitor the chemical composition of the materials during aging. In the past, infrared (IR) spectroscopy has been used to estimate the number of chain scissions in fibrous structures (particularly polyamide 6) through the concentration of newly formed end groups (DeVries *et al.*, 1978; Kausch et Plummer, 1994).

Kevlar[®] (poly p-phenylene terephthalamide) is a lyotropic liquid crystalline polymer that possesses extended domains of highly oriented chains which account for the ultrahigh

strength and modulus of this fiber. PBI (poly benzimidazole) is a thermoplastic polymer with a remarkable thermal stability that enables a continuous operating temperature of up to 250°C in air. The glass transition for PBI is reported to be 450 °C (Bourbigot and Flambard, 2002a).

While the quantity of publications dealing with the thermal aging of Kevlar[®]-reinforced composites is impressive, the works focusing on the aging of the Kevlar[®] fiber itself are scant. Downing (Downing *et al.*, 2004) and Sweeney (Sweeney *et al.*, 2002) investigated the enhancement of the compressive mechanical properties of Kevlar[®] following thermal treatment. According to the authors, the observed enhancement is due to a dual phenomenon of chain scission at the core and cross linking at the skin of the Kevlar[®] fibers. Parimala (Parimala *et al.*, 1993) and Jain (Jain *et al.*, 2003) studied the loss of tensile strength after exposure to elevated temperatures of Kevlar[®] fibers. They found experimental evidence suggesting that the decrease in tensile strength is caused by the diminished crystallinity brought about by elevated temperatures. In the case of the aging of PBI fibers, nothing can be found in the literature. Musto (Musto *et al.*, 1993) monitored the thermo-oxidative degradation of PBI films at high temperatures using FTIR analyses. FTIR spectra revealed the apparition of several new oxidized groups, as well as the cleavage of imidazole rings. From the scarce literature on the subject, it is clear that a much in-depth analysis is required to fully understand the aging process of these two fibers.

3.2.1 Thermal aging

Aging is defined as the change in a certain property of a material which often leads to detrimental effects in terms of performance or appearance. Aging of polymers can be classified in two categories: physical aging, which relates to property changes caused by processes linked to the inherent thermodynamic instability of the amorphous phase such as re-crystallization, and chemical aging, in which property changes are caused by a modification of the original chemical structure of the material. The three main reactions that take place during chemical aging of polymers are random chain scission, cross-linking and depolymerization, and though any of them may occur at some point during aging, in most of

the cases chain scission is the reaction that largely dominates the process. The likelihood for a given polymer to experience chain scission depends on the nature of its constitutive chemical bonds and their particular dissociation energy. Chain scission is often coupled with oxidation, which leads to a self-sustained chain scission process that involves the highly reactive free radicals produced during the oxidation. The decrease in molecular weight associated with chain scission is expected to have an effect on the ultimate mechanical properties of the polymer (breaking strength, ultimate elongation, etc), whereas the properties at small deformations (elastic modulus, yield strength, etc.) are frequently left unchanged (Verdu, 2002a).

3.2.2 Thermal aging models

The Arrhenius model is one of the most commonly used methods to predict the service life of thermally aged polymer materials (Verdu, 2002a and 2002b). The Arrhenius model assumes that the aging of a material is caused by a single chemical reaction whose kinetics follows the following relationship:

$$\frac{dC}{dt} = KC^\alpha \quad (3.1)$$

Where C is the concentration of a chemical species, K is the rate constant of the reaction and α is the reaction order. The basic assumption of the Arrhenius equation is that K varies with temperature according to the equation:

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3.2)$$

Where E is the activation energy of the reaction, R is the universal gas constant and T is the absolute temperature. Neglecting the fact that in the case of polymers, there are generally multiple reactions involved in the aging process and despite the unclear link between chemical and physical properties, the Arrhenius model is extensively used for the prediction of thermal life L of polymers, which, according to the model, is given by:

$$L = L_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (3.3)$$

A common approach when using the Arrhenius model is to set a given mechanical property as the response variable of the aging process, and then run several accelerated aging tests in order to establish the relationship between this variable and the aging time for various temperatures. A predetermined value of the response variable is then arbitrarily selected as the material thermal life. In practice, L is calculated by extrapolation of the data collected in the accelerated aging tests. The values of L are plotted in logarithmic scale against the reciprocal of the absolute aging temperature. A linear fit enables the extrapolation of the thermal lives at temperatures different than those used in the accelerated aging tests. This plot is known as the Arrhenius plot and may be used to determine the activation energy for the aging process.

As an alternative to the use of the predetermined thermal life to construct the Arrhenius plot, many authors prefer a different approach using shift factors obtained when constructing the time temperature superposition (TTS) master curve, based on the fact that this method uses the entire data set instead of just a single point to build the Arrhenius plot (Gillen *et al.*, 1993 and 1997; Berstein *et al.*, 2005). In this approach, all property-loss vs. time curves for each aging temperature are horizontally shifted by an empirically calculated constant factor taking one temperature as reference, to obtain a smooth curve covering the whole property loss spectrum.

In order to assess the convenience of using the Arrhenius model to describe the aging process of the Kevlar[®]/PBI blend studied in this work, the results obtained by the two aforementioned approaches will be compared.

In addition to the Arrhenius model, the Eyring model is also extensively used to characterize the thermal aging of polymers. According to this model, all activated processes are controlled

by an energy barrier, the Gibbs activation energy (ΔG), which includes an entropic term in addition to the enthalpy of the Arrhenius model. The Gibbs activation energy is thus defined by:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.4)$$

Where ΔH and ΔS correspond to the activation enthalpy and entropy respectively. The entropy term is frequently non negligible in the case of polymers. The thermal life in Eyring's model is given therefore by:

$$L = (kT / h) \exp(\Delta G / kT) \quad (3.5)$$

Where k and h are Boltzmann and Planck constants respectively. It is often found that data that deviate from linearity using Arrhenius model in a $\log t$ vs. $1/T$ graph may be straightened up using Eyring model.

3.3 Experimental

3.3.1 Materials

The material used in this study is a fabric made up of a blend 60/40 Wt % of Kevlar[®] and PBI staple fibers provided by Innotex and distributed commercially under the tradename Gemini[®]. Individual yarns pulled from this fabric as well as pieces of fabric were tested. For comparison purposes, 4 ply Kevlar[®] threads with a linear density of 70 tex were also measured.

3.3.2 Accelerated aging tests

Two aspects were considered when choosing the temperatures for the accelerated aging tests. Firstly, the fabric and yarns should exhibit the required decrease in breaking force retention

(i.e. a 50% reduction) when exposed at the chosen temperatures in a relatively short amount of time. This excluded temperatures below the thermal index of either material (the thermal index is the temperature for which after a long exposure time, usually 20 000 hours, the material is deemed to still be in operating condition). It is worth noticing that the reported thermal indexes of Kevlar[®] and PBI are 190 and 250 °C respectively (Verdu, 2002). Secondly, the temperature domain for the accelerated aging tests should reflect the real temperatures encountered by fire fighters while in service. The exposure conditions faced by fire fighters have been classified in three categories depending on temperatures and heat flux: routine (up to 60 °C and/or 2.1 W/m²), hazardous (up to 300 °C and/or 10 W/m²) and emergency (above 300 °C and/or 10 W/m²) (Rossi, 2003). At the same time, measurements taken during controlled burns in a room showed that temperatures can reach 750 °C at human chest height and that the average gas temperature in a post flashover fire can be as high as 1000°C (Lawson, 1996). While most of the time the situations met by fire fighters can be included in the routine category, they can potentially be much harsher. Therefore, temperatures of 190, 220, 275, 300, and 320 °C were selected for the aging program. The accelerated aging tests were run in an electrical convection oven where the samples were introduced and then removed following a programmed schedule.

3.3.3 Mechanical Tests

Tensile breaking force was selected as the parameter to quantify the advance of the aging process. This property was measured for all samples in a MTS Alliance tester coupled with an automatic data acquisition program. Fabric was tested according to ASTM D 5034 standard (American Society of Testing and Materials, 1995) at a constant moving head speed of 500 mm/min. For each aging condition, 4 fabric samples were tested to determine the mean and standard deviation. Individual yarns pulled from the fabric and Kevlar[®] threads with a 10 cm length between the clamps were tested at a moving head speed of 100 mm/min. To prevent damage from the grips, the sections of the yarns and threads clamped between the grips of the tester were “sandwiched” with duct tape. In the case of yarns and Kevlar[®] threads, 8 tests were required for each aging condition to calculate the mean and standard

deviation. Care was taken to ensure that the testing for fabric and yarns was performed using the same weaving direction for all samples.

The thermal life at a given temperature was defined as the exposure time after which the tensile breaking force had decreased by an amount of 50%.

3.3.4 FTIR analyses

Infrared spectra were collected via two different reflection techniques: Diffuse Reflectance (DR) and Attenuated Total Reflectance (ATR). ATR analyses were carried out using a Thermo Continuum FTIR microscope. Individual fibers pulled from the fabric were crushed and flattened with a little roller and then taped into an aluminum coated slide. A Germanium crystal was used for the analyses and a total of 120 scans with a resolution of 8 cm^{-1} were required to produce each spectrum.

DR analyses were undertaken with the help of Dr. Kenneth Cole at the Industrial Materials Institute (IMI) facilities at Boucherville, Canada. Potassium bromide powder and an “intragold” gold disc were used as background materials for the collection of DR spectra.

3.4 Results

The value of the tensile breaking force for the as-received fabric was measured to be $1.214 \pm 202\text{ N}$ whereas for the non aged yarns, the value is $34 \pm 2.8\text{ N}$. In the case of the Kevlar[®] threads, the breaking force was found to be $60.3 \pm 3.1\text{ N}$. To be able to compare the aging behavior of all samples, the results were converted into breaking force retention percentage. The results for the Kevlar[®]/PBI yarns, the fabric and the Kevlar[®] threads are shown in figure 3.1, figure 3.2, and figure 3.3 respectively. A comparison of the curves at the lowest and highest aging temperature is displayed in figure 3.4, which shows that all three materials tested exhibit a fairly similar decrease in breaking force retention at all aging temperatures, although the breaking force of Kevlar[®] threads at the highest aging temperature was lower

than the other two materials. This suggests that the response of the fabric when confronted to aging is controlled by the behavior of the constitutive yarns and not by the assembly factors, like the weaving method, which seem to have a rather limited effect. As expected, thermal life decreased with increasing aging temperature, resulting in thermal lives spanning from about 2 weeks at 190°C to less than an hour at 320 °C. It is worth pointing out the fact that a 50% loss in breaking force retention was obtained at 190°C after 2 weeks, even though this temperature is reported as the thermal index of Kevlar[®] and therefore the material is not supposed to meet the end of service life (i.e. the 50% reduction in breaking force retention) after such a short time.

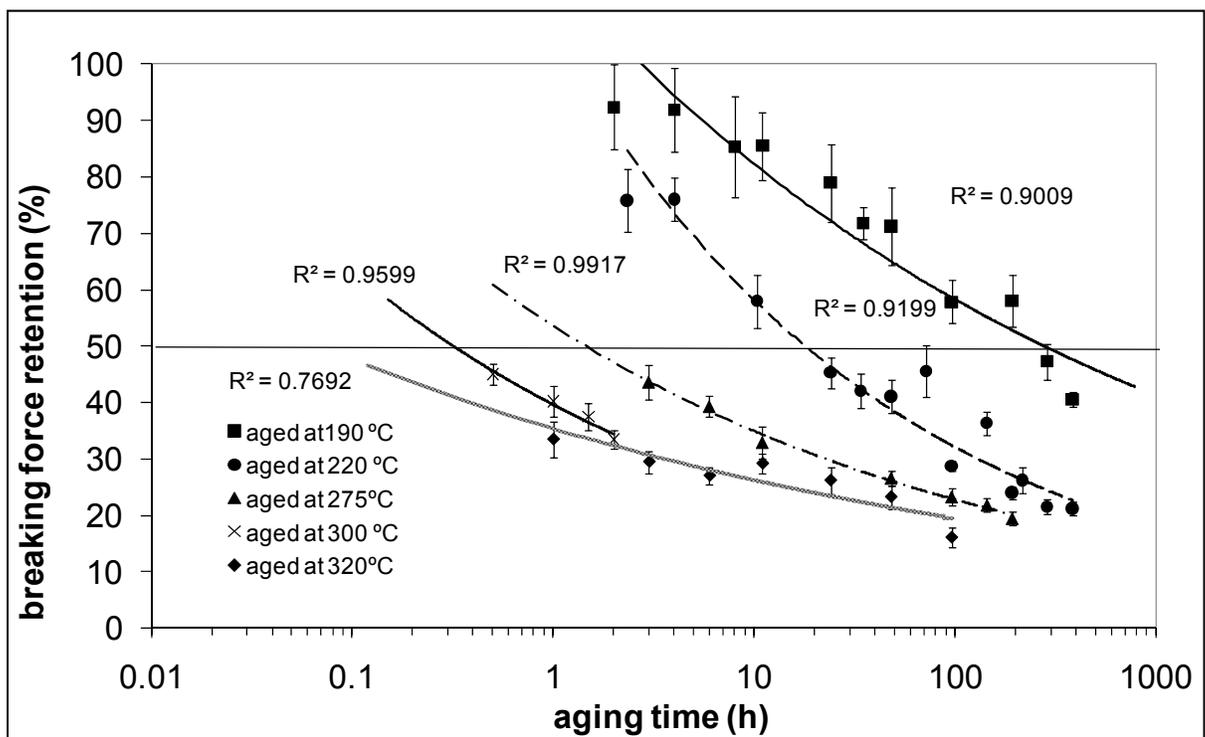


Figure 3.1 Breaking force retention curves and their corresponding power law interpolation for aged samples of Kevlar[®]/PBI yarn.

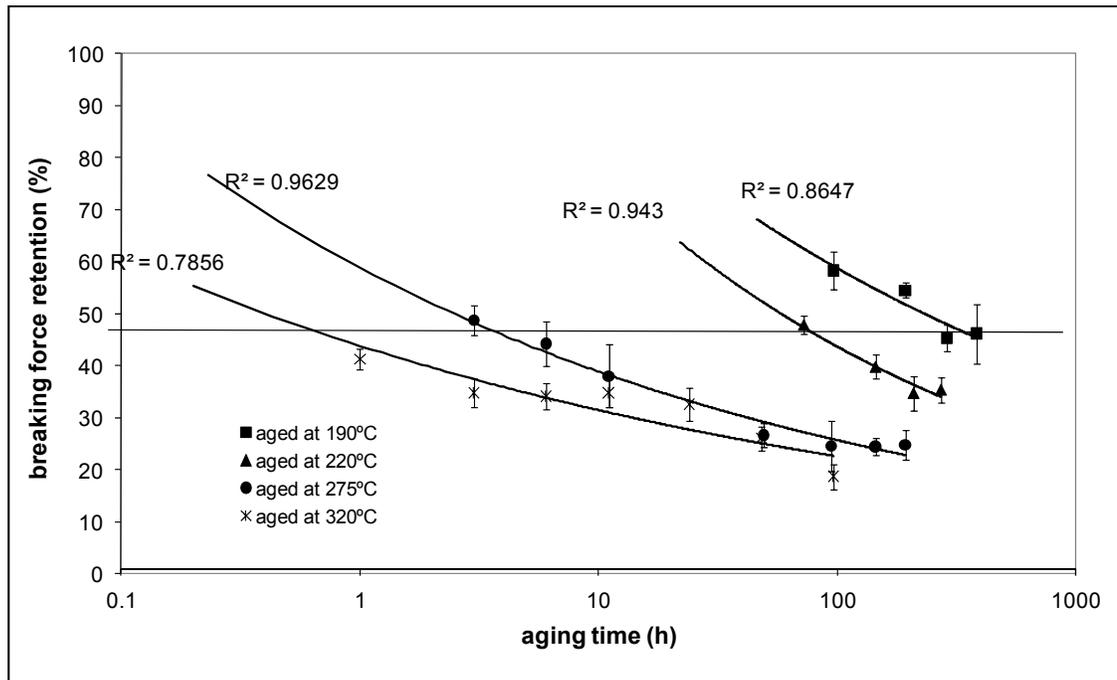


Figure 3.2 Breaking force retention curves and their corresponding power law interpolation for aged samples of Kevlar®/PBI fabric.

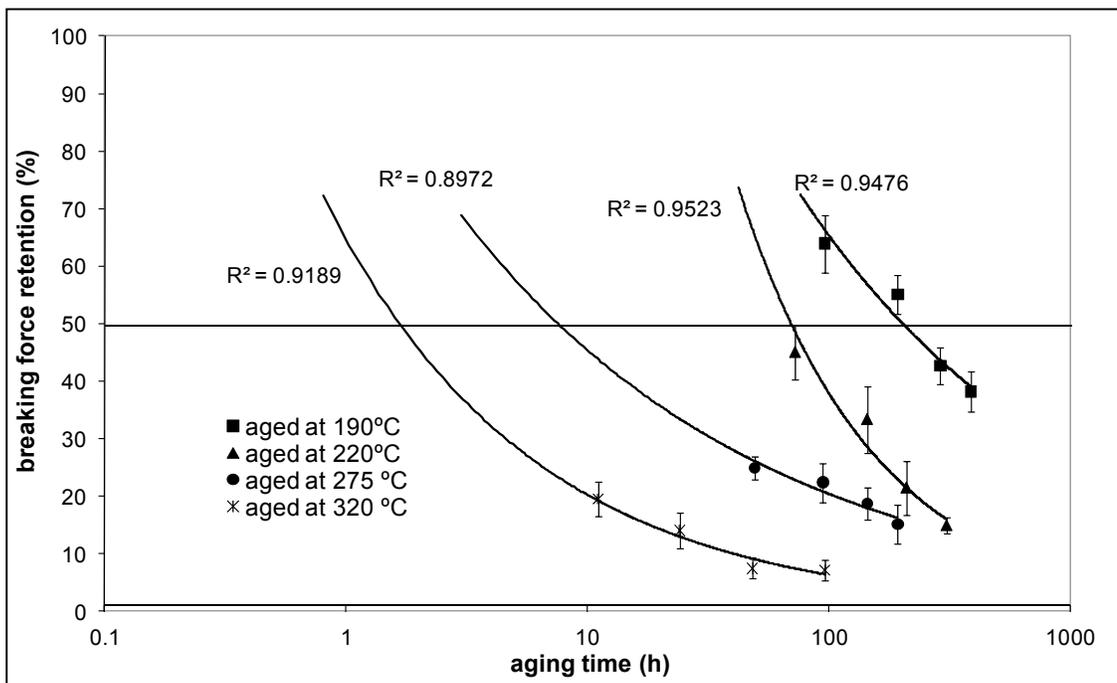


Figure 3.3 Breaking force retention curves and their corresponding power law interpolation for aged samples of Kevlar® threads.

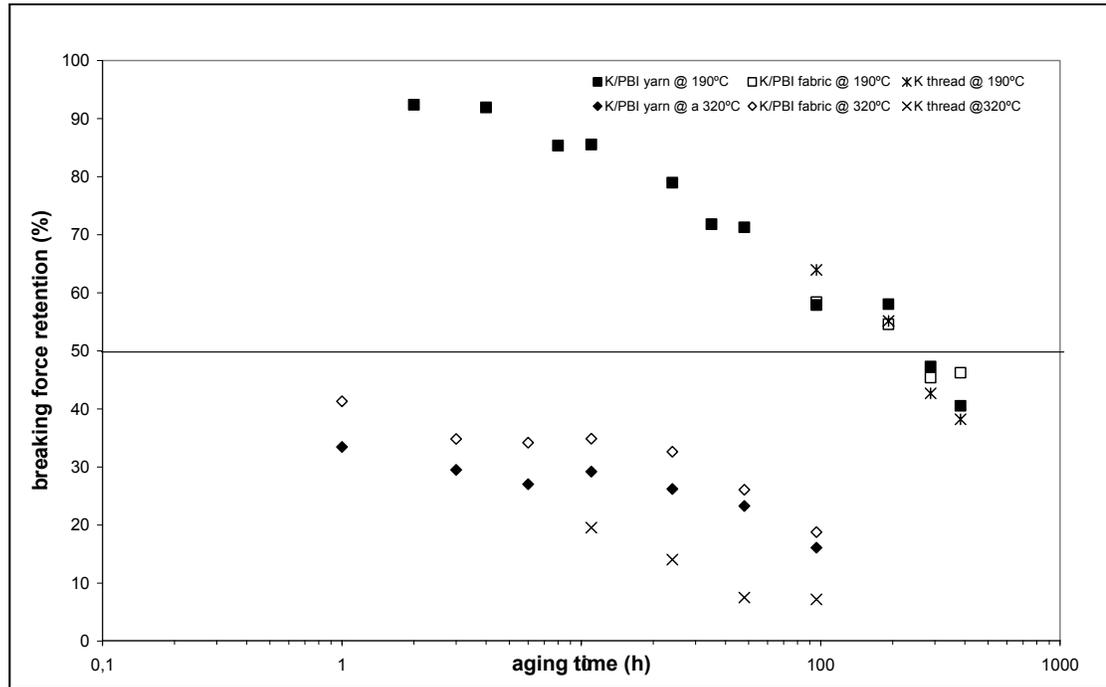


Figure 3.4 Comparison between the breaking force retention curves for the Kevlar[®]/PBI fabric and yarns and Kevlar[®] threads at the lowest and highest aging temperatures.

3.4.1 The predetermined thermal life approach

The data set corresponding to the Kevlar[®]/PBI yarns was used to construct the Arrhenius model for the aging process. The thermal life corresponding to a 50% loss of breaking force was calculated at each aging temperature using an empirical power-law regression given by:

$$F_b = At_a^B \quad (3.6)$$

Where F_b is the breaking force retention, t_a is the aging time and A , B two constants depending on temperature. The values of A and B and the calculated thermal life (L_f) for each temperature are listed in table 3.1.

Table 3.1 Empirical constants and thermal lives obtained from the power law interpolations of the breaking force retention curves.

Aging temperature (°C)	A	B	Lf(h)
190	116	-0,15	278,00
220	105	-0,26	18,00
275	54	-0,19	1,45
300	40	-0,20	0,32
320	35	-0,13	0,07

The logarithm of the thermal lives calculated from the regressions was plotted against the reciprocal of the absolute aging temperature to provide the Arrhenius plot shown in figure 3.5.

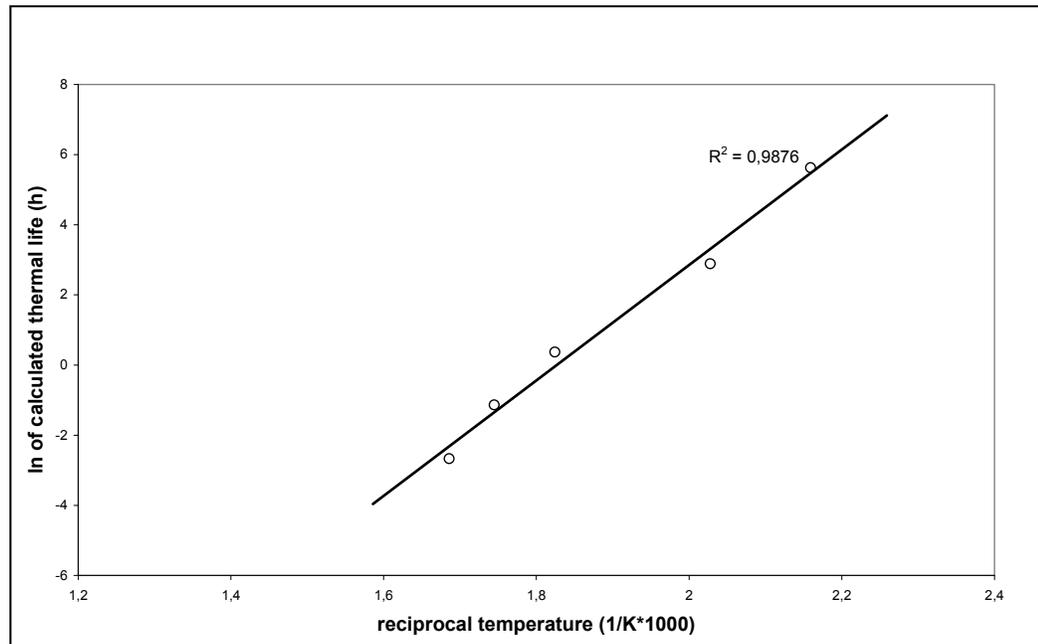


Figure 3.5 Arrhenius plot of the calculated thermal lives of aged Kevlar[®]/PBI yarns.

The good agreement between the thermal aging data for Kevlar[®]/PBI yarns and the Arrhenius model is outlined by the excellent correlation coefficient, R^2 , shown on the plot. According to these results, the Arrhenius model can conveniently predict the thermal live of

the Kevlar[®]/PBI fabric and yarns based on the temperatures met while in service. The value of the activation energy E calculated from the Arrhenius plot is equal to 137 kJ/mol.

3.4.2 Time-Temperature Superposition (TTS) approach

To further corroborate the convenience of the Arrhenius model as a valid way to describe and predict the thermal aging behavior of the Kevlar[®]/PBI blend studied, the time temperature superposition (TTS) was used as an alternative approach. As previously carried out with the thermal life approach, the data set corresponding to Kevlar[®]/PBI yarns (see figure 2.1) was used as the basis for the construction of the time-temperature superposition (TTS) master curve. Using the curve at 190 °C as pivot, the TTS master curve for the aging process was put together by multiplying the remaining breaking force curves by a constant empirical shift factor a_T (different for each aging temperature), until a smooth curve is achieved. The TTS master curve is shown in figure 3.6 and the corresponding shift factors are listed in table 2.2.

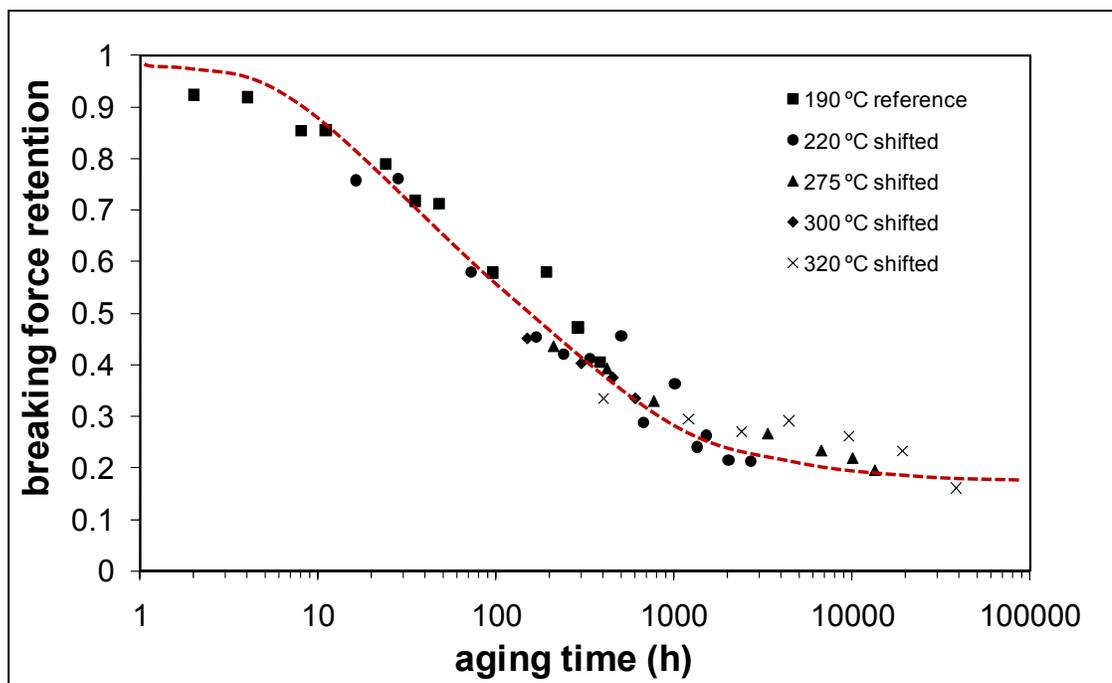
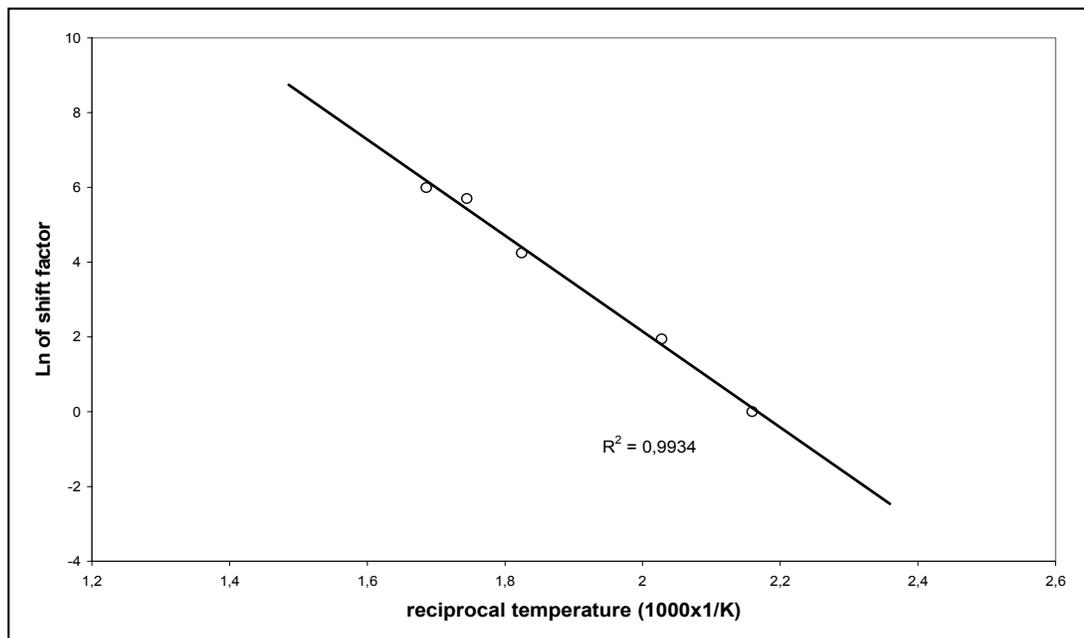


Figure 3.6 TTS master curve for the aging of Kevlar[®]/PBI yarns.

Table 3.2 Empirical shift factors used in the TTS master curve.

Aging temperature (°C)	Empirical Shift factor
190	1
220	7
275	70
300	300
320	400

Here again, an Arrhenius plot was created using the shift factors from the TTS technique. This plot is shown in figure 3.7. As with the previous approach, the Arrhenius model seems to accommodate to data correctly, a fact reflected by the excellent correlation coefficient that once again is obtained. The activation energy calculated using this approach is 107 kJ/mol. From the excellent agreement obtained when using either approach, as illustrated in figures 3.5 and 3.7, it is evident that the thermal aging of the Kevlar[®]/PBI blend complies with the Arrhenius model and therefore, we do not require to use any other thermal aging model (like Eyring's) to further improve the fitting in the Arrhenius plot.

Figure 3.7 Arrhenius plot of the shift factors used in the TTS model for Kevlar[®]/PBI yarns.

3.4.3 FTIR Analyses

In order to evaluate the effect of thermal aging on the chemical composition of the materials, Attenuated Total Reflectance (ATR) FTIR analyses were performed for both Kevlar[®]/PBI yarns and Kevlar[®] threads. The spectra, in arbitrary absorption units, are shown in figure 3.8.

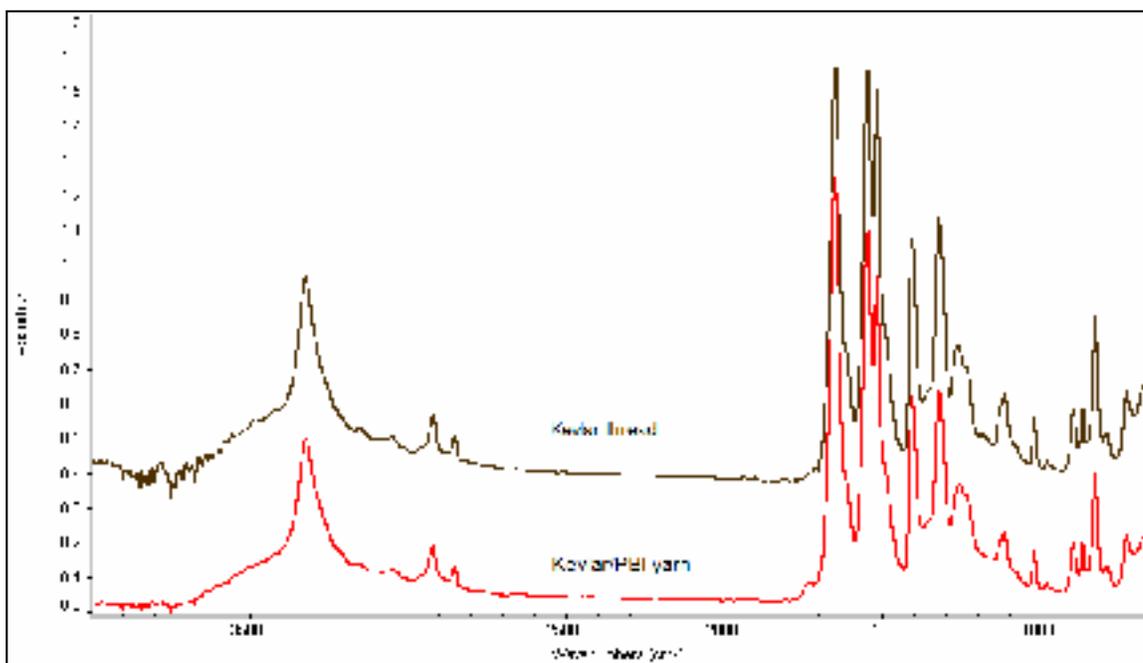


Figure 3.8 Comparison of ATR spectra of non-aged samples of Kevlar[®]/PBI yarns and Kevlar[®] thread.

Table 3.3 Band assignment for absorption peaks of non-aged Kevlar[®]/PBI yarn spectrum.

Frequency (wavenumber, cm ⁻¹)	Band assignment
3320	N-H stretching of amide groups hydrogen bonded
1646	Stretching of C=O bonds in hydrogen linked amides
1608 and 1515	C=C stretching in aromatic groups
1543	N-H deformation and C-N stretching coupled modes
1305	C-N stretching in aromatic groups
1240	C-N stretching, in plane N-H bonding and C-C stretching coupled modes in amides
1018	In plane C-H bending in para-substituted aromatic compounds
827	Vibration of 2 adjacent hydrogens in aromatic groups
865, 729 and 526	Out of plane deformation of N-H bonds

The spectrum of the Kevlar[®]/PBI blend is almost identical to the one of Kevlar[®], with no peaks characteristic of PBI showing up. This may be attributed to the higher weight percentage of Kevlar[®] within the blend yarns. The band assignment for the Kevlar[®]/PBI blend is shown in table 3.3. It coincides with previous works found in the literature on the subject (Villar-Rodil *et al.*, 2001; Park *et al.*, 2002; Mosquera *et al.*, 1994).

A comparison of the spectra of Kevlar[®]/PBI yarn samples non-aged and aged at 275 °C for different periods is provided in figure 3.9. Qualitative end group analysis, carried out to reveal the eventual presence of new end groups linked to polymer chain scissions, shows that the variation of the absorption peaks as aging time increases is minimal, even for samples that have already shown a significant drop in breaking force retention. This was a rather surprising finding. Indeed, new absorbing bands of oxidized groups created during thermal aging were expected to appear, especially in the carbonyl (1,700 – 1,800 cm⁻¹) region due to the fact that traces of H₂SO₄, introduced during spinning, make Kevlar[®] fibers prone to oxidation (Hindeleh and Abdo, 1989). This result suggests that chain scissions, if present, do not lead to the creation of any FTIR detectable end-functions for this particular material. Similar results have been observed for all aging temperatures.

However, no quantitative analyses of the ATR spectra could be done due to irregular contact surface between the ATR crystal and the fiber. It is worth pointing out that ATR is a surface technique that does not provide any information about the bulk of the fiber.

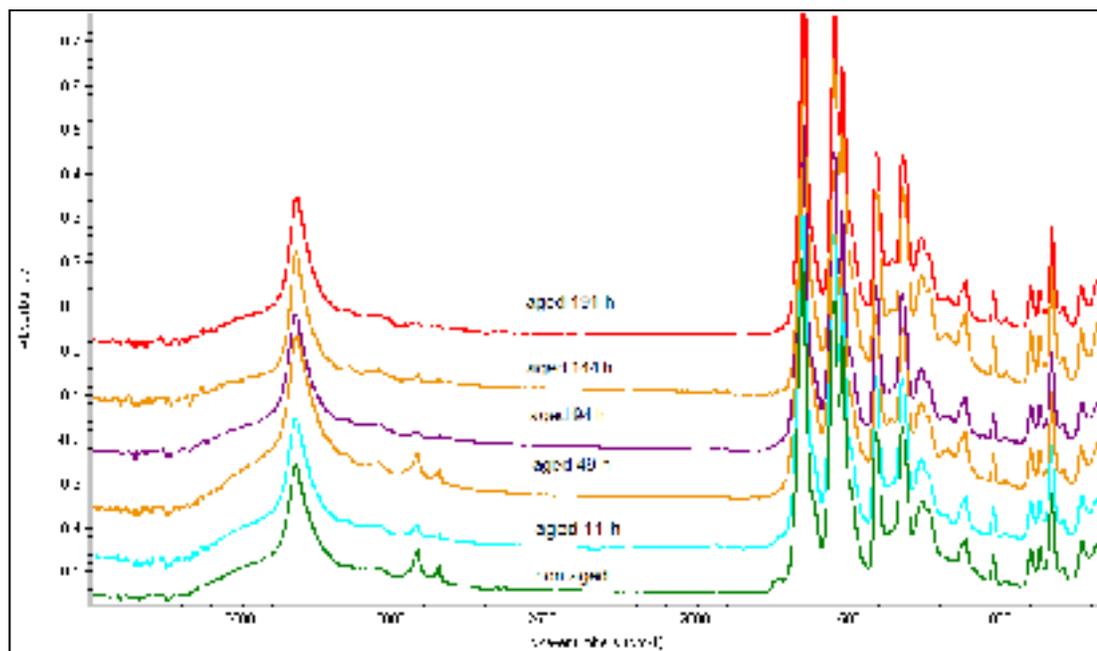


Figure 3.9 Comparison of the ATR spectra of Kevlar[®]/PBI yarns aged at 275 °C for different periods
(Absorbance in arbitrary units; spectra are vertically shifted for clarity).

With the aim of solving the quantitative analysis problems associated with ATR, diffuse reflectance (DR) analyses were undertaken. The DR spectra for aged and non aged Kevlar[®] samples are shown in figure 3.10 in Kubelka-Munk units. While most of the absorption peaks of ATR spectra are maintained in DR, the overall shape of the spectrum is somewhat different, especially in the region between 1,200 and 1,800 cm^{-1} , where the strongest peaks are located. It is readily seen that DR displays a poorer peak resolution compared to ATR. In addition to this, the front-surface reflection (that tends to give the spectrum a more derivative-type shape) adds to the reflection of the bulk of the fiber (that presents itself in the usual transmission-type shape) making DR results unsuitable for any further analysis.

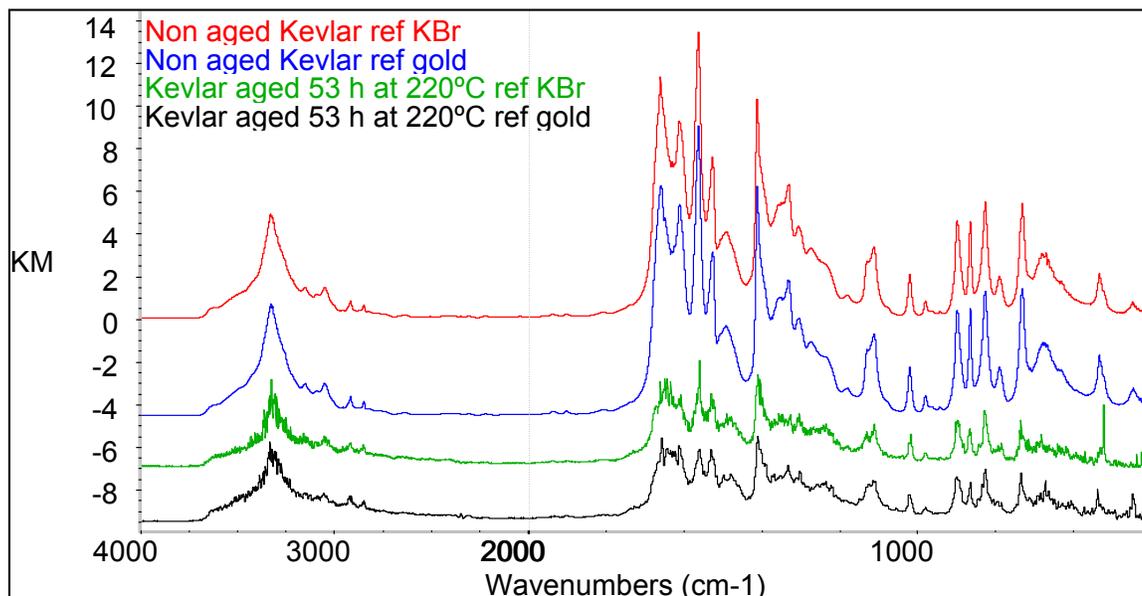


Figure 3.10 DR spectra of non-aged and aged samples of Kevlar[®]/PBI yarns.

3.5 Discussion

A large reduction in breaking force has been observed after exposing the Kevlar[®]/PBI blend to elevated temperatures. In addition to bulk fiber aging, there are other parameters which may contribute to this outcome, including yarn conformation parameters such as the number of turns per unit length, inter filament slippage and staple fiber length. However, as suggested by the similar behavior exhibited by Kevlar[®]/PBI yarns and the Kevlar[®] threads (which have different configuration), all these parameters do not appear to undergo significant modifications after thermal exposure. The extensive loss of mechanical strength is suspected to be the result of a generalized chain scission process sustained by polymer macromolecules within the aged samples. However, the qualitative end group analysis carried out on the FTIR spectra of aged samples did not show any indication of newly formed end groups associated to the cleavages of polymer molecules.

The Arrhenius model seems to describe correctly the thermal aging process of the Kevlar[®]/PBI blend as illustrated by the excellent fit obtained using both the predetermined thermal life and TTS approaches. While the initial assumptions of the model, namely a

unique aging mechanism with a rate constant that varies exponentially with the reciprocal of the temperature, may appear overly simplistic, the fact remains that the model offers an excellent depiction of the whole aging process, and it could eventually be used as a thermal life prediction model, provided that a satisfying explanation of the chemical reactions involved in the aging process is supplied. On the other hand, the activation energies yielded by the two approaches (137 kJ/mol for the calculated thermal life approach and 107 kJ/mol for the TTS approach) were found to be quite different. This may be the consequence of the large uncertainty introduced when extrapolating the thermal life value at high temperatures (for instance at 320 °C). Thus, the real behavior may deviate from the predicted power-law regression used to determine the thermal life. The inherent nature of each approach may also play a role in the important gap found between the two activation energies since, as previously stated, the TTS approach uses the whole set of data to produce the shift factor at each aging temperature, whereas the calculated thermal life approach relies on the information provided by a single point to predict the value of the thermal life. Therefore, the activation energy yielded by the TTS approach is arguably more meaningful and adjusts better to the actual aging process than the activation energy obtained when using the predetermined calculated life approach. The FTIR analyses seem to support the idea of no oxidation reaction taking place during thermal aging, since no significant alteration of the FTIR spectrum was observed for the aged samples of Kevlar[®]/PBI yarns and Kevlar[®] threads. However, oxidation reactions cannot be ruled out from the aging process based solely on FTIR results since it has been previously reported in the literature that the concentration of the oxidation products during thermal aging may be too low to be measurable by ATR (Fayolle *et al.*, 2000 and 2002).

3.6 Conclusions

The results of the mechanical tests for the Kevlar[®]/PBI fabric and yarns indicate that this material, composed of staple fibers known for their outstanding thermal stability, is readily affected by thermal aging, as reflected by the sensible loss in terms of mechanical performance after exposure at high temperatures. These results came as a surprise given that

degradation of the material took place even at the lowest aging temperature, which coincides with the continuous operating temperature reported in literature.

The progression of the thermal aging was evaluated in terms of breaking force retention, and the material thermal life was defined as the time needed to reach a 50% loss of the original value of this parameter. Continuous exposure at elevated temperatures, ranging from 190 to 320 °C, resulted in thermal lives spanning from 12 days at 190 °C to less than 1 hour at 320 °C.

The suitability of the Arrhenius model for describing the aging process of the Kevlar[®]/PBI blend was assessed by using two different techniques to fit the breaking force tests results, namely the calculated thermal life and the time-temperature superposition (TTS). In both cases, the Arrhenius plot showed an excellent fit of the mechanical tests results, suggesting that the Arrhenius model offers an adequate depiction of the actual thermal aging process. However, the activation energies calculated from each technique showed a significant difference between them which is believed to be caused by extrapolation errors.

The evolution of the chemical structure of the Kevlar[®]/PBI blend with thermal aging was followed by means of FTIR analyses. Two different reflection techniques, Diffuse Reflectance (DR) and Attenuated Total Reflectance (ATR), were evaluated, the latter yielding better results. The comparison of the FTIR spectra of aged and non-aged samples revealed little modification of the chemical structure as no noticeable changes in the absorption peaks were observed between them. The results from the FTIR end group analysis suggest that FTIR may not be a convenient technique to spot polymer chain scissions for this material.

In order to ensure the validity of using the Arrhenius model to predict the service life of the studied fibers, a further investigation of the aging mechanisms is needed to identify the chemical reactions or physical phenomena linked to the observed loss in mechanical strength.

CHAPITRE 4

X-RAY DIFFRACTION, RAMAN AND DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSES OF THE THERMAL AGING OF A KEVLAR[®]-PBI BLEND FABRIC*

Carlos Arrieta, Eric David, Patricia Dolez, Toan Vu-Khanh

Department of Mechanical Engineering, École de technologie supérieure. 1100, rue Notre-Dame Ouest, Montreal QC H3C 1K3, Canada

*Published in *Polymer Composites*, vol. 32 , n° 3, p 362-367. 2011

4.1 Abstract

A previous study of the effects of thermal aging on the tensile properties of a fabric made of a 60-40 wt.% blend of Kevlar[®] and PBI fibers has shown that exposure to elevated temperatures between 190 and 320 °C results in a rapid decrease in tensile breaking force retention. In this paper, X-ray diffraction and Raman spectroscopy analyses were carried out to evaluate the consequences of thermal aging on the material's crystallinity. Differential thermal analyses were also undertaken to examine the evolution of the glass transition temperature of PBI following thermal exposure. X-ray diffraction profiles show a gradual increase in the crystallinity with temperature and aging time, whereas a complete disappearance of spectral lines for aged samples in Raman analysis suggests instead a decrease in crystallinity as a consequence of exposure to elevated temperatures. The seemingly contradictory outcome obtained when using the two techniques led to the proposal of a new, alternative hypothesis to explain the observed results. This hypothesis involves two simultaneous events that occur during thermal aging: the increase of crystallite size in the direction parallel to coplanar sheets, and the disruption of the crystalline lattice in the direction perpendicular to those sheets. The glass transition temperature of PBI was found to shift towards the lower temperatures after thermal aging, a phenomenon that can be associated with random polymer chain scission caused by thermal aging.

Keywords: Aging, Kevlar[®], PBI, Crystallinity, X-ray diffraction, Raman, Differential Thermal Analysis.

4.2 Introduction

Kevlar[®] and PBI are two high-performance fibers with excellent thermal stability, a feature that makes them suitable for applications in firefighting protective clothing (Horrocks *et al.*, 2001; Bourbigot and Flambard, 2002a). However, the long term effects of prolonged exposure of these two materials to high temperatures are still poorly understood. A prior investigation of the retention of tensile breaking properties in a fabric composed of a blend of Kevlar[®] and PBI fibers after accelerated thermal aging revealed a significant drop in strength retention after a relatively short exposure (Arrieta *et al.*, 2010). It was found that the tensile breaking force of yarns pulled from the fabric decreased to 50% of its original value after two weeks of continuous exposure at 190 °C, a temperature which supposedly should allow continuous operation of both Kevlar[®] and PBI fibers without any significant loss of mechanical properties (Bourbigot, 2002a). This present work is intended to further the understanding of the mechanisms leading to the extensive drop in mechanical tensile performance observed in this blend after thermal aging.

Kevlar[®] (poly p-phenylene terephthalamide, PPTA) is a lyotropic liquid crystalline polymer which, in addition to superb thermal stability, possesses an outstanding mechanical resistance. This exceptional mechanical resistance is due, to a large extent, to its extremely high crystallinity. The crystal structure of Kevlar[®] can be considered as a monoclinic cell unit with parameters $a = 7.87\text{Å}$, $b = 5.18\text{ Å}$ and $c = 12.9\text{ Å}$ (fiber axis) (Hindeleh and Abdo, 1989a). The remarkable crystallinity of Kevlar[®] is achieved by the combination of three factors (Downing *et al.*, 2004). First of all, processing of Kevlar[®] fibers causes the rigid-rod PPTA chains to align, consequently forming large domains of extended molecules. Secondly, there is a significant degree of hydrogen bonding in the b direction between the highly-oriented PPTA molecules, which results in the development of coplanar sheet-like structures. Finally, dispersive Van der Waals forces provide additional cohesion between the

sheet-like crystallites in the a direction. These three factors result in an efficient load transfer mechanism which allows a more uniform load distribution between crystallites, thereby enhancing the tensile performance of Kevlar[®].

Previous studies on the effects of thermal treatments on Kevlar[®] crystallinity have produced some conflicting results. Hindeleh (Hindeleh *et al.*, 1989a, 1989b and 1990) studied the crystallinity and the lateral crystallite size of Kevlar[®] after thermal aging in air and thermal annealing under nitrogen atmosphere. They measured a decrease in crystallinity after aging Kevlar[®] at 150 °C for periods ranging between 7 and 150 days. Thermal annealing in the 350-500 °C range resulted in a gradual increase followed by a decrease of crystallinity, with a maximum at 450 °C. For both the aging and the annealing processes, the lateral crystallite size increased, reached a maximum and then decreased to regain its original value. Based on these results, the authors proposed an empirical expression linking the fiber's loss in Young's modulus and the decrease in crystallinity in the case of thermal aging in air. Parimala (Parimala and Vijayan, 1993) investigated the effects of aging Kevlar[®] at three temperatures: 150, 250, and 350 °C for durations ranging between 0.5 and 260 h. Their results showed that the tensile strength of the fibers was more readily affected by thermal exposure than the Young's modulus. Their X-ray data showed signs of recrystallization following thermal exposure. Their results also suggested that thermal aging weakened the interactions in the a direction of the crystalline lattice, causing a loosening of the cohesion between lamellar crystallites. However, no evidence was found of any modification of the crystalline structure in the bc (lateral) direction. Downing (Downing *et al.*, 2004) were interested mostly in the enhancement of compressive behavior after thermal exposure. The IR spectroscopy and differential scanning calorimetry analyses they performed on Kevlar[®] hinted at the possibility of two concurrent events taking place following thermal treatment: a disruption of the crystalline lattice in the bc direction due to a cleavage of the hydrogen bonds within the "core" of the fiber, and a cross linking reaction in the "skin" of the fiber.

On the other hand, PBI (poly benzimidazole) is a thermoplastic polymer with a glass transition temperature close to 450°C. Unlike Kevlar[®], PBI is almost entirely amorphous

since the *meta* conformation of the commercially available fibers hinders their ability to crystallize (Horrocks *et al.*, 2001; Kohama *et al.*, 2008; Scariah *et al.*, 1987).

In addition to the crystallinity of the basic constituents, another aspect must be considered to explain the loss in tensile strength after aging, namely the molecular weight (MW) of the polymers in the blend. While exposed to high temperatures, polymers often sustain thermally-driven cleavages of chemical bonds (which may give rise to a speedy random chain scission process if coupled to an oxidation reaction), causing a decrease in the MW that is associated with impoverished tensile behavior. Therefore, measuring the MW constitutes a key tool in assessing the extent of the thermal degradation process. Direct measurement of the MW, however, has led to complications in the case of intractable polymers such as Kevlar[®] and PBI (Gies *et al.*, 2006; Wu, 1997). To avoid such complications, monitoring the evolution of the glass transition temperature will be used in this study as an indirect technique to spot changes in the MW of the fibers after thermal aging.

In this paper, the effect of thermal aging on a Kevlar[®]-PBI fabric is studied by means of X-ray diffraction, Raman spectroscopy and differential thermal analyses. The goal is to identify the degradation mechanisms involved in the loss of tensile strength due to thermal aging that was evidenced in our previous work (Arrieta *et al.*, 2010).

4.3 Experimental and materials

4.3.1 Materials

The material studied here is a fabric used in the fabrication of fire-protective clothing. It is made of a 60-40 wt.% blend of staple Kevlar[®] and PBI fibers reinforced with continuous filaments of Kevlar[®]. The fabric was provided by Innotech and is commercially available under the trade name Gemini[®]. Yarns pulled from this fabric as well as a control 4-ply Kevlar[®] thread with a linear density of 70 tex were also tested for comparison purposes.

4.3.2 Accelerated thermal aging treatments

Four temperatures were chosen for the accelerated aging tests: 190, 220, 275, and 320 °C. These four temperatures were selected in order to produce an easily noticeable loss in mechanical properties in a short amount of time while still reflecting the real temperatures encountered by fire fighters during service conditions (Rossi, 2003). To reduce difficulties arising from a change of the aging regime, care was taken to ensure that all of the aging temperatures were comprised within the temperature range bounded by the lowest continuous operation temperature and the lowest glass transition temperature of the constituents (Bourbigot and Flambard, 2002a). Thermal exposure was conducted in an electric convection oven with durations spanning from 1 hour to 15 days.

4.3.3 X-ray diffraction tests

X ray diffraction profiles of the fabric samples were obtained using Ni-filtered CuK_α X-ray radiation in a Pananalytical X'Pert Pro diffractometer operating at a voltage of 45 kV and a current of 40 mA. The 2θ range selected for the diffractograms was 5-41°. The profiles were corrected for air scatter, polarization, Compton scatter and Lorentz effect. Some additional tests were performed on yarns pulled from this fabric for comparison purposes.

Sample crystallinity was calculated as the ratio of the area under the crystalline peaks divided by the total area under the intensity scan according to the following expression:

$$X_{cr} = \frac{I_T - I_a}{I_T - I_{bl}} \quad (4.1)$$

where X_{cr} is the crystallinity of the sample, I_T is the area under the total intensity profile, I_a is the area under the amorphous scatter hump and I_{bl} is the area under the baseline profile. The original discreet X-ray data were fitted using MATLAB's curve fitting tool in order to

determine the empirical amorphous hump and baseline. The area under each profile was calculated using a numeric method included in MATLAB.

4.3.4 Raman Analyses

Raman analyses were undertaken to obtain further evidence to bolster the X-ray diffraction results. As with infrared spectroscopy, Raman is a vibrational spectroscopy technique in which each spectral line can be ascribed to a specific vibration mode of a molecule, with the added feature that Raman spectra are extremely sensitive to crystal dimensions, in particular crystal thickness (Campbell and White, 1989).

Dispersive Raman spectra of fabric samples with a resolution of 1 cm^{-1} were obtained in an Aramis micro Raman analyzer (Robin Yvon) using a 632,8 nm wavelength laser and a 25-second exposition period.

4.3.5 Glass transition temperature (T_g) measurement

Temperature scans in the range between 50 and 1000 °C at a rate of 10 °C/min were performed on samples of the Kevlar[®]-PBI fabric weighing 5-10 mg, using a Perkin Elmer diamond TGA/DTA. The glass transition is characterized by the appearance of an inflection point in the heat flow curve of the scan. The T_g was calculated using the fictive temperature method included in the analyzer software, which consists of identifying the point at which the change of the slope in the heat flow curve is the largest.

4.4 Results

4.4.1. X-ray diffraction analyses and crystallinity calculations

A typical X-ray diffractogram of the Kevlar[®]-PBI blend is shown in figure 4.1, while figure 4.2 illustrates the empirical determination of the amorphous scatter and the baseline.

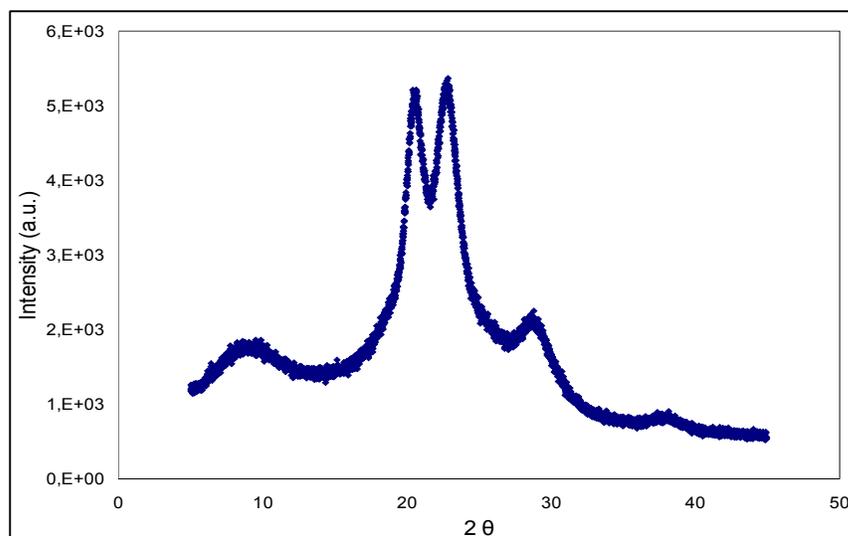


Figure 4.1 Raw diffraction data for the Kevlar[®]-PBI blend.

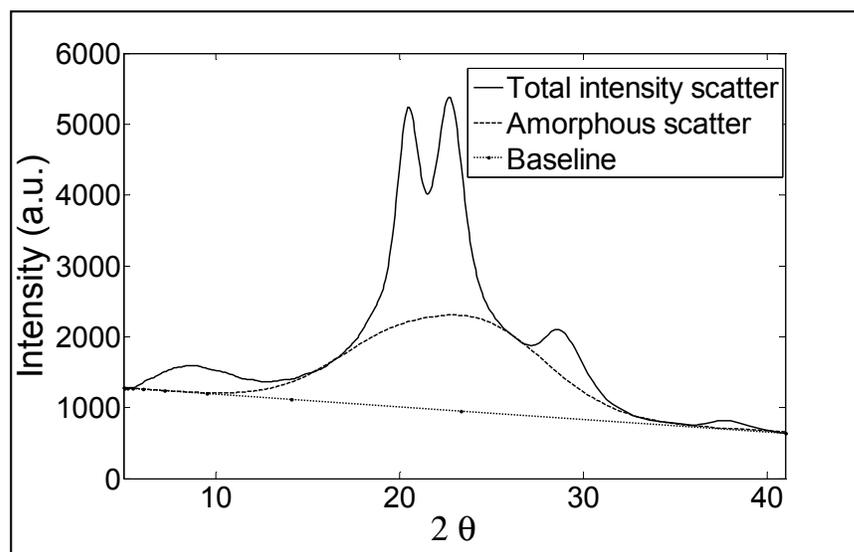


Figure 4.2 Fitted diffraction profiles showing the amorphous scatter and the baseline for the Kevlar[®]-PBI blend.

The two major peaks in the intensity profile are assigned to the equatorial reflections (110) and (200) of Kevlar[®] fibers, in good agreement with the literature (Hindeleh et Abdo, 1989; Genc *et al.*, 2006). The calculated crystallinity, as a function of both aging time and temperature, is shown in figure 4.3.

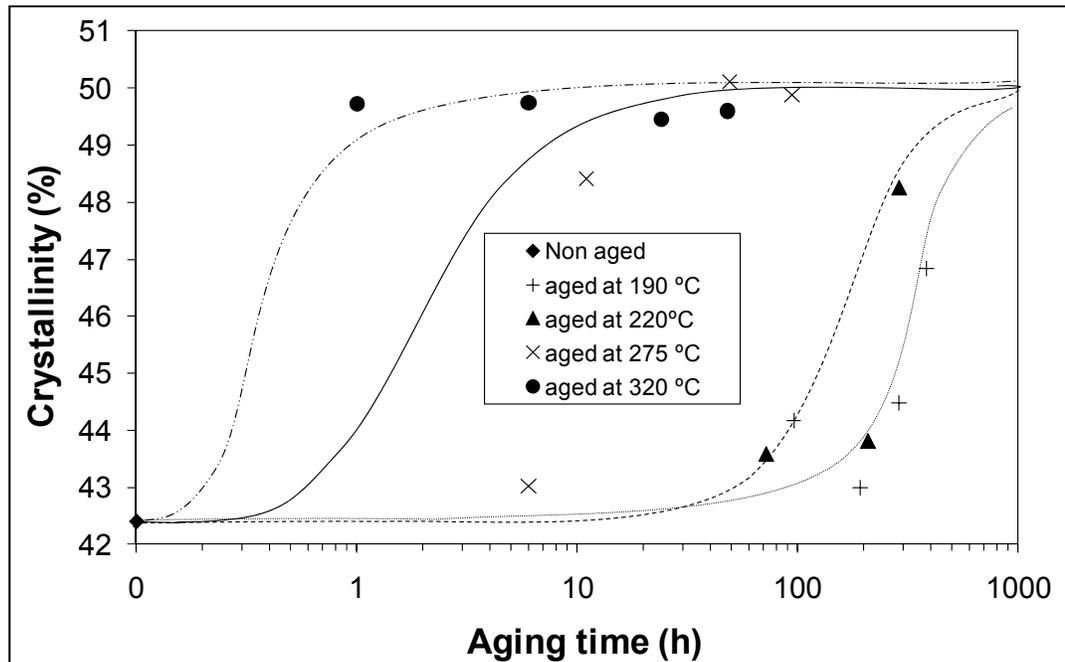


Figure 4.3 Calculated crystallinity of aged samples as a function of aging time and temperature.

Contrary to what was originally expected, given the observed significant loss in tensile performance (in particular, due to the fact that the high crystallinity of Kevlar[®] is reported as being the main reason of its superior tensile behavior), the calculated crystallinity of the thermally aged samples increases with aging time and temperature from its original value of $X_{cr} = 42\%$ up to a plateau around $X_{cr} = 50\%$. It can be seen from the empirically traced curves that the time required to reach the plateau decreases with aging temperature.

The observed increase of crystallinity after thermal treatments is in good agreement with some other results reported in the literature (Parimala and Vijayan, 1993; Hindelel and Abdo, 1989a). In addition to the higher crystallinity, the degree of crystalline perfection seems to improve as well, as reflected by the increase in lateral crystal size suggested by the narrower, better-resolved profile of the major peaks in the intensity scan of aged samples compared to untreated ones, as illustrated in Figure 4.4. The slenderness of the crystalline peaks, frequently measured by the full width at half maximum (FWHM), is directly related to crystal size, so that a more slender peak often implies a larger crystal size.

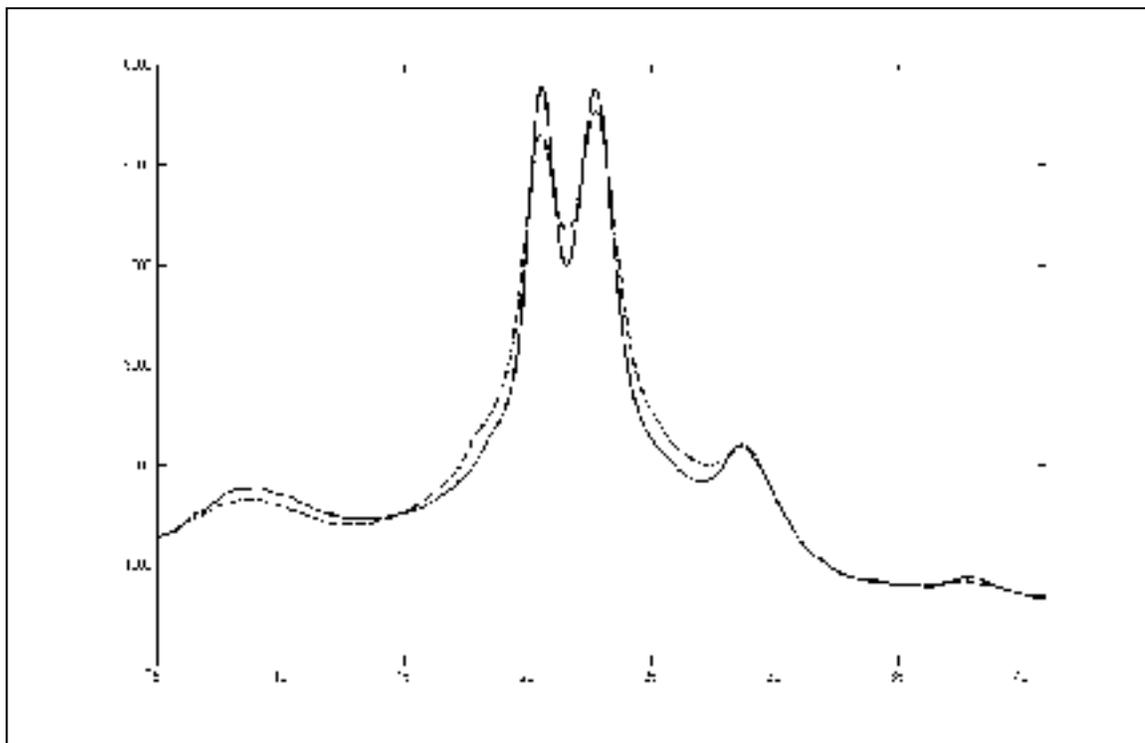


Figure 4.4 Comparison of XRD profiles of an aged (solid line) and a non aged sample (dashed line).

4.4.2 Raman analyses

Raman spectroscopy analyses were undertaken to validate the crystallinity results obtained from XRD measurements. Raman analyses are frequently used to calculate the crystalline phase in polymers, especially in polyethylene (PE) (Mandelkern, 1985; Barham *et al.*, 1981; Mandelkern *et al.*, 1990). The combination of internal and longitudinal acoustic modes is particularly useful when extracting information concerning the thickness of crystallites (Martinez-Salazar *et al.*, 1985; Glotin and Mandelkern, 1983). Crystallinity determination using Raman spectra is accomplished by following the evolution of one or more bands that may split or grow in intensity as crystallinity increases. While for some polymers, like PE, extensive investigation has permitted the successful identification of the Raman bands associated with the crystalline phase (Mandelkern, 1985; Barham *et al.*, 1981; Mandelkern *et al.*, 1990; Martinez-Salazar *et al.*, 1985; Glotin and Mandelkern, 1983; Szép *et al.*, 2004), the

literature on the subject for Kevlar[®] fibers is rather scant. It is also worthwhile noting that the crystallinity values yielded by Raman analysis may differ from those obtained using other techniques such as X-ray diffraction or thermal analysis, depending on whether the associated bands reflect the long-range order of the polymer (i.e. the true crystallinity of the material) or a short-range order or conformational change that occurs prior to or during crystallization (Bulkin *et al.*, 1986).

The Raman spectra of the reference corresponding to a PPTA sample, a virgin Kevlar[®] thread and a Kevlar[®] sample aged for 94 hours at 320 °C are shown in Figure 4.5. It can be seen that the spectra of the reference and the virgin Kevlar[®] samples are fairly similar, whereas all spectral lines have disappeared for the aged sample. Similar behavior was observed for the remaining aging temperatures (including the lowest), suggesting that the disappearance of Raman spectral lines is a rather abrupt phenomenon that is readily observed for any aging temperature.

While it can be argued that such an outcome may be caused by a modification of the chemical structure of the aged sample, this explanation seems highly unlikely given that no modifications were detected in the absorption bands of aged samples in FTIR spectra. Moreover, the broadening and eventual disappearance of Raman spectral lines is a feature frequently observed when the amount of amorphous phase in a material increases.

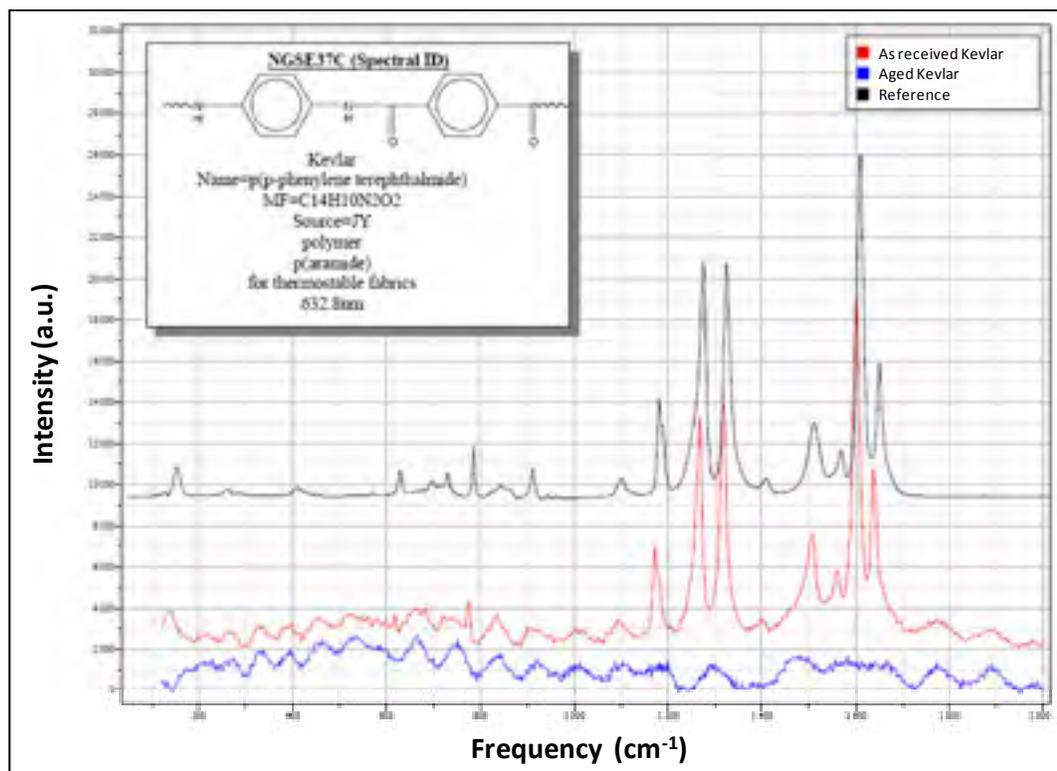


Figure 4.5 Raman spectra of a PPTA reference and a virgin and aged Kevlar[®] sample.

This fact, however, would be in stark contrast to the XRD results which clearly showed an increase in the crystallinity of the Kevlar[®]-PBI blend. The seeming discrepancy between the XRD and the Raman results will be addressed in the discussion section.

4.4.3 Glass transition temperature measurement

Figure 4.6 shows the measurement of the T_g for an as-received sample of the Kevlar[®]-PBI blend using the differential thermal analyzer (DTA) and the fictive temperature technique. The Kevlar[®] does not have an easily discernable T_g , which renders the monitoring of its glass transition impractical. The T_g of PBI, on the other hand, is widely known and its detection is relatively straightforward. According to the literature, the T_g of PBI is around 450 °C (Bourbigot and Flambard, 2002a). The inflection point in the 400-500 C range is inferred to be the T_g of the PBI constituent, which, estimated with the fictive temperature method, is 459 °C.

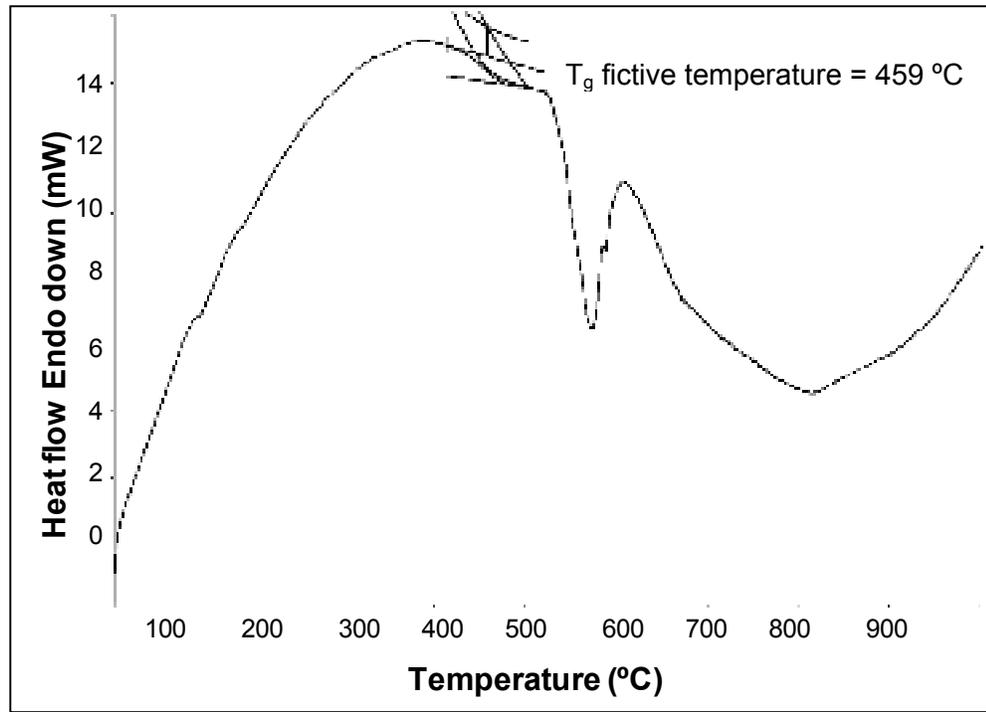


Figure 4.6 Measurement of the T_g of PBI using the fictive temperature method.

One of the factors affecting glass transition in non-cyclic polymers is the molecular weight, as expressed by the following relation:

$$T_g^\infty = T_g + \frac{K}{M} \quad (4.2)$$

where K is a constant, M is the molecular weight of the polymer, T_g its glass transition temperature, and T_g^∞ is the T_g for the polymer with infinite molecular weight. From Eq. (4.2) it is clear that a reduction in molecular weight causes a decrease in T_g .

The values of T_g for aged samples as a function of aging time and temperature are shown in figure 4.7. A decrease of T_g is observed at all aging conditions as aging time and/or temperature increases. It can also be observed that the decrease in T_g is greater as aging time and temperature increase. As expected, the maximum shift in T_g (40 °C) was obtained for the samples aged at the harshest aging conditions, namely 275 and 320 °C for exposure times of

192 and 94 hours, respectively. At these conditions the material exhibited the poorest retention of breaking force as well.

Based on these observations, it appears that the decrease of the T_g is linked to a reduction of molecular weight caused by the scission of PBI molecules. Therefore, the shifting of T_g towards the low temperatures may be considered as an indication of the chain scission process generated during thermal aging. While the contribution of PBI to the mechanical performance of the fabric is not as important as that of Kevlar[®], the scission of PBI molecules is still potentially a contributor to the loss in tensile breaking force.

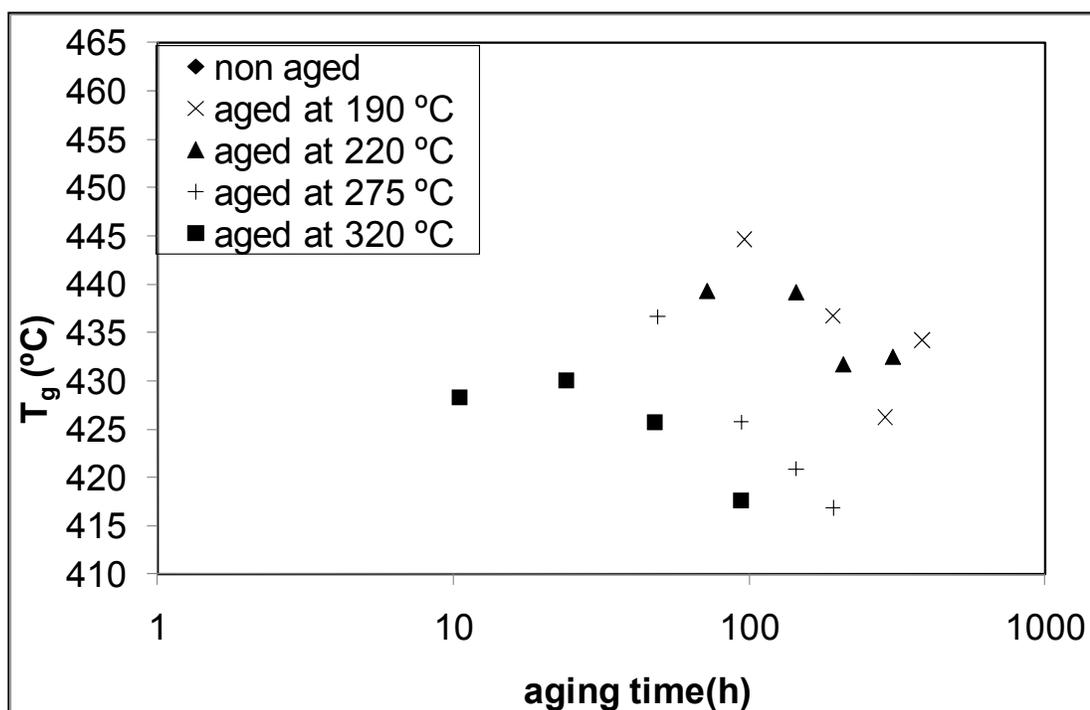


Figure 4.7 Estimated T_g of Kevlar[®]-PBI blend samples as a function of aging temperature and exposure.

4.5 Discussion

Kevlar[®] is a fiber that possesses both high strength and high modulus, due in great part, as stated in previous sections, to its elevated crystallinity which allows an efficient load transfer mechanism between crystallites. The link between mechanical properties and sample

crystallinity is frequently addressed in the literature on Kevlar[®]. Some authors, such as Hindeleh (Hindeleh and Abdo, 1989b), have proposed an empirical expression relating the decrease in mechanical properties that ensue from thermal aging to the decrease in the material's crystallinity. Therefore, it is logical to expect that the impoverished mechanical strength caused by thermal aging would be accompanied by a corresponding decrease in sample crystallinity. XRD data has shown nonetheless a gradual increase in crystallinity as the aging reaction progressed. On the other hand, the Raman results indicate the opposite, namely a reduction of the crystallinity of the samples after thermal treatment. It is helpful to bear in mind that visible bands in Raman spectra may not be linked to the long-range order of the crystallites and may reflect instead a short-range conformational change; this appears to be the case for the Raman spectra of thermally-aged Kevlar[®]. We propose a possible explanation that takes into account the somewhat differing XRD and Raman results. Our hypothesis supposes that two simultaneous processes take place as a result of thermal aging, each one highlighted by a different experimental technique. The first one, which affects the long range order of the polymer, is the growth of crystallite size in the *bc* direction (i.e. parallel to the lamellar crystals) as suggested by Hindeleh (Hindeleh and Abdo, 1989a). This process would lead to the increase in crystalline peak height and the narrowing of crystalline peak width observed in the XRD profiles. The second process, which likely affects the short range order of the material, is the "loosening" of the crystal structure in the *a* direction (perpendicular to the lamellar crystallites) possibly caused by a weakening in the Van der Waals dispersive forces resulting from thermal aging. This second process would lead to the disappearance of spectral lines in the Raman analyses of aged samples. This hypothesis is supported by previous results from Parimala (Parimala and Vijayan, 1993). While the "quantifiable" crystallinity calculated via XRD analysis may have increased, the various factors that contribute to it (explained in the introduction section) may have undergone different variations that may not be easily detected by a single experimental technique. The increase in crystalline peak height seen in the XRD profiles seems to indicate a growth in lateral crystal size, an event that thus far has been referred to as an increase of crystallinity, neglecting the fact that the possible change in interlamellar spacing revealed by Raman analysis would also have an impact on material crystallinity, which is in turn more difficult to

quantify. Based on the tensile strength tests results, it appears that the effect of disrupting the crystal lattice in the a direction outweighs the effect of the increase in lateral crystal dimensions on sample crystallinity, so that the overall effect is actually a decrease in crystallinity. This decrease may play a central role in explaining the significant loss of tensile strength after thermal aging. Although the modification of the spacing between lamellar crystallites of Kevlar[®] is a plausible explanation that seems to agree with the obtained Raman results and with previous studies, additional testing is needed to support this hypothesis.

In addition to a decrease in crystallinity, the scission of PBI chains (indicated by the shift towards the low temperatures of its T_g) may also contribute to the loss in mechanical properties. It is extremely likely that Kevlar[®] molecules undergo a chain scission process as well, but since Kevlar[®] is a highly intractable polymer, the assessment of the possible chain scission process is more complicated than for other polymers.

4.6 Conclusions

The focus of the present study is the understanding of the mechanisms responsible for the observed loss of tensile resistance after thermal aging of a Kevlar[®]-PBI blend. The crystallinity of the material was followed by X-ray diffraction and Raman analyses. The XRD profiles of aged samples showed a gradual increase in the sample crystallinity, up to a plateau of 50% from an initial value of 42% for all conditions. These results were unexpected, since a higher crystallinity was believed to enhance the tensile behavior of Kevlar[®]. Raman analysis of thermally-aged samples offered conflicting results as the spectral lines had completely disappeared, a characteristic feature of materials with a growing amorphous phase. However, these somewhat conflicting results may be explained by the occurrence of two simultaneous processes: the lateral growth of crystallites in the bc lattice direction and the modification of interlamellar spacing in the a direction.

The monitoring of the evolution of the glass transition temperature of PBI revealed a shift towards lower temperatures, indicating a decrease in molecular weight which is likely caused by a thermally induced chain scission process.

The drop in tensile resistance may therefore be regarded as the joint action of a thermally driven chain scission process affecting PBI, and possibly also Kevlar[®] molecules, and the disruption of the crystalline structure of Kevlar[®] caused by the loosening of the crystal lattice in the direction normal to the lamellar crystallites.

Acknowledgements

The authors would like to thank Prof. Vladimir Brailovski and Dr. Karina Inaekyan from the LAMSI research laboratory at École de Technologie Supérieure for their assistance and expertise in X-ray diffraction testing, as well as Innotex for providing the materials used in this study. The authors would also like to convey their gratitude to Dr. Michel Trudeau from Hydro Quebec Research Institute (IREQ) for his interest and support while helping in the collection and interpretation of XRD and Raman experimental data.

CHAPITRE 5

HYDROLYTIC AND PHOTOCHEMICAL AGING STUDIES OF A KEVLAR[®]-PBI BLEND*

Carlos Arrieta, Eric David, Patricia Dolez, Toan Vu-Khanh

Department of Mechanical Engineering, École de technologie supérieure. 1100, rue Notre-Dame Ouest, Montreal QC H3C 1K3, Canada

*Second revision of the paper (minor changes) submitted to *Polymer Degradation and Stability*

5.1 Abstract

The focus of this work is the study of the hydrolytic and photochemical aging behavior of a Kevlar[®]-PBI blend fabric. Tensile tests carried out on yarns extracted from this fabric after either irradiation with UV light or exposure to high humidity indicated a continuous decrease of the breaking force with exposure time. ATR-FTIR analyses of photo-chemically aged samples showed evidence of a photo-oxidative reaction initiated by the cleavage of the amide bond of Kevlar[®]. The overlapping of the breaking-force curves that was observed as the irradiance level was increased at constant temperature is believed to be caused by a “screen” effect produced by Photo-Fries products. The fact that at constant temperature the breaking force was unaffected by the variation of the relative humidity suggests that the absorption of water is not the rate-controlling step in the degradation kinetics. ATR-FTIR analyses revealed the presence of a new absorption band ascribed to carboxylic acid end groups produced during the hydrolysis of the amide linkage that occurred after humidity aging. The relative intensity of the -COOH band tended to a constant value as exposure times increased, suggesting that in addition to the hydrolysis, a competing recombination reaction takes place

The hydrolysis of polyamides, its effect on the molecular weight and the mathematical models of the reaction have been thoroughly studied and are well documented (Carlsson and Wiles, 1985; Meyer *et al.*, 2002; Jacques *et al.*, 2002, Zimmerman, 1986; Kausch, 1986). However, while some publications address the issue of the absorption of water by Kevlar[®] and its influence on the tensile and creep properties (Shubha *et al.*, 1993; Habeger *et al.*, 2001; Tsai and Chiang, 2000), the literature is still lacking an in-depth study on the hydrolysis of Kevlar[®] itself. Indeed, the high crystallinity exhibited by Kevlar[®] (Downing *et al.*, 2004; Hindeleh and Abdo, 1989a) sets it apart from the other polyamides and may constitute a hindering factor for the hydrolysis reaction, since most of the polymer interactions with water occur within the amorphous phase (Verdu, 2002; Shubha *et al.*, 1993). In addition to Kevlar's high crystallinity, another factor that may prevent the hydrolysis reaction is the need for an acid or basic catalyst to initiate the reaction (Carlsson and Wiles, 1985; Zimmerman, 1986) as the hydrolysis will not proceed in a neutral pH environment like the one usually found in climatic (natural) aging. Apart from being vulnerable to hydrolysis, Kevlar[®] exhibits a strong intrinsic absorbance in the near UV (wavelength between 300-400 nm), making it susceptible to photo-chemical aging as well (Carlsson and Wiles, 1985). Exposure to light radiation in air results in a yellowish coloration, a fast decrease of the molecular weight at the outer layers of the polymer and the formation of carboxylic acid end groups (Carlsson and Wiles, 1985). Photochemically aged Kevlar[®] is also prone to undergo a Photo-Fries bond rearrangement process involving caged free radicals produced during the initial light-induced amide bond scission (Carlsson *et al.*, 1985; Carlsson *et al.*, 1975) according to the mechanism illustrated in figure 5.2. This mechanism has also been observed in the Photo-Fries rearrangement of polycarbonates (Coyle, 1978). It has been reported that the Photo-Fries products of molecules containing aromatic amides possess a strong UV absorbance that may enable them to act as stabilizers upon irradiation with UV light (Fréchet *et al.*, 1985).

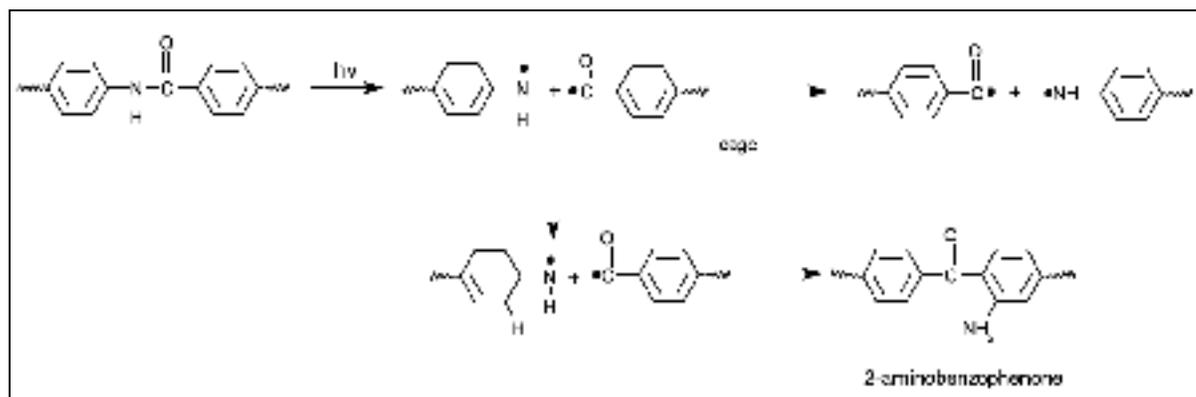


Figure 5.2 Mechanism of Photo-Fries rearrangement for Kevlar[®].

On the other hand, the remaining component of the fabric blend, namely PBI (polybenzimidazole), possesses an entirely aromatic structure (shown in figure 5.3) which provides excellent thermal and chemical stability (Horrocks *et al.*, 2001); therefore PBI is expected to be practically impervious to hydrolysis and photo-chemical aging.

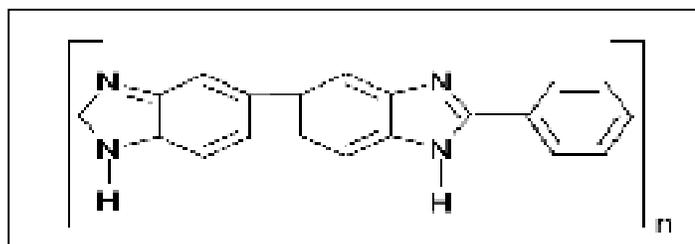


Figure 5.3 Chemical structure of PBI.

As opposed to non-oriented, non-crosslinked polymers, in which mechanical failure may be considered primarily the result of disentanglements between polymer chains whose molecular weight (MW) has decreased beyond a certain critical value, thus showing a clear, quantifiable relation between mechanical failure and MW, the relation between MW and mechanical failure for oriented polymers like fibers has not been entirely established (Kausch, 1986). While it is accepted that an important number of chemical bonds are broken before the macroscopic rupture, their exact magnitude remains a topic of debate (Kausch, 1977; DeVries *et al.*, 1971; Peterlin, 1977; Zhurkov *et al.*, 1972). The only fact in which authors seem to concur is that the ends of broken polymer chains act as defects and thus

where the failure is initiated (Zimmerman, 1986; Peterlin, 1977, Zhurkov *et al.*, 1972). It is therefore expected that any process resulting in the cleavage of chemical bonds, such as hydrolytic or photochemical aging, will have an impact on the mechanical properties of the material, especially on ultimate properties such as rupture (Verdu, 2002a). Under this premise, the tensile breaking force of yarns will be the variable used to assess the aging progress.

In this paper, we study the individual effect of humidity and light radiation on a Kevlar[®]-PBI blend by evaluating their influence on the tensile breaking force of yarns pulled from fabric samples. The mechanisms of degradation as well as the evolution of the chemical structure throughout the photochemical and humidity aging processes were followed by ATR-FTIR analyses. Energy dispersive X-ray spectroscopy (XDS) was also used to characterize the physical and chemical changes that ensue from the degradation process.

5.3 Materials and experimental

5.3.1 Materials

The material used in this study is a fabric whose yarns are composed of a 60-40 wt. % blend of Kevlar[®] and PBI staple fibers reinforced with Kevlar[®] continuous filaments. Samples of this fabric, distributed commercially under the trade name Gemini[®], were provided by Innotex (Richmond, QC, Canada).

5.3.2 Humidity aging treatments

Pieces of the Kevlar[®]-PBI blend fabric were placed in a BURNSCO BTH-1.3P environmental testing chamber equipped with a PID controller for the relative humidity that has a precision of $\pm 5\%$ RH. Three temperatures (80, 60 and 50 °C) and two levels of relative humidity (80 and 60% RH) were chosen to conduct the aging treatments. The fabric samples

were aged for different periods ranging from 4 to 31 days. Demineralized water was used throughout the whole duration of treatments to insure the neutrality of the environment.

5.3.3 Light radiation aging treatments

Light radiation accelerated aging treatments were carried out in a Q-LAB QUV Accelerated Weathering Tester. Pieces of fabric (2.5 cm x 22 cm) were placed in sample holders and exposed to radiation from UVA lamps (wavelength 340 nm) at a given combination of temperature and irradiance for periods of time ranging from 4 to 35 days. Four temperatures (50, 60, 70, and 80 °C) and different levels of irradiance (ranging from 0.35 to 1.55 W/m²) were selected for the aging treatments. The main goal when choosing the irradiance levels was not to simulate the radiation emitted by the sun (for example, the irradiance of the light during a midsummer noon is approximately 0.68 W/m²) but to obtain several sets of data in a relatively short amount of time in order to predict the behavior of the material for a wide domain of radiation conditions.

5.3.4 Breaking force tests

Breaking force tests were performed on Kevlar[®]-PBI yarns pulled from the aged fabric samples according to a modified version of ASTM D 2256 – 02 test method (American Society of Testing and Materials, 2002). An MTS Alliance tensile testing machine in combination with automated data collection software was used for the data collection. The test speed was 100mm/min, the distance between the grips was 10 cm and the ends of the yarn were covered with duct tape to minimize slippage and damage from the grips. For each aging condition, eight yarns were tested. No twisting was performed on the yarns when placing them in the grips of the testing machine.

5.3.5 Attenuated Total Reflection (ATR) FTIR analyses

ATR FTIR analyses of Kevlar[®] continuous filaments pulled from the fabric were performed in a THERMO Continuum FTIR microscope with an ATR slide-in attachment. The internal reflection element (IRE) used for the analyses was a Germanium crystal with an incidence angle of 45°. Kevlar[®] filaments were taped onto an aluminum-coated slide, placed on a moving stage equipped with pressure sensors and brought into contact with the IRE. To produce each spectrum, 120 scans at a resolution of 8 cm⁻¹ were required. At least five spectra were taken for each aging condition. The intensity of each absorption band was calculated by measuring the height of the band with the bundled OMNIC software.

5.3.6 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) analyses

EDS elemental analyses were performed on gold-powder coated yarns extracted from the fabric in a Hitachi S3600N scanning electron microscope coupled with an OXFORD Inca Energy 250 EDS system.

5.4 Results

5.4.1 Photochemical aging

Plots of breaking force vs. aging time data for the four temperatures selected for the photochemical aging treatments are shown in figure 5.4.

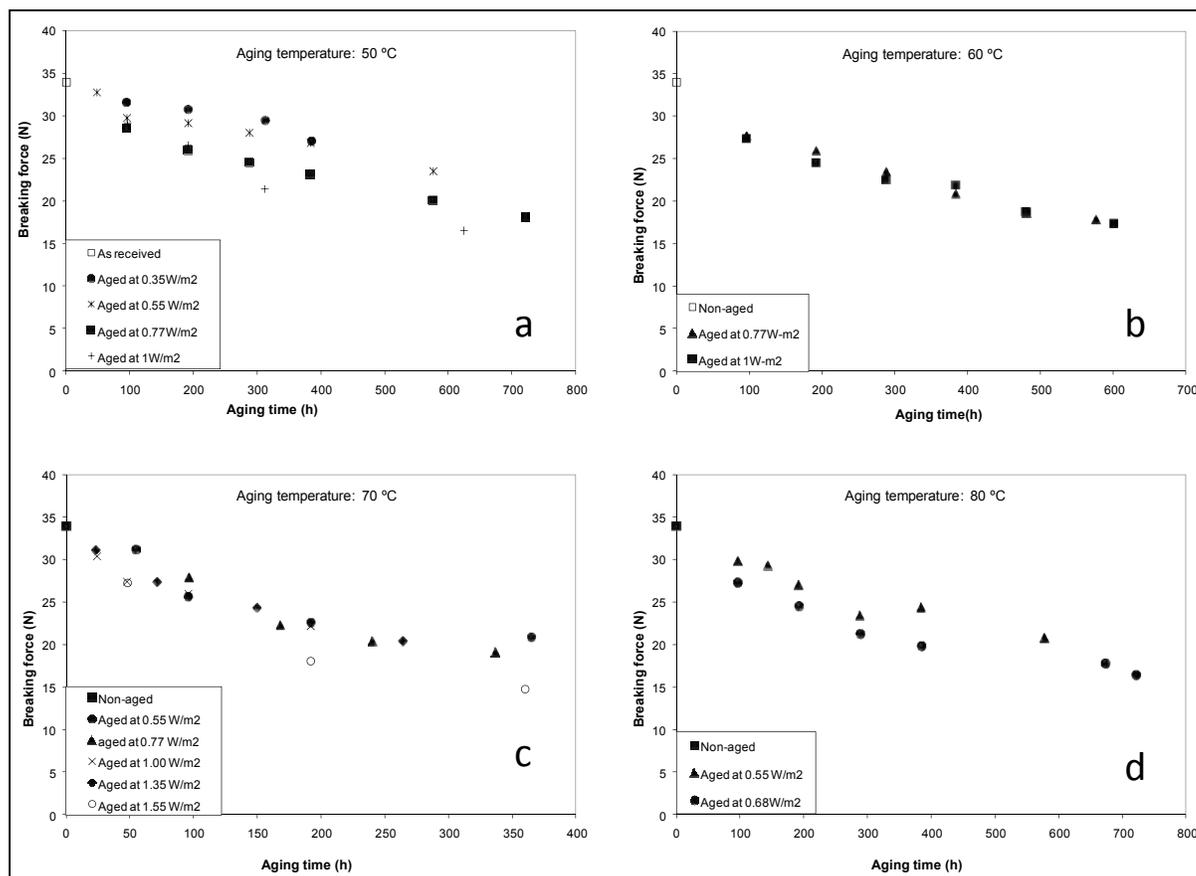


Figure 5.4 Breaking force vs. aging time curves for different aging temperatures: a) 50 °C, b) 60 °C, c) 70 °C and d) 80 °C.

From the graphs in figure 5.4, it is readily seen that light radiation has an effect on the mechanical properties of the Kevlar[®]-PBI blend, causing a continuous decrease of the breaking force as irradiation times increase. Exposure to thermal aging alone at the selected temperatures (50, 60, 70, and 80 °C) proved to have no effect on the breaking force of the samples. The loss of mechanical performance is as high as 50% for the longest radiation exposure time at all temperatures. As mentioned in the introduction section, while PBI is assumed to be impervious to photochemical aging, the amide bond of Kevlar[®] is known to be prone to cleavage under the action of light radiation. A distinctive trend exhibited by some of the curves in figure 5.4, particularly at 60 and 70 °C, is the tendency to overlap one another after a given irradiance level has been reached. This phenomenon suggests that above a certain irradiance value, the breaking force becomes independent of the incoming radiation (see figure 5.5).

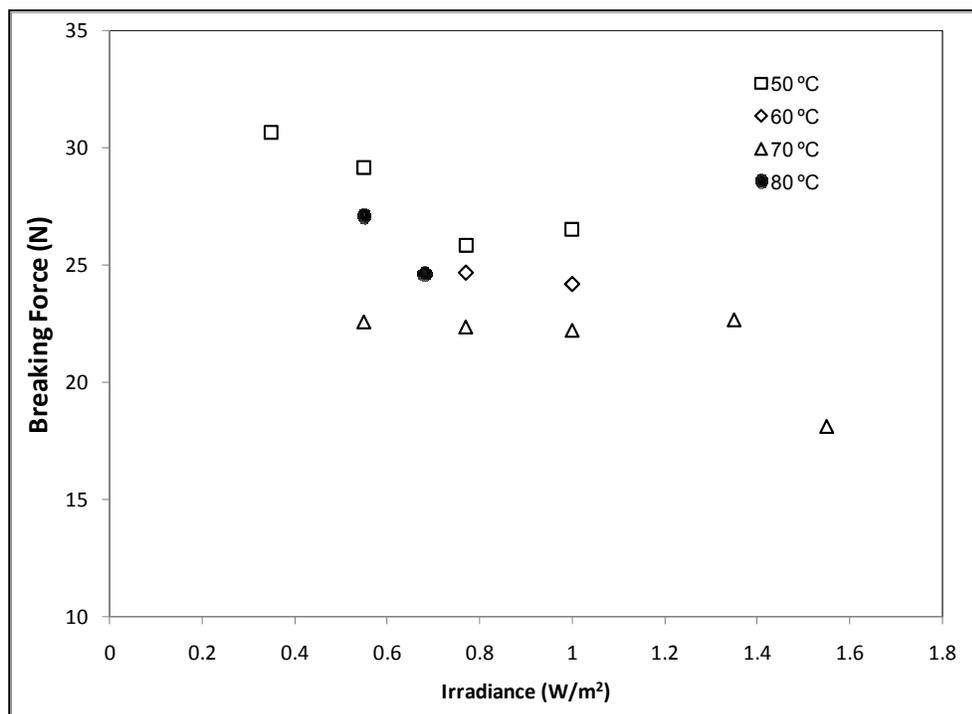


Figure 5.5 Irradiance vs. breaking force after 200 h of photo-chemical aging.

ATR analyses were carried out on aged samples, both to follow the chemical changes that take place after prolonged irradiation with UV light and to determine the mechanism of degradation. In figure 5.6 we show a comparison of two spectra, one corresponding to an as-received sample and the other to a sample aged 12 days at an irradiance level of 0.68 W/m^2 and $80 \text{ }^\circ\text{C}$. The spectrum of the aged sample reveal the presence of a new absorption band towards $1,730 \text{ cm}^{-1}$ which is absent in the spectrum of the as-received sample. This band may be ascribed to the stretching of C=O bonds of newly formed carboxylic acid end groups (-COOH).

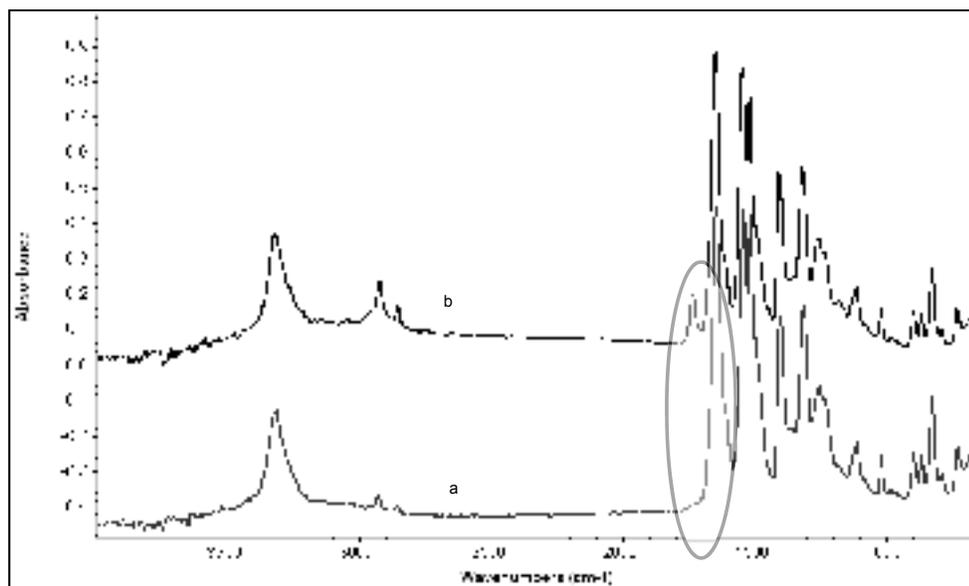


Figure 5.6 Comparison of the spectra of a) as-received Kevlar[®] and, b) Kevlar[®] sample aged for 12 days at 60 °C+0.68 W·m⁻². The absorption band of the newly formed carboxylic acid groups is circled.

The mechanism believed to cause the breaking force to decrease after exposure to UV light is illustrated in figure 5.7. It corresponds to the photo-chemical degradation pathway of aramid fibers proposed by Carlsson *et al.* (Carlsson *et al.*, 1978) which consists of a combination of an oxidation process and bond rearrangement reaction undergone by Kevlar[®] molecules and initiated by the light-induced cleavage of the amide bond. The formation of the peroxide intermediates depicted in figure 5.7 has also been observed in other aromatic polyamides during Photo-Fries rearrangement processes involving reactions with oxygen (Wypych, 2008).

The overlapping of curves seen in figure 5.4 is presumed to be the result of a slowing down of the oxidation rate, induced by the accumulation of Photo-Fries by-products in the surface of yarns. These by-products (2-aminobenzophenone) act as stabilizers, absorbing the energy from the incoming UV radiation and preventing the light-induced scission of the amide linkages that initiate the photo-oxidation reaction. A similar decline in the oxidation rate after prolonged irradiation with UV light of aliphatic and semi-aromatic polyamides has been reported in previous papers (Arnaud *et al.*, 1994; Ivanov *et al.*, 1992).

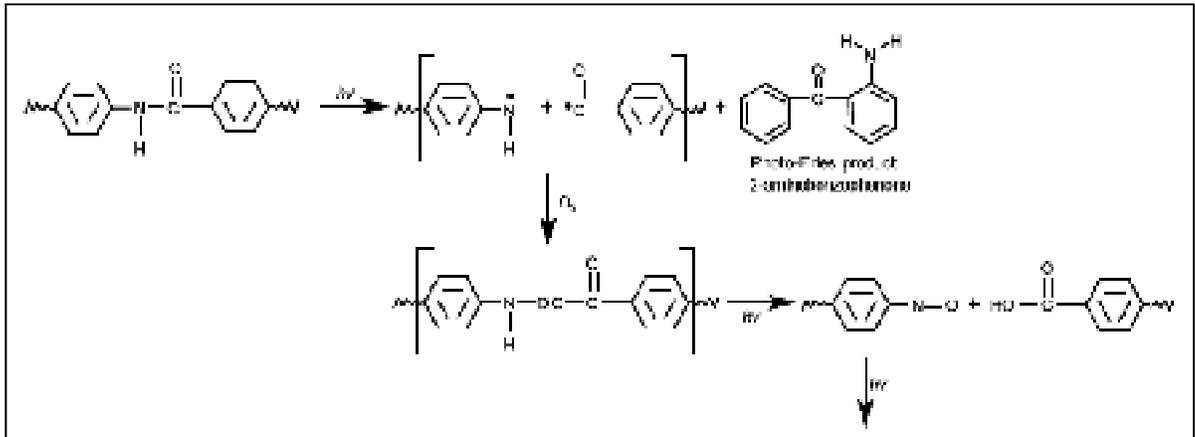


Figure 5.7 Mechanism for the photo-chemical aging of Kevlar[®].
Adapted from Carlsson *et al.* (1978, p. 2374)

5.4.2 Hydrolytic aging

5.4.2.1 Mechanical testing

While Kevlar[®] is prone to sustain some degree of degradation as a consequence of exposure to a high humidity environment (Carlsson and Wiles, 1985; Verdu 2002), it is not clear whether this degradation process will translate into a decrease of the yarn breaking force. To verify this, the breaking force vs. aging time curves are shown in figure 5.8 for different hydrolytic aging conditions.

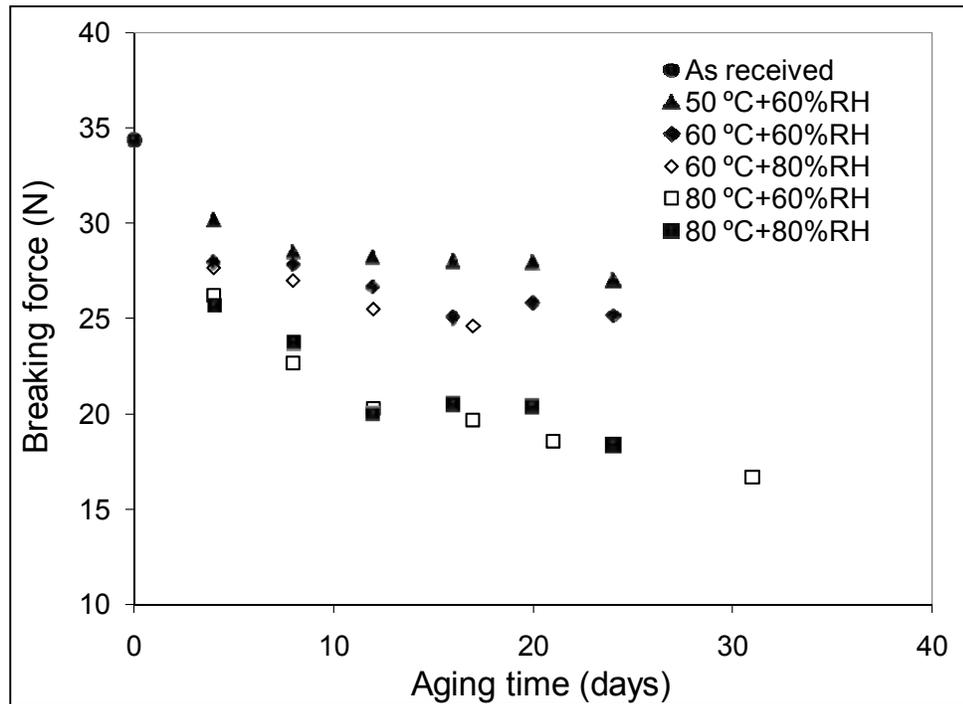


Figure 5.8 Breaking force vs. aging time curves for several hydrolytic aging conditions.

Exposure to high relative humidity is shown to indeed have an effect on the breaking force of the yarns, causing a decrease of up to 50% compared to its original value after 31 days of aging at 80 °C (for exposures under 100 °C, the action of the temperature alone has virtually no incidence on the breaking force). This suggests that Kevlar[®] has undergone a thorough hydrolysis reaction (Verdu, 2002; Auerbach, 1986; Mead *et al.*, 1981). The curves from figure 5.8 display two noticeable features:

- a) For a given level of relative humidity (RH), the breaking force becomes smaller as aging temperature increases; and
- b) For a given temperature, breaking force curves seem to overlap each other regardless of the RH level.

The previous observations lead to two hypothesis concerning the behavior of the Kevlar[®]-PBI blend after exposure to high humidity treatments: 1) while for the values used in the aging treatments, temperature alone has no effect on mechanical properties, when in

combination with high humidity it seems to accelerate the degradation process; and 2) the breaking force seems to be largely independent of the relative humidity (for the RH levels used in this study). Further analysis is required to confirm both observations but they were not unexpected, as they are likely the result of a hydrolysis reaction sustained by Kevlar[®] molecules. The first hypothesis is supported by prior research on the hydrolysis of polycondensates, which showed that hydrolytic degradation exhibits an Arrhenius dependence on temperature (Bernstein *et al.*, 2005; Hunter *et al.*, 2000). The second hypothesis implies that the absorption of water by Kevlar[®] proceeds at a faster rate than hydrolysis, a result already observed in other types of polyamides (Meyer *et al.*, 2002). Previous studies have shown that the rate at which the Kevlar[®] fibers absorb moisture increases linearly with the relative humidity level, in contrast to the moisture saturation content which tends to a constant value regardless of the RH value (Shubha *et al.*, 1993). The value of the moisture saturation content depends on the pre-conditioning of the fiber prior to moisture exposure and may range from 4.3 (fiber dried for 20 hours at 150 °C) (Shubha *et al.*, 1993) to about 8% (fiber pre-conditioned at 85% RH, 24 °C for 3 days) (Dupont, 2000). It has been reported that Kevlar[®] reaches its moisture saturation content within 20 hours of exposure at 65% RH, 22 °C (Dupont, 2000). Based on the preceding observations the following assumptions were made: 1) absorption of water is not the rate-controlling step of the humidity-driven degradation of Kevlar[®]; and 2) the degradation unfolds in a moisture-saturated sample for all aging conditions.

5.4.2.2 Physico-chemical Characterization

To confirm that the loss in breaking force is actually produced by a hydrolysis reaction, the evolution of the chemical structure of the samples was followed by ATR FT-IR analysis. A comparison of the spectra of the as-received Kevlar[®] as well as of two other samples aged at 60 °C and 80% RH for 4 and 12 days is shown in figure 5.9.

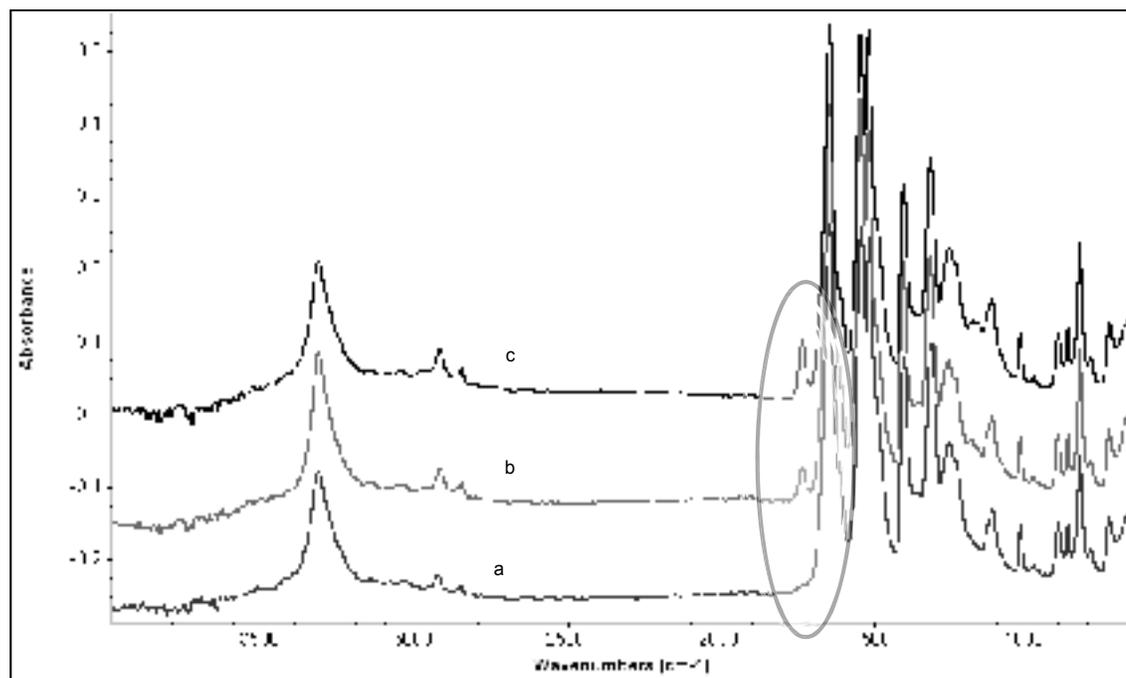


Figure 5.9 Comparison of the ATR spectra of as-received and aged Kevlar[®] samples: a) As received Kevlar[®], b) Kevlar[®] aged 4 days at 60 °C+80%RH, c) Kevlar[®] aged 12 days at 60 °C+80%RH. The -COOH band is circled for reference.

As previously seen in the photochemically aged samples, figure 5.9 shows the development of a new absorption band in the carbonyl region. Furthermore, this band corresponds to the formation of the same end group produced during photochemical aging, namely the carboxylic acid end group (Bruno *et al.*, 1989). In a high humidity environment, -COOH may be produced when the amide bonds are hydrolyzed under the action of an acid catalyst (Carlsson *et al.*, 1985; Meyer *et al.*, 2002; Jacques *et al.*, 2002; Bernstein *et al.*, 2005; ThomINETTE *et al.*, 2002; Morgan *et al.*, 1992). EDS analyses performed on the as-received fabric samples revealed the presence of traces of sulfur as illustrated in figure 5.10. Considering that Kevlar[®] fibers are spun from solutions of sulfuric acid, the traces observed in figure 5.10 are likely the remainders of the acid solvent used during the processing of the fibers (Rebouillat, 2001). These traces of sulfuric acid are believed to act as catalyst for the hydrolysis reaction.

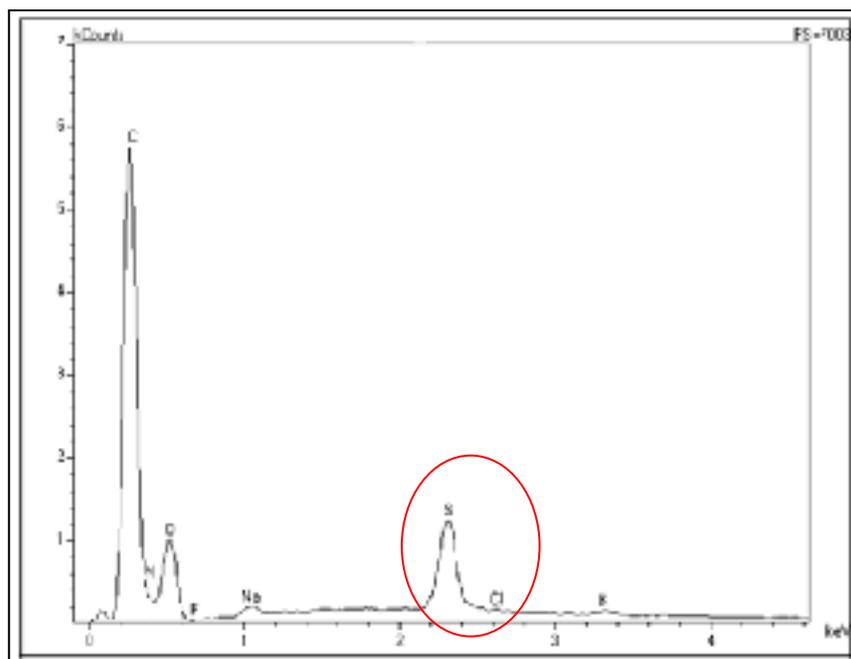


Figure 5.10 EDS elemental analysis of Kevlar[®]-PBI yarns. The peak corresponding to sulfur is circled.

Despite the elevated crystallinity of Kevlar[®], which should enhance its ability to repel chemical attacks from water given the limited penetration of water molecules into crystalline domains (Shubha *et al.*, 1993; Valentine, 1958; Verdu, 1997), ATR analyses have confirmed the occurrence of a hydrolysis reaction that attacks the amide bonds of Kevlar[®]. The proposed reaction mechanism, depicted in figure 5.11, is in good agreement with the mechanisms described in the literature on the subject (Carlsson *et al.*, 1985; Meyer *et al.*, 2002; Jacques *et al.*, 2002; Bernstein *et al.*; Auerbach *et al.*, 1986; Thominette *et al.*, 2002; Morgan *et al.*, 1992). For each chain scission event, a carboxylic acid group and an amine group are created. Contrary to the carboxylic acid end groups, which are clearly discernable in the carbonyl region of the spectra of aged samples, the bands corresponding to the amine groups overlap the existing bands of the as-received sample, making it difficult to distinguish them in the spectra. The enlargement of the absorbing band at $1,200\text{ cm}^{-1}$ is presumed to be related to the formation of these groups.

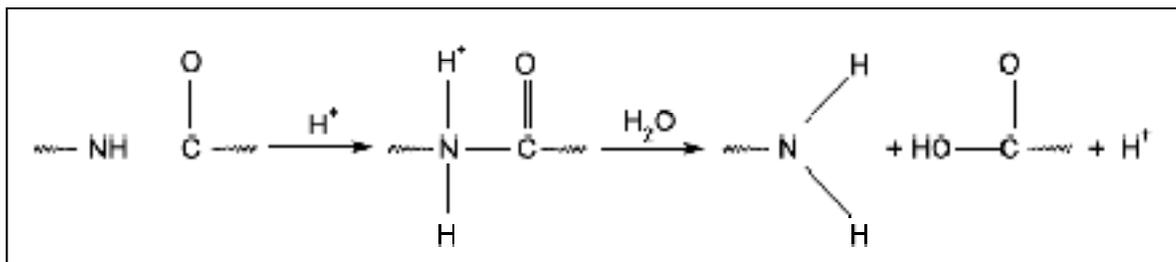


Figure 5.11 Mechanism of the acid-catalyzed hydrolysis of the amide bond in Kevlar[®].

The ATR results allow the monitoring of the progress of the hydrolysis reaction by measuring the intensity of the band at $1,730\text{ cm}^{-1}$. ATR is an ill-suited technique for quantitative analyses of fibrous materials due to the non-ideal contact between the internal reflection element (IRE) and the sample, which accounts for sizeable variations in depth of penetration and intensity values (Cole, 2007). The dependence of the band intensity on the wavelength of the absorbed radiation (bands located at lower wavenumbers tend to have higher intensities) is another inconvenience encountered during quantitative analysis. Despite these drawbacks, it is still possible to estimate the amount of carboxylic acid yielded by the hydrolysis reaction by comparing the intensity (absorbance values) of its associated band relative to a reference band in the original as-received spectrum. This method provides a means to circumvent the problems linked with the varying depth of penetration (Mosquera *et al.*, 1994; Iwamoto and Ohta, 1984; Zhbankov and Tretinnikov, 1985). The ratio $A_{i\text{-band}}/A_{\text{reference}}$ is called the relative intensity of the *i*-band. In principle, it should remain constant throughout the different measurements. The band located at $1,515\text{ cm}^{-1}$ was selected as the reference band, as it is ascribed to the vibration of aromatic groups (supposed to remain unaffected by hydrolysis throughout the whole aging treatment) and its location is relatively close to the carboxylic acid band (reducing thus the influence of the wavelength dependence in the outcome when making the ratio). The graph of the relative intensities of the -COOH band (located at $1,730\text{ cm}^{-1}$) for all the aging temperatures is shown in figure 5.12. It is assumed that the hydrolysis is independent of the relative humidity level, as implied by the effect of aging treatments on the breaking force (figure 5.8).

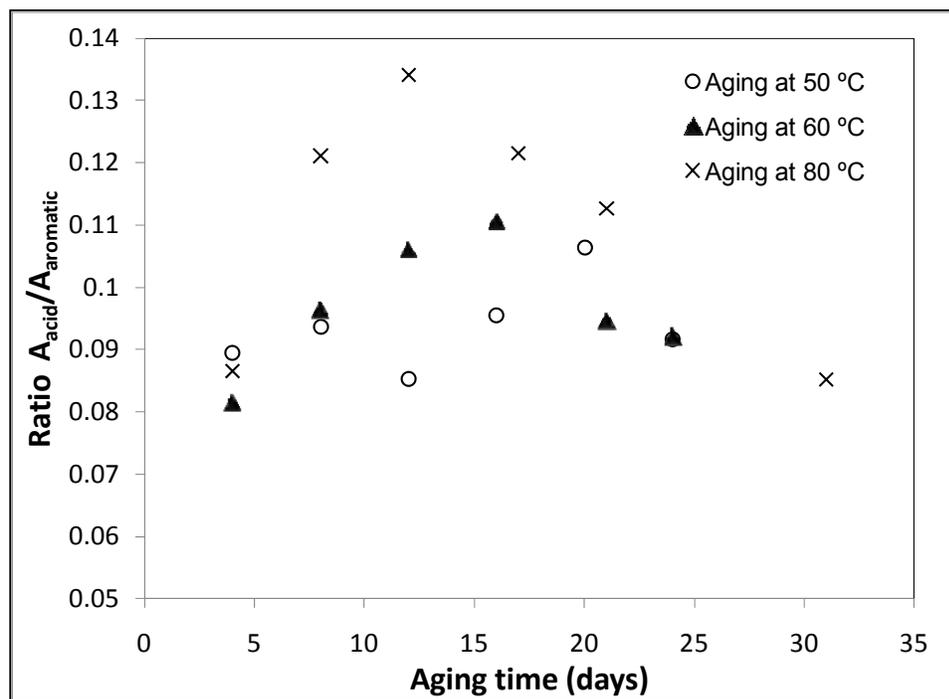


Figure 5.12 Relative intensity vs. aging time curves for the selected aging temperatures.

For all temperatures, the $A_{1730 \text{ cm}^{-1}}/A_{1515 \text{ cm}^{-1}}$ ratio first increases, then reaches a maximum and finally decreases. In general terms, as the aging temperature increases, the time to reach the maximum decreases and the concavity of the curve grows more pronounced. It also seems that for longer aging times (25 to 30 days), the relative intensity tends towards a constant value (close to 0.09). The presence of a maximum and the following gradual decrease both indicate that in addition to the hydrolysis reaction, a competing reaction takes place in which carboxylic acid groups are consumed. The tendency to reach a constant relative intensity value suggests that this reaction may be in fact the inverse reaction of hydrolysis, namely a recombination, in which two chains containing $-\text{COOH}$ end groups are joined to form a longer molecule. At the start of the aging treatment, the recombination reaction cannot proceed as there are no carboxylic acid groups to react, but as the yield of $-\text{COOH}$ groups grows, the reaction picks up and the amount of $-\text{COOH}$ begins to diminish until reaching an equilibrium with the hydrolysis reaction, a fact that would account for the seeming constant value reached in the longer aging treatments. A similar behavior is reported when studying the hydrolysis of polyamide 11 (Meyer *et al.*, 2002; Jacques *et al.*, 2002).

5.4.2.3 Mathematical modeling of humidity aging

Taking into account the mechanism of hydrolysis depicted in figure 5.11 and the strong evidence supporting the occurrence of a competing recombination reaction, the equations governing the kinetics of the hydrolytic aging process of Kevlar[®] are inferred by following an approach similar to the one proposed by Meyer (Meyer *et al.*, 2002) and Jacques (Jacques *et al.*, 2002). The differential equation describing the rate at which the concentration of carboxylic acid changes during the hydrolysis reaction takes the following form:

$$-\frac{d[-COOH]}{dt} = k_r[-COOH][NH_2] - k_h[NHCO][H_2O] \quad (5.1)$$

In the preceding equations $[-COOH]$, $[NH_2]$, $[NHCO]$ and $[H_2O]$ stand for the concentration of carboxylic acid, amine, amide and water respectively, while k_r and k_h denote the rate constants for the recombination and the hydrolysis reactions. To simplify the model, it is assumed that the concentration of amide groups and water remain constant at all times. Both assumptions are reasonable given that the number of broken amide bonds is low compared to the total number of bonds and that the reaction seems to unfold in a water-saturated sample as explained in the preceding section. In addition to the previous assumptions, the concentration of amine groups is taken to be the same as the concentration of carboxylic acid end groups since both are produced in a 1:1 stoichiometric ratio during the hydrolysis. As $[NHCO]$ and $[H_2O]$ are replaced by C_1 and C_2 , equation (5.1) becomes:

$$-\frac{d[-COOH]}{dt} = k_r[-COOH]^2 - k_h C_1 C_2 \quad (5.2)$$

At equilibrium we have:

$$-\frac{d[-COOH]}{dt} = 0 \Rightarrow k_r[-COOH]_{eq}^2 = k_h C_1 C_2 \Rightarrow k_r = \frac{k_h C_1 C_2}{[-COOH]_{eq}^2} \quad (5.3)$$

where the subscript *eq* stands for the value of $[-COOH]^2$ at equilibrium. Replacing (5.3) in (5.2) we have:

$$-\frac{d[-COOH]}{dt} = \left[k_h \frac{C_1 C_2}{[-COOH]_{eq}^2} \right] [-COOH]^2 - k_h C_1 C_2 \Rightarrow -\frac{d[-COOH]}{dt} = k_h C_1 C_2 \left(\frac{[-COOH]^2}{[-COOH]_{eq}^2} - 1 \right) \quad (5.4)$$

Equation (5.4) describes therefore the kinetics of the hydrolysis reaction. Its analytic solution is given by:

$$[-COOH] = [-COOH]_{eq} \times \left[\tanh \left(\frac{k_h C_1 C_2 t}{[-COOH]_{eq}} \right) \right] \quad (5.5)$$

In order to determine $[-COOH]$ as a function of aging time for the temperatures used in the aging treatments, the unknown parameters k_h , $[-COOH]_{eq}$, C_1 and C_2 must be found beforehand. As a first approximation, the hydrolysis rate constant k_h will be calculated using the expression:

$$k_h(T) = \frac{I_{rel@t_2} - I_{rel@t_1}}{t_2 - t_1} \quad (5.6)$$

where $I_{rel@t_2}$, $I_{rel@t_1}$ are the relative intensities of the -COOH and NHCO bands (calculated from ATR analyses) at times t_2 and t_1 which correspond to the shortest aging times, i.e. 4 and 8 days respectively, when the effect of the recombination reaction is supposedly quite small compared to the hydrolysis reaction.

The concentration of amide groups in the sample, C_1 , is given by:

$$C_1 = \rho_{Kevlar} / M_{Kevlar_monomer} \quad (5.7)$$

where ρ_{Kevlar} is the density of Kevlar[®] (taken from (Dupont, 2000)) and $M_{Kevlar_monomer}$ is the molar mass of the Kevlar[®] monomer.

The moisture saturation content of Kevlar[®] used in the calculations is 6.5%. Using this value, C_2 can be calculated using the expression:

$$C_2 = \%_{water_saturation} \times \rho_{Kevlar} \times M_{H_2O} \quad (5.8)$$

where M_{H_2O} is the molar mass of water.

The experimental values of the concentration of carboxylic acid functions, [-COOH], as a function of aging time, may be obtained using the ATR results along with the Beer-Lambert law:

$$A(\lambda_{-COOH}) = \varepsilon(\lambda_{-COOH}) \times [-COOH] \times d \quad (5.9)$$

where $A(\lambda_{-COOH})$ is the absorbance at wavelength λ_{-COOH} , $\varepsilon(\lambda_{-COOH})$ is the molar absorption coefficient at wavelength λ_{-COOH} and d is the depth of penetration of the absorbed radiation given by:

$$d = \frac{\lambda_{-COOH}}{2\pi n_c \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_s}{n_c}\right)^2}} \quad (5.10)$$

In eq. (5.10), θ is the angle of the incident radiation (45° in this case) and n_s and n_c correspond to the diffraction indexes of the sample (1.6 for Kevlar[®]) and the IRE (4.5 for a Germanium crystal) respectively. While the direct use of (5.9) with the absorbance values taken from ATR spectra is to be avoided (the non-ideal contact between the IRE and the

sample leads to an important dispersion in the absorbance values among different measurements), the relative intensities of the carboxylic acid and the amide I bands, located at 1,730 and 1,646 cm^{-1} respectively, can still be used to obtain a rough estimate of [-COOH]. Following this approach and replacing (5.10) in (5.9) we have:

$$I_{rel} = \frac{A_{-COOH}}{A_{NHCO}} = \frac{\frac{\epsilon_{-COOH} [-COOH] \lambda_{-COOH}}{2\pi n_c \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_s}{n_c}\right)^2}}}{\frac{\epsilon_{NHCO} C_1 \lambda_{NHCO}}{2\pi n_c \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_s}{n}\right)^2}}} = \frac{\epsilon_{COOH} [-COOH] \lambda_{-COOH}}{\epsilon_{NHCO} C_1 \lambda_{NHCO}} \quad (5.11)$$

From equation (5.11), the -COOH concentration at any given time can be calculated using the following expression:

$$[-COOH](t) = \frac{I_{rel}(t) \epsilon_{NHCO} C_1 \lambda_{NHCO}}{\epsilon_{COOH} \lambda_{COOH}} \quad (5.12)$$

The relative intensity A_{-COOH}/A_{NHCO} follows the same trend exhibited by A_{-COOH}/A_{Arom} (shown in figure 5.12), as it seems to converge towards a constant value of 0.1 for the longest treatments at all the temperatures used. This value will therefore be used as I_{rel_eq} in the calculations. The molar absorption coefficient is an intrinsic property of the absorbing species under consideration. As such, it is possible to use previously calculated values of ϵ , provided that the wavelength of the absorbed radiation is the same. In this study, the values of ϵ_{NHCO} reported by Venyaminov (Venyaminov *et al.*, 1997) and ϵ_{-COOH} reported by Carlsson (Carlsson *et al.*, 1978) are used. The constants λ_{-COOH} and λ_{NHCO} are taken from the corresponding wavenumber-to-wavelength conversion tables (Bruno and Svoronos, 1989). The complete set of constants and parameters used to solve equation (5.5) is listed in table 5.1.

Table 5.1 Constants and parameters used to solve equation (5.5).

Parameter	Value
Γ_{Kevlar}^a	1.44 g cm^{-3}
$M_{\text{kevlar_monomer}}$	238 g mol^{-1}
C_1	6.05 M
$\%_{\text{water_uptake@100\%RH}}^a$	0.07
$M_{\text{H}_2\text{O}}$	18 g mol^{-1}
C_2	5.6 M
λ_{NHCO}	6.07 mm
λ_{COOH}	5.78 mm
ϵ_{NHCO}^b	$1.41 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
ϵ_{COOH}^c	$440 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$I_{\text{rel_eq}}$	0.1
$[\text{COOH}]_{\text{eq}}$	$1.32 \times 10^{-6} \text{ M}^{-2}$
$k_{\text{h@50}^\circ\text{C}}$	$1.02 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$
$k_{\text{h@60}^\circ\text{C}}$	$6.46 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$
$k_{\text{h@80}^\circ\text{C}}$	$1.21 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$
^a Taken from Dupont (2000)	
^b Taken from Venyaminov and Prendergast (1997)	
^c Taken from Carlsson <i>et al.</i> (1978)	

The plots of the solution yielded by eq. (5.5) for the three temperatures used in the humidity aging treatments are shown in figure 5.13.

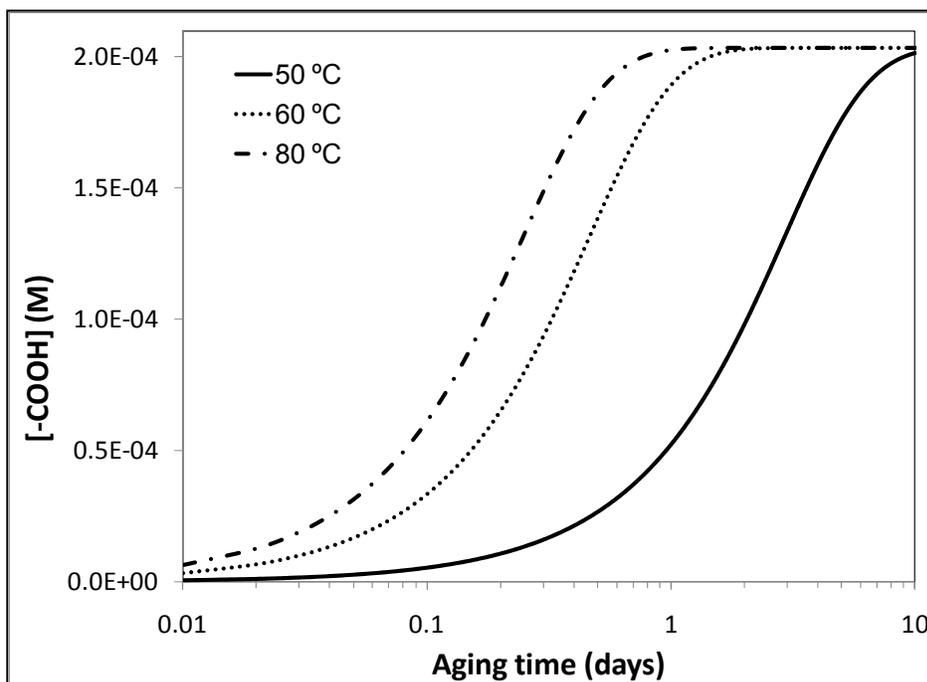


Figure 5.13 Plots of [-COOH] values yielded by equation (5.5) for the selected aging temperatures.

From the curves in figure 5.13 and according to the proposed kinetic model, it is readily seen that the hydrolysis reaction displays an asymptotic behavior in which the equilibrium concentration of -COOH groups is reached faster as the exposure temperature increases. For example, it takes about 2 days to reach equilibrium for an aging temperature of either 80 or 60 °C.

5.5 Discussion

The results presented so far seem to demonstrate that the loss of mechanical properties after exposure to high humidity conditions is related to the hydrolysis reaction highlighted by the ATR-FTIR analyses shown in figure 5.9 and modeled by equation (5.4). However, neither the relative intensities inferred from ATR results nor the modeling approach offer an entirely convincing depiction of the “real” behavior of the material regarding the concentration of products of hydrolysis. Both approaches possess one inherent flaw: the need to rely on rough estimations derived from the quantitative analysis of ATR. However, both approaches suggest one common result: the existence of a competing reaction that counters hydrolysis and decreases the amount of carboxylic acid yielded during the reaction, namely the recombination reaction. This leads to two conflicting issues: 1) the time to reach equilibrium, as predicted by the solution of the differential equation, is too short compared to the relative intensities data—probably because the inaccuracy of either the hydrolysis rate constant (roughly estimated from the relative intensity data for each temperature) or the molar absorption coefficients (taken from previous works found in the literature on the subject); and 2) while equilibrium is attained relatively soon, and in practical terms the hydrolysis stalls after this point, the breaking force continues to decrease. This last fact raises questions about the real role of chain scission in the rupture of fibers. From the value of the concentration of carboxylic acid at equilibrium ($[-\text{COOH}] = 2.04 \times 10^{-6} \text{ M}$), which means a chain scission for every 14 molecules of Kevlar[®] (taking the molecular weight of Kevlar[®] as $50 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), it can be argued that the molecular weight decrease caused by hydrolysis is negligible. Instead, the most important consequence of chain scission on the mechanical failure of fibers seems to be the disruption of the loading capacity of the surrounding

molecules, as suggested by previous work on the rupture of fibrous materials (Kausch, 1986; Kausch, 1977; Terselius *et al.*, 1986).

Considering the fact that protective garments made from this material are designed to last at least five years, the photochemical degradation of the Kevlar[®]-PBI blend fabric proceeds at a fast rate since even at low values of both temperature and irradiance, a breaking force loss of 50% is reached after approximately 30 days of continuous exposure. At a technological level, the construction of a predictive aging model would be a valuable tool in assessing the residual lifetime of the Kevlar[®]-PBI blend. The formulation of a model describing the photo-oxidation kinetics, however, is far more complicated than it is for the hydrolysis due to the presence of the protective layer created by the Photo-fries products, which renders the photo-oxidation of Kevlar[®] a process controlled by the diffusion of O₂ within the sample thickness. In the proposed degradation mechanism (figure 5.7), the Photo-Fries bond rearrangement that follows the photolysis of the amide bonds produces 2-aminobenzophenone species which display a strong absorbance in the near UV region of the spectrum (especially at wavelengths around 340 nm). The energy from the incident radiation is absorbed and dissipated by these Photo-Fries species, creating a screen layer at the surface of the fibers that prevents the radiation from reaching the chromophoric amide bonds at the inner layers of polymer (Powell *et al.*, 1991). Given that fewer light-driven cleavages of amide linkages are produced, the number of sites in which the oxidation can be initiated is consequently reduced and the overall rate of the photo-oxidation reaction decreases. In this scenario, additional analyses, which include determining the depth of the oxidized layer, are needed to properly characterize the reaction. To carry out such analyses on fibrous samples is unfeasible in practical terms, thus making the construction of a sound model a non-viable option.

It is still possible to fit a curve through the experimental data, especially considering that after a certain irradiance level all curves appear to coalesce into a single curve whose equation would be easily inferred. However, this approach would be devoid of physical or chemical meaning.

5.6 Conclusions

The purpose of the present work was to study the effect that both high humidity and light radiation have on the properties of a blend of Kevlar[®] and PBI fibers. Irradiation with UV light resulted in a continuous decrease of the breaking force of the yarns. Some of the breaking force vs. aging time curves corresponding to photochemically-aged samples displayed a distinctive trend of the overlapping of curves above a given irradiance level. ATR analyses showed the appearance of new absorption bands that corresponded to the C=O vibration in carboxylic acid end groups. A mechanism for the photo-chemical aging process was proposed, in which an oxidation-chain scission process unfolds, yielding some Photo-Fries species, assumed to be 2-aminobenzophenones, and carboxylic acid end groups as products. The overlapping of curves after photo-chemical aging was assumed to be the consequence of a “screen” effect created by the accumulation of highly absorbent Photo-Fries products in the yarns’ surface which prevented the radiation from reaching the underlying layers of Kevlar[®], thereby hindering oxidation by slowing down the rate at which amide bonds are broken.

After exposure to different combinations of two relative humidity levels (60 and 80% RH) and three temperatures (50, 60, and 80 °C), a continuous decrease of the breaking force of yarns was observed. The breaking force against aging time graphs exhibited two characteristic features: 1) an increase of the aging temperature seemed to accelerate the breaking force loss and 2) the curve of samples aged at the same temperature but different RH level tended to overlap, suggesting that the breaking force was independent of the chosen RH levels. ATR analyses conducted on yarns made of continuous filaments of Kevlar[®] revealed the presence of a new absorption band in the carbonyl region. Once again, this band was ascribed to carboxylic acid groups, a product typically yielded when the amide bond is hydrolyzed under the action of an acid catalyst. EDS analyses revealed the presence of traces of sulfur, probably the remainder of the sulfuric acid used during the spinning of fibers, that could act as catalyst in the hydrolysis reaction (see figure 5.10). The mechanism of the aging process was elucidated, as it consisted in the hydrolysis of the amide bond in Kevlar[®]; the

products of this reaction are carboxylic acid (-COOH) and amine groups. The concentration of -COOH yielded by the hydrolysis reaction was estimated by using the relative intensity (i.e. the ratio of the absorbance value) of absorption bands corresponding to the carboxylic acid and aromatic groups. When plotted against aging time, relative intensity curves at each aging temperature displayed a similar tendency to converge at a constant value as exposure time increased. This behavior hinted at the occurrence of a competing reaction that opposed hydrolysis by consuming -COOH, namely a recombination reaction. Considering the evidence of two competing reactions taking place simultaneously, the differential equation describing the kinetics of the aging process in terms of amount of -COOH yielded was proposed and solved by analytic methods.

Acknowledgements

The authors would like to thank Innotex (Richmond, QC, Canada) for providing the materials used in this study.

CHAPITRE 6

SPECTROSCOPIE DIÉLECTRIQUE ET MESURES DE VISCOSITÉ SUR DES ÉCHANTILLONS VIEILLIS THERMIQUEMENT

Comme on l'a vu au troisième chapitre de ce document, l'exposition du tissu en mélange de Kevlar[®]-PBI aux températures élevées se traduit par une perte importante de résistance mécanique (la force de rupture du tissu ainsi que celle des fils qui en sont extraits diminue de 50% ou plus au bout d'un mois d'exposition, même à la température de traitement la plus faible). Les analyses de spectroscopie infrarouge présentées au troisième chapitre semblent indiquer que cette perte n'est pas toutefois accompagnée par des changements repérables de la structure chimique du matériau. Or, le fait qu'une diminution aussi significative de la résistance mécanique du matériau puisse survenir sans une modification correspondante de la structure chimique est à l'encontre de ce qu'on pourrait s'attendre d'après la littérature sur le vieillissement chimique de polymères (Carlsson et Wiles, 1985; Verdu, 2002a et 2002b; Hawkins, 1965). Même si les résultats des tests de diffraction de rayons X et de spectroscopie Raman montrent une possible relation entre la perte des propriétés mécaniques et le changement de la cristallinité du tissu (voir chapitre 4), il est néanmoins rare qu'une dégradation d'une telle ampleur ne soit pas la manifestation d'un changement au niveau de la structure chimique produits au cours du traitement de vieillissement. Dans le but de confirmer (ou d'infirmer) qu'il n'y a pas de changements chimiques suite au vieillissement comme l'indiquent les analyses en spectroscopie infrarouge, et que les pertes de propriétés mécaniques sont dues à un changement structural du matériau, on a entrepris des essais de spectroscopie diélectrique et des mesures de viscosité des fibres en solution diluée.

6.1 Analyses de spectroscopie diélectrique

Suite aux expositions à température élevée, les polymères sont enclins à subir un processus radicalaire de coupure de chaînes (amorcé par la thermolyse des liaisons chimiques le long de la molécule, voir section 2.1.1). Ce processus est fréquemment accompagné d'une réaction d'oxydation, de façon à ce qu'on retrouve des groupements carbonyle (groupements oxydés

comportant la liaison C=O) en bout de chaîne à la fin du vieillissement. Les groupements carbonyle sont polaires et peuvent modifier le comportement diélectrique du matériau, entraînant souvent l'apparition de nouvelles bandes de dissipation dans le spectre des pertes diélectriques. Ainsi, on peut mettre en évidence une éventuelle réaction d'oxydation (associée à un processus de coupure de chaînes, voir section 2.1.1) si l'on parvient à repérer la formation de nouvelles bandes de dissipation diélectrique dans le spectre du matériau vieilli. En plus de l'apparition de nouvelles bandes de dissipation ou de l'augmentation en intensité de bandes existantes, le processus de coupure de chaînes peut être repéré au moyen du possible changement de l'emplacement du pic associé à la relaxation α . En effet, dans le cas des polymères, cette relaxation est reliée au phénomène de la transition vitreuse et, à l'instar de ce dernier, elle exhibe la même dépendance vis-à-vis la masse molaire du polymère. En termes pratiques, un processus de coupure de chaînes dont le résultat serait une diminution de la masse molaire aurait comme conséquence une réduction correspondante de la température de transition vitreuse et conséquemment une augmentation de la fréquence à laquelle a lieu le maximum du pic de relaxation α lors d'une mesure isotherme.

D'après le paragraphe précédent, on infère que la première étape de l'analyse des données diélectriques est l'identification appropriée des phénomènes de relaxation présents dans le spectre. Ceci peut être accompli en suivant le comportement de chaque pic par rapport à la température. En effet, la plupart du temps $f_{p,\alpha}$, la fréquence de relaxation pour le processus de relaxation principale α , suit une dépendance vis-à-vis de la température qui peut être décrite par l'équation Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse (VFTH) (Williams, 1997):

$$\log f_{p,\alpha} = \log f_{\alpha,\infty} - \frac{A}{T-T_0} \quad (6.1)$$

Où $f_{\alpha,\infty}$ et A sont des constantes et T_0 est celle qu'on appelle la température idéale de transition vitreuse ou température de Vogel, qui se situe généralement 30-70 K au-dessous de la T_g . L'équation précédente peut être reformulée sous la forme suivante :

$$\log \frac{f_{p,\alpha}(T)}{f_{p,\alpha}(T_r)} = -\frac{C_1(T-T_r)}{C_2+T-T_r} \quad (6.2)$$

Cette expression n'est rien d'autre que l'équation de Williams, Landel et Ferry (WLF), ce qui veut dire que $f_{p,\alpha}$ suit le principe de superposition temps-température. D'une autre part, le comportement de la fréquence de relaxation pour le processus β , $f_{p,\beta}$, par rapport à la température, peut se décrire au moyen du model d'Arrhenius (voir équation (1.4)) :

Ainsi, en suivant l'évolution des différents pics en fonction de la température, on devrait être en mesure d'établir les types de relaxation qui leur sont associés. Les mesures des propriétés diélectriques ont été faites avec un spectroscope à large bande Novocontrol couplé avec un four à température contrôlée. Les spectres diélectriques ont été obtenus en faisant des balayages en température (entre 80 et 380 °C) et en fréquence (entre 3×10^6 et 1×10^{-2} Hz.) sur des morceaux de tissu du mélange Kevlar[®]-PBI ainsi que sur des morceaux d'un tissu en Kevlar[®] seul. Une limitation de la spectroscopie diélectrique à notre égard est qu'elle peut seulement fournir des informations sur les fibres Kevlar[®] et non sur le PBI, car la structure apolaire de ce dernier restreint son activité diélectrique. Bien que la variable de choix pour l'étude des propriétés diélectriques soit la permittivité complexe, ϵ^* , celle-ci dépend de facteurs géométriques qui ne peuvent pas être aisément déterminés pour un échantillon en forme de tissu comme dans notre cas. Conséquemment, les résultats sont dépouillés en utilisant la capacité complexe, C^* , plutôt que la permittivité. Le paramètre qu'on va utiliser lors de l'analyse des spectres diélectriques est le composant imaginaire de la capacité complexe C'' car il permet une identification plus directe des données d'intérêt tel que le taux de relaxation. Il faut rappeler que les composants réel et imaginaire de la capacité complexe sont reliés par une expression analogue à l'équation (1.11).

Le Kevlar[®] est un matériau fortement hydrophile. Si la quantité d'eau absorbée par les fibres n'a pratiquement pas d'impact sur leurs propriétés mécaniques (Dupont, 2000), il en va tout autrement pour les propriétés diélectriques. En fait la présence d'eau augmente, et de façon considérable, les pertes diélectriques des matériaux solides, et ce, surtout à cause de

l'augmentation du phénomène de transport de charges. Afin de s'assurer que la présence d'eau n'affecte pas les résultats, trois mesures consécutives à 80 °C, ont été effectuées sur chaque échantillon avant d'effectuer les mesures à plus haute température. La figure 6.1 illustre les résultats obtenus pour un échantillon de tissu en mélange de fibres Kevlar® et PBI non vieilli. On constate, qu'après le troisième balayage, ce qui correspond approximativement à trois heures d'exposition à 80°C, le spectre diélectrique semble s'être stabilisé. Pour toutes les mesures qui suivent, la procédure utilisée sera donc la suivante : trois scans consécutifs seront effectués à 80°C et par la suite la température sera augmentée par échelon de 20°C jusqu'à 380°C.

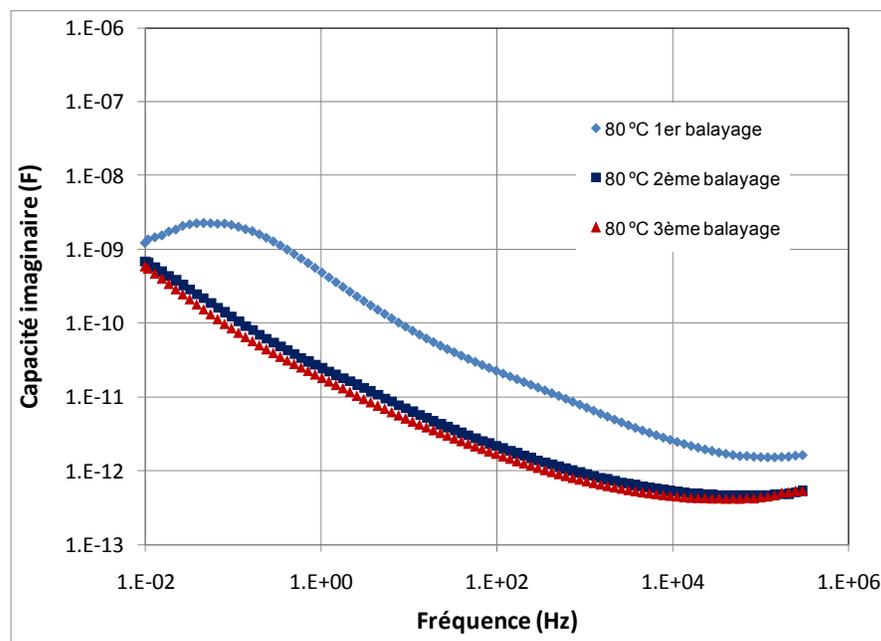


Figure 6.1 Capacité imaginaire du tissu en Kevlar®-PBI pour trois mesures consécutives à 80°C.

Les figures 6.2 et 6.3 montrent les résultats obtenus lors de balayages en fréquence à plusieurs températures dans la plage 80-380 °C pour des échantillons non-vieillis du mélange Kevlar®-PBI et du tissu en Kevlar®. Pour des raisons de clarté, certaines courbes ne sont pas incluses.

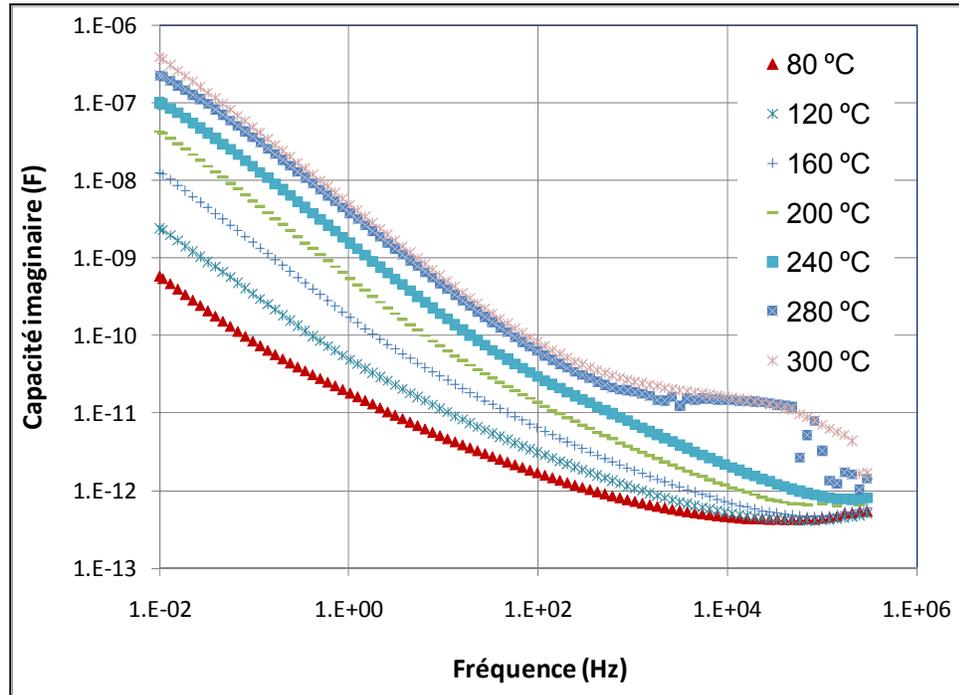


Figure 6.2 Balayage en fréquence à des températures choisies pour un échantillon non vieilli du tissu Kevlar[®]-PBI.

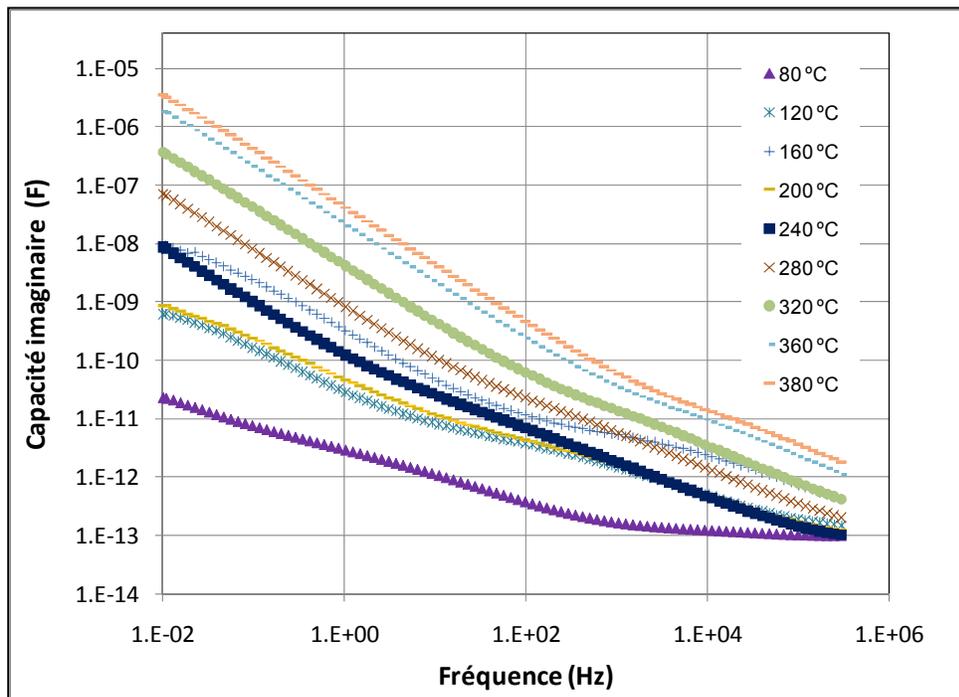


Figure 6.3 Balayage en fréquence à des températures choisies pour le tissu en Kevlar[®] non vieilli.

Les spectres des pertes diélectriques lors d'un balayage en fréquence du tissu Kevlar[®]-PBI vieilli 6 jours à 275 °C et du tissu en Kevlar[®] vieilli 100 heures à 300 °C sont montrés dans les figures 6.4 et 6.5 respectivement.

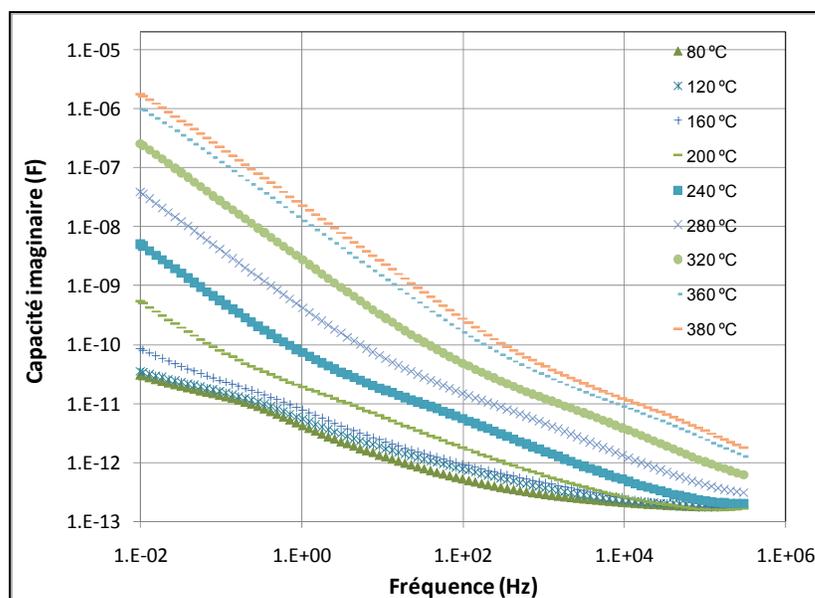


Figure 6.4 Capacitance imaginaire à des températures choisies pour le tissu de Kevlar[®]-PBI vieilli 6 jours à 275 °C.

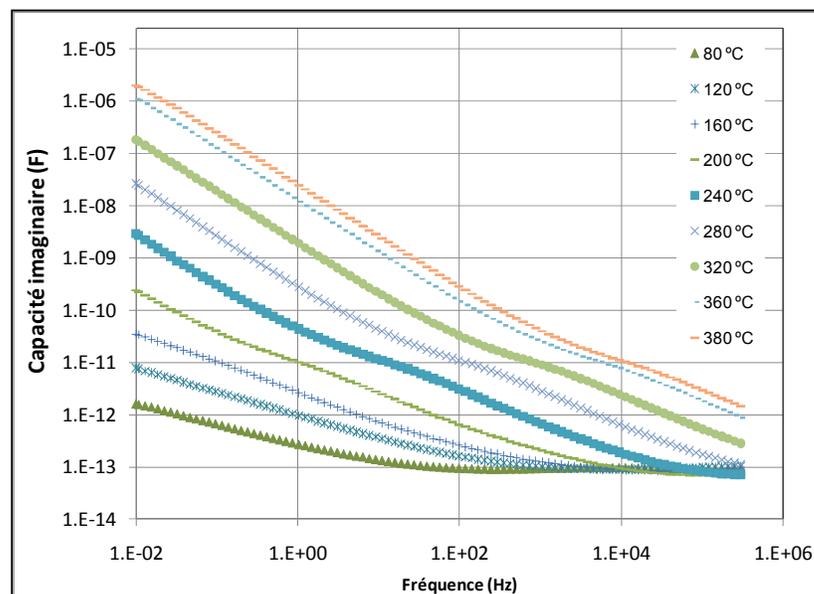


Figure 6.5 Capacité imaginaire à des températures choisies du tissu en Kevlar[®] vieilli 100 heures à 300 °C.

D'après les figures 6.2 - 6.5, on peut remarquer le maximum aux hautes fréquences correspondant à la relaxation β ainsi que le début d'un large pic dont on n'arrive pas à distinguer le maximum. Ce pic est censé être dû à la relaxation α .

De façon générale, l'ensemble des mesures diélectriques peut être modélisée par la superposition de deux phénomènes, soit un pic de relaxation dipolaire et une contribution due à la fluctuation des charges mobiles. Cette dernière contribution est responsable de l'augmentation de la capacité réelle et de la capacité imaginaire vers les basses fréquences (Kremer et Schonhals, 2003; David *et al.*, 2010). Pour illustrer ce point, la figure 6.6 ci-dessous illustre les parties imaginaire et réelle de la capacité complexe d'un tissu de Kevlar[®] non vieilli à 380 °C. On distingue nettement un maximum dans le spectre des pertes à haute fréquence ainsi qu'une augmentation des parties imaginaire et réelle suivant deux droites parallèles, ce qui est typique d'un signal dû à des porteurs de charge (Jonscher, 1996).

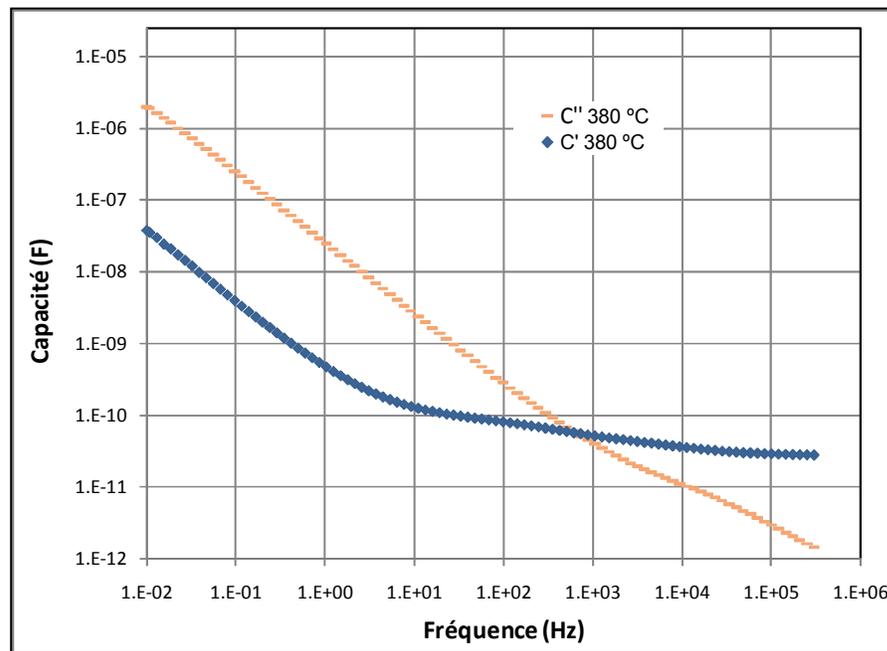


Figure 6.6 Capacités imaginaire et réelle du Kevlar[®] non vieilli à 380°C.

Ces deux processus, la relaxation dipolaire ainsi que la fluctuation des charges mobiles, peuvent être modélisés par l'expression suivante:

$$\begin{aligned}
 C^*(\omega)/C_o &= A(i\omega)^{-s} + \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1+(i\omega\tau)^\alpha)^\beta} \\
 C''(\omega)/C_o &= \frac{B}{\omega^s} - \text{Im} \left[\frac{\Delta\varepsilon}{(1+(i\omega\tau)^\alpha)^\beta} \right]
 \end{aligned}
 \tag{6.3}$$

Où lorsque $s = 1$, $B = \sigma_o/\varepsilon_o$. Ce dernier cas est le cas de la conduction directe que l'on observe rarement dans les matériaux non conducteurs. Généralement, s est inférieur à 1. Dans l'équation précédente ε_o désigne la permittivité du vide, σ_o la conductivité en courant direct, $\Delta\varepsilon$ l'amplitude du pic de relaxation, τ le taux de relaxation, ε_∞ la permittivité à haute fréquence et α et β sont des facteurs de forme du pic de relaxation qui correspondent aux élargissements symétrique et asymétrique respectivement. Cette fonction de relaxation est connue sous le nom de fonction d'Havriliak-Negami (HN). Pour chacune des courbes de capacité imaginaire (voir figure 6.2 à 6.5), ces paramètres peuvent être calculés à l'aide d'un algorithme numérique minimisant les erreurs. L'algorithme de Levenberg-Marquardt (Couderc, 2008) a été utilisé dans ce cas. La figure 6.7 montre une comparaison entre les données expérimentales de capacité et la courbe d'interpolation obtenue par l'équation (6.3) à deux températures différentes.

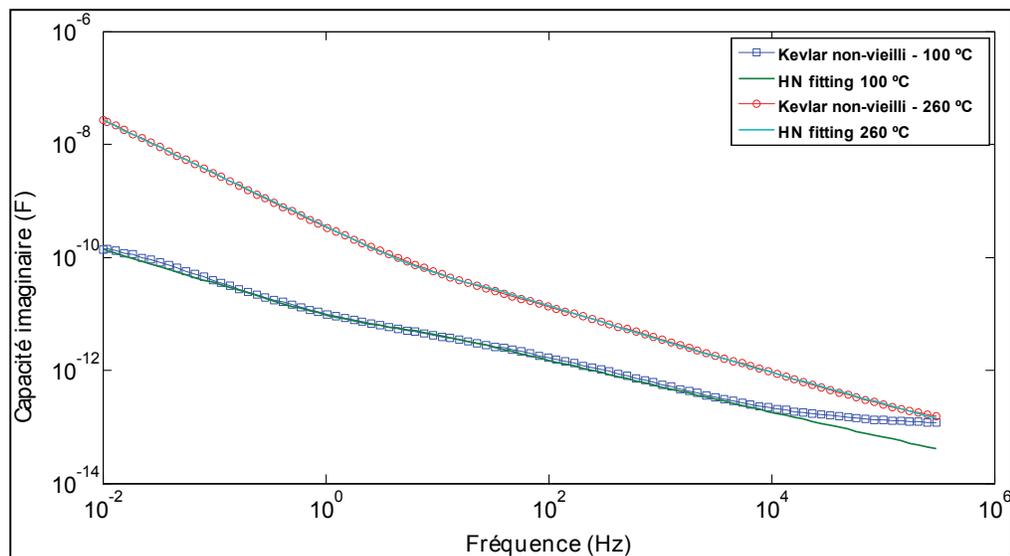


Figure 6.7 Capacité imaginaire tracée à partir des données expérimentales et des valeurs calculées par l'équation (6.3).

D'après la figure 6.7, on voit comment le modèle de Havriliak-Negami (HN) décrit de façon convenable la capacité du PPTA avant et après le vieillissement thermique.

La figure 6.8 illustre la capacité imaginaire du Kevlar[®] non vieilli pour quatre températures. Les valeurs des temps de relaxation de l'équation (6.3) sont indiquées pour chaque température. On constate que ce temps de relaxation ne diminue pas de façon monotone avec la température ce qui est apparemment en contradiction avec les équations (6.2) ou (6.3). La figure 6.9 illustre la variation du logarithme de la réciproque de ce temps de relaxation en fonction de la réciproque de la température pour le Kevlar[®] vieilli ainsi que pour le Kevlar[®] non vieilli. Selon l'équation (6.3) les données numériques devraient correspondre à une droite dont la pente permet de calculer l'énergie d'activation du processus.

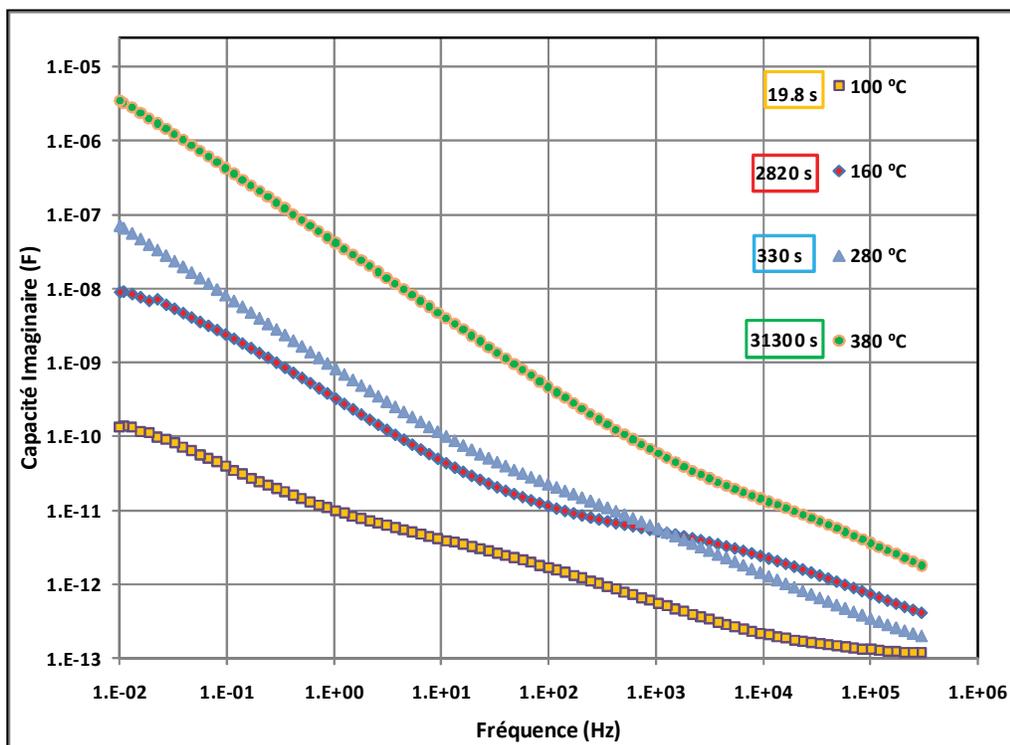


Figure 6.8 Capacité imaginaire du Kevlar[®] non vieilli à quatre températures données. Les temps de relaxation calculés pour chaque température sont indiqués.

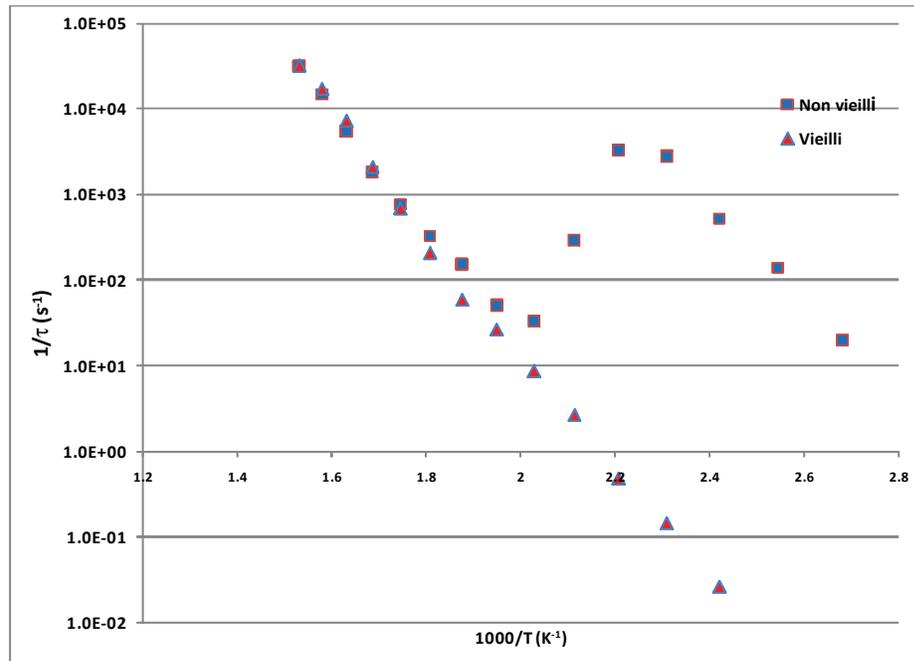


Figure 6.9 Graph d'Arrhenius du taux de relaxation calculé par l'équation (6.3) pour le tissu en Kevlar[®].

Dans la figure 6.9, on voit que pour le tissu de Kevlar[®] non vieilli, le graphique exhibe d'abord une augmentation linéaire de $1/\tau$ avec la température jusqu'aux alentours de 180 °C. À ce moment l'inverse du taux de relaxation commence à diminuer avec l'augmentation de la température et le graphique montre une déviation spectaculaire du comportement linéaire. À environ 230 °C le taux de relaxation reprend l'augmentation linéaire monotone avec la température. Contrairement au tissu non vieilli, le tissu vieilli montre un comportement arrhenien sur toute la plage de température. Bien qu'une investigation exhaustive des causes entraînant cet écart du taux de relaxation du processus β par rapport au comportement arrhenien montré par le tissu de Kevlar[®] non vieilli dépasse la portée de cette étude, on peut néanmoins avancer trois hypothèses pour expliquer ce phénomène :

- 1) La perte d'eau emmagasinée entre les lamelles cristallines à une température aux alentours de 200 °C.
- 2) La déshydrogénation du matériau qui donne lieu à une réticulation.

- 3) L'instabilité de la phase cristalline qui peut entraîner un changement de la structure cristalline au dessus de 200 °C. Cette dernière explication est en accord avec le reste des mesures effectuées sur les échantillons vieillis et non-vieillis.

Outre le pic correspondant à la relaxation β , on peut observer pour l'ensemble des mesures, une montée des pertes diélectriques vers les basses fréquences (voir par exemple la figure 6.6). Cette augmentation des deux parties, réelle et imaginaire, de la permittivité a été modélisée avec succès par une loi de puissance en utilisant l'équation (6.3). Tel que mentionné précédemment, l'origine physique de cette contribution est généralement associée au phénomène de transport de charge. Toutefois, la « queue » haute fréquence du pic de relaxation α , qui est relié à la transition vitreuse du matériau, pourrait aussi contribuer au signal à basses fréquences (ou à haute température). Même si on n'arrive pas à voir le maximum de ce pic, les spectres des pertes diélectriques (figures 6.2 – 6.5) semblent indiquer que ce pic suit la superposition temps-température. Afin de vérifier s'il y a des indices quant à une éventuelle diminution de la masse molaire des polymères du mélange au moyen d'un suivi de l'emplacement du pic associé à la relaxation α , il convient d'abord de construire une courbe maitresse. La construction d'une courbe maitresse s'appuie sur le déplacement horizontale des courbes de C'' à chacune des températures d'essai pour les superposer sur une courbe pivot à l'aide d'un facteur de glissement calculé empiriquement. Si lors de l'application de la méthode on parvient à obtenir une courbe lissée et cohérente, le processus de relaxation est alors un processus thermiquement activé ce qui, en termes pratiques, impliquerait que la relaxation étudiée pourrait correspondre à la relaxation α .

La comparaison des courbes maitresses pour un échantillon non vieilli et un échantillon vieilli 6 jours à 275 °C est montrée dans la figure 6.10. On y peut voir que dans les deux cas, la courbe maitresse obtenue est assez cohérente et que la superposition du pic situé aux basses fréquences est assez bonne, ce qui pourrait indiquer que les pertes aux basses fréquences sont également reliées à la relaxation α , en rapport avec le phénomène de transition vitreuse. D'après la figure 6.10, le début du pic α est décalé vers les basses fréquences après le vieillissement. Selon le principe de superposition temps-température, ceci

équivalait à un déplacement de la transition vitreuse vers les hautes températures, un résultat qui serait à l'encontre de ce qu'on avait prévu initialement, c'est-à-dire, un déplacement de la transition vitreuse vers les basses températures suite au vieillissement comme conséquence d'une diminution de la masse molaire du Kevlar[®]. Des résultats semblables ont été obtenus pour tous les conditions de vieillissement thermique.

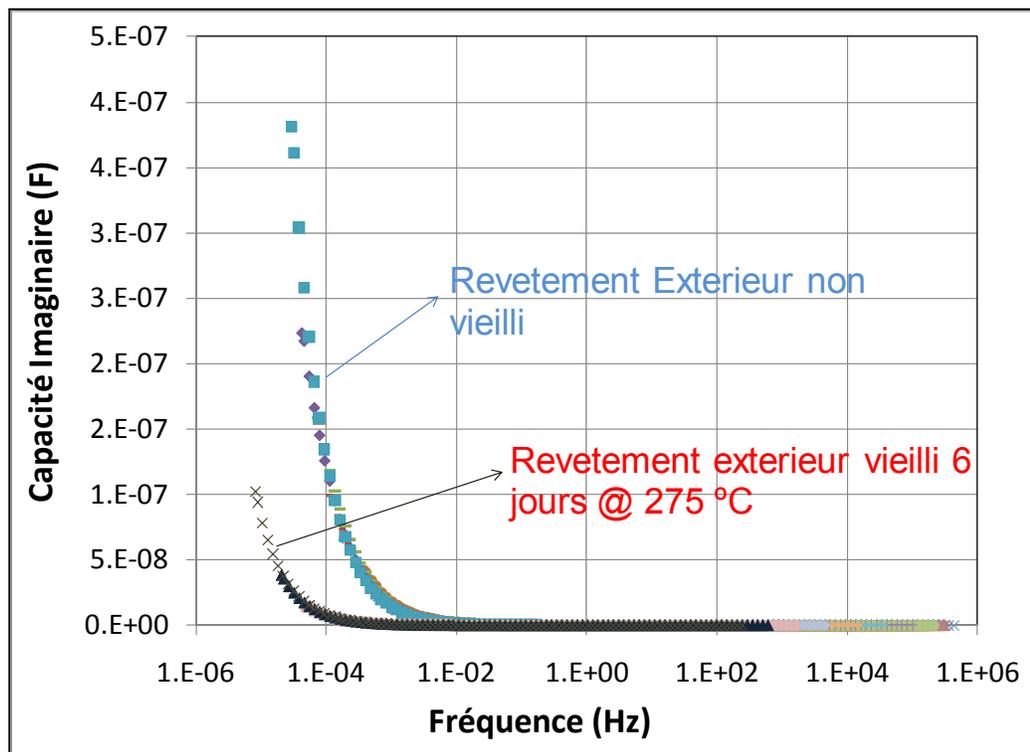


Figure 6.10 Comparaison des courbes maitresses des échantillons vieilli et non-vieilli.

Malgré le fait que les courbes maitresses de la figure 6.10 ne donnent pas d'évidence que le vieillissement thermique ait entraîné une diminution de la masse molaire du Kevlar[®], une analyse plus approfondie montre qu'en fait ces résultats sont en bon accord avec les conclusions tirées au préalable dans cette thèse. En effet, d'après la littérature sur les propriétés diélectriques des polymères, les changements entraînés par la présence de la phase cristalline dans le spectre diélectrique d'un matériau autrement amorphe sont : l'élargissement du pic principal de relaxation (relaxation α), la diminution de la hauteur du pic ainsi que son décalage vers les hautes températures ou basses fréquences (Boyd et Liu,

1997; Neagu *et al.*, 1997). On voit que le décalage vers les basses fréquences qu'on observe à la figure 6.10, peut être expliqué par l'augmentation de la phase cristalline du matériau (hypothèse #3 mentionnée précédemment), un fait qu'on a par ailleurs constatée au moyen de tests de diffraction de rayons X (chapitre 4). Malgré le fait que le paramètre $\tan \delta$ soit peu utilisée dans la littérature scientifique (quoiqu'abondamment utilisée en ingénierie), on peut se servir de cette quantité afin de mettre en évidence les changements structuraux entre les échantillons vieillis et ceux non-vieillis. La figure 6.11 montre une comparaison des courbes de $\tan \delta$ en fonction de la fréquence à une température d'essai de 260 °C pour les échantillons de la figure 6.10, afin de mettre en évidence de possibles changements de l'allure et de la taille du pic de relaxation α suite au vieillissement. On y voit que, tel qu'on pourrait s'attendre suite à l'augmentation de la phase cristalline, la hauteur du pic diminue fortement pour l'échantillon vieilli (dont la cristallinité est plus importante que celle de l'échantillon non vieilli).

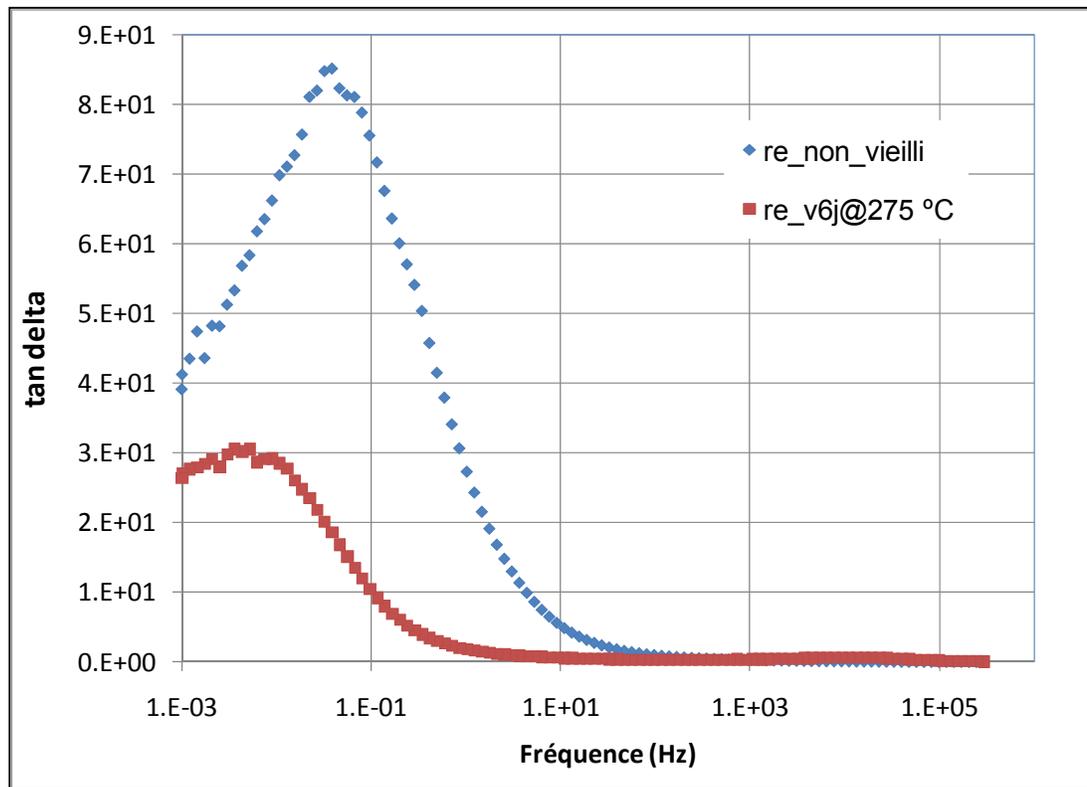


Figure 6.11 Tan δ en fonction de la fréquence pour des échantillons non vieilli et vieilli.

Les essais de spectroscopie diélectrique nous permettent donc de confirmer deux résultats:

- La cristallinité, tel que montrée par les résultats des tests de diffraction des rayons X présentés au chapitre 4, augmente lors du vieillissement.
- Les coupures de chaînes polymères de Kevlar[®] (qui ont plus d'effet sur la perte de propriétés mécaniques), si elles se produisent, ont lieu dans la phase cristalline du matériau et conséquemment sont difficilement repérables dans les spectres diélectriques.

6.2 Essais de viscosimétrie rotationnelle

Étant donné qu'on n'a pas réussi à déceler des changements au niveau de la structure chimique du Kevlar[®] suite aux traitements de vieillissement thermique, on doit se tourner vers des techniques alternatives afin soit de repérer les possibles changements chimiques, soit de confirmer qu'en effet, le vieillissement thermique ne se traduit pas par des modifications de la structure chimique du Kevlar[®]. Comme on l'a déjà mentionné au chapitre 1, la viscosité d'un polymère en solution est reliée à la masse molaire. En comparant la viscosité en solution du Kevlar[®] vieilli avec celle du Kevlar[®] non vieilli, on peut donc vérifier s'il y a une diminution de la masse molaire suite au vieillissement, ce qui mettrait en évidence un éventuel processus de coupure de chaînes subi par le polymère. L'expression qui relie la viscosité et la masse molaire est connue sous le nom d'équation de Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada (KMHS) ou tout simplement équation de Mark-Houwink (Elias, 1997). Cette relation est de caractère empirique et prend la forme suivante :

$$[\eta] = K_{\eta} M^{\alpha} \quad (6.4)$$

Où $[\eta]$ c'est la viscosité intrinsèque, M la masse molaire et K_{η} et α sont des paramètres propres du système polymère-solvant considéré et dépendent de la constitution, conformation, masse molaire, solvant et température de la solution. Le Kevlar[®] est un polymère hautement insoluble qui ne se dissout pas dans des solvants organiques, ce qui

force le choix d'un solvant polaire fort pour préparer les solutions. En raison de ceci, l'acide sulfurique a été choisi en tant que solvant pour les mesures. Les paramètres de l'équation de Mark-Houwink pour le système Kevlar[®]+acide sulfurique ont été déjà estimés dans la littérature. Dans ce document on utilise les paramètres calculés par Arpin et Strazielle (Arpin et Strazielle, 1977), à savoir $K_{\eta} = 8 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ et $\alpha = 1,09$.

Les solutions ont été préparées en rajoutant une quantité faible de Kevlar[®] pesée au préalable dans un récipient contenant 50 ml d'acide sulfurique, afin d'obtenir des solutions à faible concentration (entre 0,09 et 0,8 mg·ml⁻¹). La solution était ensuite placée sur une plaque chauffante avec agitation maintenue à une température constante de 80 °C pour accélérer la dissolution. Lorsque le Kevlar[®] était entièrement dissous, le récipient contenant la solution était retiré de la plaque et laissé à refroidir jusqu'à une température de 30 °C. La viscosité de la solution diluée était alors mesurée avec un viscosimètre rotationnel Brookfield DVII+. Les échantillons vieillis à des températures supérieures à 220 °C se sont avérés pratiquement impossible à dissoudre dans l'acide, de telle sorte que les mesures n'ont pu être faites que sur les solutions contenant du Kevlar[®] vieilli à 190 et 220 °C. Dans la figure 6.12 on montre la viscosité réduite en fonction de la concentration pour quelques conditions de vieillissement choisies ainsi que la courbe d'extrapolation qui sert à calculer la viscosité intrinsèque.

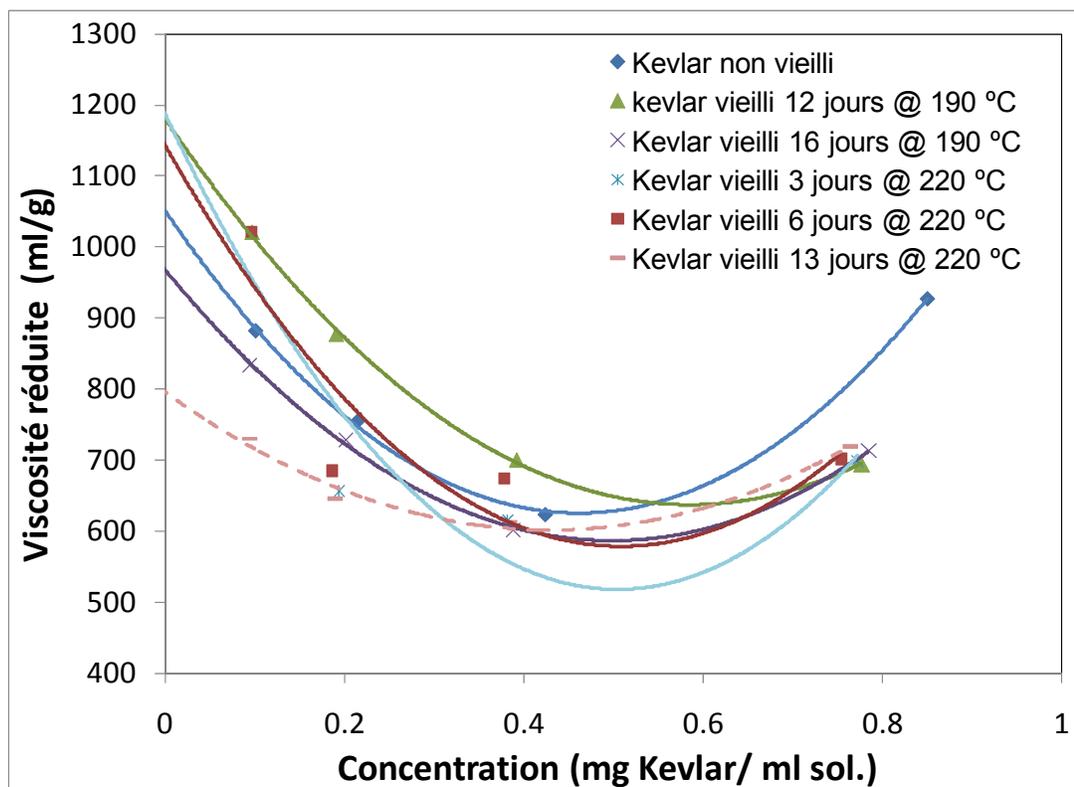


Figure 6.12 Viscosité réduite en fonction de la concentration pour des solutions contenant du Kevlar[®] vieilli.

D'après la figure 6.12, on peut voir que le Kevlar[®] en solution exhibe un comportement polyélectrolytique, c'est-à-dire, sa viscosité réduite augmente lorsque la concentration diminue, quoique cette augmentation ne soit pas monotone. Quelques travaux rapportent des résultats similaires (Toy et Stringham, 1986), tandis que d'autres soutiennent qu'aucun effet polyélectrolytique n'est remarqué lorsqu'on dissout le Kevlar[®] en acide sulfurique (Arpin et Strazielle, 1977). Le comportement du Kevlar[®] en acide sulfurique demeure donc un sujet de discussion, mais quoi qu'il en soit, on peut voir que la viscosité intrinsèque (la valeur de viscosité réduite lorsque la concentration de la solution tend vers zéro) ne diminue pas monotonement après le vieillissement. Dans la figure 6.13 on montre la masse molaire calculée pour des conditions de vieillissement choisies à 190 et 220 °C.

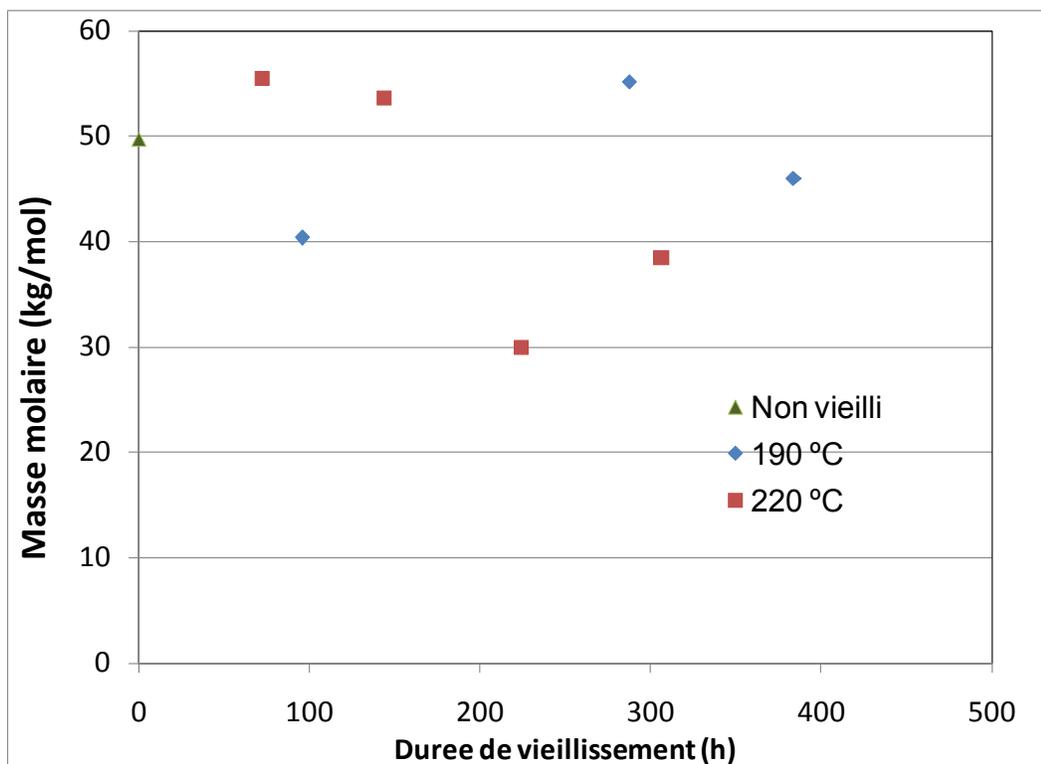


Figure 6.13 Masse molaire calculée à partir de l'équation de Mark-Houwink pour des conditions de vieillissement choisies.

Étant donné que le Kevlar[®] est un polymère linéaire non-ramifié, la possibilité d'une réticulation suite au vieillissement (l'explication la plus plausible pour une augmentation de masse molaire) semble peu plausible. Ainsi, les résultats montrés dans la figure 6.13 nous mènent à mettre en question la pertinence de l'emploi de la viscosimétrie rotationnelle pour déterminer la viscosité des solutions diluées. En effet, l'erreur relative de la viscosité mesurée par le viscosimètre dépend de la torsion exercé par l'appareil lors de la mesure (qui est directement proportionnel à la viscosité), de façon à ce que lorsque la torsion (et par conséquent la viscosité) diminue, l'erreur relative de la mesure devient plus importante. On conclut alors que ces résultats ne sont pas suffisamment fiables pour entreprendre par cette méthode une analyse satisfaisante à l'égard de l'évolution de la masse molaire du Kevlar[®] suite à des traitements de vieillissement thermique.

CHAPITRE 7

MODÉLISATION GLOBALE DU VIEILLISSEMENT

Le dernier objectif de cette thèse est la construction d'un modèle global pour prédire la durée de vie du tissu Kevlar[®]-PBI. À cet effet, les chapitres 3-6 ont présenté les résultats de l'effet du vieillissement pour chacun des facteurs sélectionnés, à savoir la température, l'humidité et le rayonnement lumineux. En particulier dans le chapitre 3 on a montré comment le facteur de glissement de la courbe maîtresse de rétention de force de rupture en fonction de la durée de vieillissement à une température donnée suit la loi d'Arrhenius. Ceci veut dire qu'on peut calculer le facteur de glissement à n'importe quelle température et déterminer par la suite le temps qu'il faut pour atteindre la valeur critique de rétention de la force de rupture. De cette façon, on bénéficie déjà d'un modèle reliant l'un des facteurs étudiés (la température) avec les changements au niveau des propriétés mécaniques. Cependant, on a également besoin de formuler un modèle semblable nous permettant d'estimer la force de rupture du tissu en fonction des deux autres facteurs analysés, à savoir l'humidité et le rayonnement lumineux. La construction de ces modèles est par conséquent le sujet de ce chapitre.

7.1 Modélisation de l'effet de la température sur la force de rupture en tension

Dans le chapitre 3, on a montré comment les facteurs de glissement issus de la courbe maîtresse de rétention de force de rupture (figure 3.6) exhibent un comportement arrhenien par rapport à la température (figure 3.7). Ainsi, l'emplacement des données de perte de force de rupture dans la courbe maîtresse suite à une exposition à une température donnée peut être estimé en déplaçant horizontalement le point obtenu au moyen d'un facteur de glissement calculé par la loi d'Arrhenius.

La courbe maîtresse de rétention de force de rupture peut être interpolée par l'expression suivante :

$$\frac{F_R}{F_{R0}} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{t_{depl}}{a}\right)^b} \Rightarrow t_{depl} = a \left(\frac{1}{1 - \frac{F_R}{F_{R0}}} - 1 \right)^{\frac{1}{b}} \quad (7.1)$$

Où le rapport F_R/F_{R0} désigne la rétention de force de rupture, t_{depl} est la durée de vieillissement déplacée horizontalement au moyen du facteur de glissement, et a et b sont des constantes. Cette expression est connue sous le nom d'équation d'Hill. Dans le cas du vieillissement thermique les paramètres a et b prennent une valeur de 200 heures et $-4,45 \times 10^{-1}$ respectivement. Dans la figure 7.1 on montre une comparaison des données expérimentales et de la courbe interpolée au moyen de l'équation d'Hill.

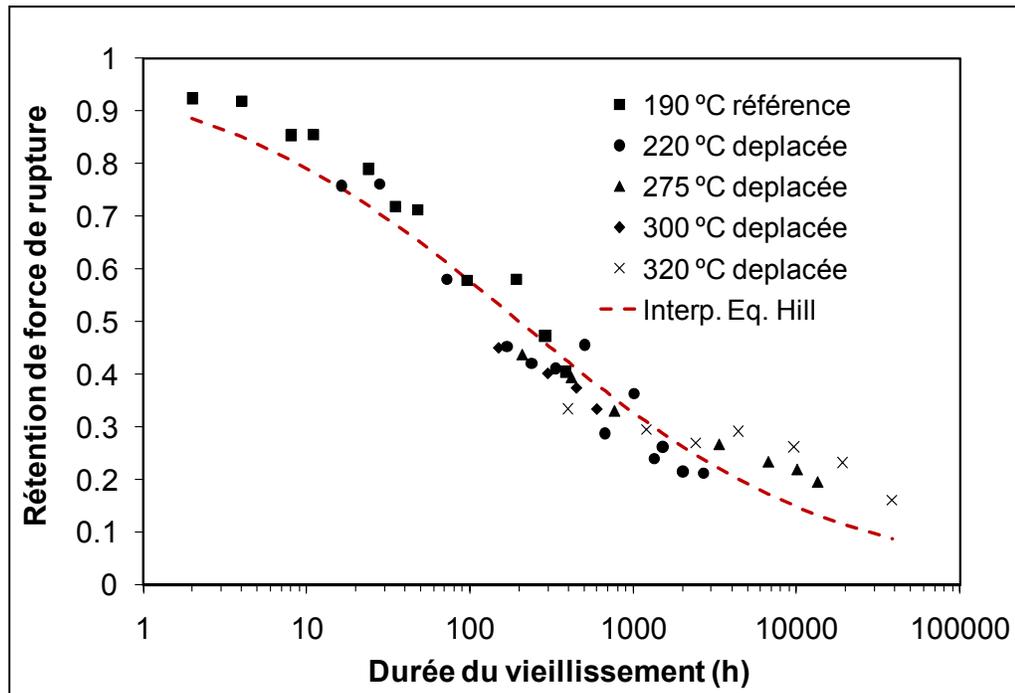


Figure 7.1 Comparaison de la courbe interpolée par l'équation d'Hill et les données expérimentales.

Cependant, il est recommandé d'estimer le temps de fin de vie visuellement au lieu de le calculer au moyen de l'équation d'Hill si le critère de fin de vie choisi équivaut à une

rétenction de force de rupture inférieure à 0,2 ou supérieure à 0,7. En effet, dans ce cas l'écart entre le temps de fin vie interpolé et le temps de fin de vie réel pourrait s'avérer important.

7.2 Modélisation de l'effet de l'humidité sur la force de rupture en tension

Dans le chapitre 5, on a étudié la dégradation hydrolytique du mélange Kevlar[®]-PBI. Les courbes de la variation de la force de rupture en fonction de la durée d'exposition pour ce type de vieillissement (figure 5.8) semblent indiquer que pour les conditions d'exposition choisies, la diminution de la force de rupture n'était fonction que de la température et que le niveau d'humidité n'avait pas d'effet sur elle. Par ailleurs, d'autres études au sujet de l'hydrolyse de polymères synthétisés par condensation, comme le Kevlar[®], soutiennent que cette réaction exhibe un comportement arrhenien par rapport à la température (Bernstein *et al.*, 2005; Hunter *et al.*, 2000). Afin de vérifier si cette hypothèse s'applique dans le cas de l'hydrolyse du Kevlar[®], on a construit, tel qu'on l'avait fait précédemment pour le vieillissement thermique, une courbe maitresse de rétenction de la force de rupture en fonction de la durée de vieillissement par humidité selon le principe de la superposition temps-température à partir des courbes de la figure 5.8. Cette courbe maitresse, ainsi que son interpolation à l'aide de l'équation d'Hill (équation (7.1)), sont montrées dans la figure 7.2. On voit que les courbes déplacées horizontalement à l'aide d'un facteur de glissement (calculé empiriquement) se superposent pour produire une courbe lissée et cohérente, ce qui permet de conclure que la perte de force de rupture en tension suite à une exposition à humidité élevée suit le principe de superposition temps-température.

Les paramètres a et b de l'équation d'Hill (équation (7.1)) dans le cas du vieillissement par humidité prennent les valeurs de 1 618 jours et $-3,455 \times 10^{-1}$ respectivement. À l'instar du vieillissement thermique, pour des valeurs de rétenction de force de rupture au-dessous de 0,5 il est préférable d'estimer le temps de fin de vie visuellement et de n'utiliser l'équation de Hill que comme une dernière ressource, car il peut y avoir un décrochage de la courbe d'interpolation par rapport aux valeurs expérimentales.

Les facteurs de glissement issus de la courbe maitresse illustrée dans la figure 7.2 ont été utilisés pour construire un graphe d'Arrhenius pour le processus de dégradation hydrolytique du Kevlar®. Ce graphique est montré dans la figure 7.3. On y voit que les facteurs de glissement s'alignent selon une droite, ce qui suggère que les effets du vieillissement par humidité sur la force de rupture du tissu peuvent être décrits par un modèle d'Arrhenius.

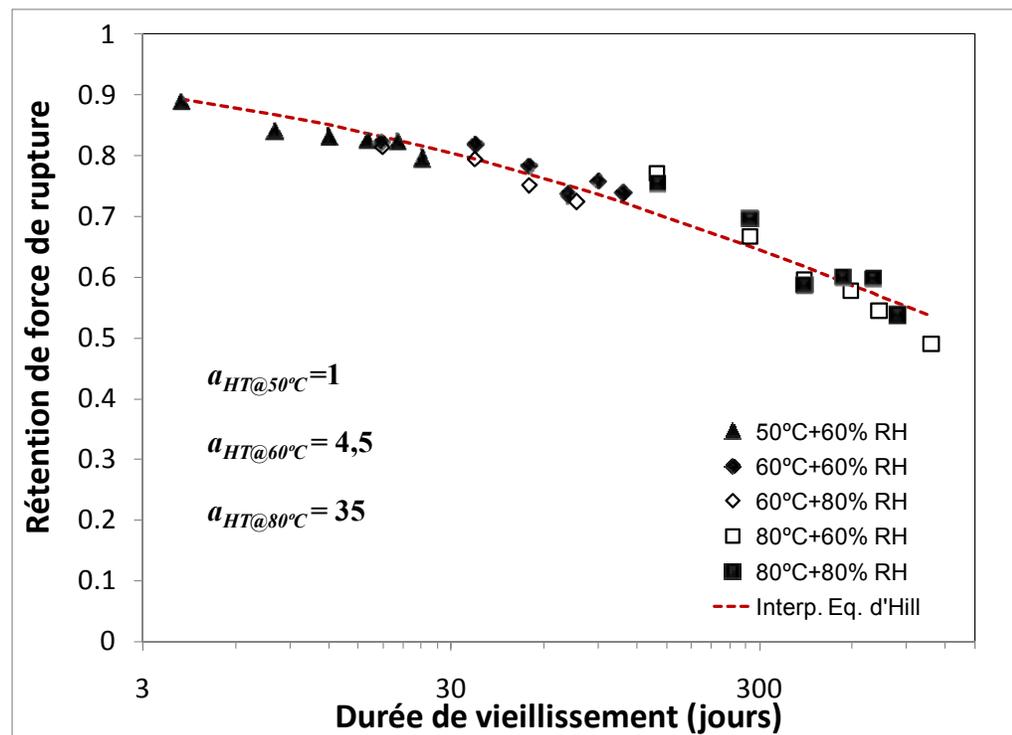


Figure 7.2 Courbe maitresse de rétention de force de rupture en fonction de la durée de vieillissement et son interpolation par l'équation d'Hill pour l'hydrolyse du Kevlar®. Les facteurs de glissement (a_{HT}) utilisés sont également inclus.

Même si on ne dispose que de trois températures pour construire ce graphe, celui-ci peut néanmoins fournir un aperçu du comportement du facteur de glissement dans la plage de températures d'intérêt, nous permettant ainsi d'esquisser un modèle prédictif pour le vieillissement hydrolytique.

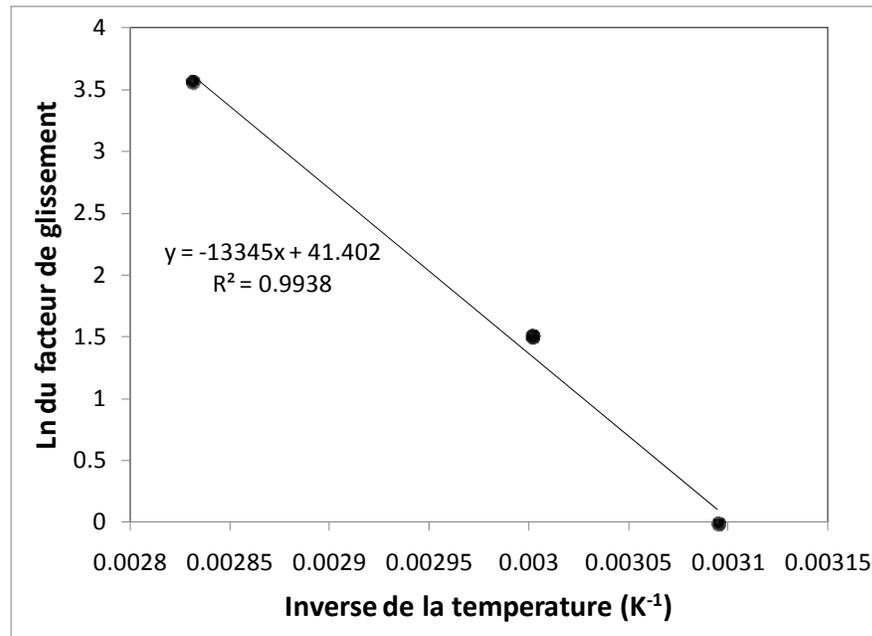


Figure 7.3 Graph d'Arrhenius pour le processus d'hydrolyse du Kevlar®.

Appuyés par des travaux menés au préalable qui soutiennent que l'hydrolyse des polycondensats est souvent régie par la loi d'Arrhenius (Bernstein *et al.*, 2005; Hunter *et al.*, 2000), et par l'apparente bonne corrélation montrée par le graphe d'Arrhenius illustré dans la figure 7.3, on peut proposer l'expression suivante reliant le facteur de glissement et la température :

$$a_T = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (7.2)$$

Dans cette équation, a_T dénote le facteur de glissement, T est la température, E_a est l'énergie d'activation du processus de vieillissement hydrolytique, R est la constante universelle des gaz et A est une constante. Les valeurs de A et E_a peuvent être estimées à partir du graphe d'Arrhenius de la figure 7.3. On obtient les valeurs de $9,56 \times 10^{17}$ et $111 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour A et E_a respectivement. L'équation (7.2) nous permet donc d'estimer le facteur de glissement à utiliser dans la courbe maitresse de la figure 7.2 pour une exposition à haute humidité menée à une température donnée. Ce facteur de glissement est utilisé pour calculer le temps de fin de vie pour une exposition à humidité élevée qui se déroule à une température donnée, ainsi

que la fraction d'endommagement entraînée par cette exposition (voir section 7.4 et 7.5). Ici, il faut rappeler qu'on a supposé que la force de rupture à une certaine température est indépendante du niveau d'humidité. La validité de cette supposition est supportée par les résultats des tests mécaniques montrés dans le chapitre 5 (voir figure 5.8 chapitre 5). Toutefois, à des niveaux d'humidité plus faibles que ceux utilisés dans cette étude, il se peut que cette supposition ne soit plus valable car dans ces conditions, il est fort probable que l'hydrolyse dépende du taux à laquelle l'eau est absorbée par l'échantillon. Ce paramètre dépend de la pression partielle de vapeur d'eau du milieu et, par conséquent, de l'humidité relative.

7.3 Modélisation des effets du vieillissement photochimique sur la force de rupture

Jusqu'ici, on a montré comment la perte de propriétés mécaniques entraînée par l'exposition à des températures élevées, ainsi que celle qui découle d'une exposition à une humidité importante, peuvent être toutes les deux estimées à l'aide d'un facteur de glissement qui obéit la loi d'Arrhenius, ce qui veut dire qu'on peut modéliser convenablement le vieillissement thermique et hydrolytique. Lorsqu'on a affaire au vieillissement photochimique (entraîné par le rayonnement lumineux) par contre, la modélisation devient moins évidente. En effet, tel qu'on l'avait montré au chapitre 5, les résultats des tests mécaniques menés sur des échantillons exposés au rayonnement UV élevé suggèrent que le vieillissement photochimique se déroule en deux étapes : une première, où la force de rupture dépend autant du flux énergétique reçu que de la température, et la deuxième, où la force de rupture devient indépendante du flux énergétique et ne dépend que de la température. Cette dernière étape semble être contrôlée par la vitesse d'amorçage de la réaction d'oxydation qui dépend du nombre de photolyses qui ont lieu à l'intérieur de l'échantillon.

La construction d'un modèle qui puisse rendre compte des deux étapes observées soulève des défis importants au niveau scientifique, d'autant plus que les données ramassées jusqu'à présent ne nous permettent pas d'établir avec certitude le moment où le processus de vieillissement photochimique passe d'une étape à l'autre. Malgré ces limitations, on va

essayer de caractériser les deux étapes séparément, pour ensuite donner quelques paramètres d'utilisation dérivés empiriquement concernant les conditions appropriées pour se servir de chacun des deux modèles.

Étant donné que dans ce cas, l'éventuel modèle prédictif pour le vieillissement par rayonnement lumineux ne peut pas être obtenu à partir des mécanismes chimiques ou physiques de dégradation déduits dans le cadre de cette étude, on a eu recours à la littérature pour trouver une relation qui puisse s'ajuster aux résultats obtenus. Une expression proposée pour décrire la vitesse de variation de la force de rupture au cours de la première étape du vieillissement photochimique, qui tient compte de l'effet cumulative de l'exposition au rayonnement ainsi que de la contribution de la température, est la suivante (Verdu, 2002b):

$$v_{FR} = v_{FR0} I^\alpha \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (7.3)$$

Dans l'équation précédente v_{FR} dénote le taux de variation de la force de rupture, I le flux énergétique reçu en fonction du temps, R la constante universelle des gaz, T la température absolue et v_{FR0} , α et E des constants propres du matériau. La variation de la force de rupture est donc donnée par :

$$\Delta F_R = \int_0^t v_{FR} dt = v_{FR0} I^\alpha \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) t \quad (7.4)$$

Où t dénote la durée de vieillissement. Afin d'estimer α , on fait varier le flux énergétique en gardant la température constante. La valeur de α peut être déterminée à l'aide du rapport de la force de rupture entre deux essais :

$$\frac{\Delta F_{Ri}}{\Delta F_{Rj}} = \frac{v_{FR0} I_i^\alpha}{v_{FR0} I_j^\alpha} = \frac{I_i^\alpha}{I_j^\alpha} \Rightarrow \ln(\Delta F_{Ri}) - \ln(\Delta F_{Rj}) = \alpha (\ln(I_i) - \ln(I_j)) \Rightarrow \alpha = \frac{\ln(\Delta F_{Ri}) - \ln(\Delta F_{Rj})}{\ln(I_i) - \ln(I_j)} \quad (7.5)$$

Bien que l'exposant α dans l'équation (7.5) soit supposé être unique pour le matériau étudié, il faut s'assurer que les deux conditions prises (désignées dans l'équation (7.5) par les indices i et j) pour effectuer le calcul appartiennent toutes les deux à la première étape de dégradation, où autant la température que le flux énergétique ont un effet sur la force de rupture en tension. La conformité à cette dernière exigence n'est pas évidente car il n'est pas possible d'établir avec certitude le moment où le changement d'étape de dégradation se produit. D'après les résultats des tests de force de rupture suite au vieillissement photochimique (figure 5.4), les seules températures pour lesquelles on peut faire une distinction entre les deux étapes sont 50 et 80 °C. En raison de ceci, les données du vieillissement photochimique à ces deux températures seront utilisées dans le calcul de l'exposant α . Dans les figures 7.4 et 7.5 on montre les courbes de force de rupture en fonction de la durée de exposition pour l'ensemble des essais de vieillissement menés à 50 °C et à 80 °C.

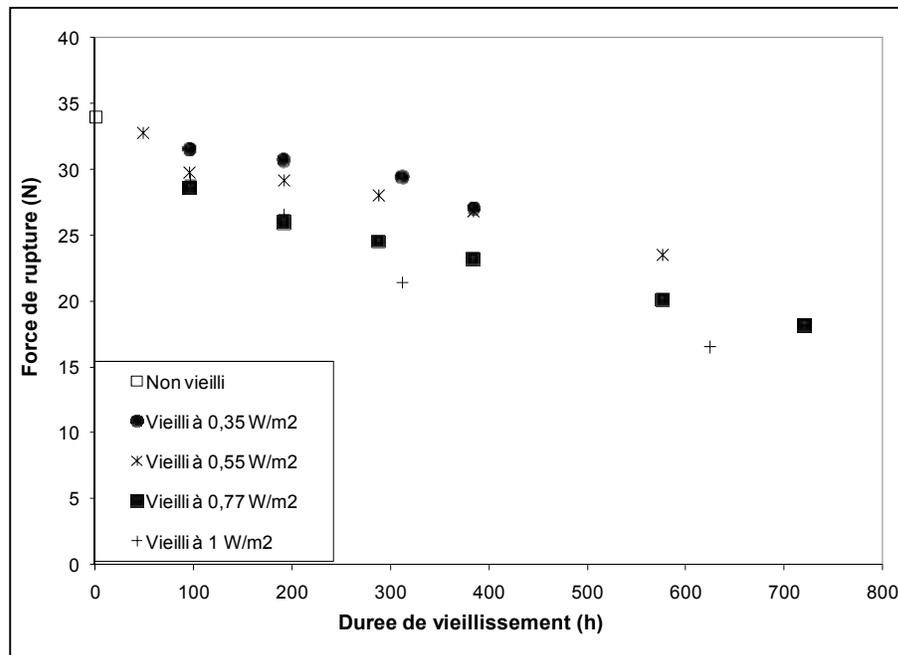


Figure 7.4 Force de rupture en fonction de la durée de vieillissement pour des essais de vieillissement menés à 50 °C.

En utilisant l'équation (7.5) pour l'ensemble de valeurs du flux énergétique comprises dans la première étape de dégradation pour chacune des deux températures (à 50 °C, ces valeurs

correspondent à 0,35, 0,55 et 0,77 W/m²; à 80 °C, les valeurs correspondantes sont 0,55 et 0,68 W/m²), on obtient les valeurs montrées dans le tableau 7.1.

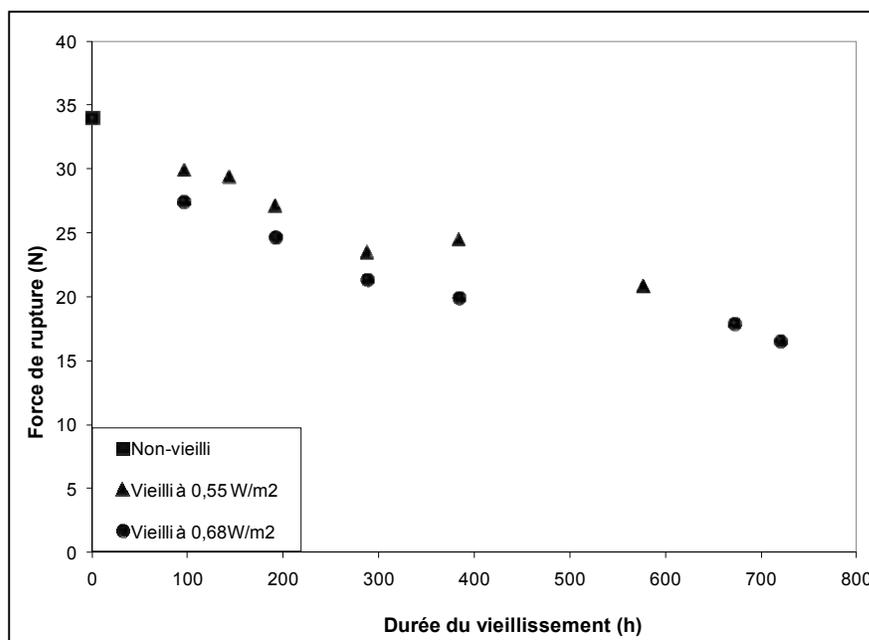


Figure 7.5 Force de rupture en fonction du temps d'exposition pour les traitements à 80 °C.

Tableau 7.1 Valeurs de α calculées pour différentes conditions d'exposition photochimique.

Conditions de vieillissement	Durée (h)	α	Conditions de vieillissement	Durée (h)	α
T: 50°C, i:0,55 W/m ² et j:0,77 W/m ²	96	0,75	T:50°C, i:0,35 W/m ² et j:0,77 W/m ²	96	1,03
	192	1,56		192	1,14
	288	1,41		384	0,56
	384	1,25	T:80°C, i:0,55 W/m ² et j:0,68 W/m ²	96	2,19
	576	0,85		192	1,43
96	1,24	288		0,84	
T: 50°C, i:0,35 W/m ² et j: 0,55 W/m ²	192	0,82	384	1,80	
	384	0,05			

La moyenne de cet ensemble de valeurs est prise comme la valeur de l'exposant α , qui correspond à 1,128.

Pour calculer E , on suit une démarche analogue à celle utilisée pour calculer α , sauf que cette fois on fait varier la température en gardant le flux énergétique constant. De cette façon on parvient à l'équation suivante :

$$E = R \left[\frac{\ln(\Delta F_{Ri}) - \ln(\Delta F_{Rj})}{\left(\frac{1}{T_j} - \frac{1}{T_i} \right)} \right] \quad (7.6)$$

Dans la figure 7.6 on montre les courbes de force de rupture en fonction de la durée d'exposition pour des essais de vieillissement menés à un flux énergétique constant de $0,77 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ et une température variable. Lorsqu'on remplace i et j par les valeurs de température correspondantes dans l'équation (7.6) (en écartant les conditions qui ne semblent pas être comprises dans la première étape de dégradation, c'est-à-dire celles pour lesquelles il n'y a pas de superposition des courbes), on obtient les valeurs illustrées dans le tableau 7.2.

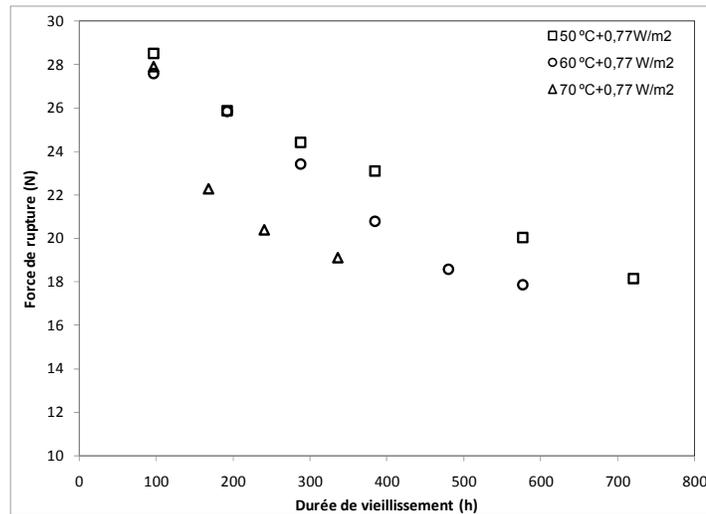


Figure 7.6 Force de rupture en fonction de la durée d'exposition pour différentes conditions de vieillissement photochimique mené à $0,77 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$.

Tableau 7.2 Valeurs de E calculées pour différentes conditions d'exposition photochimique.

I: 0,77 W/m ² , $i=50$ °C et $j=60$ °C	
Durée (h)	E (J/mol)
96,00	14100
288,00	9160
384,00	17100
576,00	13000

La valeur de E est prise comme la moyenne des valeurs de E présentées dans la table 7.2, à savoir $E= 13,33$ kJ/mol.

Finalement, la valeur de F_{R0} peut être calculée en remplaçant les valeurs $\alpha= 1,13$ et $E=13,33$ kJ/mol calculées précédemment dans l'équation (7.4). Ainsi, pour une exposition de 384 heures à 50 °C et à 0,77 W/m², on obtient une valeur de $v_{FR0}= 1,511 \times 10^{-3}$ N·s⁻¹. L'équation (7.4) avec les valeurs de constantes déterminées à partir des résultats expérimentaux est donc utilisée pour estimer la variation de la force de rupture ΔF_{Ri} suite à l'exposition au rayonnement lumineux pour la première étape de dégradation.

En ce qui concerne la deuxième étape de vieillissement photochimique, le choix d'un modèle de prédiction convenable devient moins évident. En effet, cette étape, tel qu'on a montré au quatrième chapitre, est caractérisée par le fait que la force de rupture des fils semble devenir indépendante du niveau de flux énergétique. Or, à partir des observations tirées des résultats des tests mécaniques montrés au chapitre quatre, on n'a pas de moyen d'établir avec certitude le niveau de flux énergétique pour lequel se produit la transition de la première à la deuxième étape. Malgré ces difficultés, on essaiera toutefois de construire un modèle pour la deuxième étape du vieillissement photochimique, quoique ses visées relèvent plutôt du domaine technologique et sa fiabilité soit un peu limitée.

En s'appuyant sur les résultats du chapitre 5, on présume que le niveau de flux énergétique au-dessus duquel on observe que les courbes de force de rupture en fonction du temps d'exposition commencent à se superposer correspond au seuil de la transition entre les deux

étapes de dégradation. Ce niveau de flux énergétique est montré dans le tableau 7.3 pour chacune des températures utilisées dans le programme de vieillissement photochimique.

Tableau 7.3 Flux énergétique de transition pour les différentes températures de vieillissement photochimique.

Température (°C)	Flux énergétique de transition (W/m ²)
50	1
60	0,77
70	0,68
80	0,55

Il est à noter que lorsque le flux énergétique rencontré pendant le service est égal ou dépasse la valeur indiquée au tableau 7.3 à la température correspondante, il est possible d'utiliser l'équation (7.4) en remplaçant I par la valeur de flux énergétique du tableau 7.3 appropriée. Pour estimer le flux énergétique de transition à une température autre que celles figurant au tableau 7.3, il faut faire une interpolation linéaire avec les deux températures les plus proches parmi celles listées au tableau 7.3.

7.4 Modélisation des effets combinés de la température, l'humidité et le rayonnement lumineux sur la force de rupture du tissu Kevlar[®]-PBI

Maintenant qu'on dispose d'un modèle pour estimer l'endommagement qui découle de chacun des trois facteurs de vieillissement étudiés, on peut revenir sur le modèle global du vieillissement. L'endommagement total subi par le tissu en Kevlar[®]-PBI est la somme des endommagements entraînés par chaque facteur de façon individuelle, plus la combinaison de ces facteurs (effets synergétiques), de sorte que l'endommagement total peut être exprimé par :

$$D_G = D_T + D_H + D_R + D_{TH} + D_{TR} + D_{HR} + D_{THR} \quad (7.7)$$

Où D_i dénote l'endommagement entraîné par le facteur i sur le tissu et les indices T , H et R dénotent la température, l'humidité relative et le rayonnement respectivement. Malgré le fait

que les résultats obtenus montrent que les mécanismes de dégradation pour chacun des facteurs est différent (hydrolyse des liaisons amide lors de l'exposition à humidité élevée, photo-oxydation dans le cas du vieillissement par rayonnement lumineux et une combinaison d'augmentation de la cristallinité du tissu et de coupures de chaînes du PBI amorcées thermiquement lors des expositions à des température élevées), ce qui pourrait suggérer que chaque facteur est indépendant des autres, des études sur le sujet menées au préalable indiquent que les effets synergétiques ne peuvent pas être négligés, en particulier l'effet combiné de l'humidité et du rayonnement lumineux car, pour les deux facteurs, les réactions concernées mènent à la formation du même produit, à savoir l'acide carboxylique. Ceci a évidemment un impact au niveau de la vitesse de dégradation du matériau (Carlsson et Wiles, 1985; Arnaud *et al.*, 1994; Allen et McKellar, 1978; Lemaire *et al.*, 1986). Avec la méthode de vieillissement accéléré utilisée dans cette étude, où le tissu en Kevlar[®]-PBI a été exposé « séparément » à chacun des trois facteurs étudiés (même si pendant les traitements à humidité et rayonnement élevés on pouvait fixer la température), on ne peut pas calculer certains termes croisés (effets synergétiques), ainsi que les termes correspondant aux contributions individuelles de l'humidité et du rayonnement lumineux, de telle sorte qu'il n'est pas possible de déterminer la totalité des termes inclus dans l'équation (7.7). Cependant, on peut proposer un modèle d'endommagement qui tienne compte de la contribution de chaque facteur analysé afin d'estimer une limite inférieure ou seuil minimum d'endommagement, en sachant que les termes manquants sont toujours additifs, c'est-à-dire que l'endommagement réel sera toujours plus important que celui calculé par le modèle. Le modèle proposé prend donc la forme suivante :

$$D_G = D_T + D_{HT} + D_{RT} \quad (7.8)$$

Où D_G dénote l'endommagement global et D_T , D_{HT} et D_{RT} dénotent l'endommagement entraîné par la température, la combinaison humidité-température et la combinaison rayonnement lumineux-température respectivement. En s'inspirant de la théorie d'accumulation d'endommagement de Palmgren-Miner (Rao *et al.*, 2001), on peut exprimer D_T , D_{HT} et D_{RT} par le rapport entre le temps d'exposition aux conditions données et le temps

total que le tissu peut être maintenu à ces conditions avant d’atteindre le critère de fin de vie (une diminution de 50% par rapport à la force de rupture initiale):

$$D_{i_{T,H,R}} = \frac{t_i}{t_{cr_{T,H,R}}} \quad (7.9)$$

À l’instar de la norme canadienne sur la performance des habits de protection contre le feu (Canadian Standards Association, 2001) on a pris une diminution de 50% de la force de rupture comme critère de fin de vie. Ainsi, t_{cr} dans le cas du vieillissement thermique et par humidité peut être déterminé en divisant l’abscisse du point correspondant à 50% de diminution de la force de rupture tel qu’il apparait dans la courbe maitresse par le facteur de glissement (calculé au moyen de la loi d’Arrhenius) à la température correspondante. Dans le cas du vieillissement par rayonnement lumineux, t_{cr} est donné par l’équation (7.4) en remplaçant ΔF_R par la valeur de force de rupture initiale du fil diminuée de 50% : $F_{R0}/2 = 17$ N, et I et T par les valeurs correspondant aux conditions d’exposition. On parvient donc à l’expression suivante pour déterminer le dommage global entraîné par les trois facteurs:

$$D_G = \sum_{i=1}^n \frac{t_i}{t_{cr_i}} + \sum_{k=1}^m \frac{t_k}{t_{cr_k}} + \sum_{j=1}^l \frac{t_k}{t_{cr_k}} \quad (7.10)$$

Lorsque D_G dépasse l’unité, le tissu a atteint le critère de fin de vie et devrait être remplacé. Évidemment, l’utilisation du modèle exprimé par l’équation (7.10) se base sur la tenue d’un historique d’utilisation du matériau (ou de l’habit de protection selon le cas), faute de quoi le modèle devient inutile.

Le modèle proposé présente des limitations importantes, telles que le fait que l’équation pour calculer a_{HT} soit dérivée d’un graphique d’Arrhenius ne comportant que trois points, ou que les conditions de transition entre étapes du vieillissement photochimique soient estimées empiriquement. En dépit de ces limitations, on est persuadés que ce modèle constitue un

apport valable pour l'évaluation de l'état du revêtement extérieur des habits de pompier, et qu'il suppose une amélioration par rapport aux méthodes d'évaluations basées sur des inspections visuelles simples.

Il faut aussi tenir compte de traitement de finition en Shelltite® du tissu, qui est censé améliorer la capacité du tissu à repousser l'eau. Malgré le fait que la présence de cette finition n'ait pas été mise en évidence par les analyses de caractérisation, on soupçonne que ce traitement est présent dans le tissu mais qu'il est enlevé lors du tirage et postérieur manipulation des fils. Ce traitement pourrait aussi entraîner une augmentation de la résistance hydrolytique du tissu qui n'est pas prise en considération par le modèle proposé.

7.5 Illustration de l'application du modèle de prédiction

Afin d'illustrer comment le modèle peut être utilisé dans un cas concret, on va effectuer le calcul de l'endommagement global du tissu Kevlar®-PBI dans une situation qui peut être rencontrée par les pompiers pendant l'exercice de leurs fonctions.

La situation choisie correspond à l'attaque d'un incendie à partir de l'extérieur de l'immeuble un jour relativement ensoleillé pendant une heure.

Bien que les valeurs puissent varier, on va supposer que cette situation correspond à une exposition d'une heure à une température de 80 °C, à un flux énergétique de 0,50 W/m² et à une humidité relative de 70%. Afin d'estimer la fraction d'endommagement sur le tissu Kevlar®-PBI qui découle de cette exposition, on doit déterminer tous les termes du côté droit de l'équation (7.10) car cette situation peut être décomposée en trois expositions : une exposition d'une heure à 80 °C, une exposition d'une heure à un flux énergétique de 0,50 W/m² et 80 °C et une exposition d'une heure à une humidité relative de 70% et 80 °C. La première étape de la démarche est le calcul du facteur de glissement relatif au volet température. Ce facteur est calculé à partir de l'équation de la droite dans le graphe d'Arrhenius de la figure 3.7. Cette équation prend la forme suivante :

$$\ln a_T = -12,831 \times \left(\frac{1000}{T} \right) + 27,807 \quad (7.11)$$

Dans l'équation précédente a_T est le facteur de glissement pour le vieillissement thermique à une température absolue T . Dans ce cas a_T prend la valeur de $1,98 \times 10^{-4}$. D_T peut être calculé en faisant le rapport entre la durée d'exposition et le temps où le tissu atteint le critère de fin de vie à 80 °C. Ce temps correspond au rapport entre la durée de vie déterminée à partir de la courbe maîtresse, soit en utilisant l'équation d'Hill (équation (7.1)), soit par estimation visuelle directe. En utilisant cette dernière méthode, on estime que le temps de fin de vie est d'environ 100 heures, La fraction d'endommagement qui découle du vieillissement thermique, D_T , est donnée donc par l'expression suivante :

$$D_T = \frac{t}{t_{crT@80^\circ C}} = \frac{1h}{100h/1.982 \times 10^{-4}} = 1,982 \times 10^{-6} \quad (7.12)$$

De façon similaire on calcule le facteur de glissement pour le vieillissement par humidité au moyen de l'équation de la droite du graph d'Arrhenius de la figure 7.3:

$$\ln a_{HT} = -13345 \times \left(\frac{1}{T} \right) + 41,402 \quad (7.13)$$

Dans ce cas a_{HT} prend une valeur de 37,1. D_{HT} peut être calculé selon l'expression suivante :

$$D_{HT} = \frac{t}{t_{crH@80^\circ C}} = \frac{1h}{1000h/37,096} = 0,037096 \quad (7.14)$$

Finalement, pour estimer le temps de fin de vie pour le vieillissement par rayonnement lumineux à un flux énergétique de $0,50 \text{ W/m}^2$ et une température de 80 °C, en présumant que pour ces conditions la dégradation photochimique n'a pas encore subi de transition vers la deuxième étape, on utilise l'expression suivante :

$$\Delta F_{Rcr} = v_{FR0} I^\alpha \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) t_{cr} \Rightarrow t_{cr} = \frac{\Delta F_{Rcr}}{v_{FR0} I^\alpha \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)} \quad (7.15)$$

En utilisant dans l'équation (7.4) les valeurs $\Delta F_{Rcr}=17$ N, $v_{FR0}= 1,511 \times 10^{-3}$ N/s, $I = 0,50$ W/m², $\alpha= 1,13$, $E = 13,33$ kJ/mol, $T=353,15$ K, on obtient $t_{cr}=640$ heures. D_{RT} peut alors être calculé par l'expression :

$$D_{RT} = \frac{t}{t_{cr@0,50W/m^2+80^\circ C}} = \frac{1h}{640h} = 1,562 \times 10^{-3} \quad (7.16)$$

L'endommagement global est donc donné par la somme de D_T , D_H et D_R :

$$D_G = D_T + D_{HT} + D_{RT} = 1,982 \times 10^{-6} + 0,037096 + 1,562 \times 10^{-3} = 0,03865 \quad (7.17)$$

Il faut rappeler que l'endommagement réel est plus important que celui donné par l'équation (7.10) et que cette valeur ne reflète que l'endommagement qui découle de l'exposition considérée. L'historique d'endommagement est cumulatif et doit alors tenir compte des contributions de chacune des expositions éprouvées par le matériau. L'endommagement réel est donc la somme de toutes les contributions de chaque exposition.

CONCLUSION

Le but ultime de ce projet était la construction d'un modèle prédictif pour décrire le comportement du matériau à partir des conditions d'utilisation. Afin d'aboutir à cet objectif, on a mené une étude pour évaluer l'effet que la température, l'humidité et le rayonnement lumineux avaient sur les propriétés d'un tissu fait d'un mélange de fibres Kevlar[®] et PBI actuellement utilisé dans la fabrication d'habits de protection contre le feu, notamment les propriétés mécaniques. Différentes techniques expérimentales ont été utilisées afin de caractériser les changements observés et comprendre les mécanismes concernés.

L'exposition du tissu à des températures élevées comprises dans la plage entre 190 et 320 °C, a entraîné une diminution importante de la force de rupture autant pour le tissu que pour les fils qui le constituent. Au bout de deux semaines d'exposition continue, la force de rupture diminuait de 50% ou plus pour toutes les températures de vieillissement utilisées. Le comportement de la force de rupture suite au vieillissement thermique a été modélisé à l'aide de la loi d'Arrhenius suivant deux approches : le temps de vie prédéterminé et la superposition temps-température. Toutes les deux ont offert une bonne corrélation (la superposition temps-température offrant la meilleure parmi les deux) même si l'énergie d'activation du processus de dégradation thermique que découle de chacune des deux approches est différente. Les changements de la structure chimique des fils extraits du tissu en mélange Kevlar[®]-PBI ont été observés au moyen de la spectroscopie infrarouge. Les résultats obtenus lors de l'utilisation de deux méthodes différentes d'échantillonnage, l'Attenuated Total Reflectance (ATR) et la réflexion diffuse (DR) n'ont montré aucun changement significatif de la structure chimique des fils du mélange suite au vieillissement thermique.

Des essais de diffraction des rayons X (XRD) ont été effectués afin de suivre l'évolution de la cristallinité au cours du vieillissement thermique. L'une des raisons de la bonne performance mécanique du Kevlar[®] est sa haute cristallinité qui découle de trois facteurs : d'abord, la mise en œuvre des fibres entraîne une orientation élevée dans la direction c ,

parallèle aux fibres; ensuite, les fibres ont tendance à former des ponts d'hydrogène dans la direction b , les structures coplanaires ainsi formées sont reliées par des liaisons Van der Waals. À l'encontre des prévisions initiales, les essais de diffraction des rayons X ont révélé que la cristallinité du Kevlar[®] augmentait au cours du vieillissement thermique jusqu'à atteindre un plateau correspondant à une augmentation d'environ 18%. Des essais de spectroscopie Raman ont été réalisés dans le but de confirmer les résultats obtenus en XRD. Cependant, une disparition des lignes spectrales suite au vieillissement a été observée, suggérant plutôt une diminution de la cristallinité des échantillons. En tenant compte du fait que les analyses Raman ne reflètent toujours la conformation à longue portée de l'échantillon, une hypothèse a été avancée pour expliquer les deux résultats en apparence contradictoires. Cette hypothèse soutient qu'alors que le vieillissement entraîne une croissance des cristaux dans la direction c (parallèle à l'axe des fibres) mise en évidence par les analyses XRD, il cause de même une augmentation de l'écart entre les feuilles coplanaires, mise en évidence par les analyses Raman, ce qui a aussi une incidence sur la cristallinité du Kevlar[®]. Des analyses thermiques différentielles ont été conduites afin de repérer une possible diminution de la température de transition vitreuse (T_g) du PBI pouvant indiquer une réduction de sa masse molaire. Les résultats ont montré qu'en effet, il y avait une diminution de la T_g du PBI, ce qui indique que la masse molaire du PBI a diminué, probablement comme conséquence d'un processus de rupture de chaînes déclenché par l'exposition à des températures élevées.

L'exposition à humidité relative élevée a entraîné une diminution importante de la force de rupture des fils extraits du tissu en mélange Kevlar[®]-PBI. Les résultats des tests de propriétés mécaniques nous ont permis d'observer deux caractéristiques concernant le comportement mécanique des fils lors du vieillissement par humidité : 1) l'augmentation de température semblait avoir l'effet d'accélérer la perte de performance mécanique; 2) pour une température donnée, le changement de niveau d'humidité relative avait peu d'influence sur la force de rupture. Ces observations suggèrent d'une part que l'hydrolyse du tissu est une fonction de la température, et d'une autre que l'hydrolyse est indépendante du niveau d'humidité relative pour les niveaux étudiés. Des analyses de spectroscopie infrarouge ATR

ont révélé l'apparition d'une bande d'absorption dans la région carbonyle qui était absente dans le spectre du matériau non-vieilli. Cette bande a été attribuée à la formation de groupements acide carboxylique en bout de chaîne. Ce groupement est produit lors d'une réaction d'hydrolyse des liaisons amide du Kevlar[®] catalysée par un acide. La présence de traces de sulfure dans les fils du tissu a été confirmée par des analyses de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (XDS). Ces traces sont probablement dues à des restes d'acide sulfurique, utilisé comme solvant pendant la mise en œuvre des fibres. On croit que ces restes d'acide sulfurique agissent en tant que catalyseurs de la réaction d'hydrolyse. En suivant l'évolution de l'intensité relative des bandes correspondantes aux groupements acides et aromatiques, on a pu observer que la concentration d'acide ne croissait pas de façon monotone mais plutôt convergeait vers une valeur constante. Ceci indique qu'en plus d'une réaction d'hydrolyse qui produit des groupements acides, il y a aussi une réaction de recombinaison qui les consomme et que ces deux réactions atteignent éventuellement un équilibre. En prenant en considération les observations faites lors des tests mécaniques, ainsi que les résultats en spectroscopie infrarouge et les indices suggérant une compétition entre deux réactions simultanées, un modèle pour décrire la concentration de groupements acides a été proposé et résolu par des méthodes analytiques. En ce qui concerne l'absence d'effet du rayonnement lumineux au delà d'un certain niveau de flux énergétique spécifique à chaque température, ce phénomène a été attribué à la présence de produits Photo-Fries comme produits intermédiaires de la photolyse des liaisons amide du Kevlar[®]. Ceux-ci sont hautement absorbants et leur accumulation en surface des fibres peut créer une sorte d'écran qui empêche le rayonnement UV d'atteindre les couches sous-jacentes de polymère pour amorcer la photolyse qui est à l'origine de la photo-oxydation du Kevlar[®].

Des essais de spectroscopie diélectrique ont été menés sur des échantillons du tissu vieillis thermiquement dans le but de repérer des changements du spectre des pertes diélectriques du matériau vieilli par rapport au matériau non vieilli, ainsi qu'un éventuel déplacement du pic de relaxation α vers les basses températures, un événement qui est associé à la diminution de la température de transition vitreuse du Kevlar[®]. Ceci pourrait indiquer une diminution de sa masse molaire et mettre ainsi en évidence un possible processus de coupure de chaînes

polymères. Le graphe d'Arrhenius du taux de relaxation du processus β a montré que tandis que le tissu vieilli suit un comportement arrhenien, le tissu non vieilli présente des écarts importants par rapport à celui-ci. On a proposé 3 hypothèses pour expliquer ce phénomène : 1) la perte de l'eau emmagasinée entre les lamelles cristallines, 2) une déshydrogénation du matériau qui conduit à une réticulation, 3) un changement de la structure cristalline du matériau. Les courbes maitresses des pertes diélectriques montraient un déplacement du pic de relaxation α vers les hautes températures (ou basses fréquences) lors du vieillissement. Un tel comportement est caractéristique des polymères dont la fraction cristalline augmente, ce qui vient confirmer les résultats obtenus en diffraction des rayons X pour le vieillissement thermique. Des mesures de la viscosité rotationnelle de solutions diluées de Kevlar[®] en acide sulfurique ont été effectuées afin de trouver des indices d'une diminution de la masse molaire du Kevlar. La viscosité des solutions est reliée à la masse molaire de polymères au moyen de l'équation de Mark-Houwink. Les résultats montraient que la viscosité inhérente des solutions ne diminuait pas de façon monotone avec le temps et/ou la température de vieillissement. De plus, la viscosité inhérente souvent augmentait lors du vieillissement, un fait qui se traduit par une augmentation de la masse molaire. L'incertitude de la méthode de mesure limite les possibilités de proposer des explications pour les phénomènes observés.

Des expressions basées sur la loi d'Arrhenius ont été formulées pour modéliser le vieillissement thermique et le vieillissement par humidité, tandis qu'une relation tenant compte autant du niveau de flux énergétique que de la température a été proposée pour modéliser les deux étapes de vieillissement photo-chimique. L'équation proposée pour exprimer l'endommagement subi par le tissu en Kevlar[®]-PBI en fonction des trois facteurs étudiés s'inspire de la théorie de l'accumulation d'endommagement de Palmgren-Miner. Cette équation permet d'estimer un seuil inférieur d'endommagement qui correspond à la sommation des fractions d'endommagement qui résultent des expositions à chacun des trois facteurs analysés.

Un schéma illustrant les conclusions au niveau scientifique tirées de cette étude est montré dans la figure 8.1.

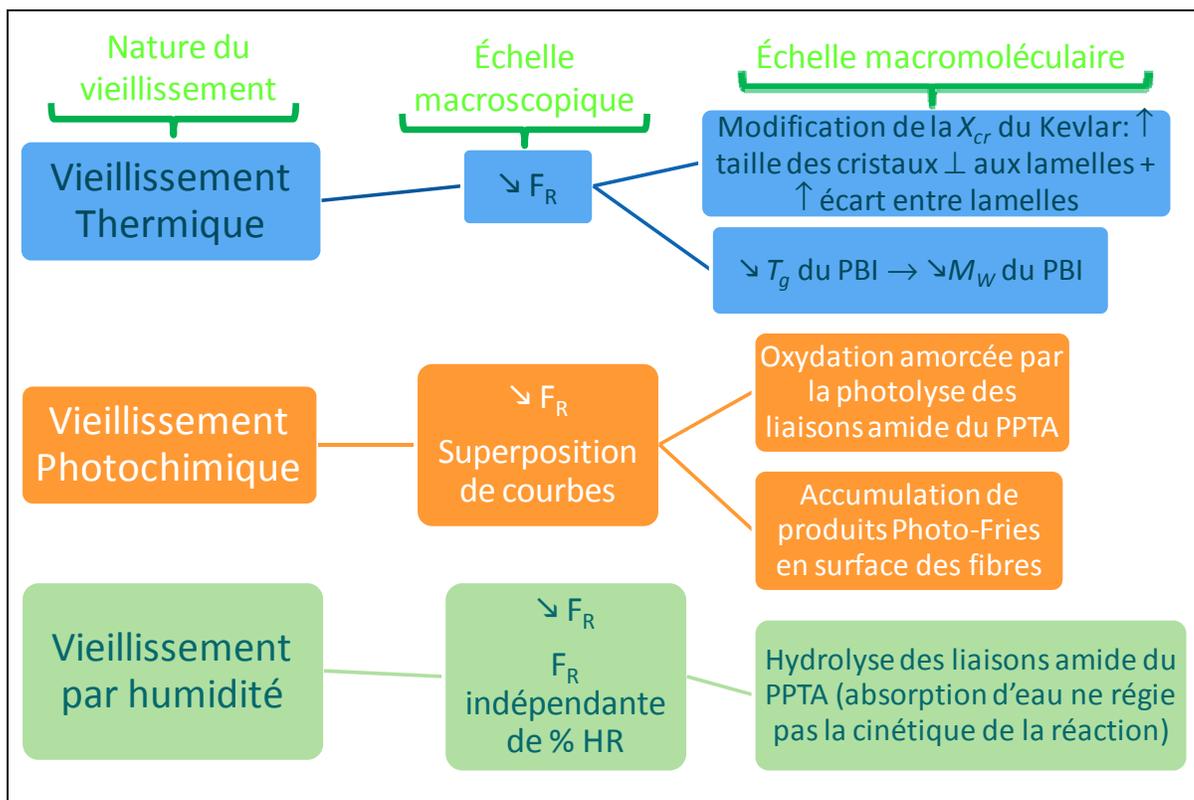


Figure 8.1 Conclusions au niveau scientifique tirées pendant cette étude.

CONTRIBUTION ORIGINALE DE CETTE THÈSE

Les contributions de cette étude sont les suivantes :

- 1) La construction d'un modèle mathématique permettant d'estimer le niveau d'endommagement de base subi par un tissu fait d'un mélange de fibres Kevlar[®] et PBI qui découle de l'exposition à trois agents de vieillissement environnementaux, la température, l'humidité et le rayonnement lumineux.
- 2) La caractérisation des effets des agents de vieillissement mentionnés précédemment sur les propriétés mécaniques du tissu et de ses fils constituants, notamment la force de rupture en tension de fils.
- 3) L'amélioration des connaissances par rapport aux mécanismes de dégradation à l'échelle moléculaire responsables de déclencher les changements au niveau des propriétés macroscopiques comme la force de rupture des fils.
- 4) La proposition d'une nouvelle hypothèse visant à expliquer les différences constatées par des travaux précédents concernant la cristallinité du tissu suite à des traitements à température élevée et mises en évidence lors des essais de caractérisation du tissu par diffraction de rayons X et analyses Raman.
- 5) L'analyse des phénomènes de relaxation diélectrique du tissu en Kevlar[®] et en Kevlar[®] non-mélangé avant et après être soumis à des traitements à température élevée. À notre connaissance, une telle analyse n'avait pas été entreprise auparavant.
- 6) Le développement d'un modèle mathématique basé sur les résultats des analyses FTIR par ATR qui permet de décrire l'évolution de la concentration de groupements acide carboxylique au cours d'une réaction d'hydrolyse éprouvée par le Kevlar[®] lorsque celui-ci est soumis à des conditions d'humidité relative importante.

PERSPECTIVES ET RECOMMANDATIONS

Pendant le déroulement de ce projet de recherche, on a réalisé que ce sujet offrait plusieurs tournures dont l'approfondissement pourrait enrichir cette étude. On a décidé de ne pas poursuivre ces différentes voies de recherche ouvertes au fur et à mesure qu'on avançait dans ce projet par manque de compétences, ressources ou temps, mais on est persuadés que l'étude approfondie de certains aspects laissés de côté dans cette thèse pourront compléter les résultats de ce travail. Ces perspectives d'étude sont les suivantes :

- 1) L'étude des paramètres textiles, tels que la friction interfibrillaire, le nombre de tours du fil par unité de longueur, la densité linéaire des fils ou le glissement entre les fibres à l'intérieur d'un même thoron. Cet aspect n'a pas été abordé dans ce projet de recherche. Le fait que l'importante perte de rétention de force mécanique constatée suite au vieillissement thermique se produise sans qu'il y ait des signes de modification de la structure chimique du tissu, nous amène à croire que ces paramètres jouent un rôle important au niveau de comportement en rupture des fils et il est fort probable qu'ils soient affectés par l'exposition à des températures, humidité ou rayonnement élevés. Il serait donc intéressant d'étudier ces paramètres pour compléter une étude globale du vieillissement.
- 2) La comparaison des temps de vie estimé à partir du modèle prédictif (voir chapitre 7), qui équivaut à une réduction de 50% de la force de rupture des fils extraits du tissu, avec la valeur de la force de rupture des fils extraits du revêtement extérieur lorsque celui-ci a subi un vieillissement naturel « réel », c'est-à-dire un vieillissement résultant de l'accumulation d'expositions en conditions courantes de service. Cette comparaison aiderait à valider le modèle ou, au cas où l'écart entre la valeur prédite et la valeur réelle soit trop important, à introduire des corrections afin de rendre plus robuste le modèle prédictif.

En ce qui concerne les recommandations, bien qu'on n'ait pas trouvé d'indices d'une modification chimique du Kevlar[®] suite au vieillissement thermique, cette possibilité ne peut pas encore être écartée. Il conviendrait donc de trouver des méthodes plus appropriées pour

mesurer la masse molaire du Kevlar[®] (spectroscopie de masse, chromatographie, etc.) afin de s'assurer que le vieillissement thermique n'a pas de conséquences sur la structure chimique du Kevlar[®].

De même, afin de rendre le modèle global de prédiction de l'endommagement plus robuste, il serait convenable de mettre en place un programme de vieillissement accéléré permettant de déterminer les termes manquants de l'équation (7.7) qu'on n'a pas inclus dans le modèle proposé (équation (7.8)).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adhi, K. P., R. L. Owings, T. A. Railkar, W. D. Brown et A. P. Malshe. 2003. "Femtosecond ultraviolet (248 nm) excimer laser processing of Teflon (PTFE)". *Applied Surface Science*, vol. 218, p. 17 - 23.
- Allen, N. S. et R. S. McKellar. 1978. « Photochemistry of commercial polyamides ». *Journal of polymer science Macromolecular reviews*, vol. 13, p. 241-281.
- American Society of Testing and Materials. 1995., *Standard Test Method for Breaking Strength and Elongation of Textile Fabrics (Grab Test)*. ASTM D 5034-95. West Conshohocken (PA): American Society of Testing and Materials, 10 p.
- American Society of Testing and Materials. 2001, *Standard Test Method for Tensile Properties of Yarns by the Single Strand Method*, ASTM D 2256-02, West Conshohocken (PA): American Society of Testing and Materials, 10 p.
- American Society of Testing and Materials. 2004, *Standard Practice for Operating Arc Light Apparatus for Exposure of Non-Metallic Materials*. ASTM G 155-04a, West Conshohocken (PA): American Society of Testing and Materials, 10 p.
- An, Seung Kook. 1999. "Flammability Measurement and Thermal Aging of Chemical Protective Suits". *Sen'I Gakkaishi (Journal of the Society of Fiber Science and Technology)*, vol. 55, n° 10, p. 464-472.
- Arnaud, René, Elizabeth Fanton et Jean-Luc Gardette. 1994. "Photochemical behaviour of semi-aromatic polyamides". *Polymer Degradation and Stability*, vol. 45, p. 361-369.
- Arpin, M. et C. Strazielle. 1977. "Characterization and conformation of aromatic polyamides: poly(1,4-phenylene terephthalamide) and poly(p-benzamide) in sulphuric acid". *Polymer*, vol. 18, p. 591-598.
- Arrieta, C., É. David, P. Dolez et T. Vu-Khanh T. 2010. "Thermal aging of a blend of high performance fibers". *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 115, n° 5, p. 3031-3039.
- Arrieta, C., É. David, P. Dolez et T. Vu-Khanh T. 2010. 2011. "X-ray diffraction, Raman and differential thermal analyses of the thermal aging of a Kevlar®-PBI blend fabric". *Polymer Composites*, vol. 32 , n° 3, p 362-367.
- Arrieta, C., É. David, P. Dolez et T. Vu-Khanh T. 2010. "Hydrolytic and Photochemical Aging Studies of a Kevlar®-PBI Blend". *Polymer Degradation and Stability*, soumis le 14 octobre 2010.
- Auerbach I. 1986. "Kinetics for the degradation of Nylon and Kevlar® Parachute materials". *Collection of technical papers – AIAA 9th Aerodynamic Decelerators and Balloon Technology Conference*, p. 254-262.

- Barham P. J., R. A. Chivers, D. A. Jarvis, J. Martinez-Salazar et A. Keller. 1981. "A new look at the crystallization of polyethylene. I. The initial fold length of melt-crystallized material". *Journal of Polymer Science : Polymer Letters Edition*, vol. 19, n° 11, p. 539-547.
- Bernstein, R., D. K. Derzon et Kenneth Gillen. 2005. "Nylon 6.6 accelerated aging studies: Thermal-oxidative degradation and its interaction with hydrolysis". *Polymer Degradation and Stability*, vol. 88, n° 3, p. 480-488.
- Bourbigot, S., X. Flambard et F. Poutch. 2001. "Study of the Thermal Degradation of High Performance Fibres-Application to Polybenzazole and P-Aramid Fibres". *Polymer degradation and Stability*, vol. 74, p. 283-290.
- Bourbigot, S. et X. Flambard. 2002a. "Heat Resistance and Flammability of High Performance fibres; A Review". *Fire Materials*, vol. 26, p. 155-168.
- Bourbigot, S., X. Flambard, M. Ferreira et F. Poutch. 2002b. "Blends of Wool with High Performance Fibers as Heat and Fire Resistant Fabrics". *Journal of Fire Sciences*, vol. 20, p. 3-22.
- Boyd, R. H. et F. Liu. 1997. "Dielectric Spectroscopy of Semicrystalline Polymers". In *Dielectric spectroscopy of polymeric materials*, sous la dir. de Runt, James P. et John J. Fitzgerald, p. 107-136. Washington, DC: American Chemical Society.
- Bruno, T. J. et P. D. N. Svoronos. 1989. *CRC Handbook of Basic Tables for Chemical Analyses*, Boca Raton: CRC press. 517 p.
- Budrugaec, P. 2000. "On the evaluation of the thermal lifetime of polymeric materials which exhibit a complex mechanism of thermal degradation consisting of two successive reactions". *Polymer Degradation and Stability*, vol. 67, p. 271-278.
- Bulkin, B. J., F. DeBlase et M. M. Lewin. 1986. "Raman Spectroscopy Applied to Polymer analysis : Low Frequency Spectra of Polyester Fibers". *Proceedings of SPIE*, vol. 665, p. 234-242.
- Campbell, D et J. R. White. 1989. *Polymer characterization, physical techniques*, 1st ed. New York : Chapman and Hall. 362 p.
- Canadian Standards Association. 2001. *Firefighters' protective clothing for protection against heat and flame*, CAN/CGSB-155.1. 15 p.
- Carlsson, D. J. et M. Wiles. 1969. "The photodegradation of polypropylene films. II. Photolysis of ketonic oxidation products". *Macromolecules*, vol. 2, n° 6, p. 587-597.
- Carlsson D. J., L. H. Gan et D. M. Wiles. 1975. "The Photolyses of Fully Aromatic Amides". *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 53, p. 2337-2344.

- Carlsson D. J., L. H. Gan et D. M. Wiles. 1978. "Photodegradation of Aramids. II. Irradiation in Air". *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, vol. 16, p. 2365-2376.
- Carlsson, D. J. et Wiles D. M. 1985. "Degradation". In *Encyclopedia of Polymers Science and Engineering*, vol. 4, sous la dir. de Francis, M. H., p. 630-697. New York: John Wiley & Sons.
- Celina, M., K. T. Gillen et R. A. Assink, 2005, "Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 90, p. 395-404.
- Comité Européen de Normalisation. 2006. "Vêtements de protection pour sapeurs pompiers – Exigence de performance pour les vêtements de protection pour la lutte contre l'incendie", EN 469, Bruxelles : Comité Européen de Normalisation.
- Cole, K. 2007. "Vibrational Spectroscopy of Polymer Composites" In *Vibrational Spectroscopy of Polymers: Principles and Practice*, sous la dir. de Everall, N. J., J. M. Chambers et P. R. Griffiths, New York: John Wiley & Sons.
- Colom, X., T Garcia, J. J. Suñol, J. Saurina et F. Carrasco. 2001. "Properties of PMMA artificially aged". *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. n° 1-3. p. 287, 308.
- Couderc, H. 2008. « Composites polyester amorphe – montmorillonite. Influence des nanoparticules sur les dynamiques de relaxation moléculaires », Thèse de doctorat en physique, Saint-Etienne de Rouvray, Université de Rouen, 217 p.
- Coyle J. D. 1978. "Photochemistry of Carboxylic Acid Derivatives". *Chemical Reviews*, vol. 78, n°2, p. 97-123.
- David, E., C. Arrieta, P. Dolez, T. Vu-Khanh, H. Couderc et M. F. Fréchette. 2010. « Dielectric Properties of High Performance Fibers ». In *Conference of Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*. (West Lafayette, Oct. 17-20, 2010).
- Day, M., J. D. Cooney, et T. Suprunchuk. 1988. "Durability of Firefighters' Protective Clothing to Heat and Light". *Textile Research Journal*, vol. 58, n° 3, p. 141-147.
- DeVries K. L., B. A. Lloyd et M. L. Williams. 1971. "Reaction rate model for fracture in polymeric fibers". *Journal of Applied Physics*, vol. 42, n° 12, p. 4644-4653.
- DeVries, K. L., D. Gustaveson et R. Smith. 1978. "Review of Experimental Investigations of Molecular Phenomena Associated with fracture in Polymers" In *Durability of macromolecular materials* (Miami Sept. 11-14 1978). p. 199-209. Washington, DC: American Chemical Society.

- Dolez, P. 2006. *Évaluation de l'effet du vieillissement sur les propriétés protectrices des habits de combat d'incendie*. IRSST 099-379. Montréal (Québec): Institut de recherche Robert-Sauve en sante et sécurité du travail.
- Downing Jr., J. et J. A. Newell. 2004. "Characterization of Structural Changes in Thermally Enhanced Kevlar[®]-29 Fiber". *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 91, p. 417-424.
- Dupont. 2000. "Kevlar[®]: Technical Guide". 32 p.
- Elias, H-G. 1997. *An Introduction to Polymer Science*, 1st éd., New York: VCH Publishers. 470 p.
- Fayolle, B., L. Audouin et J. Verdu. 2000. "Oxidation induced embrittlement in polypropylene - a tensile testing study". *Polymer Degradation and Stability*, vol. 70, p. 330-340.
- Fayolle, B., L. Audouin et J. Verdu. 2002. "Initial steps and embrittlement in the thermal oxidation of stabilised polypropylene films". *Polymer Degradation and Stability*, vol. 75, n° 1 p. 123-129.
- Fayolle, B., A. Tcharkhtchi et J. Verdu. 2004. "Temperature and molecular weight dependence of fracture behaviour of polypropylene films". *Polymer Testing*, vol. 23, n° 8, p. 939-947.
- Flynn, J. H. 1995. "A critique of lifetime prediction of polymers by thermal analysis". *Journal of thermal analysis*, vol. 44, p. 499-512.
- Fréchet J. M. M., T. G. Tessier, C. G. Wilson et H. Ito. 1985. "Poly [p-(formyloxy)styrene]: Synthesis and Radiation-Induced Decarbonylation". *Macromolecules*, vol. 18, p. 317-321.
- Genc, G., B. Alp, D. Balkose, S. Ulku et A. Cireli. 2006. "Moisture sorption and thermal characteristics of polyaramide blend fabrics". *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 102, n° 1, p. 29-38.
- Gies, A. P., D. M. Hercules, S. T. Ellison et W. K. Nonidez. 2006. "MALDI-TOF MS study of poly(p-phenylene terephthalamide) fibers". *Macromolecules*, vol. 31, n° 3, p. 941-947.
- Gillen, K. T., R. L. Clough et J. Wise. 1993. "Extrapolating Accelerated Thermal Aging Results: A Critical Look at the Arrhenius Method". *Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry*, vol. 34, p. 185.
- Gillen, K., M. Celina, R. L. Clough et J. Wise. 1997. "Extrapolation of Accelerated Aging Data – Arrhenius or Erroneous?". *Trends in Polymer Science*, vol. 5, n° 8, p. 250-258.

- Glotin, M. et L. Mandelkern. 1983. "On the Use of Raman-Active Longitudinal Acoustic Modes in the Study of Polyethylene Lamellar Structures". *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, vol. 21, n° 1, p. 29-43.
- Ha-Anh, T et T. Vu-Khanh. 2005. "Prediction of mechanical properties of polychloroprene during thermo-oxidative aging". *Polymer Testing*, vol. 24, n° 6, p. 775-780.
- Habeger, C. C., D. W. Coffin et B. Hojjatie. 2001. "Influence of Humidity Cycling Parameters on the Accelerated Creep of Polymeric Fibers", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, vol. 39, p. 2048-2062.
- Hamilton, L. E., B. M. Gatewood et P. M. A. Sherwood. 1994. "Photodegradation of High Performance Fibers". *Polymer Stability*, vol. 26, n° 12, p. 39-45.
- Hawkins, W. L. 1965. « Oxidative degradation of high polymers », *Oxidation and combustion reviews*, vol. 1, p. 169-221.
- Hindeleh A. et Sh. M. Abdo. 1989a. "Effects of annealing on the crystallinity and microparacrystallite size of Kevlar[®] 49 fibres". *Polymer*, vol. 30, n° 2, p. 218-224.
- Hindeleh A. et Sh. M. Abdo. 1989b. "Relationship between crystalline structure and mechanical properties in Kevlar[®] 49 fibres". *Polymer Communications*, vol. 30, n° 6, p. 184-186.
- Hindeleh A. M., R. Hoseman, G. Hinrichsen et H. Springer. 1990. "Paracrystallinity, microparacrystal size and molecular weight distribution of Kevlar[®] 49 fibres, exposed to elevated temperatures. *Polymer Communications*, vol. 31, p. 205-208.
- Horrocks, R., H. Eichhorn, A. Schwanke, N. Saville et C. Thomas. 2001. "High Performance Fibres". In *Thermally Resistant Fibers*, sous la dir. de Hearle J W S (editor), p. 281-324. Cambridge (UK): Woodhead Pub.
- Hunter, L, J. W. White, P. H. Cohen et P. J. Biermann. 2000. "A materials aging problem in theory and practice". *John Hopkins apl technical digest*, vol. 21, n° 4, p. 575-581.
- Ivanov, V. B., I. I. Barashkova, V. V. Selikhov, V. N. Vysotsky, Yu. Yu. Yakoviv, R. A. Sadekova et N. N. Barashkov. 1992. "Photooxidation and photodestruction of modified polyamides". *Polymer Degradation and Stability*, vol. 35: p. 267-276.
- Iwamoto, R. et K. Ohta. 1984. "Quantitative surface analysis by Fourier transform attenuated total reflection infrared spectroscopy". *Applied Spectroscopy*, vol. 38, n° 3, p. 359-365.
- Jacques, B., M. Werth, I. Merdas, F. ThomINETTE et J. Verdu. 2002. "Hydrolytic ageing of polyamide 11.1. Hydrolysis kinetics in water". *Polymer*, vol. 43, p. 6439-6447.
- Jain, A. et V. Kalyani. 2002. "Thermally Induced Structural Changes in Nomex Fibers". *Bulletin of Material Science*, vol. 25, n° 4, p. 341-346.

- Jain, A. et V. Kalyani. 2003. "Thermal Aging of Twaron Fibers". *High Performance Polymers*, vol.15, p. 105-129.
- Jakubowicz, I. 2004. "Research, standardization and practice in accelerated aging tests". *Polymer*, vol. 49, n° 5, p. 321-326.
- Jonscher, A. K. 1996. *Dielectrical relaxation in solids*, London: Chelsea dielectric press. 380 p.
- Kausch H. H. 1977. "Origin, Extent and Effect of Molecular Stress Concentration in Fibrillar Structures". *Polymer Engineering and Science*, vol. 19 n° 2, p. 140-144.
- Kausch, H. H. 1986. "Intersegmental interactions and chain scission". In *Failure of Plastics*, sous la dir. de Brostow, Witold et Roger Corneliusen, p. 84-97. New York: Hanser Pub.
- Kausch, H. H. et J. G. Plummer. 1994. "The Role of Individual Chains in Polymer Deformation". *Polymer*, vol. 35, n° 18, p. 3848-3857.
- Kohama, S, J Gong, K. Kimura, S. Yamazaki, T. Uchida, K. Shimamura et K. Kimura. 2008. "Morphology control of poly(2,2-phenylene-5,5-bibenzimidazole) by reaction-induced crystallization during polymerization". *Polymer*, vol. 49, n° 7, p. 1783-1791.
- Kremer, F. et A. Schonhals. 2003. *Broadband dielectric spectroscopy*, New York: Springer. 729 p.
- Lawson, J. R. 1996. *Fire Fighter's Protective Clothing and Thermal Environments of Structural Fire Fighting*. NISTIR 5804. Gaithersburg (MD): National Institute of Standards and Technology, 22 p.
- Lemaire, J., J. L. Gardette, A. Rivaton et A. Roger. 1986. « Dual Photo-chemistries in aliphatic Polyamides, Bisphenol A Polycarbonate and Aromatic Polyurethanes-A Short Review". *Polymer Degradation and Stability*, vol. 15, p. 1-13.
- Li, X. G. et M. R. Huang. 1999. "Thermal Degradation of Kevlar[®] Fiber by High Resolution Thermogravimetry". *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 71, p. 565-571.
- Liu, X. et W. Yu. 2006. "Evaluating the Thermal Stability of High Performance Fibers by TGA". *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 79, p. 937-944.
- Mäkinen, H. 1992. "The Effect of Wear and Laundering on Flame-Retardant Fabrics", In *Symposium on Performance of Protective Clothing*, Jun 18-20 1991, Montreal (Québec).
- Mandelkern, L., R. G. Alamo and M. A. Kennedy. 1990. "Interphase thickness of linear polyethylene". *Macromolecules*, vol. 23, n° 21, p. 4721-4723.

- Mandelkern, L. 1985. "The Relation between Structure and Properties of Crystalline Polymers". *Polymer*, vol. 17, n° 1, p. 337-350.
- Martinez-Salazar, J., P. J. Barham et A. Keller. 1985. "The identification of the initial lamellar thickness of polyethylene crystals grown from the melt using synchrotron X-radiation". *Journal of Materials Science*, vol. 20, n° 5, p. 1616-1624.
- Mead J. W., K. E. Mead, I. Auerbach et R. H. Ericksen. 1981. "Accelerated Aging of Nylon 6,6 and Kevlar® 29 in Elevated Temperature, Elevated Humidity, Smog and Ozone". *ACS Organic Coatings and Plastic Chemistry Preprints*, vol. 44, p. 336-342.
- Meyer, A., N. Jones N, Y Lin et D. Kranbuehl D. 2002. "Characterizing and modeling the hydrolysis of polyamide-11 in a pH 7 water environment". *Macromolecules*, vol. 35, p. 2784-2798.
- Morgan, R. J. et C. Pruneda. 1987. « The characterization of the chemical impurities in Kevlar® 49 fibers ». *Polymer*, vol. 28, n° 2, p. 340-346.
- Morgan R. J. et N. L. Butler. 1992. "Hydrolytic degradation mechanism of Kevlar® 49 fibers when dissolved in sulfuric acid". *Polymer Bulletin*, vol. 27, p. 689-696.
- Mosquera, M. E. G., M. Jamond, A. Martínez-Alonso et J. M. D. Tascón. 1994. "Thermal Transformations of Kevlar® Aramid Fibers during Pyrolysis: Infrared and Thermal Analysis Studies". *Chemical Materials*, vol. 6, p. 1918-1924.
- Musto, P., F. E. Karasz et W. J. MacKnight. 1993. "Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy on the Thermo-Oxidative Degradation of Polybenzimidazole and of a Polybenzimidazole/Polyetherimide Blend". *Polymer*, vol. 34, n° 14, p. 2934-2945.
- Neagu, E., P. Pissis, L. Apekis, J. L. Gomez Ribelles. 1997. "Dielectric relaxation spectroscopy of polyethylene terephthalate (PET) films". *Journal of physics D: applied physics*, vol. 30, p. 1551-1560.
- Parimala, H. V. et K. Vijayan. 1993. "Effect of Thermal Exposure on the Tensile Properties of Kevlar® Fibres". *Journal of Materials Science Letters*, vol.12, p. 99-101.
- Park, S. J., M. K. Seo, T. J. Ma et D. R Lee. 2002. "Effect of Chemical Treatment of Kevlar® Fibers on Mechanical Interfacial Properties of Composites". *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 252, n° 1, p. 249-255.
- Peterlin, A. 1977. "Fracture of fibrous polymers". *Polymer engineering and science*, vol. 18, n° 14, p. 1062-1067.
- Powell S. C., R. L. Kiefer, P. L. Pate et R. A. Orwoll. 1991. "The Effects of Atomic Oxygen and Ultraviolet Radiation on two Aramid Materials". *Polymer Preprints*, vol. 32, n° 1, p. 122-123.

- Radhakrishnan, C.K., Rosamma Alex et G. Unnikrishnan. 2006. "Thermal, ozone and gamma ageing of styrene butadiene rubber and poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends". *Polymer degradation and stability*, vol. 91, n° 4, p. 902-910.
- Rao, J. S., A. Pathak et A. Chawlak. 2001. "Blade Life, A Comparison by Cumulative Damage Theories". *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, vol. 123, pp. 886-892.
- Rebouillat, S. 2001. "Aramids". In *Thermally Resistant Fibers*, sous la dir. de Hearle, J. W. S. (editor), p. 23-61. Cambridge (UK): Woodhead Pub.
- Rossi, R. M. et T. Zimmerli. 1996. "Influence of humidity on the radiant, convective and contact heat transmission through protective clothing materials", ASTM STP 1273. West Conshohocken (PA): American Society of Testing and Materials, 11 p.
- Rossi, R. M. 2003. "Fire fighting and its influence on the body". *Ergonomics*, vol. 46, n° 10, p. 1017-1023.
- Rossi, R. M., W. Boll et R. Stämpfli. 2008. "Thermal and Mechanical Performance of Firefighters' Protective Clothing After Heat Exposure". *International Journal of Occupational Safety and Ergonomics*, vol. 14, n° 1, p. 55-60.
- Scariah, K. J., V. N. Krishnamurthy, K. V. C. Raio et M. Srinivasan. 1987. "Synthesis and Properties of New Polybenzimidazoles and N-Phenyl Polybenzimidazoles with Flexibilizing Spacers on the Polymer Backbone". *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, vol. 25, n° 10, p. 2675-2687.
- Schonhals A. 1997. "Dielectric Properties of amorphous polymers". In *Dielectric spectroscopy of polymeric materials*, sous la dir. de Runt, James P. et John J. Fitzgerald, p. 81-106, Washington DC: American Chemical Society.
- Shubha, M., H. V. Parimala et K. Vijayan. 1993. "Moisture Uptake by Kevlar® Fibres". *Journal of Materials Science Letters*, vol. 12, p. 60-62.
- Šimon, P. 2009. "Material stability predictions applying a new non-arrhenian temperature function". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 97, n° 2, p. 391-396.
- Struik, L. C. E. 1985. "Aging, Physical". In *Encyclopedia of Polymers Science and Engineering, Vol. 1*, sous la dir. de Francis, M. H., p. 595-611. New York: John Wiley & Sons.
- Sweeney, D., J. A. Newell, S. Picerno et T. Kurzeja. 2002. "Influence of Thermal Treatment on the Recoil Compressive Strength of Kevlar®-29 Fibers". *High Performance Polymers*, vol. 14, p. 133-143.

- Szép, A., P. Anna, I. Csontos, Gy. Marosi, Sz. Matko et Gy. Bertalan. 2004. "Micro Raman and atomic force microscopy analysis of naturally aged polyethylene". *Polymer Degradation and Stability*, vol. 85, n° 3 Spec. Iss., p. 1023-1027.
- Tencate. 2010. Gemini Specifications.
- Terselius, Bjorn, Ulf W. Gedde et Jan-Fredrik Jansson. 1986. "Mechano-Chemical Phenomena in Polymers". In *Failure of Plastics*, sous la dir. de Brostow, Witold et Roger D. Corneliussen, p. 273-286. New York: Hanser Publishers.
- Thorpe, P. A. et D. A. Torvi. 2004. "Development of Non-Destructive Test Methods for Assessing Effects of Thermal Exposures on Fire Fighters' Turnout Gear". *Journal of ASTM International*, vol. 1, n° 6, p. 74-87.
- Thominette F., I. Merdas et J. Verdu. 2002. "Ageing of PA 11 pipes in CO₂ medium: A tool to predict their residual lifetime". *Proceedings of the 21st International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering*, vol.3, p. 15-21.
- Torvi, D. A. et G. V. Hadjisophocleous. 1999. "Research in Protective Clothing for Firefighters: State of the Art and Future Directions". *Fire Technology*, vol. 35, n° 2, p. 111-130.
- Toy, M. S. et R. S. Stringham. 1986. "Photooxidative Degradation Studies of Kevlar[®]-29 Fabric". *Polymeric materials science and engineering, Proceedings of the ACS division of polymeric material*, vol. 54, p. 312-315.
- Tsai, C. L. et C. H. Chiang. 2000. "Characterization of the Hygric Behavior of Single Fibers". *Composites Science and Technology*, vol. 60, p. 2725-2729.
- Valentine L. 1958. "Studies on the Sorption of Moisture by Polymers. I. Effect of crystallinity". *Journal of Polymer Science*, vol. 27, p. 313-333.
- Venyaminov, S. Yu. et F. G. Prendergast. 1997. "Water (H₂O and D₂O) molar absorptivity in the 1000-4000 cm⁻¹ range and quantitative infrared analysis of aqueous solutions". *Analytical Biochemistry*; vol. 248, p. 234-245.
- Verdu, J. 1997. « Analyse physico-chimique des polymères ». In *Techniques de l'ingénieur, traité techniques d'analyse*.
- Verdu, J. 2002a. « Vieillissement Chimique des Plastiques: Aspects Généraux ». In *Techniques de l'ingénieur, traité plastiques et composites*. 14 p.
- Verdu, J. 2002b. « Différents types de vieillissement chimique des plastiques ». In *Techniques de l'ingénieur, traité plastiques et composites*. 14 p.
- Verdu, J., X. Colin, B. Fayolle et L. Audouin. 2006. « Methodology of Lifetime Prediction in Polymer Aging ». *Journal of testing and evaluation*, vol. 35, n° 3, p. 1-8.

- Villar-Rodil, S., A. Martinez-Alonso et J. M. D.Tascon. 2001a. "Studies on Pyrolysis of Nomex Polyaramid Fibers". *Journal of Analytical and applied Pyrolysis*, vol. 58-59, p. 105-115.
- Villar-Rodil, S., J. I. Paredes, A. Martinez-Alonso et J. M. D.Tascon. 2001b. "Atomic Force Microscopy and Infrared Spectroscopy Studies of the Thermal Degradation of Nomex Aramid Fibers". *Chemistry of Materials.*, vol. 13, p. 4297-4304.
- Villar-Rodil, S., J. I. Paredes, A. Martinez-Alonso et J. M. D.Tascon. 2002. "Combining Thermal Analysis With Other Techniques to Monitor the Decomposition of Poly(m-phenylene Isophthalamide)". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 70, p. 37-43.
- Warley, R. L. et J. R. Halladay. 2005. "Effect of ambient temperature and cure state on the age stiffening of a cured NR/BR blend". *Polymer Testing*, vol. 24, n° 6, p. 678-683.
- Williams, G. 1997. "Theory of Dielectric Properties". In *Dielectric spectroscopy of polymeric materials*, sous la dir. de Runt, James P. et John J. Fitzgerald, p. 3-65. Washington, DC: American Chemical Society.
- Wu, C. 1997. "Light-scattering Characterization of the Molecular Weight Distributions of Some Intractable Polymers". *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 8, n° 4, p. 177-183.
- Zhbankov, R. G. et O. N. Tretinnikov. 1985. "Account of the nonideal character of the contact between a sample and the reflecting element in the quantitative ATR infrared analysis of polymers". *Polymer Science U.S.S.R.*, vol. 27, n° 10, p. 2471-2477.
- Zhurkov, S. N., V. A. Zakrevskii, V. E. Korsukov et V. S. Kusenko. 1972. "Mechanism of submicrocrack generation in stressed polymers", *Journal of polymers science part A-2: Polymer physics*, vol. 10, n° 8, p. 1509-1520.
- Zimmerman J. 1986. "Failure Mechanisms in Polymeric Fibers" In *Failure of Plastic.*, sous la dir. de Brostow, Witold et Roger Corneliusen, p. 430-442. New York: Hanser Pub.