



Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid

Mouna Ben Hassine

► To cite this version:

Mouna Ben Hassine. Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid. Autre. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2013. Français. NNT : 2013ENAM0048 . pastel-00941411

HAL Id: pastel-00941411

<https://pastel.hal.science/pastel-00941411>

Submitted on 3 Feb 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

Doctorat ParisTech

THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité “ Mécanique - Matériaux ”

présentée et soutenue publiquement par

Mouna BEN HASSINE

le 29 Octobre 2013

Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid

Directeur de thèse : **Xavier COLIN**

Co-direction de la thèse : **Moussa NAIT-ABDELAZIZ et Fahmi ZAIRI**

Jury

M. François-Xavier PERRIN, Professeur, MAPIEM, Université du Sud Toulon-Var

M. Raphael ESTEVEZ, Professeur, SIMAP, Université Joseph Fourier de Grenoble

M. Lucien LAIARINANDRASANA, Maître de Recherche, HDR, Centre des matériaux, Mines ParisTech

Mme Florence BRUNO, Ingénieur de recherche, Responsable du pôle matériaux&procédés, LRCCP

M. Xavier COLIN, Professeur, PIMM, ENSAM Paris

M. Moussa NAIT-ABDELAZIZ, Professeur, LML, Université Lille 1

M. Fahmi ZAIRI, Maître de conférences, HDR, LML, Université Lille 1

M. Christophe TOURCHER, Ingénieur de recherche, LME, EDF R&D

M. Gregory MARQUE, Ingénieur de recherche, MMC, EDF R&D

Rapporteur

Rapporteur

Président du jury

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Invité

Remerciements

Je souhaite remercier, en premier lieu, l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse :

- Messieurs Raphael Estevez et François-Xavier Perrin pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Vos remarques pertinentes m'ont permis d'élargir ma vision du monde des polymères aussi bien sur des aspects de la physico-chimie que de la mécanique. Je vous remercie pour vos rapports complets et intéressants ainsi que pour les discussions très intéressantes que nous avons eues lors de la soutenance.

- Mes remerciements vont également à Monsieur Lucien Laiarinandrasana qui m'a fait l'honneur de présider le jury ainsi que Madame Florence Bruno pour avoir examiné mon travail de thèse.

Ce fut un réel honneur pour moi d'avoir échangé avec vous sur mes travaux.

Ce travail est avant tout un travail d'équipe. Ainsi, mes sincères remerciements sont adressés à mes directeurs de thèse qui m'ont beaucoup appris aussi bien sur le côté humain que scientifique, et énormément aidé pour l'aboutissement de ce travail.

- Je te remercie Xavier, pour ton aide précieuse en cinétique chimique et en vieillissement des polymères. Tu avais confiance en moi en m'associant à tes recherches, d'abord durant le stage de master et ensuite pour ce travail de thèse. Tu as réussi à me faire mûrir scientifiquement durant ces trois dernières années. Ce fut un vrai plaisir de travailler avec toi et je serais honorée de pouvoir continuer notre collaboration.

- Je te remercie Moussa, pour tout ce que tu m'as appris. J'ai énormément apprécié ton regard bienveillant à mon égard. J'ai été honorée qu'un grand chercheur tel que toi m'ai transmis une infime partie de ses connaissances. J'ai, en particulier, énormément apprécié ton suivi et tes conseils avisés sur la partie mécanique de la rupture de ce travail. Ta sympathie, ta gentillesse et ton soutien m'ont été précieux !

- Je te remercie Fahmi pour ta disponibilité, ton écoute et ta gentillesse. J'ai particulièrement apprécié ton dynamisme, et ta grande réactivité face à toutes mes interrogations. Je te remercie de m'avoir transmis ta rigueur de travail qui m'a été utile pour mener à bien cet ambitieux projet. J'ai beaucoup apprécié nos échanges scientifiques qui m'ont permis d'améliorer mes connaissances en mécanique des élastomères, et au-delà de cela tes qualités humaines. Ta bonne humeur (et en particulier tes « blagues à deux balles ») a été clairement un atout pour rendre la mécanique plus digeste !

Remerciements

J'ai eu le plaisir de travailler également avec Christophe Tourcher et Grégory Marque, qui sont mes encadrants industriels à EDF.

- Je te remercie Christophe, car tu étais toujours attentif à mes besoins et au bon avancement du travail. Je te remercie pour ta bonne humeur et pour ton soutien permanent. Ton professionnalisme était un atout indéniable pour le bon déroulement du projet. Un grand merci !

- Je te remercie Grégory, pour ton suivi, tes conseils et tes remarques pertinentes lors des réunions d'avancement. Ton regard avisé sur mon travail m'a été bénéfique. Ce qui sera sans aucun doute un avantage pour nos futurs projets au sein d'EDF R&D.

- Je ne peux manquer d'exprimer ma reconnaissance chaleureuse et sincère à mademoiselle Ingrid Sellier qui m'a suivi officiellement au début de la thèse et « officieusement » jusqu'à ma soutenance. Un grand merci pour ton soutien inconditionnel et tes encouragements !

Ces trois années de collaboration me laisseront un formidable souvenir professionnel, mais aussi humain. Un énorme merci encore du fond du cœur à cette superbe équipe : Xavier, Moussa, Fahmi, Christophe, Grégory et Ingrid. Vous étiez une sorte de famille pour moi et j'apprécie également tous vos efforts pour m'avoir aidé à préparer mon avenir.

Un immense merci à toute l'équipe d'EDR R&D, en particulier les deux chefs de groupes avec lesquelles j'ai interagi, Messieurs Philippe Barathon (LME-M24) et Nicolas Prompt (MMC-T25) qui m'ont fait confiance en m'associant à leur département R&D respectif. Je remercie également l'ensemble des personnes qui sont intervenues de près ou de loin dans cet ambitieux projet : chercheurs, ingénieurs et techniciens.

Un grand merci à Messieurs Michel Der Mahe (de l'organisme MAI - Materials Ageing Institute) et Cédric Lorthioir (de l'institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est) pour leurs explications pertinentes et les échanges très constructifs que nous avons eus lors des caractérisations microscopiques et des analyses RMN.

Un grand merci également à toute l'équipe du laboratoire PIMM pour leur sympathie de tous les jours, leur soutien et leur accueil chaleureux : Abbas, Sedigheh, Odile, Christophe, Farida, Jemma, Paulo, Gaelle...

Un merci à tous mes professeurs de l'Université Paris 12. Un clin d'œil tout particulier à Madame Valérie Langlois et Monsieur Daniel Grande qui m'ont donné envie de faire des sciences et de la recherche. Je me souviendrai toujours de votre soutien, de votre reconnaissance et de vos conseils...

Remerciements

J'aimerais remercier tous ceux, qui m'ont témoigné leur amitié et m'ont accompagné pendant cette aventure. Je pense plus spécialement à Alex (mon cher co-bureau, merci pour les échanges scientifiques mais aussi pour ces trois années de complicité !), Inès (merci d'avoir été toujours à mes côtés !), Fatma (ma chère amie, tu es d'une gentillesse unique !), Fidèle (merci pour tous tes conseils que j'ai appliquée à la lettre !), Nidhal (tu es arrivée au bon moment !), Wissam (merci pour ta bonne humeur !), Yahya (merci pour ta gentillesse et ton amabilité !), Maéva (la communication au travers la vitre va certainement nous manquer !), Manuella et Octavie (allez c'est déjà la dernière ligne !).

Merci pour votre soutien et vos encouragements et pour tous les bons moments passés ensemble. Je vous témoigne ici toute ma reconnaissance et mon amitié la plus sincère.

Je remercie également mes amies qui n'ont pas pu venir à ma soutenance mais qui ont, en quelque sorte, chacun à leur manière, contribué à l'aboutissement de ce travail. Je pense évidemment au trio en or : Amira, Nahla et Raouen.

Plus que tout, je remercie ma famille qui m'a toujours soutenue dans mes choix de parcours et a toujours su me donner du réconfort quand j'en avais besoin.

Un grand merci à ma sœur Safa, mon frère Aymen, ma tante Najiba, mon beau-frère Mohamed et mon petit neveu Adam. Vous étiez pour moi ma bouffée d'air !

Je dédie ce travail plus particulièrement à mes chers parents en témoignage de ma profonde affection et mon éternelle reconnaissance pour leur soutien inconditionnel pendant toutes mes études et leur présence, malgré la distance qui nous séparait durant ces années.

MERCI A TOUS !

;-)

Table des matières

<i>Introduction générale.....</i>	<i>3</i>
<i>Chapitre I. Structure chimique et comportement mécanique des élastomères : Effet du vieillissement</i>	
I. Elastomère.....	9
II. Propriétés mécaniques des élastomères chargés.....	35
III. Phénomène de vieillissement.....	46
IV. Thermo-oxydation.....	48
V. Couplage vieillissement thermique-vieillissement mécanique.....	61
<i>Conclusion.....</i>	<i>63</i>
<i>Chapitre II. Matériaux d'étude et techniques de caractérisation</i>	
I. Techniques de caractérisation.....	73
II. Matériaux d'étude, préparation et caractérisation initiale des échantillons.....	88
III. Conditions de vieillissement thermique accéléré.....	118
<i>Chapitre III. Conséquences de la thermo-oxydation sur les propriétés physico-chimiques de l'EPDM : Étude expérimentale et modélisation cinétique</i>	
I. Etat de l'art.....	125
II. Protocole expérimental	126
III. Modifications à l'échelle moléculaire.....	128
VI. Modifications à l'échelle macromoléculaire.....	149
<i>Conclusion.....</i>	<i>162</i>
<i>Chapitre IV. Conséquences de la thermo-oxydation sur les propriétés mécaniques de l'EPDM industriel : Étude expérimentale et modélisation</i>	
I. Protocole expérimental.....	167
II. Effet du vieillissement thermique sur le comportement monotone en grandes déformations.....	170
<i>Conclusion sur le critère basé sur le défaut intrinsèque.....</i>	<i>200</i>
III. Effet du vieillissement thermique sur le comportement viscoélastique en grandes déformations.....	201
<i>Conclusion partielle sur le modèle de comportement.....</i>	<i>222</i>
Conclusions.....	229
Perspectives.....	233
Annexe technique.....	237
Résumé-Abstract	

Introduction générale

Contexte industriel

Les réseaux souterrains de distribution d'électricité moyenne tension (HTA) ont connu plusieurs mutations importantes ces quarante dernières années. Vers les années 1975, les câbles électriques à isolation synthétique ont été introduits dans le réseau en remplacement progressif des câbles à isolation papier imprégné. Parallèlement, les accessoires de raccordement ont également évolué. Les premiers accessoires étaient rubanés soit en ruban papier imprégné, soit en ruban synthétique EPR (Ethylene Propylene Rubber). Dans les années 80, la technologie « Rétractable à Chaud » (appelé aussi thermo-rétractable) a été introduite. Enfin, depuis une vingtaine d'années les accessoires de type « Rétractables à Froid » (RF) sont largement utilisés sur le réseau HTA français par ERDF (Electricité Réseau Distribution France). Cette technique a été principalement retenue pour sa simplicité de mise en œuvre et sa fiabilité après montage. Hormis la défaillance électrique, les principales causes possibles de défaillance des jonctions sont liées à des problématiques de tenue mécanique des composants constitutifs (perte d'étanchéité, déchirure, etc.). Une fois installées sur câbles, les jonctions RF restent légèrement expansées et leurs composants élastomériques voient naturellement les contraintes mécaniques relaxer au cours du temps. A cette relaxation vient se superposer un vieillissement de nature thermochimique en service. A terme la combinaison de ces deux effets, peut générer une diminution de la pression à l'interface câble/accessoire et causer la perte de l'étanchéité à l'eau. De plus, le vieillissement thermique peut conduire à la fragilisation de la protection externe. D'autre part, l'application de contraintes mécaniques dues à l'état expansé de la protection peut conduire à terme à une déchirure de cette dernière. Sans cette première barrière, le corps électrique de la jonction sera en contact avec de l'eau (ou l'humidité du sol) qui pourra provoquer à plus ou moins long terme le claquage de l'isolation du câble ou du corps électrique de la jonction.

Bien que peu de jonctions RF subissent des défaillances en service, il n'existe pas, à l'heure actuelle, de modèle permettant de prédire leur durée de vie. Or, cette prédiction de la durée de vie est devenue une problématique majeure des exploitants du réseau HTA français pour des raisons aussi bien économiques que de fiabilité.

Approche scientifique adoptée

Le travail de la présente thèse se focalise sur l'étude de la protection externe en EPDM (Ethylène Propylène Diène Monomère) des jonctions RF. Cet élément est essentiel car il assure l'étanchéité des jonctions vis-à-vis de l'environnement. Il s'agit, en effet, de la première barrière protectrice. Sa dégradation peut entraîner la ruine prématurée de la liaison électrique. L'objectif visé est la proposition d'un outil de prédiction de durée de vie des protections externes des jonctions combinant les effets du vieillissement thermique (échauffement par effet Joule) et du vieillissement mécanique (expansion sur les câbles). Pour atteindre cet objectif, l'approche adoptée au cours de la thèse peut être décomposée en trois étapes :

- La première étape de l'étude portera sur l'effet du vieillissement thermique sur la structure chimique de la gomme EPDM pure, la matrice EPDM vulcanisée au soufre non stabilisée non chargée, et la matrice EPDM vulcanisée au soufre stabilisée au tri-méthyl-quinoléine (TMQ) non chargée. L'objectif sera de déterminer les mécanismes d'oxydation et de stabilisation contre l'oxydation des chaînes EPDM, et de réversion/post-vulcanisation des ponts inter-chaînes soufrés. Un modèle cinétique général sera dérivé de ces mécanismes pour mieux comprendre la dégradation thermique de l'élastomère EPDM industriel. Pour valider ce modèle et identifier ses principaux paramètres, nous aurons recours à des essais de vieillissement thermique en atmosphère oxydante à haute température (typiquement entre 70 et 170°C). Les différents échantillons seront régulièrement analysés et caractérisés par différentes techniques courantes de laboratoire pour déterminer les modifications à différentes échelles structurales des chaînes EPDM et des ponts inter-chaînes soufrés : les groupements chimiques par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), les variations de masse par thermogravimétrie, la densité de réticulation par gonflement dans un solvant adéquat et le module caoutchoutique par spectrométrie mécanique (DMTA).

- La deuxième étape concernera l'étude du comportement mécanique de l'élastomère EPDM industriel après vieillissement accéléré. En premier lieu, une analyse des propriétés ultimes en termes de déformations et de contraintes à la rupture sera réalisée dans le but de développer un critère de rupture à l'échelle macroscopique pour des conditions étendues de températures et de temps. Ainsi, à partir d'une équivalence temps-température et en se basant sur le concept de défaut intrinsèque et l'approche de la mécanique de la rupture, un critère prédictif

de rupture de la protection externe des jonctions sera déterminé. En second lieu, l'effet du vieillissement thermique (en absence de sollicitation mécanique) sur la relaxation viscoélastique des contraintes mécaniques de l'élastomère EPDM industriel sera étudié. L'objectif sera de déterminer un mécanisme de relaxation et d'en déduire un modèle cinétique permettant de prédire l'impact du vieillissement thermique sur la relaxation des contraintes mécaniques. Pour valider ce modèle et identifier ses principaux paramètres, nous réaliserons des essais de relaxation sur des échantillons préalablement vieillis à haute température (typiquement entre 130 et 200°C). Une modélisation de type visco-hyperélastique, intégrant des paramètres pertinents émanant de la microstructure du matériau, établira un lien entre la microstructure et la réponse mécanique du matériau. Les principales modifications structurales de l'élastomère EPDM industriel seront caractérisées par gonflement dans un solvant adéquat (densité de réticulation) et par des essais de multi-relaxations sur un cycle charge/décharge en grandes déformations (relaxation viscoélastique des contraintes).

- La troisième étape portera sur l'étude des couplages vieillissement chimique-sollicitation mécanique. L'objectif sera d'étudier les effets combinés de la température, de l'oxygène et d'une déformation imposée sur le comportement macroscopique de l'élastomère EPDM industriel. Pour valider ces couplages, nous réaliserons des essais de relaxation à haute température (typiquement entre 130 et 170°C) en atmosphère oxydante. Les mécanismes de dégradation identifiés, dans la première étape de l'étude, pourront être intégrés dans la loi de comportement visco-hyperélastique et permettre ainsi, la prédiction du comportement mécanique à long terme de l'élastomère EPDM industriel en service.

L'ensemble de ces étapes seront organisées dans ce manuscrit sous la forme de quatre chapitres :

- Le premier chapitre bibliographique exposera quelques généralités sur la structure chimique et le comportement macroscopique des élastomères. Il présentera les différents types de vieillissements possibles, les effets de la thermo-oxydation sur la microstructure et ses conséquences sur le comportement macroscopique des élastomères.

- Dans le second chapitre, les différentes techniques de caractérisation, les matériaux de l'étude et les résultats des caractérisations initiales seront exposés.

- Le troisième chapitre portera sur les conséquences multi-échelles de la thermo-oxydation sur les propriétés physico-chimiques de la matrice EPDM. Tout d'abord, la caractérisation de la

thermo-oxydation à l'échelle moléculaire sera réalisée par spectroscopie IRTF et thermogravimétrie. Sur la base de ces résultats, un modèle cinétique général de thermo-oxydation de la matrice EPDM sera proposé. Ensuite, la caractérisation de la thermo-oxydation à l'échelle macromoléculaire sera réalisée par chromatographie d'exclusion stérique pour l'EPDM linéaire de départ, et par gonflement dans un solvant adéquat, spectrométrie mécanique (DMTA) et traction uniaxiale pour les matrices EPDM vulcanisées au soufre et l'élastomère EPDM industriel. Sur la base de ces résultats, le modèle cinétique établi sera complété pour prédire l'évolution de la masse molaire des chaînes élastiquement actives du réseau EPDM matriciel.

- Le quatrième chapitre présentera les conséquences de la thermo-oxydation sur les propriétés mécaniques de l'élastomère EPDM industriel. En premier lieu, les conséquences du vieillissement thermique sur les propriétés ultimes seront examinées. Sur la base de ces résultats, en combinant l'équivalence temps-température, la mécanique de la rupture et la notion de défaut intrinsèque, nous proposerons un modèle prédictif de rupture. Dans un second lieu, l'effet du vieillissement thermique sur la réponse viscoélastique du matériau en grande déformation sera exposé. Sur la base de ces résultats expérimentaux, un modèle de type visco-hyperélastique intégrant les cinétiques matériaux sera établi. En dernier lieu, la modélisation sera affinée en prenant en compte un couplage thermomécanique équivalent aux conditions réelles en service.

Chapitre I

Structure chimique et comportement mécanique des élastomères : Effet du vieillissement

Cette étude bibliographique est structurée en cinq parties :

Dans un premier temps, nous présenterons quelques généralités sur la structure chimique et le comportement macroscopique des élastomères, en particulier sur leurs propriétés mécaniques.

Nous donnerons ensuite une définition générale du terme « vieillissement » et nous présenterons ses différents types. Ensuite, nous nous intéresserons plus particulièrement au mécanisme de vieillissement par thermo-oxydation. Enfin, nous étudierons ses effets sur la microstructure et le comportement macroscopique des élastomères en s'appuyant sur diverses données recueillies dans la littérature.

Table des matières

I. Elastomères	9
I.1. Description générale des élastomères	9
I.2. Présentation de l'Ethylène Propylène Diène Monomère (EPDM)	10
I.3. Composition chimique et élaboration des élastomères insaturés chargés	11
I.3.1. Formulation	12
I.3.2. Vulcanisation/réticulation des matrices élastomériques	13
I.3.3. Renforcement des matrices élastomériques par des charges	25
I.3.4. Stabilisation	31
II. Propriétés mécaniques des élastomères chargés	35
II.1. Comportement viscoélastique	35
II.2. Elasticité caoutchoutique	39
II.3. Propriétés particulières des élastomères aux grandes déformations	41
II.3.1. Effet Mullins	41
II.3.2. Effet Payne	42
II.3.3. Relaxation	43
II.3.4. Propriétés ultimes et courbes enveloppes	45
III. Phénomène de vieillissement	46
III.1. Qu'est-ce que le vieillissement ?	46
III.2. Vieillissement physique	46
III.3. Vieillissement chimique	47
IV. Thermo-oxydation	48
IV.1. Schéma général de thermo-oxydation des polyoléfines	48
IV.2. Application aux EPDM	52
IV.3. Influence des ponts inter-chaînes sur la durabilité	53
IV.3.1. A l'échelle moléculaire : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	55
IV.3.2. A l'échelle macromoléculaire : Analyse thermique mécanique dynamique (DMTA)	58
IV.3.3. A l'échelle macroscopique : Traction uniaxiale	59
V. Couplage vieillissement thermique-vieillissement mécanique	61
Conclusion	63
Références	64

I. Elastomères

I.1. Description générale des élastomères

Au cours des dernières années, les scientifiques et les industriels ont porté un grand intérêt aux polymères thermoplastiques présentant des propriétés élastomériques [1].

Les élastomères, souvent appelés « caoutchoucs », représentent une grande famille de matériaux polymères naturels ou synthétiques et sont utilisés dans un grand nombre d'applications. L'ajustement de leurs propriétés d'usage nécessite une bonne connaissance de leur composition chimique, de leur morphologie aux échelles macromoléculaires et microstructurales, de leur procédé d'élaboration et de leurs propriétés physico-chimiques. Les élastomères présentent plusieurs propriétés spécifiques dont principalement :

- **Une faible température de transition vitreuse T_g** : La transition dite « vitreuse » T_g (« g » pour « glass » en anglais) est l'une des propriétés caractéristiques des polymères, et en particulier des élastomères. Elle traduit le passage, à température croissante, d'un état d'équilibre métastable à un état hors d'équilibre. La transition vitreuse n'est pas une transition au sens thermodynamique, mais plutôt une transition de type cinétique [2] au cours de laquelle une modification significative des propriétés physiques du matériau apparaît.

A l'échelle macromoléculaire, la température de transition vitreuse T_g est associée à une modification du degré de liberté du mouvement des segments de chaînes en fonction du volume libre. En effet, lorsque la température d'un élastomère augmente, on observe à partir de T_g , une agitation thermique suffisante pour surmonter les forces d'interaction entre les segments de chaînes [3]. La T_g dépend ainsi de la mobilité des chaînes et, par conséquent, de la densité de réticulation. Elle est également fonction de l'encombrement stérique des segments de chaînes et de leur polarité.

Dans le cas des EPDM, la température de transition vitreuse T_g dépend de la teneur en unités éthylène (Eth) et propylène (Prop). Elle est inférieure à la température ambiante et peut varier, par exemple, de -55°C pour les élastomères avec une faible fraction d'unités de Prop jusqu'à des valeurs pouvant être légèrement positives pour les élastomères à très haute teneur en Prop. Cette variation, quasi-linéaire en général, peut être décrite de manière satisfaisante par une loi des mélanges de type Gordon-Taylor [4] :

$$T_g = \sum w_i T_{gi} \quad \text{Équation 1}$$

où w_i est la fraction massique de l'élément i dans le mélange et T_{gi} est la température de transition vitreuse de l'élément i .

- **Une élasticité caoutchoutique à température ambiante** : D'après la théorie de l'élasticité caoutchoutique, la chaîne de polymère dans un réseau réticulé se comporte comme un ressort entropique. Lorsque la chaîne est tendue, l'entropie est faible, vu le nombre réduit des conformations disponibles. Une fois que la contrainte de sollicitation appliquée est supprimée (force extérieure), la force de rappel fait revenir la chaîne de polymère à son état d'équilibre (état d'origine non étiré).

- **Une structure souvent amorphe (exempte de cristallinité)** : Les EPDM qui contiennent une fraction massique en unités Eth inférieure à 55% sont complètement amorphes et ne sont pas auto-renforcés. Par contre, lorsque la fraction massique en Eth est de l'ordre de 60 à 70%, les longues séquences d'Eth forment des domaines cristallins [5, 6].

- **Un réseau tridimensionnel** : La structure en réseau du polymère réticulé est indispensable pour éviter l'écoulement des chaînes et permettre à l'élastomère, à l'état solide, de conserver ses propriétés dimensionnelles à long terme. Cette structure de réseau est en général obtenue grâce à la formation d'un certain nombre de liaisons chimiques inter-macromoléculaires (ou ponts) suite à l'incorporation d'agents de réticulation dans la gomme élastomère pendant sa mise en œuvre.

I.2. Présentation de l'Ethylène Propylène Diène Monomère (EPDM)

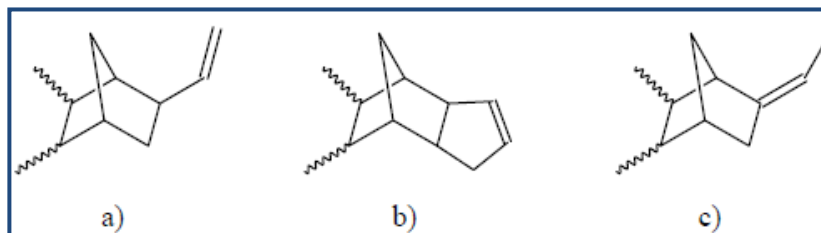
Les premiers élastomères synthétiques présentant une importance commerciale sont les polybutadiènes (1910-1914) et les polychloroprènes (1932-1933). Les élastomères à base d'éthylène et de propylène sont apparus en 1960. Parmi l'ensemble des caoutchoucs synthétiques, l'EPDM possède la croissance de production la plus rapide. Il s'agit d'un élastomère à squelette hydrocarboné avec un petit nombre d'insaturations comme groupements latéraux résultant de la copolymérisation de trois monomères : l'éthylène, le propylène et un diène (monomère insaturé non conjugué).

Il existe un grand nombre d'EPDM commerciaux se différenciant par leurs caractéristiques structurales liées à :

- **La fraction molaire ou massique des différents monomères constitutifs** : L'introduction de monomère Prop dans une chaîne polyéthylène (PE) conduit, par exemple, à une diminution importante du taux de cristallinité.

- **La distribution de masse molaire et la masse molaire moyenne de la gomme élastomère (avant réticulation) :** Ces deux caractéristiques vont fortement influencer la viscosité du polymère pendant sa mise en œuvre, mais aussi les propriétés élastiques et à la rupture du polymère réticulé.
- **Les conditions de mise en œuvre :** Citons, par exemple, la température et la durée de réticulation mais aussi de conditionnement.
- **La nature du monomère diène :** Le monomère insaturé non conjugué est incorporé dans la formulation de manière contrôlée. Il permet de faciliter le processus de réticulation par activation des positions allyliques (en cas de vulcanisation au soufre) et ainsi, de doter le matériau de propriétés mécaniques intéressantes pour une application donnée. Différents travaux de recherches ont montré que le comportement des EPDM vis-à-vis de la vulcanisation [7-11], la réversion [12], le vieillissement [12] et l'oxydation [13] dépend, outre des agents de réticulation utilisés, de la nature du diène introduit.

La Figure 1 montre les monomères diènes commerciaux les plus utilisés : le 5-vinylidène-2-norbornène (VNB), le dicyclo-pentadiène (DCPD) et le 5-éthylidène-2-norbornène (ENB) [7, 14, 15].



**Figure 1. Structure chimique des monomères diènes commerciaux les plus courants :
(a) VNB, (b) DCPD et (c) ENB.**

Les atomes de carbone tertiaires (provenant du propylène) et les doubles liaisons confèrent à ces composés une sensibilité à l'oxydation. Mais, dans la plupart des applications, ces matériaux sont fortement modifiés par vulcanisation et par l'addition d'un agent renforçant en grande quantité, tel que le noir de carbone. Ces propriétés peuvent être encore améliorées par l'ajout de stabilisants.

I.3. Composition chimique et élaboration des élastomères insaturés chargés

De manière générale, l'élaboration d'un élastomère poly-diénique tel que l'EPDM requiert deux étapes importantes : une mise en œuvre avec polymérisation des monomères et une formulation par l'ajout de nombreux ingrédients, tels que les charges, les antioxydants,

etc. Ces deux étapes sont suivies d'un mélangeage et d'une vulcanisation de la matrice élastomérique.

I.3.1. Formulation

La formulation s'impose dans la mesure où les matrices élastomériques, même vulcanisées, ne possèdent pas les propriétés nécessaires pour des applications industrielles. Il est donc nécessaire d'ajouter aux élastomères de nombreux ingrédients ayant chacun un rôle bien défini :

- **Les plastifiants** : Ces composants améliorent certaines propriétés du matériau telles que la tenue au froid par exemple, mais également ils facilitent la mise en œuvre du mélange. En effet, les plastifiants permettent une augmentation de la mobilité des chaînes macromoléculaires et facilitent l'incorporation des différents ingrédients de la formulation et leur dispersion. Ainsi, ils contribuent aux propriétés mécaniques finales de l'élastomère après vulcanisation [16, 17]. Les plastifiants peuvent être soit à base d'huile minérale, soit à base de produits d'origine animale ou de synthèse.
- **Les agents de vulcanisation** : Il s'agit d'un ensemble d'agents chimiques dont le rôle est de favoriser la formation des liaisons chimiques inter- et intra-chaînes. Le choix du système de vulcanisation dépend du type de vulcanisation (au soufre ou par peroxyde principalement).
- **La charge** : Elle peut être soit renforçante (afin d'améliorer les propriétés mécaniques de la matrice) soit non renforçante (ajoutée pour des raisons économiques). Nous pouvons citer par exemple le noir de carbone (renforçant) et les argiles (renforçantes ou non).
- **Les stabilisants** : Ils sont utilisés en petite quantité (en raison de leur faible solubilité dans la matrice polymère) et ils ont pour rôle la protection de l'élastomère contre l'oxygène, l'ozone et les radiations UV. Les stabilisants sont soumis à des réglementations qui ont pour but de limiter des risques dus à leur emploi : par exemple, leur toxicité et nuisance pour l'environnement dans le cadre du stockage des déchets et du rejet des matériaux hors d'usage. Il s'agit en général de dérivés aminés ou phénoliques et de noirs de carbone.
- **Les composants spécifiques** : Ce sont des additifs introduits dans la formulation pour assurer certaines propriétés spécifiques et/ou pour des raisons économiques (afin de diminuer le coût de revient). Ils peuvent correspondre à des agents de mise en œuvre, des ignifugeants, des agents gonflants, des agents desséchants, des pigments, etc.

I.3.2. Vulcanisation/réticulation des matrices élastomériques

I.3.2.1. Définition

Les réactions de polymérisation permettent de former, à partir de monomères, de très longues chaînes macromoléculaires, souvent de structure filiforme. Ces chaînes moléculaires sont plus ou moins repliées sur elles-mêmes et/ou entre elles pour former ce que nous appelons les nœuds physiques (conformation de pelote statistique). Ces nœuds physiques déterminent le comportement du polymère au-dessus de la température de transition vitreuse (T_g). En effet, lors d'une sollicitation en déformation ou en contrainte pendant un temps suffisamment long, après désenchevêtrement, les chaînes glissent les unes par rapport aux autres d'une manière irréversible jusqu'à l'écoulement du polymère. Ainsi, pour une utilisation rationnelle de leurs propriétés, il est alors nécessaire de stabiliser ces systèmes grâce à un type de réaction appelée réticulation.

La réticulation des élastomères est apparue dans les années 1839-1844. Le terme réticulation, appelé aussi vulcanisation, est généralement appliqué aux matériaux élastomériques. Il s'agit d'un procédé qui permet la formation d'un réseau tridimensionnel par la création de nœuds chimiques entre les chaînes macromoléculaires. Ces nœuds chimiques correspondent à ce que nous appelons des ponts inter-chaînes.

La vulcanisation d'un élastomère est assurée par trois facteurs indispensables :

- Un apport d'énergie, le plus courant étant d'origine thermique,
- L'existence ou la création de sites réactifs sur les chaînes macromoléculaires, le plus souvent de type insaturations ou groupements polaires,
- Un agent de vulcanisation.

Les ponts inter-chaînes les plus courants sont des groupes d'atomes de soufre (structures poly- ou monosulfures) et des liaisons carbone-carbone. Le processus de réticulation est habituellement effectué par traitement thermique de la gomme crue, en présence d'un agent de réticulation dans un moule sous pression, pour la transformer d'un état plastique à un état élastique. Les matériaux ainsi réticulés peuvent subir de grandes déformations élastiques, car la vulcanisation permet le retour élastique après suppression de la contrainte appliquée (Figure 2).

Le temps et la température de vulcanisation sont des paramètres fondamentaux de la réticulation et peuvent influencer considérablement l'architecture du réseau élastomère et donc, les propriétés finales du matériau [18, 19]. L'obtention des conditions optimales de réticulation des élastomères nécessite des essais rhéométriques sur des mélanges à l'état cru.

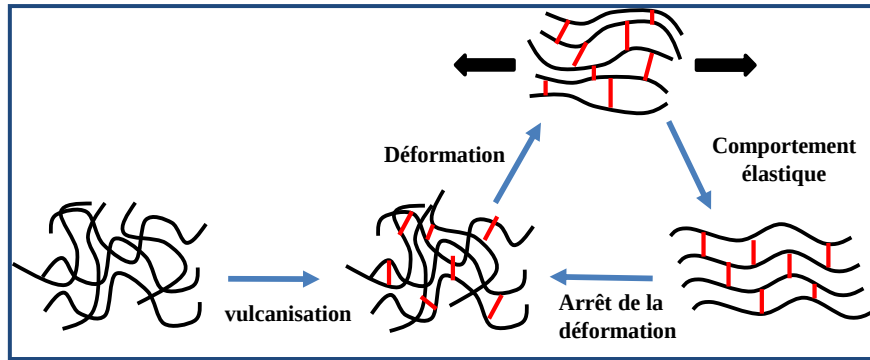


Figure 2. Comportement réversible des élastomères.

Le principe de ces essais consiste à appliquer au mélange une déformation sinusoïdale et à mesurer le couple transmis correspondant à la résistance du caoutchouc à cette déformation. Ensuite, à partir d'une courbe rhéométrique, exprimant la variation du couple mesuré en fonction du temps pour une température donnée, nous distinguons quatre paramètres différents (Figure 3) :

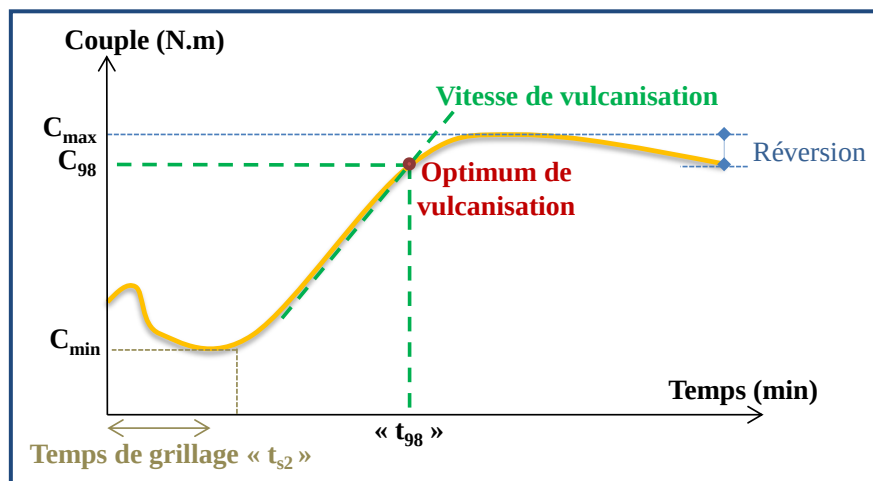


Figure 3. Exemple d'une courbe rhéométrique.

- **Le couple minimum (C_{min})** qui traduit la viscosité du mélange avant réticulation à la température considérée,
- **Le couple maximum (C_{max})** qui traduit l'élasticité du mélange complètement réticulé (propriétés mécaniques du matériau). Tous les ponts inter-chaînes sont formés au niveau de C_{max} ,
- **Le temps de grillage noté « t_{s2} » (t_s pour Scorch Time en anglais)** correspondant au temps nécessaire pour avoir une remontée de deux points au-dessus du couple minimum ($C_{min} + 2 \text{ dN.m}$) à la température considérée. Ce temps est conventionnellement choisi comme le temps de démarrage de la réaction de réticulation. En effet, t_{s2} est le temps pendant lequel il est possible de mettre en œuvre les mélanges crus et les rendre plus malléables à cette

température sans risquer d'initier la vulcanisation (le mélange commence à durcir à partir de t_{s2}),

- **Le temps optimum de vulcanisation t_{98}** associé au couple C_{98} . Il s'agit du temps nécessaire pour atteindre 98% de variation entre le couple maximal et le couple minimal sur la courbe rhéométrique. Nous avons donc :

$$C_{98} = 0,98 \times (C_{max} - C_{min}) + C_{min} \quad \text{Équation 2}$$

A t_{98} , il est généralement considéré que la vulcanisation du mélange est optimale.

1.3.2.2. Nature des ponts inter-chaînes

Selon la théorie de l'élasticité caoutchoutique, pour résister à une déformation, la force de rappel est proportionnelle au nombre de ponts inter-chaînes par unité de volume d'élastomère [20]. Ces ponts sont de deux sortes : des nœuds chimiques (ce sont des liaisons covalentes entre chaînes) et des nœuds physiques (ce sont des enchevêtrements des chaînes). Plus la densité de réticulation physique et chimique du réseau est élevée, plus le nombre de ponts inter-chaînes est grand.

Différentes procédures peuvent être utilisées pour la réticulation d'un EPDM. La vulcanisation au soufre est, de loin, le plus utilisé (> 80% des applications d'EPDM).

1.3.2.2.1. La réticulation au soufre

La découverte de la vulcanisation (provenant du mot 'Vulcain', dieu romain du feu) a littéralement causée une révolution dans l'industrie des élastomères puisque plusieurs variétés de caoutchoucs industriels sont rapidement apparues sur le marché.

En 1839, un premier brevet a été déposé par Charles Goodyear aux Etats Unis dans lequel il montre d'une part, que le traitement thermique d'un élastomère en présence de soufre augmente sa résistance et son élasticité et, d'autre part, que l'évolution de ces propriétés est faiblement dépendante des variations de température. En 1843, à Londres, ce processus a aussi été étudié par Thomas Hancock qui a élaboré un autre brevet sur la vulcanisation des élastomères. Le soufre est l'agent de réticulation le plus courant. Il est relativement peu coûteux, d'où un intérêt économique pour l'industrie du caoutchouc. La vulcanisation par des ponts de soufre rend les macromolécules solidaires entre elles. Elle permet donc de transformer un amas macromoléculaire en un réseau covalent tridimensionnel continu (Figure 4). Dans le cas extrême, un seul atome de soufre relie deux chaînes entre elles. Cependant, en pratique des ponts polysulfures (di- ou trisulfures) sont prédominants.

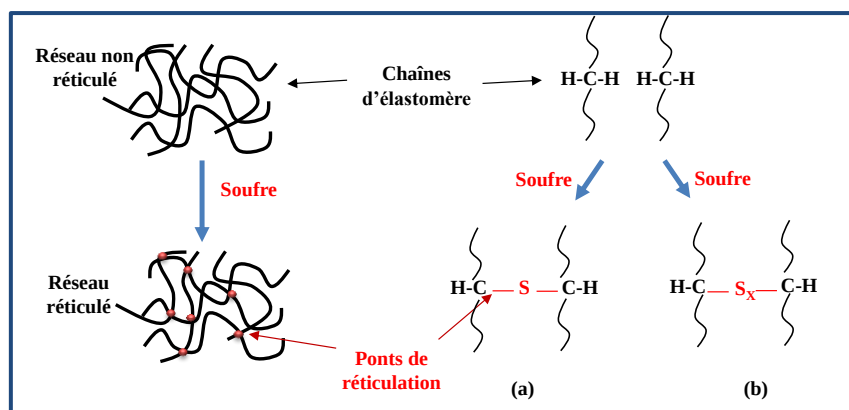


Figure 4. Formation d'un réseau tridimensionnel à partir de ponts inter-chaînes : ponts (a) mono- et (b) polysulfures.

La vulcanisation au soufre est adéquate pour le caoutchouc naturel (NR) et les élastomères synthétiques contenant des doubles liaisons tels que le polybutadiène (BR), le polystyrène-butadiène (SBR), le polynitrile-butadiène (NBR), le polyisobutylène-isoprène (IIR) ainsi que l'éthylène-propylène-diène monomère (EPDM).

Au cours d'une vulcanisation accélérée au soufre, les insaturations du monomère diène activent la substitution des hydrogènes allyliques (labiles) par des ponts polysulfures. Les doubles liaisons ne sont alors pas consommées pendant la vulcanisation, mais restent actives (Figure 5).

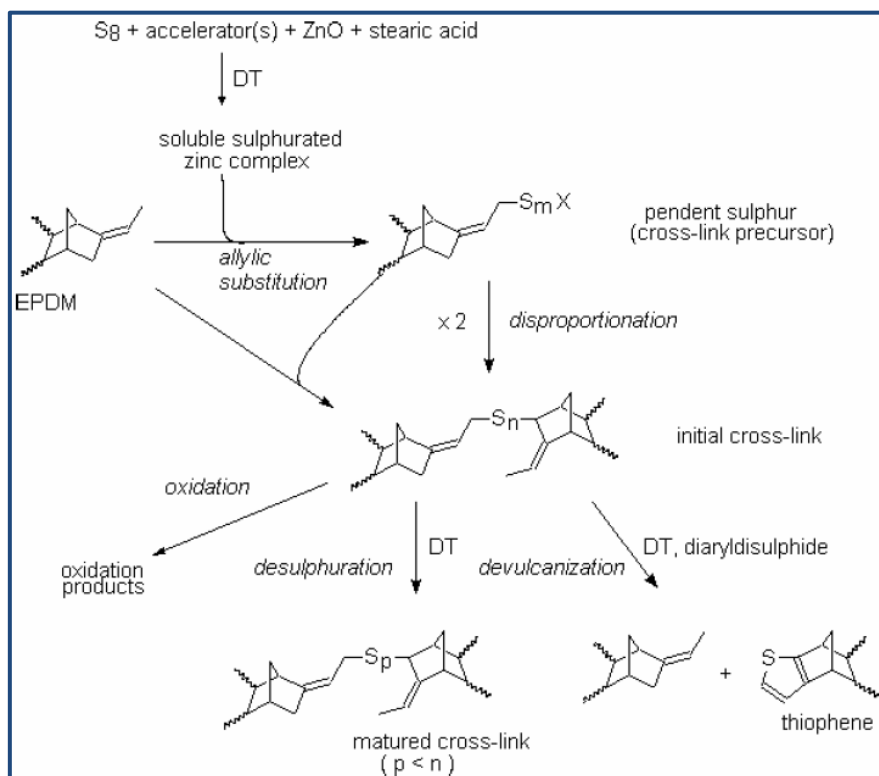


Figure 5. Mécanisme et produits de la réaction de vulcanisation au soufre accélérée pour les EPDM (X désigne un sous-produit de l'accélérateur) [21].

La substitution par le soufre dans l'ENB peut se produire en position C₃-exo, C₃-endo et C₉ pour générer des alcènes soufrés (Figure 6).

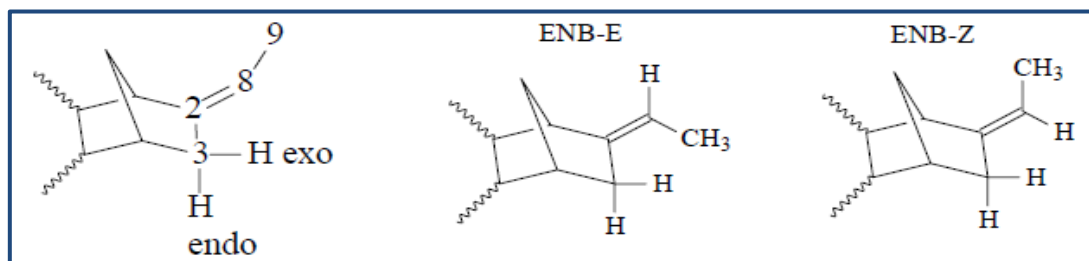


Figure 6. Exemple de C₃-exo et C₃-endo et les isomères E et Z de l'ENB [21].

Pour ajuster au mieux leurs propriétés d'usage, la vulcanisation au soufre de l'EPDM et des autres élastomères est effectuée en présence du soufre élémentaire combiné avec des activateurs tels que l'oxyde de zinc (ZnO) et l'acide stéarique, et des accélérateurs tels que le tétra-méthyl-thiuram-disulfide (TMTD) et le mercapto-benzo-thiazolyl-ether (MBTS). Signalons que la vulcanisation des élastomères au soufre en absence d'activateurs et d'accélérateurs peut durer plusieurs heures, et ne présente donc aucun intérêt industriel. Par contre, en présence d'accélérateurs et d'activateurs, un temps optimal de vulcanisation de 2 à 10 minutes peut être atteint.

Eventuellement, des retardateurs peuvent être utilisés pour éviter une réticulation lors de la mise en œuvre du matériau élastomère. Ces retardateurs correspondent généralement à des composés acides, tels que l'anhydride phtalique, l'acide salicylique ou benzoïque, ou des composés nitrosés comme la N-nitrosodiphénylamine.

La composition du système de vulcanisation d'un élastomère EPDM industriel courant est rapportée au Tableau 1.

Tableau 1. Composition du système de vulcanisation industriel d'un EPDM [22].

Composé : rôle	Quantité (pce) (pce : partie pour cent d'élastomère)
EPDM	100
ZnO : activateur de vulcanisation	2-10
Acide stéarique : activateur de vulcanisation	1-4
Soufre : agent de vulcanisation	Y = 0,5-4
TMTD : accélérateur de vulcanisation	Y/2
MBTS : accélérateur de vulcanisation	Y/4

Le schéma général de vulcanisation accélérée au soufre montrant le rôle clé de l'oxyde de zinc en combinaison avec les acides gras et les activateurs aminés est donné sur la Figure 7.

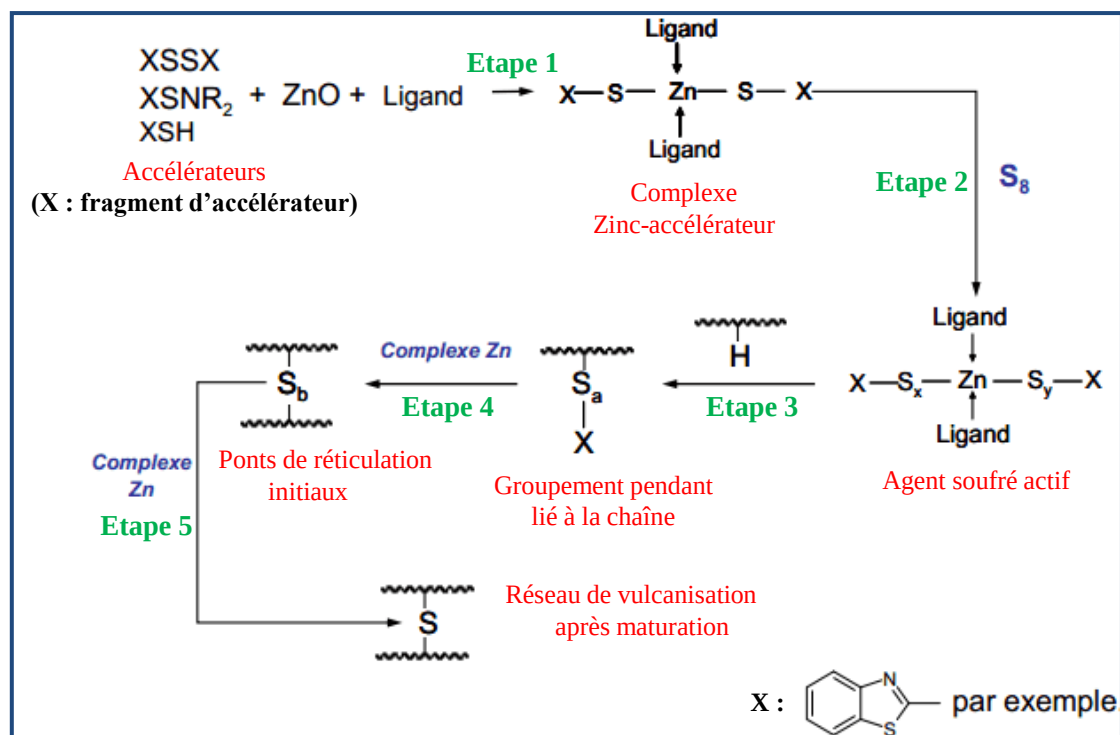


Figure 7. Rôle des accélérateurs et activateurs dans les systèmes de vulcanisation au soufre des élastomères polydiéniques.

Il est important de signaler le rôle indispensable des activateurs secondaires (en accompagnement de l'oxyde de zinc). En effet, ils jouent deux rôles principaux :

- Faciliter l'ouverture du cycle de soufre élémentaire (en S_8) et ainsi, la formation des ions polysulfures (Figure 7-étape 2). Ceci permet d'augmenter la vitesse de vulcanisation. Parmi ces activateurs, on peut citer les amines ou les carboxylates de zinc par exemple.
- Générer le sulfure de zinc qui est un tensioactif permettant d'augmenter la solubilité du complexe accélérateur zinc-mercaptide dans la matrice élastomère. Ce complexe catalyse la sulfuration des chaînes d'élastomère. En effet, il permet, d'une part, la formation de ce que l'on appelle le précurseur de réticulation (Figure 7-étape 3) et, d'autre part, la désulfuration des ponts polysulfures en ponts di- et monosulfures (Figure 7-étapes 4 et 5), ce qui augmente significativement l'efficacité de la vulcanisation. Le réseau final vulcanisé au soufre contient un mélange de ponts mono- et polysulfures liés à l'élastomère en position allylique. Parmi ces activateurs, nous pouvons citer l'acide stéarique par exemple.

Les composés les plus variables, en termes de type et de quantité, sont le soufre élémentaire (ou les donneurs de soufre) et les accélérateurs. En se basant sur le pourcentage en soufre (ou donneurs de soufre S) et le rapport massique entre accélérateur et soufre (A/S), nous pouvons distinguer trois types de systèmes de vulcanisation décrits dans le Tableau 2 [23, 24].

Tableau 2. Différents systèmes de vulcanisation au soufre [24].

Type du système de vulcanisation	Soufre (S, pce)	Accélérateur (A, pce)	Rapport A/S
Conventionnel	2,0-3,5	1,2-0,4	0,1-2,6
Semi-efficace	1,0-1,7	2,5-1,2	0,7-2,5
Efficace	0,4-0,8	5,0-2,0	2,5-12

- La vulcanisation dite conventionnelle est obtenue en utilisant un fort taux de soufre. Dans ce cas, le réseau est principalement composé de ponts polysulfures (95% massique) et de quelques ponts di- et monosulfures (Tableau 3). Ces liens polysulfures de plus faibles énergies de dissociation sont sensibles à la température et, de ce fait, les matériaux obtenus ne peuvent pas être utilisés au-delà de 70°C.

- L'utilisation d'un système semi-efficace réduit, voire élimine complètement, la probabilité de réversion sauf à haute température de vulcanisation. Ainsi, le réseau final montre une grande résistance au vieillissement thermique, en particulier à la thermo-oxydation.

- Les systèmes de vulcanisation efficaces présentent un faible pourcentage de soufre (ou donneurs de soufre) et un pourcentage élevé en accélérateurs. Ils conduisent à des réseaux composés principalement de ponts monosulfures (Tableau 3). Dans ce cas, les liaisons inter-chaînes sont plus fortes et le matériau est capable de fonctionner à plus haute température (typiquement 100°C).

Tableau 3. Ponts soufrés générés par les différents systèmes de vulcanisation au soufre [24].

Système de vulcanisation	Conventionnel	Semi-efficace	Efficace
Ponts poly et disulfures (% massique)	95	50	20
Ponts monosulfures (% massique)	5	50	80
Cycles polysulfures	++	+ / -	--
Résistance au vieillissement thermique	--	+ / -	++
Résistance à la réversion	--	+ / -	++

Bien que la vulcanisation au soufre soit connue depuis plus de 170 ans, son mécanisme réactionnel n'est pas encore bien connu. Quelle est l'espèce réactive principale? S'agit-il d'intermédiaires ioniques ou radicalaires, ou bien les deux à la fois [23]? La méconnaissance de ce mécanisme est en partie due à sa complexité, en particulier à la variété des structures soufrées impliquées qui peuvent conduire à une variété de réactions élémentaires incomprises ou encore en discussion.

Bien que le soufre soit le plus connu et le plus utilisé, il existe un autre agent de réticulation : le peroxyde.

I.3.2.2.2. La réticulation par peroxyde

La réticulation par peroxyde est connue depuis longtemps, mais elle a gagné en importance avec le développement des caoutchoucs synthétiques saturés (absence d'insaturations). Le peroxyde est un agent de réticulation coûteux par rapport au soufre, mais beaucoup plus simple à mettre en œuvre car son mécanisme d'action ne nécessite pas la présence de double liaisons, d'activateurs et d'accélérateurs.

Ce processus de réticulation est aussi couramment utilisé pour les élastomères polydiéniques, en particulier pour les EPDM. Dans ce cas, la présence du diène augmente l'efficacité de la réticulation. La température de début de réticulation de l'élastomère correspond à la température de décomposition du peroxyde. Ainsi, la température de réticulation peut être ajustée à partir de la structure chimique du peroxyde. Le peroxyde le plus simple, utilisé industriellement pour réticuler les élastomères, est le peroxyde d'hydrogène (H-O-O-H). Les autres peroxydes sont obtenus à partir de ce peroxyde soit par mono- (hydroperoxydes : R-O-O-H) soit par double substitution (peroxydes : R-O-O-R).

La stabilité thermique des peroxydes dépend fortement du degré de substitution de l'atome de carbone. Elle évolue dans l'ordre suivant :

Carbone primaire (-CH₃) > Carbone secondaire (-CH₂-) > Carbone tertiaire (>CH-).

Les peroxydes réagissent généralement par arrachement des atomes d'hydrogène des chaînes élastomériques. Cette réaction conduit à des radicaux alkyles très actifs sur la chaîne, qui vont ensuite participer à des réactions bimoléculaires de terminaison pour former des ponts inter-chaînes carbone-carbone (Figure 8).

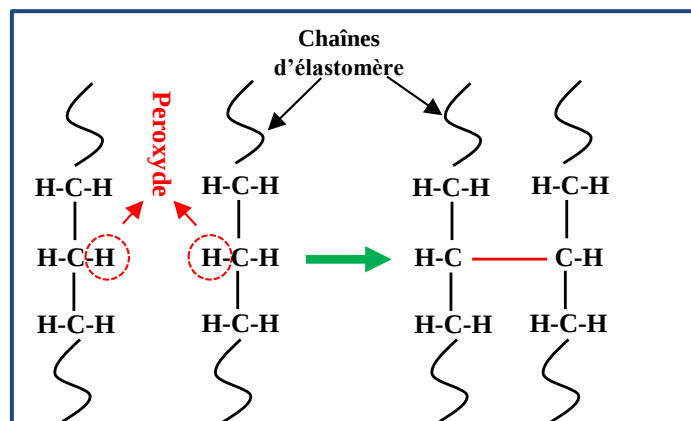


Figure 8. Réticulation des chaînes d'un polymère par établissement de ponts inter-chaînes carbone-carbone.

Signalons que cette réaction de couplage est en compétition avec la réaction de dismutation des radicaux alkyles. Le mécanisme de réticulation de l'EPDM par peroxyde est beaucoup moins complexe que celui de la vulcanisation au soufre (Figure 9).

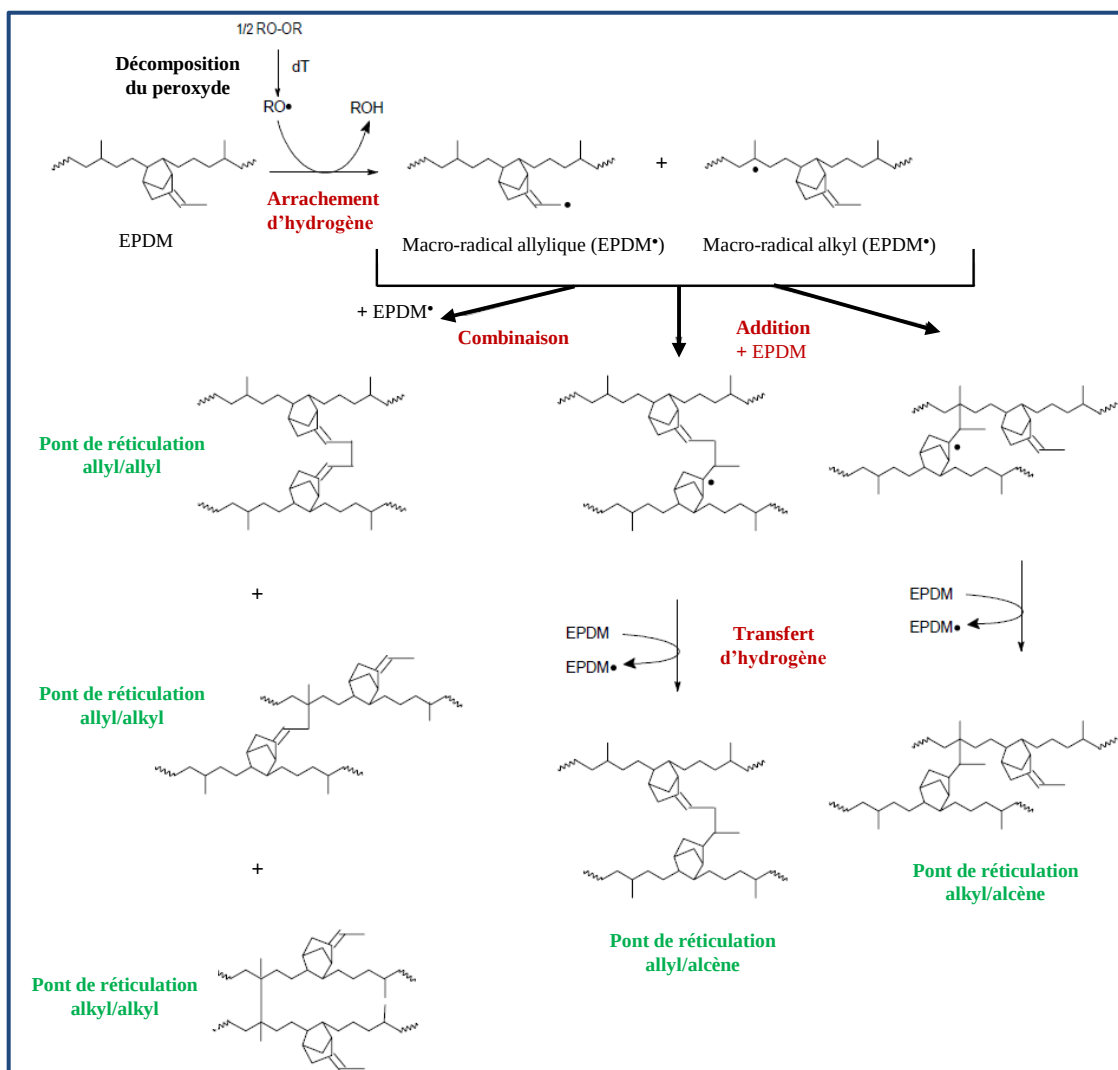


Figure 9. Mécanisme de réticulation de l'EPDM par peroxyde faisant intervenir les macroradicaux provenant aussi bien du propylène que du diène [25].

En effet, la réticulation est initiée par la décomposition thermique du peroxyde. Ensuite, les radicaux actifs, ainsi formés, arrachent des atomes d'hydrogène pour former des macroradicaux. Enfin, la réticulation résulte soit de la combinaison de deux macroradicaux, soit de l'addition d'un macroradical sur une double liaison d'une autre chaîne d'élastomère.

D'après Orza et al. [25], l'arrachement des atomes d'hydrogène par les radicaux primaires et secondaires dérivés du peroxyde, ne se produirait pas seulement sur les groupes méthynes ($>CH-$), mais aussi sur les groupes en positions allyliques en C_3 et C_9 de l'ENB.

Ainsi, la réticulation résulterait de la terminaison bimoléculaire des radicaux tertiaires et des radicaux allyliques, ainsi que de leur addition sur les doubles liaisons de l'ENB.

I.3.2.2.3. Influence de la densité de réticulation sur les propriétés mécaniques

Les propriétés macroscopiques des élastomères vulcanisés, à savoir les propriétés viscoélastiques, sont largement pilotées par la densité de réticulation (nombre de ponts inter-chaînes par unité de volume ou de masse du matériau) [26]. La déformation maximale que peut atteindre un élastomère réticulé dépend de la distance moyenne entre deux nœuds de réticulation dans le réseau macromoléculaire. Cette distance est inversement proportionnelle à la densité de réticulation. Une faible densité de réticulation conduit à une grande flexibilité des chaînes macromoléculaires et donc, une grande déformabilité macroscopique du matériau et une grande résistance à la rupture. Les principaux effets de la réticulation sur les propriétés d'utilisation sont présentés schématiquement sur la Figure 10.

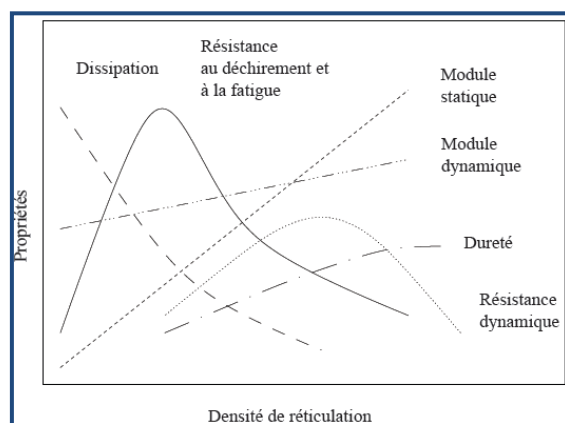


Figure 10. Influence de la densité de réticulation sur différentes propriétés thermomécaniques des élastomères vulcanisés [27].

Nous constatons que le module statique (déterminé à partir d'un essai en sollicitation monotone et représentant la composante élastique du comportement rhéologique) augmente avec la densité de réticulation pour atteindre une plus grande valeur que celle du module dynamique (déterminé en DMTA et représentant à la fois le comportement visqueux et élastique). C'est donc un module « composite ». D'autre part, la dissipation (rapport entre la composante visqueuse et la composante élastique du module complexe et, représentant l'énergie de déformation non stockée et convertie en chaleur) diminue quand la densité de réticulation augmente. La résistance au déchirement et à la fatigue et, la dureté sont liées à l'énergie de rupture. Les valeurs de ces propriétés augmentent avec la densité de réticulation tant que cette dernière reste en dessous d'une valeur critique, mais elles diminuent au-delà. L'ensemble de ces propriétés mécaniques varient souvent de façon antagoniste avec la densité de réticulation, si bien qu'il est difficile de trouver une densité de réticulation optimale. En effet, certaines propriétés thermomécaniques sont considérablement améliorées lorsque la densité de réticulation augmente, tandis que d'autres se dégradent.

Il convient de noter que les propriétés mécaniques des élastomères vulcanisés ne dépendent pas seulement de la densité de réticulation, mais aussi de la nature du polymère linéaire de départ, de la nature des ponts inter-chaînes (C-C, C-S-C, C-S_x-C) et du taux de charges incorporées. En effet, nous avons vu qu'il existe deux grandes voies de réticulation des élastomères : la réticulation par peroxyde et au soufre.

Dans le cas de la vulcanisation au soufre, la nature des ponts inter-chaînes (mono- ou polysulfures) peut être modulée en ajustant le rapport massique soufre/accélérateurs. Malgré la fragilité des ponts polysulfures vis-à-vis du vieillissement thermique, ils deviennent un atout précieux pour les propriétés dynamiques des élastomères vulcanisés. En effet, les réseaux formés de ponts polysulfures présentent de meilleures propriétés mécaniques que les réseaux constitués de ponts monosulfures ou carbone-carbone (réticulation par peroxyde). Cette différence est attribuée à la labilité des ponts polysulfures [28] présentant une énergie de dissociation de la liaison S-S relativement faible (Tableau 4).

Tableau 4. Energie de dissociation des ponts inter-chaînes.

Liaison chimique	Energie de dissociation (kJ/mol)
S-S	257 ± 10
C-S	274 ± 15
C-C	328 ± 2

Par conséquent, les ponts inter-chaînes vont se rompre avant les liaisons C-C du squelette de la chaîne principale, et pourront ensuite se reformer à un autre endroit du réseau macromoléculaire pour s'accommoder des contraintes. Ce mécanisme confère au matériau vulcanisé de bonnes propriétés à la rupture associées à une grande capacité à relaxer les contraintes et à fluer. C'est le cas des matériaux obtenus par vulcanisation conventionnelle qui sont capables de relaxer les contraintes internes par destruction des ponts polysulfures. Le gain en stabilité thermique se fait donc au détriment des performances mécaniques de ces matériaux.

La réticulation par peroxyde conduit à des réseaux tridimensionnels avec de meilleures propriétés mécaniques en compression sur une large gamme de températures [29], mais avec une résistance en traction à haute température et une résistance à la fatigue mécanique plus faibles que celles des matériaux vulcanisés au soufre.

D'une manière générale, la vulcanisation des élastomères permet d'augmenter leur élasticité, mais au-delà d'une valeur seuil, elle réduit leurs propriétés à la rupture.

I.3.2.2.4. Techniques de caractérisation de la vulcanisation au soufre

La vulcanisation au soufre des élastomères oléfiniques contenant un pourcentage élevé (NR, IR, BR, SBR) ou faible (IIR, EPDM) d'insaturations génère une grande variété de ponts inter-chaînes soufrés [30, 31], conférant ainsi des propriétés élastiques élevées à l'élastomère vulcanisé (Figure 11).

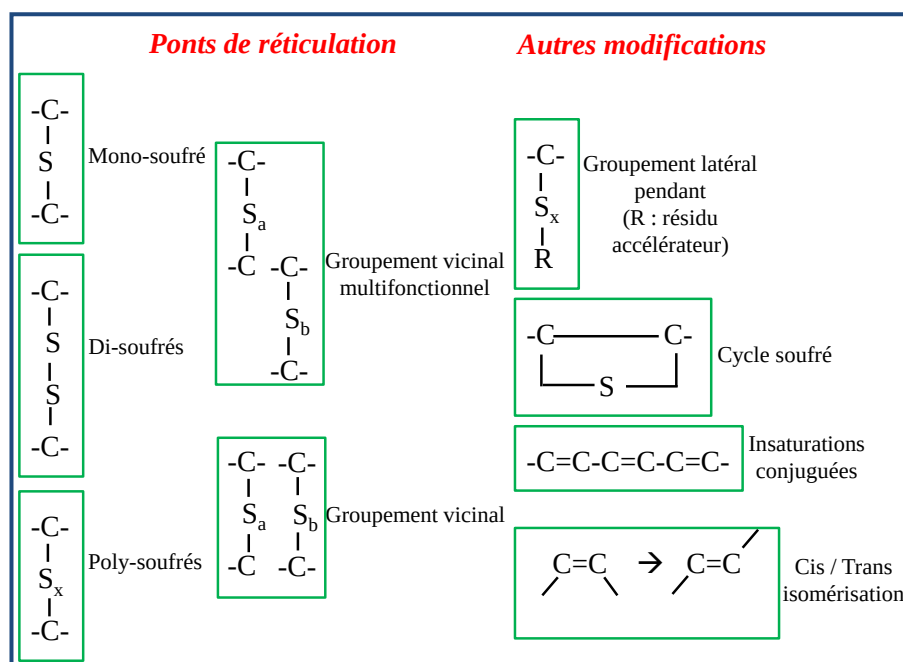


Figure 11. Différents types de ponts inter-chaînes d'un réseau réticulé au soufre [31].

Différentes techniques ont été reportées dans la littérature pour élucider le mécanisme de réticulation, déterminer la structure chimique des ponts inter-chaînes, et déterminer les constantes de vitesse des réactions élémentaires telles que : la spectrométrie de résonance magnétique nucléaire ^{13}C haute résolution à l'état solide [32], les essais de compression du gel gonflé [20, 33], la calorimétrie différentielle à balayage [34] et la chromatographie en phase gazeuse [35].

Les proportions des ponts inter-chaînes dépendent de la nature du polymère linéaire de départ, des accélérateurs et des agents auxiliaires, ainsi que des conditions expérimentales de la réaction de vulcanisation, en particulier de la température et de la durée de vulcanisation. Les proportions en ponts mono-, di- et polysulfures sont déterminées par des réactifs chimiques de type thiol et amine, en combinaison avec des mesures de gonflements [36, 37]. Par exemple, pour rompre seulement les ponts polysulfures, nous utilisons le 2-propane-thiol et la pipéridine. Cependant, pour rompre à la fois les ponts di- et polysulfures, nous utilisons du 1-dodecane-thiol et de la pipéridine [38].

Aux stades initiaux de la réaction de vulcanisation, les ponts C-S_x-C sont relativement longs ($x = 4$ ou 5). Leur longueur diminue ensuite avec la température et la durée de vulcanisation ($x < 4$).

I.3.3. Renforcement des matrices élastomériques par des charges

Nous avons vu qu'étant donné la très faible température de transition vitreuse T_g , il est impératif de vulcaniser les élastomères afin de leur conférer des propriétés élastiques stables (pour atteindre un allongement à la rupture de l'ordre de plusieurs centaines de pourcent).

Pour résister aux sollicitations répétées et aux conditions extérieures, outre une grande élasticité, une pièce en élastomère doit aussi présenter une bonne rigidité, une bonne résistance à l'usure ou à la fatigue. De plus, sur le plan économique, la diminution du prix de revient d'une pièce est constamment recherchée. Ce sont ces considérations qui ont conduit à introduire des **charges** dans les matrices élastomériques.

La charge permet, essentiellement, d'accroître les propriétés mécaniques de la matrice élastomérique (module élastique, résistance à la déchirure, propriétés à la rupture, etc.). L'influence de la charge est observée dans tous le domaine de déformation d'une éprouvette en élastomère. En effet, avec l'introduction de la charge, nous observons, aux petites déformations, une disparition de la quasi-linéarité du module élastique et, aux grandes déformations, une augmentation notable appelée durcissement structural.

En pratique, différents types de charges sont utilisés (silice, noir de carbone, etc.), mais leur choix reste encore empirique car il n'existe pas encore un consensus entre les chercheurs pour expliquer les mécanismes moléculaires intervenant dans le renforcement des élastomères.

Les charges sont classées selon la couleur qu'elles donnent aux mélanges (clairs ou opaques), ou selon les propriétés macroscopiques qu'elles confèrent aux réseaux élastomères. En effet, si la charge améliore les propriétés d'usage de l'élastomère (module élastique, énergie de rupture, contrainte ou allongement à la rupture), elle est dite « **renforçante** ». Par contre, si elle est utilisée pour uniquement diminuer le prix de revient des mélanges, elle est considérée comme **inerte** ou **diluante**, ou encore **non renforçante**.

L'intérêt majeur des élastomères réside dans leurs propriétés mécaniques, et en particulier l'élasticité caoutchoutique, aussi bien du point de vue industriel que fondamental. Pour cette raison, dans l'industrie, ces matériaux ne sont quasiment jamais utilisés purs, c'est-à-dire non renforcés par des charges.

1.3.3.1. Le noir de carbone

Le noir de carbone est obtenu dans des fours spéciaux par décomposition thermique partielle de gaz naturels ou d'hydrocarbures lourds. Il existe sous forme de plus d'une trentaine de grades et constitue la charge la plus utilisée par les caoutchoutiers. En effet, ce renfort génère un large spectre de propriétés pour les élastomères chargés.

Le noir de carbone est constitué de particules « élémentaires » de forme majoritairement sphérique (nodules). Ces nodules se trouvent généralement sous la forme d'une structure primaire appelée « agrégats », de taille de l'ordre d'une centaine de nanomètres (Figure 12).

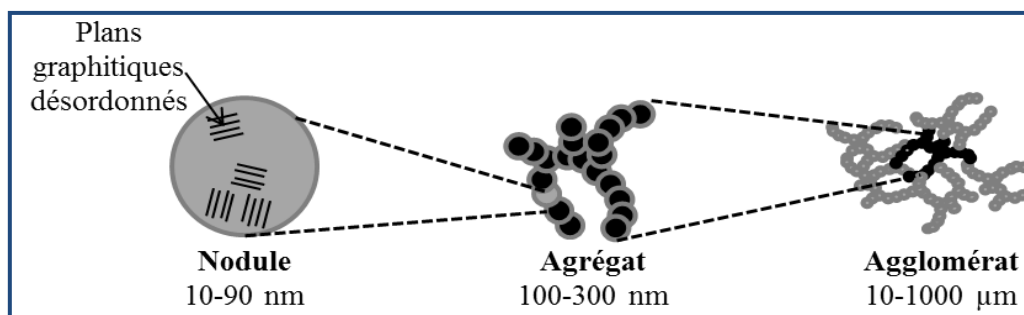


Figure 12. Représentation multi-échelle de la structure du noir de carbone.

Suivant les paramètres de malaxage et des sollicitations mécaniques, ces agrégats interagissent entre eux par l'intermédiaire de liaisons de faible énergie de type Van der Waals, pour générer des structures secondaires appelées « agglomérats » de tailles plus grosses, comprises entre quelques centaines de nanomètres jusqu'au millimètre.

L'avantage des particules de noir de carbone est leur incorporation aisée dans les élastomères hydrocarbonés, du fait de leur bonne compatibilité chimique (nature chimique relativement proche). Dans les formulations industrielles, l'effet du noir de carbone (d'un point de vue mécanique) est généralement dominant par rapport aux autres additifs.

1.3.3.2. Les charges inorganiques

Comme le noir de carbone, des charges inorganiques sont utilisées non seulement pour réduire le prix de revient des mélanges (par exemple la craie), mais aussi pour assurer certaines améliorations de propriétés spécifiques. En effet, l'utilisation de la silice permet de faciliter la mise en œuvre des mélanges (par exemple, l'argile Kaolin), ou encore d'améliorer certaines propriétés mécaniques telles que la dureté, la résistance à la rupture ou au déchirement (par exemple silicates d'aluminium). Les composés siliciés sont les charges renforçantes les plus utilisées après le noir de carbone. Ces composés présentent des tailles de

particules élémentaires assez petites (de l'ordre de quelques nanomètres) et leur chimie est plus simple que celle du noir de carbone.

Les silices s'incorporent facilement dans les matrices silicones. Cependant, leur introduction dans des élastomères hydrocarbonés est en général assez difficile en raison du nombre élevé d'agglomérats et de la faible compatibilité chimique des groupements hydroxyles avec les chaînes hydrocarbonées (Figure 13). Il est alors indispensable d'avoir recours, au préalable, à un traitement chimique de la surface de la charge pour améliorer l'interaction charge/matrice [39].

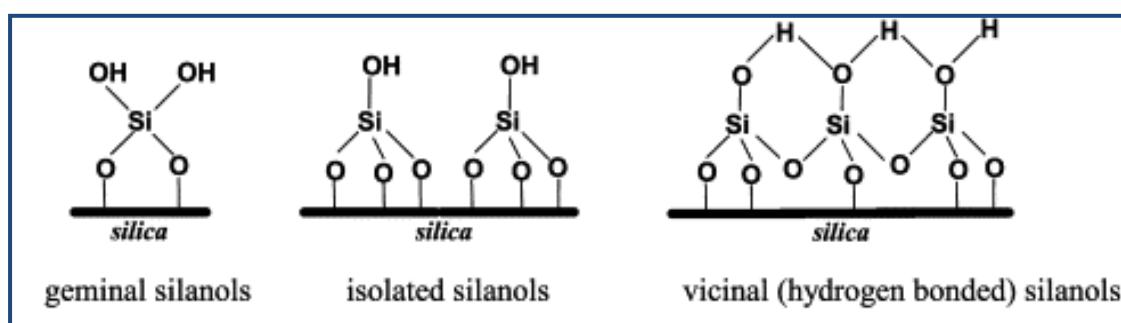


Figure 13. Représentation de la composition chimique superficielle de la silice [40].

Le greffage de molécules de type organo-silanol ($R-Si-OH$) est souvent utilisé. Selon leur nature, ces molécules peuvent jouer le rôle, soit d'agents de recouvrement qui permettent de limiter les interactions entre la silice et la matrice [41], soit d'agents de couplage qui permettent d'établir des liaisons covalentes entre la matrice et la silice [39, 42].

Suivant la nature du traitement chimique, l'incorporation des silices améliore l'allongement à la rupture, la résistance au déchirement, le vieillissement à la chaleur mais surtout permet d'avoir une hystérèse (dissipation d'énergie) plus faible.

En conclusion, le renforcement par des charges est nécessaire dans la plupart des applications courantes des élastomères. Des petites aux grandes déformations, le renforcement des élastomères est fortement influencé par les différentes interactions (physiques et chimiques) qui se forment entre la charge et la matrice pendant la mise en œuvre.

Le noir de carbone est l'agent renforçant de loin le plus utilisé, mais les agents siliciés ont gagné en importance ces dernières années. En effet, les fabricants parviennent progressivement à contrebalancer les inconvénients majeurs de la silice, tels que le coût élevé et la difficulté de mise en œuvre, par l'obtention de propriétés intéressantes pour de nombreux domaines d'application.

1.3.3.3. Interaction entre charge et élastomère

Dans les élastomères renforcés, les charges forment avec le réseau macromoléculaire différents types d'interactions :

- Interactions chimiques : Ce sont des liaisons covalentes de fortes énergies formées entre les insaturations de la matrice élastomérique et les radicaux libres présents en surface des charges [21]. Ces radicaux sont générés par le cisaillement important lors de l'étape de malaxage.

- Interactions physiques : Il en existe deux sortes : soit des liaisons de faible énergie de type Van der Waals ou hydrogène formées entre les charges et l'élastomère, soit un ancrage mécanique de l'élastomère sur la charge. Ce dernier est d'autant plus important que la surface de la charge est rugueuse.

En se basant sur ces deux types d'interactions, nous pouvons distinguer trois états de mobilité des chaînes macromoléculaires [22, 24] (Figure 14) :

- Les chaînes d'élastomère lié : Ce sont des chaînes en interaction avec la charge formant ainsi une couche vitreuse à proximité directe des particules de charge. L'épaisseur de cette couche dépend de plusieurs paramètres tels que la nature et le taux de charges, le temps de mélangeage, le temps de stockage, etc. En effet, les interactions charge/élastomère ne se forment pas instantanément.

- Les chaînes d'élastomère occlus : Ce sont des chaînes piégées dans les espaces interparticulaires des agrégats de charges. Du fait de leur isolement, elles sont protégées (dans le domaine d'élasticité linéaire à faibles déformations) des sollicitations externes et elles se comportent donc comme une charge.

- Les chaînes d'élastomère libre : Ce sont des chaînes ne présentant pas ou ayant de très faibles interactions avec les charges. Leur mobilité ne dépend alors que de la nature de la matrice élastomérique et de sa densité de réticulation.

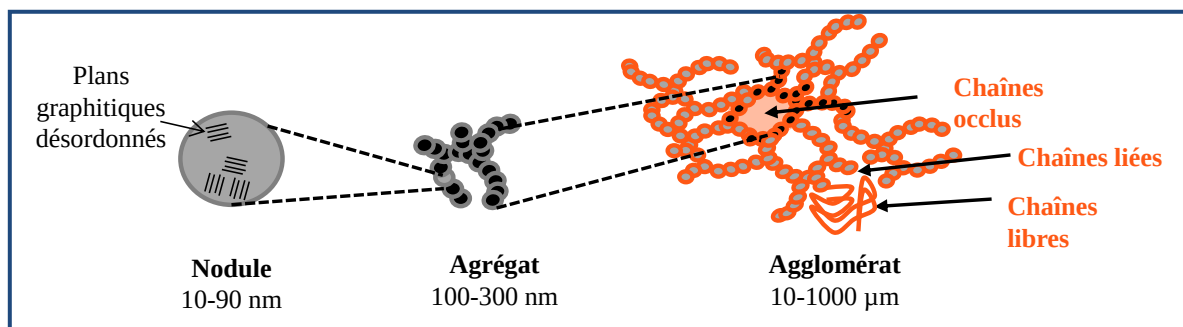


Figure 14. Différents domaines de matrice élastomérique renforcée par le noir de carbone.

1.3.3.4. Influence des charges sur les propriétés mécaniques

Le renforcement mécanique des élastomères dépend de plusieurs paramètres. En effet, le module global d'une formulation d'élastomère est la somme de plusieurs contributions (Figure 15) :

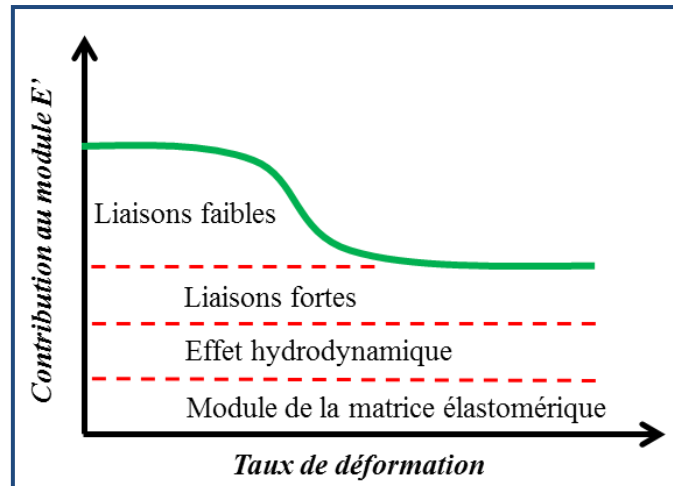


Figure 15. Différentes contributions au module E' au cours de la déformation d'un élastomère [43].

- Le module de la matrice élastomérique correspondant à la raideur de l'élastomère vulcanisé, mais non chargé. Cette contribution dépend aussi bien de la nature du polymère linéaire de départ que de ses propriétés physicochimiques.
- L'effet hydrodynamique provenant des particules rigides de charges. Cet effet se traduit par une amplification des contraintes dans le matériau suite à une restriction de la mobilité des chaînes d'élastomère dans la phase caoutchoutique.
- Liaisons chimiques de fortes énergies (liaisons covalentes) entre les charges et la matrice.
- Liaisons chimiques de faibles énergies (de type Van der Waals, liaisons hydrogènes, etc.) entre les charges et la matrice, entre les agglomérats, et entre les particules de charges elles-mêmes. Ce type de liaison a un effet très important aux faibles déformations et cet effet est décroissant avec le taux de déformation jusqu'à devenir quasiment nul aux grandes déformations. En effet, les grandes déformations provoquent la désagglomération des particules de noir de carbone et la rupture des liaisons faibles charge/matrice.

Différentes théories sur le renforcement d'un élastomère ont été suggérées en prenant en considération l'effet hydrodynamique. En 1906, Einstein a développé un modèle pour les

charges rigides et sphériques dispersées dans un fluide de viscosité constante η_0 [44]. Il a exprimé la viscosité du mélange η en fonction de la fraction volumique de charges Φ :

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\Phi) \quad \text{Équation 3}$$

Par la suite, Smallwood [45] a remplacé la viscosité par le module :

$$E = E_0(1 + 2,5\Phi) \quad \text{Équation 4}$$

où E et E_0 sont respectivement les modules du composite et de l'élastomère non chargé.

Or, l'équation (4) ne peut être utilisée que pour les milieux très dilués (i.e. loin du taux de percolation des charges). Pour prendre en compte les interactions entre particules dans le cas de fortes fractions de charges, Guth et Gold ont modifié cette équation en introduisant un terme de second ordre [46] :

$$E = E_0(1 + 2,5\Phi + 14,1\Phi^2) \quad \text{Équation 5}$$

où le terme $(14,1\Phi^2)$ représente les interactions entre les particules de charges.

Pour tenir compte de l'anisotropie possible des agrégats de charges, Guth [47] a proposé l'équation générale suivante :

$$E = E_0(1 + 0,67f\Phi + 1,62f^2\Phi^2) \quad \text{Équation 6}$$

où f est le facteur de forme défini comme le rapport des axes d'un ellipsoïde enveloppe d'un agrégat moyen.

Halpin et Tsai [48] ont également proposé un autre modèle qui prédit la rigidité du composite en fonction du facteur de forme :

$$E = \frac{E_0(1 + 2\Phi\eta)}{1 - \Phi\eta} \quad \text{Équation 7}$$

avec

$$\eta = \frac{\left(\frac{E_f}{E_0} - 1\right)}{\left(\frac{E_f}{E_0} + 2f\right)} \quad \text{Équation 8}$$

où E_f est le module des charges.

Pour les matrices élastomériques, $E_f \gg E_0$, donc l'équation (7) se simplifie en :

$$E = \frac{E_0(1 + 2f\Phi)}{(1 - \Phi)} \quad \text{Équation 9}$$

I.3.4. Stabilisation

Il existe trois types d'antioxydants (Figure 16) :

- Ceux qui piègent les radicaux alkyles ($P^\bullet$) (principalement les amines encombrées ou HALS) qui sont générés par une contrainte extérieure ou par la réaction des radicaux alkoxydes ($PO^\bullet$), hydroxyles ($^\bullet OH$) et peroxydes ($PO_2^\bullet$) avec le substrat polymère.
- Les antioxydants primaires (principalement les phénols encombrés et amines aromatiques secondaires) qui bloquent la propagation en chaîne en réagissant avec les radicaux peroxydes ($PO_2^\bullet$) générés par l'addition des radicaux alkyles ($P^\bullet$) avec l'oxygène.
- Les antioxydants secondaires qui évitent la formation des radicaux alkoxydes ($PO^\bullet$), hydroxyles ($^\bullet OH$) et alkyles ($P^\bullet$) par décomposition non radicalaire des hydroperoxydes ($POOH$).

Dans le cas général, tous ces mécanismes de stabilisation sont susceptibles d'entrer en compétition, ce qui justifie l'emploi de mélanges des différents types d'antioxydants.

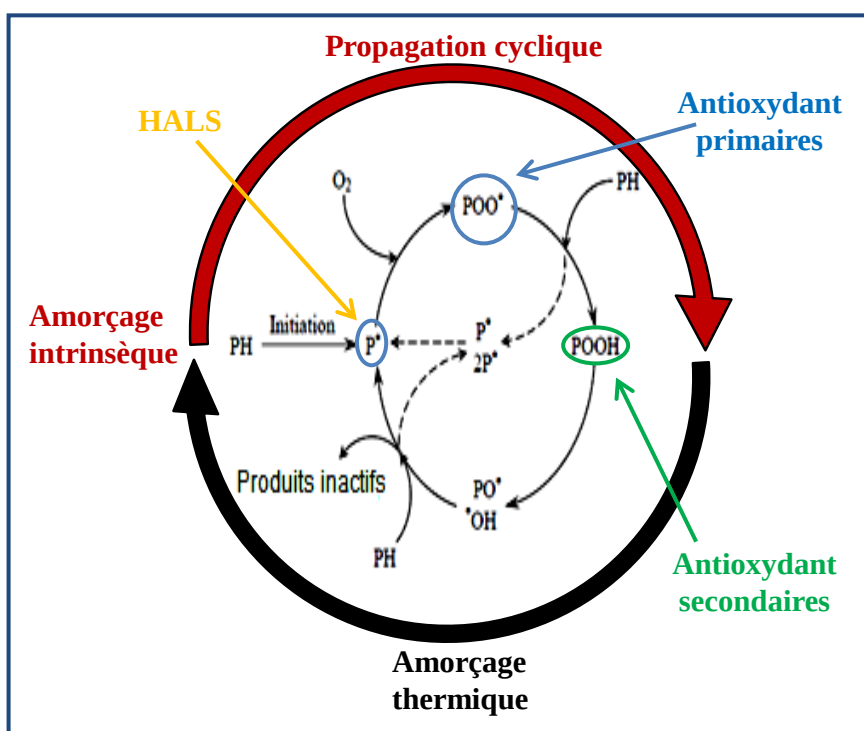


Figure 16. Rupture du mécanisme boucle fermée par action des HALS, des antioxydants primaires et des antioxydants secondaires.

Il existe trois paramètres qui déterminent l'efficacité de l'antioxydant :

- La perte physique de l'antioxydant due à l'évaporation, le lessivage par l'eau ou l'exsudation,

- La perte chimique de l'antioxydant due à sa réaction avec les hydroperoxydes et/ou les radicaux présents ($P^\bullet$, $PO_2^\bullet$),
- La concentration minimale, parfois appelée « concentration critique », pour laquelle l'antioxydant reste actif.

Généralement, on utilise des mélanges de plusieurs antioxydants, chacun réagissant selon une voie différente, pour empêcher l'oxydation et éviter de générer de nouvelles chaînes d'oxydation [49].

1.3.4.1. Les inhibiteurs des radicaux peroxydes

Plusieurs antioxydants appartiennent à la famille des inhibiteurs de radicaux peroxydes :

- *Les phénols encombrés ou à empêchement stérique* : Ce sont les antioxydants les plus utilisés dans les polymères. Il existe de nombreux types de phénols qui diffèrent par leur fonctionnalité (mono-, bi-, tri-, et tétra-phénol) et leur masse moléculaire. Les phénols (AH) sont transformés en radicaux phénoxyles ($A^\bullet$) par arrachement de l'atome de l'hydrogène labile par les macroradicaux (étape d'initiation). Les radicaux phénoxyles sont ensuite transformés en quinones ($B^\bullet$) (stabilisées par résonnance) qui peuvent à leur tour réagir avec un macroradical [50, 51] (étape de propagation). Vu leur forte volatilité, les antioxydants de faibles masses molaires sont généralement combinés avec des produits de plus forte masse molaire pour stabiliser le polymère lors de la mise en œuvre à température élevée. Le mécanisme d'action d'un phénol se compose d'au moins deux réactions élémentaires :



- *Noir de carbone* : En plus de son rôle renforçant, le noir de carbone présente l'avantage d'être à la fois un bon antioxydant et un fort absorbeur de rayonnement ultraviolet (UV) pour les matériaux polymères dans le cas où la coloration noire ne pose pas de problème. Ces propriétés stabilisantes remarquables sont assurées principalement par des groupements oxygénés (hydroxyles, quinones, lactones, etc.) portés par les structures aromatiques en périphérie des particules de noir de carbone (Figure 17). En effet, ces groupements oxygénés jouent le rôle d'antioxydants primaires (capteurs de radicaux). Il convient aussi de noter qu'une bonne dispersion des particules de noir de carbone dans la matrice polymère est indispensable pour l'optimisation de l'effet stabilisant du noir de carbone sans nuire à son effet renforçant [52].

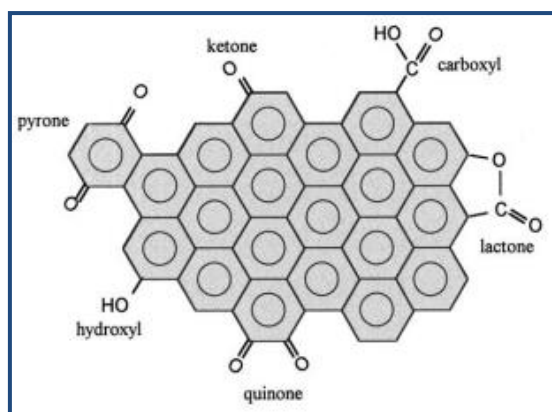


Figure 17. Structure chimique du noir de carbone.

- *Amines aromatiques secondaires* : Leur mécanisme d'action ressemble beaucoup à celui des phénols. Elles sont transformées en radicaux aminyles par arrachement de l'hydrogène labile par les macroradicaux :



Ces antioxydants sont efficaces à haute température, mais ils sont peu utilisés en raison de leur tendance à changer les propriétés d'aspect [51].

1.3.4.2. Décomposeurs d'hydroperoxydes

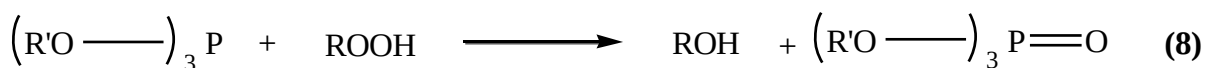
Les décomposeurs d'hydroperoxydes réduisent les hydroperoxydes (ROOH) en produits non radicalaires et stables thermiquement. Nous pouvons distinguer différents types de décomposeurs d'hydroperoxydes :

- *Thioesters* : Ce sont des composés organiques soufrés qui réduisent les hydroperoxydes pour former des sulfoxydes (R'SOR') et des alcools selon le mécanisme suivant :



Ces stabilisants possèdent une odeur forte et désagréable qui empêche leur utilisation pour la stabilisation des polymères dans le secteur de l'emballage alimentaire.

- *Phosphites* : Ce sont des composés organiques phosphorés qui réduisent les hydroperoxydes pour former des phosphates et des alcools selon le mécanisme suivant :



Les phosphites sont les décomposeurs d'hydroperoxydes les plus efficaces pendant la mise en œuvre d'un polymère à l'état fondu. Ils sont généralement utilisés en mélange avec les phénols encombrés [51].

1.3.4.3. Synergie et complémentarité

Il existe différents types de systèmes de stabilisation dont les concentrations des différents antioxydants sont optimisées pour une application donnée. Nous pouvons distinguer :

- Les stabilisants qui présentent des actions indépendantes mais complémentaires. En effet, certains antioxydants primaires et secondaires agissent de manière complémentaire pour bloquer des réactions élémentaires différentes du processus d'oxydation. C'est le cas de l'association phénol-phosphite par exemple, ou encore de l'association d'un stabilisant thermique pour la mise en œuvre avec un agent anti-UV pour une application sous rayonnement solaire.

- Les stabilisants qui interagissent. Soit un stabilisant S_1 d'effet E_1 et un stabilisant S_2 d'effet E_2 . Même s'ils sont choisis pour leurs modes d'action spécifiques, ils peuvent contribuer à différents types d'interactions :

- Si le mélange ($S_1 + S_2$) est caractérisé par une efficacité $E > E_1 + E_2$ (efficacités mesurées à concentrations massiques ou molaires égales), nous parlons alors d'une interaction avantageuse ou de synergie. Nous observons en général une synergie dans le cas d'un mélange de phénol et de thioester pour la stabilisation à long terme des polyoléfin.

- Si le mélange ($S_1 + S_2$) est caractérisé par une efficacité $E < E_1 + E_2$, nous parlons d'antagonisme. Nous observons un antagonisme dans le cas d'un mélange de thioester et d'un agent anti-UV de type amine à encombrement stérique (appelé AES ou HALS) pour la stabilisation des polymères sous rayonnement solaire.

- Si le mélange contient plus de deux stabilisants, il est difficile de prévoir son efficacité à partir des efficacités connues de chaque stabilisant.

L'oxydation des élastomères polydiénique peut être retardée par incorporation de phénols encombrés de forte masse molaire. Ces stabilisants sont associés à des phosphites organiques ou des diphenylamines, si des colorations parasites sont tolérables.

II. Propriétés mécaniques des élastomères chargés

Pour qu'un matériau soit mécaniquement reconnu comme un caoutchouc, il doit être souple, hautement déformable (capable de supporter de très grandes déformations sans se rompre) et élastique (capable de retrouver sa géométrie initiale après suppression de la sollicitation mécanique).

En général, les élastomères sont des matériaux viscoélastiques complexes et leur réponse mécanique dépend fortement du chargement mécanique : type de sollicitation, temps, fréquence et température.

II.1. Comportement viscoélastique

La réponse des élastomères vulcanisés chargés à une sollicitation mécanique n'est pas purement élastique. En effet, sous l'action d'une contrainte, la mobilité des chaînes macromoléculaires est freinée par frottement visqueux au niveau des jonctions de faible énergie et des enchevêtrements, aussi bien dans les régions de matrice loin des charges qu'au niveau des interphases charge/matrice. Ce mécanisme visqueux associé à l'élasticité caoutchoutique induit un caractère viscoélastique dans le comportement macroscopique des élastomères. Les effets viscoélastiques peuvent être très importants en comparaison aux matériaux non polymériques, en raison de la grande variété des degrés de liberté des chaînes macromoléculaires. Ils dépendent notamment de la température et de la vitesse de sollicitation. Ils sont responsables du fluage (sous contrainte imposée) et de la relaxation (à déformation imposée).

Ces effets viscoélastiques sont significatifs quand le polymère passe d'un comportement solide vitreux à un comportement solide caoutchoutique, c'est-à-dire au niveau de la transition vitreuse. Le comportement viscoélastique d'un polymère est le résultat de deux contributions (Figure 18-a) :

- Un comportement de solide élastique, caractérisé par une déformation élastique en phase, ainsi qu'un module de conservation (E') d'origine entropique relié à l'énergie élastique emmagasinée dans le matériau.
- Un comportement de liquide visqueux, caractérisé par une déformation visqueuse en quadrature retard de phase, ainsi qu'un module de perte (E'') relié à l'énergie visqueuse dissipée.

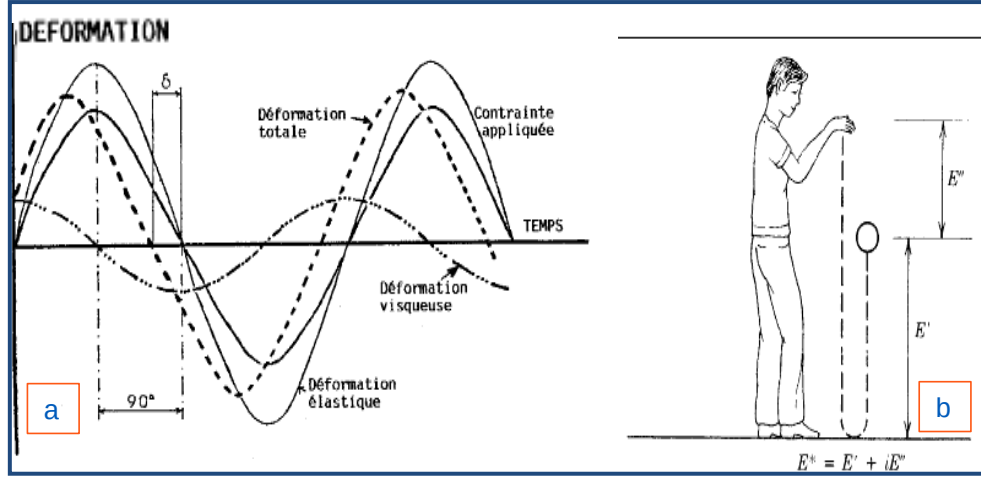


Figure 18. (a) Composantes de la déformation sinusoïdale (cas des petites déformations) [27] (b) Définition simplifiée des modules E' et E'' [53].

L'expression du module élastique dynamique (Figure 18-b) devient alors une quantité complexe et s'exprime par :

$$E^* = E' + iE'' \quad \text{Équation 10}$$

Un modèle ressort-amortisseur est souvent utilisé pour expliquer cette propriété viscoélastique. Dans le cas d'un polymère homogène, isotrope et incompressible, il existe une relation simple entre le module élastique dynamique (E^*) et le module de cisaillement complexe G^* :

$$E^* = 3G^* \quad \text{Équation 11}$$

$$\text{où} \quad E' = 3G' \quad \text{Équation 12}$$

$$\text{et} \quad E'' = 3G'' \quad \text{Équation 13}$$

Le facteur de perte $\tan \delta$ représente la perte d'énergie par frottement visqueux et est défini par :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad \text{Équation 14}$$

A l'échelle microscopique, la viscoélasticité d'un élastomère chargé résulte de la friction des chaînes macromoléculaires entre elles, de la friction des chaînes contre les charges et des interactions des charges entre elles [54]. Ainsi, l'incorporation de charges dans un élastomère entraîne un changement significatif des propriétés dynamiques, et le réseau de charges se présente comme le paramètre majeur gouvernant la réponse dynamique [55]. Cependant, malgré des décennies de recherche, la plupart des modèles proposés pour reproduire le comportement viscoélastique des élastomères négligent les effets de ce paramètre et se basent sur des modèles rhéologiques simples de type Kelvin-Voigt ou Maxwell [56].

Les propriétés mécaniques d'un élastomère varient en fonction du type de sollicitation : dynamique ou statique. Chaque chargement se caractérise par des propriétés matériaux particulières :

- Dans le cas d'un chargement statique de traction uniaxiale aux grandes déformations, une courbe typique de loi de comportement d'un élastomère est présentée à titre illustratif sur la Figure 19. Cette courbe montre la non-linéarité du comportement mécanique et la grande capacité de ce matériau à se déformer. D'autre part, nous pouvons distinguer trois différents domaines dans la courbe contrainte-déformation :

- **Domaine 1 :** Dans le domaine des faibles déformations, l'augmentation de la contrainte est liée à la rigidité initiale de l'élastomère. Cette rigidité est liée à un processus de déplacement des chaînes les unes par rapport aux autres (rupture des liaisons faibles). La partie linéaire de cette courbe permet le calcul du module d'Young (loi de Hooke).

- **Domaine 2 :** Dans le domaine intermédiaire des déformations, l'augmentation de cette dernière est accompagnée par une faible augmentation de la contrainte. En effet, dans ce domaine de déformation, une faible contrainte est suffisante pour orienter les chaînes élastiquement actives.

- **Domaine 3 :** Dans le domaine des grandes déformations, la contrainte augmente fortement avec la déformation jusqu'à la rupture du matériau. Au cours de cette phase, les chaînes macromoléculaires atteignent leurs limites d'extensibilité (les chaînes ne sont pas de longueur infinie) et contribuent à un durcissement important de l'élastomère. Dans certains cas, l'alignement des segments de chaînes peut même induire une cristallisation [57].

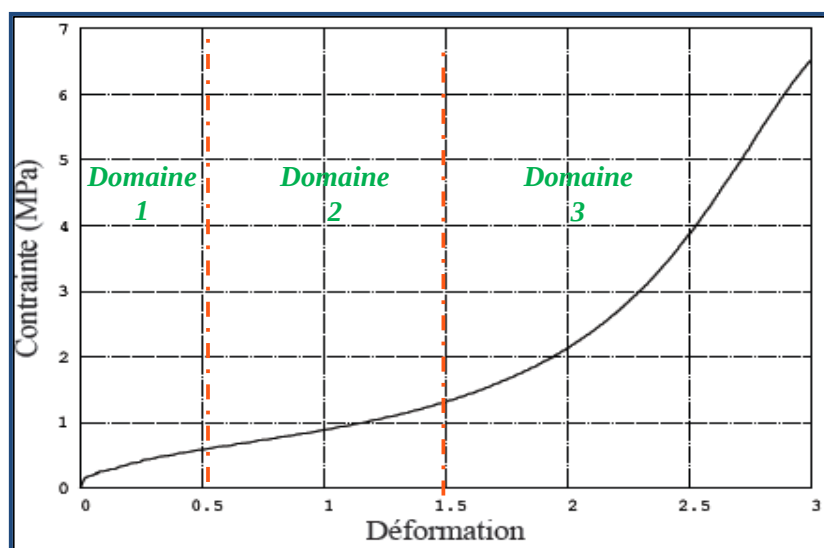


Figure 19. Caractère hyper-élastique d'un élastomère en chargement statique (traction uniaxiale).

- Lors d'un chargement dynamique aux faibles déformations, nous pouvons distinguer également différentes zones dans la courbe d'évolution des propriétés mécaniques dynamiques d'un polymère en fonction de la température (Figure 20) :

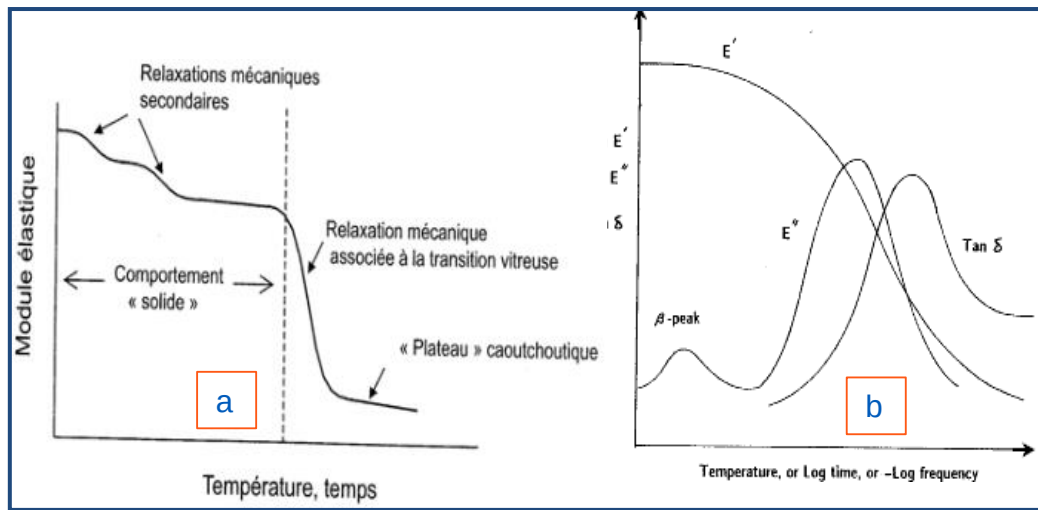


Figure 20. Evolution (a) du module élastique [58] et (b) des composantes dynamiques avec la température [27].

- **Zone vitreuse à basse température :** L'immobilité des mouvements de grande amplitude des chaînes macromoléculaires se traduit par une rigidité importante du polymère. Dans cette zone, les mouvements locaux de faible amplitude de petits groupes d'atomes (pendants ou sur la chaîne principale) conduisent à des processus de relaxations secondaires. La chute du module associée à ces relaxations secondaires est, en général, très faible devant celle associée à la relaxation principale. Cet état est caractérisé par une très faible déformabilité du matériau et un module élastique au plateau caoutchoutique E de l'ordre du GPa.

- **Transition vitreuse/caoutchoutique :** L'augmentation de la température se traduit par la mobilité de longs segments de chaînes macromoléculaires au-delà d'une température appelée « température de relaxation α (T_α) », qui est parfois associée à la température de transition vitreuse T_g du polymère. Cet état est donc caractérisé par une transition du matériau d'un état quasi-fragile à un état ductile de grande déformabilité.

- **Zone caoutchoutique :** Les élastomères possèdent une grande déformabilité et un comportement visqueux. Le module caoutchoutique E des élastomères non chargés est compris entre 0,1 et 1 MPa à haute température. A ces températures, l'agitation thermique prédomine devant les interactions entre chaînes. Le module de l'élastomère est un module composite dû à la contribution simultanée des enchevêtrements des chaînes (interactions physiques), de la réticulation (liaisons covalentes) et des charges qu'il contient

éventuellement (effet hydrodynamique). Les propriétés mécaniques sont généralement exploitées dans cette zone, car le module élastique E varie légèrement et le facteur de perte d'énergie $\tan \delta$ est minimum.

○ **Transition caoutchoutique/liquide** : Dans cette zone, l'élastomère se comporte comme un fluide non newtonien quasi-incompressible et fortement visqueux. Il ne passe pas directement de l'état solide à l'état liquide à une température fixe, mais sa viscosité décroît progressivement avec la température. Il s'agit donc d'une zone de transition très diffuse.

II.2. Elasticité caoutchoutique

A l'échelle de la structure microscopique, un élastomère vulcanisé est constitué de longues chaînes macromoléculaires reliées entre elles par des ponts inter-chaînes covalents. Les macromolécules forment ainsi un réseau tridimensionnel dont les segments de chaînes sont orientés de façon aléatoire sous forme de pelote statistique. Outre ces ponts covalents, il existe des liaisons de plus faible énergie, appelées liaisons secondaires ou enchevêtrements. L'élasticité caoutchoutique est le résultat de ces faibles interactions entre macromolécules. Ainsi, sous l'action d'une sollicitation mécanique, les segments de chaînes peuvent glisser les uns par rapport aux autres et donc, changer la conformation des segments de chaînes macromoléculaires qui passent d'un arrangement aléatoire à un arrangement orienté suivant la direction de la sollicitation. L'élasticité caoutchoutique est donc de nature entropique (c'est-à-dire liée aux changements de conformation des segments de chaînes). En effet, en l'absence de force extérieure, le réseau macromoléculaire peut se trouver dans une configuration d'entropie maximale. Sous sollicitation mécanique, les chaînes se déplient et s'arrangent suivant une direction privilégiée correspondant à la direction du chargement. Ceci induit la diminution de l'entropie du réseau et un état de déformation macroscopique.

Différentes hypothèses ont été suggérées pour modéliser l'élasticité caoutchoutique. La théorie statistique suppose que :

- Le réseau est parfait, c'est-à-dire sans défaut (absence d'extrémités de chaînes),
- La distribution des longueurs de chaînes est gaussienne,
- Aucune énergie n'est emmagasinée,
- Toutes les chaînes ont la même distribution de masse et une conformation affine.

La théorie statistique de l'élasticité caoutchoutique [59] permet d'exprimer la contrainte en traction uniaxiale σ en fonction de l'allongement [60] :

$$\sigma = \frac{\rho RT}{M_c} \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad \text{Équation 15}$$

où ρ est la masse volumique (kg.m^{-3}), R est la constante des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T est la température absolue (K), M_c est la masse molaire moyenne d'une chaîne entre deux nœuds de réticulation chimiques ou physiques (i.e. entre jonctions covalentes ou enchevêtrements) (kg.mol^{-1}) et λ est l'allongement défini par :

$$\lambda = l/l_0 \quad \text{Équation 16}$$

où l et l_0 sont, respectivement, les longueurs actuelle et initiale.

Le terme multiplicatif de l'équation (15) correspond au module de cisaillement G_0 aux faibles déformations et peut être exprimé alors par l'équation suivante :

$$G_0 = \frac{\rho RT}{M_c} \quad \text{Équation 17}$$

Du fait de l'extensibilité limitée des chaînes, les écarts entre la théorie et l'expérience aux plus grandes déformations ont conduit à remplacer l'approche gaussienne par une autre approche faisant intervenir la fonction de Langevin [61]. Cette approche dite non-gaussienne considère une distribution discrète d'orientations des chaînes macromoléculaires du réseau. En considérant un réseau à trois chaînes orientées selon les trois axes perpendiculaires de l'espace, la contrainte en traction uniaxiale σ est donnée par [62] :

$$\sigma^{3 \text{ chaînes}} = \frac{G_0}{3} \sqrt{N} \left(\lambda L^{-1} \left(\frac{\lambda}{\sqrt{N}} \right) - \frac{1}{\sqrt{\lambda}} L^{-1} \left(\frac{1}{\sqrt{\lambda N}} \right) \right) \quad \text{Équation 18}$$

où $\sqrt{N}$ est la longueur des chaînes et L^{-1} est la fonction inverse de Langevin définie par :

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad \text{Équation 19}$$

En supposant l'allongement faible et N grand, la fonction inverse de Langevin est donnée par :

$$L^{-1}(x) = 3x \quad \text{Équation 20}$$

et l'approximation gaussienne (15) peut être retrouvée.

En considérant une distribution discrète d'orientations dans un réseau à huit chaînes, la contrainte en traction uniaxiale σ s'écrit de la manière suivante [61] :

$$\sigma^{8 \text{ chaînes}} = G_0 \sqrt{\frac{N}{3}} L^{-1} \left(\sqrt{\frac{\lambda^2 + 2\lambda^{-1}}{N}} \right) \frac{\lambda^2 - \lambda^{-1}}{\sqrt{\lambda^2 + 2\lambda^{-1}}} \quad \text{Équation 21}$$

En comparant ces résultats avec ceux obtenus pour une distribution aléatoire des chaînes, Wu et Van der Giessen ont proposé de combiner les deux relations précédentes pour obtenir une expression plus générale [31] :

$$\sigma = (1 - \rho) \sigma^{3 \text{ chaînes}} + \rho \sigma^{8 \text{ chaînes}} \quad \text{Équation 22}$$

où le paramètre ρ est défini par :

$$\rho = 0,85 \frac{\lambda}{\sqrt{N}}. \quad \text{Équation 23}$$

Une comparaison purement qualitative de ces équations est réalisée sur la Figure 21. La loi gaussienne donnée par l'équation (15) constitue une borne inférieure, alors que le modèle à huit chaînes exprimé par l'équation (21) constitue une borne supérieure du comportement. De manière générale, les distributions de Langevin données par les équations (18) à (22) correspondent à une approximation gaussienne aux faibles allongements et prédisent que la contrainte devient infinie lorsque le réseau est complètement étiré.

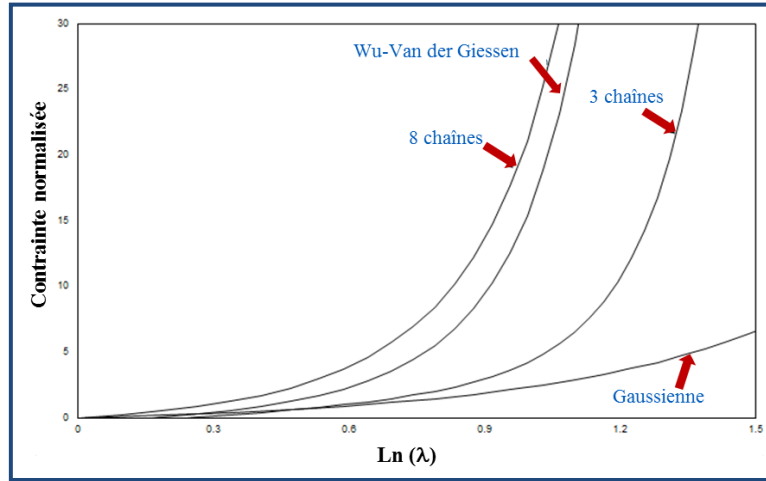


Figure 21. Comparaison qualitative de différents modèles avec $N = 12$ (la contrainte est normalisée par le module élastique).

II.3. Propriétés particulières des élastomères aux grandes déformations

II.3.1. Effet Mullins

Pour des températures supérieures à T_g , les élastomères renforcés présentent des comportements spécifiques liés à des phénomènes de dissipation d'énergie, notamment l'effet Mullins observé lors des premières sollicitations cycliques du matériau.

L'effet Mullins appelé aussi adoucissement cyclique est caractérisé par une baisse remarquable du niveau de contraintes quand l'élastomère réticulé est étiré une seconde fois au même taux de déformation. En effet, la première extension entraîne une perte de la rigidité pour les déformations ultérieures, et l'apparition d'une déformation rémanente (Figure 22).

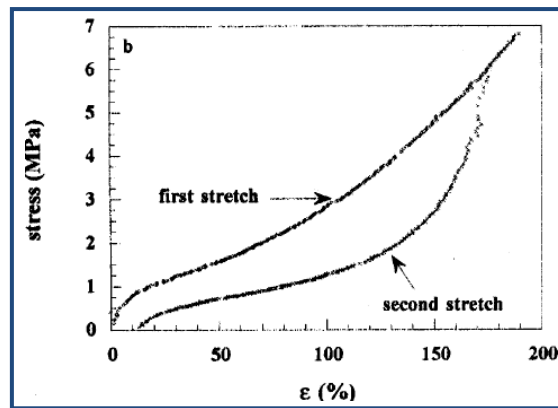


Figure 22. Mise en évidence de l'effet Mullins dans les élastomères chargés [55].

Ce phénomène est partiellement recouvrable à température ambiante pour des temps très longs.

La théorie phénoménologique de Mullins [63] considère que la rupture des agrégats de charges ou des liaisons charge/matrice est à l'origine de l'effet Mullins.

Plusieurs tentatives d'explications du phénomène ont été proposées. Certains chercheurs, par exemple [64], ont donné une description quantitative qui montre que l'effet Mullins résulte de la rupture des liaisons faibles charge/matrice. Une autre explication est basée sur le modèle moléculaire [65], qui propose le concept de rupture de chaînes de différentes longueurs entre des charges adjacentes. Enfin, en considérant des phénomènes à l'interface entre la charge et la matrice, des travaux de recherches [66] ont évoqué la notion de glissement des chaînes d'élastomère adsorbées sur la surface des charges sous l'effet de la déformation. Récemment, des mesures de gonflement [55] ont montré que l'effet Mullins pouvait être attribué à une rupture ou à un glissement des chaînes ayant atteint leur limite d'extensibilité, ce qui va induire une diminution du nombre de chaînes élastiques actives du réseau et donc un effet d'adoucissement des contraintes. D'une manière générale, dans tous les modèles proposés, l'effet d'adoucissement des contraintes est attribué à la déformation qui est proportionnelle à la contrainte.

II.3.2. Effet Payne

Ce phénomène a été étudié depuis une cinquantaine d'années et a été interprété pour la première fois par Payne [67]. Lorsque l'élastomère chargé est soumis à une sollicitation périodique d'amplitude croissante et à une fréquence donnée, ce phénomène se traduit par la diminution du module élastique (G') aux faibles déformations (inférieures à une dizaine de pourcents) (Figure 23). Cette chute du module de conservation (G') s'accompagne d'une augmentation du module de perte (G'') traduisant ainsi une grande dissipation d'énergie.

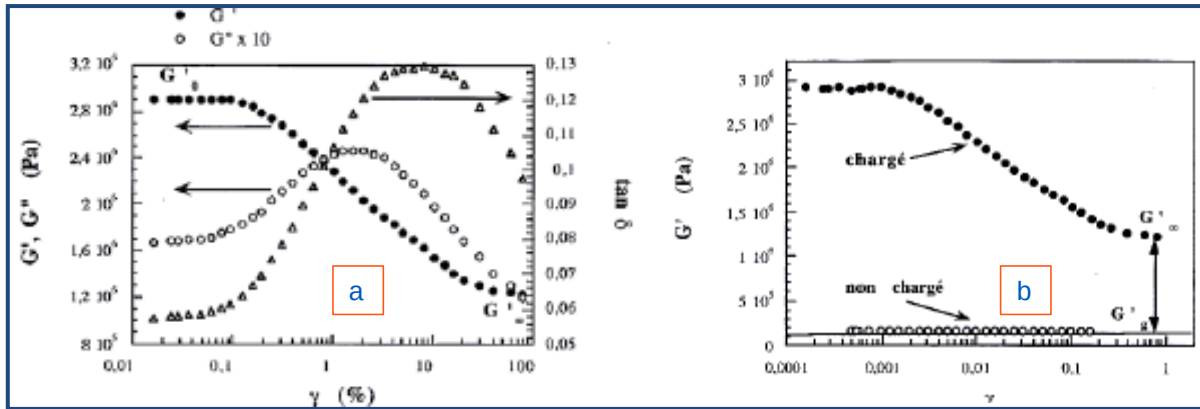


Figure 23. Effet Payne pour des élastomères non chargés et chargés.

L'effet Payne peut être expliqué à partir de deux théories :

- Un mécanisme d'agglomération-désagglomération du réseau de charges [67, 68],
- Un mécanisme thermiquement activé correspondant à l'adsorption-désorption [69, 70] de la couche vitreuse de la matrice élastomérique initialement adsorbée sur la surface des charges ou au désenchevêtrement des chaînes dans la couche de matrice liée.

En effet, il s'agit d'une combinaison de ces deux mécanismes dont la proportion de chacun dépend de la nature du polymère linéaire de départ, du taux de charges, ainsi que de paramètres expérimentaux (temps de malaxage et fréquence de sollicitation).

A partir des théories proposées, il est évident que ce phénomène est caractéristique des élastomères renforcés. Il serait essentiellement dû à la matrice élastomérique « liée » sur la surface des charges. Nous pouvons ainsi en déduire que mieux les charges sont dispersées dans la matrice, plus l'effet Payne est faible.

II.3.3. Relaxation

Le phénomène de relaxation de contraintes est présent dans tous les systèmes non équilibrés. Il est associé au temps nécessaire pour le retour à l'équilibre ou pour atteindre un nouvel état d'équilibre suite à une perturbation.

Dans les élastomères réticulés et non chargés, la relaxation de contraintes peut être le résultat de trois processus dont les échelles de temps sont très différentes :

- L'orientation et le déplacement de courts segments de chaînes macromoléculaires avec des temps de relaxation compris entre 10^{-4} - 10^{-6} s à 20°C [43, 71, 72].
- Le regroupement et la réorganisation des chaînes macromoléculaires avec des temps de relaxation de l'ordre de 10^2 - 10^4 s. Ce processus est aussi responsable de l'écoulement visqueux des polymères linéaires [73].

- Le réarrangement du réseau macromoléculaire suite à des réactions chimiques (post-réticulation, rupture de ponts inter-chaînes ou coupures de chaînes [73, 74]) et à des sollicitations mécaniques avec des temps de relaxation de l'ordre de 10^7 - 10^9 s à 20°C [75].

Les deux premiers processus correspondent, respectivement, aux étapes rapide et lente de la relaxation physique, alors que le dernier processus correspond à la relaxation chimique. Les relaxations physiques présentent une énergie d'activation de l'ordre de 13 kcal/mol, alors que l'énergie d'activation des relaxations chimiques est plutôt de l'ordre de 30 kcal/mol [73, 76].

La relaxation chimique des contraintes a été décrite pour la première fois par Tobolsky [75, 77]. Selon cet auteur, la chute de la contrainte pendant le vieillissement thermique des élastomères réticulés est due à la coupure de chaînes oxydante quand les essais de relaxation des contraintes sont réalisés à des températures suffisamment hautes (typiquement supérieures à 80°C), pour lesquelles la contribution des processus physiques à la relaxation peut être négligée.

Dans le cas des élastomères vulcanisés au soufre (Figure 24), les mécanismes de relaxation sont plus complexes, car le réseau est formé par différents types de ponts inter-chaînes (mono-, di- ou polysulfures).

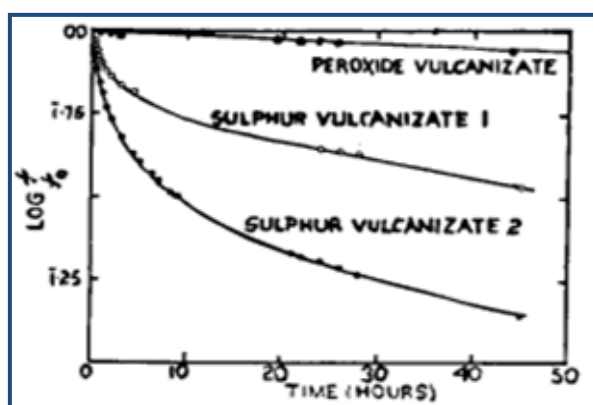


Figure 24. Relaxation de différents types d'élastomères réticulés au soufre ou par peroxyde.

Quand les élastomères réticulés sont chargés, nous observons, en plus des relaxations physiques et chimiques (de la matrice), un autre type de relaxation qui correspond à la décohésion charge/matrice [71, 72]. Ce processus a été longtemps attribué par erreur à la relaxation de la charge. Cependant, à ce jour, il n'existe pas d'interprétation claire de ce processus de relaxation.

Il est connu que les élastomères chargés de noir de carbone présentent une relaxation en traction non-linéaire en fonction de la contrainte et de la déformation, qui peut être lié à un

changement de structure dépendant du niveau de déformation. Par conséquent, le nombre de processus de relaxation est plus important que dans le cas des élastomères vulcanisés non chargés.

II.3.4. Propriétés ultimes et courbes enveloppes

Les propriétés à rupture sont étroitement liées au comportement viscoélastique de l'élastomère. En effet, la grande capacité d'allongement des élastomères chargés est associée à une hystérèse (phénomène dissipatif dépendant du temps) et son évolution dépend du type de sollicitation (traction, compression, flexion, cisaillement, etc.), de la vitesse de sollicitation et de la température.

En se basant sur le principe d'équivalence temps-température, et après détermination du facteur de glissement qui est un paramètre intrinsèque au matériau, il est possible de tracer une courbe maîtresse reliant la contrainte aux propriétés ultimes en échelle logarithmique à partir des données expérimentales obtenues à différentes températures (ou différentes vitesses de sollicitation) [78]. La courbe ainsi obtenue définit alors l'enveloppe de rupture [79, 80]. L'enveloppe de rupture représente une propriété intrinsèque au matériau et peut être décrite en faisant varier soit la température, soit la vitesse de sollicitation.

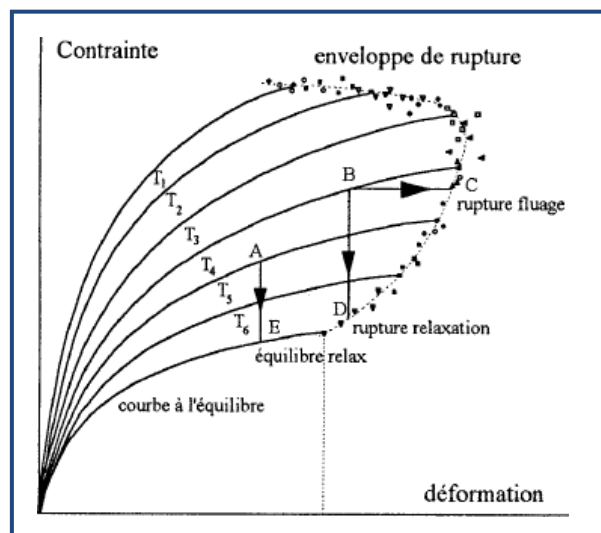


Figure 25. Courbe enveloppe de rupture typique d'un élastomère en fonction de la température [81].

Elle permet de prévoir le comportement à la rupture de l'élastomère pour des vitesses et des températures données, mais également son comportement en fluage (trajet BC-Figure 25) ou en relaxation (trajet BD-Figure 25), ainsi que la relaxation à l'équilibre (trajet AE-Figure 25). Nous pouvons observer également, une région intermédiaire pour laquelle les propriétés à rupture sont optimales.

III. Phénomène de vieillissement

Au cours du vieillissement naturel, la surface de l'EPDM se dégrade sous l'action combinée ou non combinée de différents facteurs environnementaux : les radiations [82], la température [83, 84], l'ozone [85], des agents chimiques acides ou basiques [86, 87], et l'oxygène [88-90], ce qui se traduit par une perte de ses propriétés fonctionnelles. Pour retarder ces dégradations, des antioxydants (phénols et amines encombrées) et des charges réactives (noir de carbone) sont incorporés dans les EPDM qui trouvent leurs applications dans de nombreux domaines de l'industrie (automobile, électrique, etc.) [91-99]. Il est donc très important de comprendre la stabilisation et la dégradation des EPDM dans de telles conditions.

III.1. Qu'est-ce que le vieillissement ?

Le vieillissement est une évolution lente des propriétés du matériau à partir d'un état de référence, résultant de son instabilité propre ou de l'environnement. La littérature distingue plusieurs types de vieillissements. Cette évolution peut concerner la structure chimique des macromolécules, la composition chimique du matériau formulé (pénétration ou extraction de petites molécules) ou son état physique (fraction de volume libre, contraintes internes, etc.). A cause de ce phénomène de dégradation, nous définissons la « durée de vie » du matériau, c'est-à-dire le temps au bout duquel une propriété atteint un seuil critique en dessous duquel le matériau n'est plus apte à l'emploi. Les différents mécanismes responsables de la dégradation des polymères peuvent être classés en deux grandes catégories : le vieillissement physique et le vieillissement chimique.

III.2. Vieillissement physique

Par convention, le vieillissement physique correspond à tout phénomène de vieillissement qui n'implique pas une altération chimique des macromolécules ou des additifs. Il peut être de deux types :

- Le vieillissement physique avec transfert de masse consistant en une absorption/désorption de matière par le matériau (pénétration de solvants, migration d'adjuvants, etc.),
- Le vieillissement physique sans transfert de masse pour lequel il n'y a pas d'échange de matière. Il s'agit en particulier du vieillissement sous contrainte mécanique et du phénomène de relaxation de contraintes. Dans ce cas, le vieillissement physique résulte d'une

réorganisation des chaînes macromoléculaires vers une configuration plus stable. En effet, il est reconnu qu'un polymère n'est généralement pas dans un état d'équilibre thermodynamique en dessous de sa température de transition vitreuse T_g [100, 101]. Au cours d'un refroidissement, le matériau se fige avec un excès de volume libre et d'enthalpie au passage de la zone de transition vitreuse. De nombreuses études, menées dans ce domaine, sur des polymères et des composites à matrice organique, ont montré que toutes les propriétés qui dépendent de la mobilité moléculaire sont significativement affectées [100].

III.3. Vieillessement chimique

Contrairement au vieillissement physique, le vieillissement chimique se réfère à un changement irréversible de la composition suite à des réactions chimiques. Les processus chimiques les plus importants sont les réactions de post réticulation et de coupure de chaînes. Les phénomènes de post-réticulation ou d'oxydation impliquent, respectivement, une augmentation ou une diminution de la densité de réticulation. Cette variation s'accompagne généralement d'une variation de T_g et d'un changement dramatique des propriétés d'aspects et mécaniques telles que le craquelage ou la perte des propriétés élastiques et à la rupture. D'après Verdu [101], le vieillissement modifie peu la forme des courbes de traction des polymères, mais joue un rôle important sur les propriétés à rupture et notamment, sur l'allongement à la rupture qui diminue catastrophiquement avec le temps de vieillissement.

L'EPDM contient des doubles liaisons, ce qui implique une très faible résistance vis-à-vis de la thermo-oxydation. Mais, dans la plupart des applications, ces matériaux sont fortement modifiés par vulcanisation et l'addition d'un agent renforçant (le noir de carbone) et de stabilisants. Ainsi, la durabilité de l'élastomère dépend de la sélectivité des antioxydants pour former des structures stables en réagissant avec les produits d'oxydation critiques tels que les hydroperoxydes (ROOH) et les macroradicaux ($R^\bullet$ et $RO^\bullet_2$).

L'étude analytique et cinétique des changements chimiques se produisant dès les premières étapes de la réaction d'oxydation est l'un des meilleurs moyens pour prévoir le comportement à long terme des polymères. Les caractéristiques cinétiques (à savoir la période d'induction et la vitesse maximale d'oxydation) permettant d'évaluer la stabilité d'un polymère peuvent être déterminées par des méthodes d'analyse courantes de laboratoire telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) souvent en mode de Réflexion Total Atténuée (ATR) [102, 103], l'analyse thermique (Analyse thermogravimétrique (ATG), Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) [104], la chimiluminescence [105] ou l'absorption d'oxygène [106, 107].

IV. Thermo-oxydation

IV.1. Schéma général de thermo-oxydation des polyoléfines

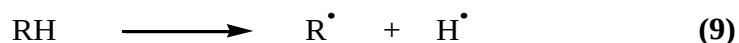
L'oxydation est la principale cause de dégradation de la plupart des polymères. Les mécanismes d'oxydation mettent en jeu des radicaux libres qui se forment sous l'action de facteurs mécaniques ou chimiques. L'instabilité relative des polyoléfines à l'oxydation est liée principalement à la possibilité d'arracher des atomes d'hydrogènes des chaînes macromoléculaires. Cette réaction est plus facile dans le cas des polymères que des hydrocarbures en raison de la présence d'impuretés et de sous-produits de dégradation provenant du processus de mise en œuvre (résidus catalytiques, hydroperoxydes, etc.).

La différence d'oxydabilité entre le polyéthylène (PE) et le polypropylène isotactique (iPP) est principalement liée à la différence d'énergie de dissociation entre les liaisons C-H secondaires (PE) et tertiaires (iPP). En effet, les liaisons C-H tertiaires sont beaucoup plus labiles que les liaisons C-H secondaires.

Le mécanisme de thermo-oxydation se décompose en une série de réactions élémentaires comme proposé par Bolland et Gee [108, 109] :

- **Amorçage**

L'amorçage de la thermo-oxydation se fait par décomposition de produits d'oxydation instables (ROOH), l'attaque radicalaire du polymère par des impuretés ou la décomposition d'irrégularités structurales créées pendant la synthèse ou la mise en œuvre du polymère. Certains auteurs ont suggéré que l'oxydation entre la température ambiante et 50-60°C s'amorçait préférentiellement au niveau des impuretés et des irrégularités structurales : doubles liaisons résiduelles [110], carbones quaternaires ou radicaux peroxydes [110] formés sous l'action catalytique des ions métalliques [111]. Pendant longtemps, nous avons supposé que la formation de radicaux alkyles ($R^\bullet$) démarrait par rupture homolytique des liaisons C-H les plus faibles au niveau des irrégularités structurales de la chaîne macromoléculaire, et se poursuivait ensuite sur les liaisons $>C-H$ de l'unité monomère :



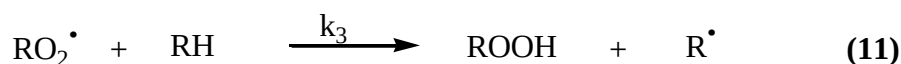
Mais, des analyses cinétiques récentes ont permis de démontrer que la principale source de radicaux est en fait la décomposition de son principal produit de propagation : l'hydroperoxyde (ROOH) [112].

- **Propagation**

La propagation est une réaction radicalaire en chaîne en deux étapes. Au cours de la première étape, le macroradical alkyle résultant ($R^\bullet$) réagit rapidement avec l'oxygène de l'air (O_2) pour former un macroradical peroxy ($RO_2^\bullet$) :



Dans la deuxième étape, le macroradical peroxy ($RO_2^\bullet$) arrache un atome d'hydrogène d'une liaison C-H labile, redonnant lieu, ainsi, à un nouveau macroradical alkyle ($R^\bullet$) mais aussi à un hydroperoxyde ROOH :



Nous savons, depuis longtemps, que la première étape de propagation est très rapide et pratiquement indépendante de la température et de la structure du polymère : $k_2 = 10^8 - 10^9 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [113] avec une faible énergie d'activation $E_2 \approx 0$ [114]. Par contre, la seconde étape de propagation est nettement plus lente. Cette réaction est d'autant plus facile que l'énergie de dissociation (E_D) de la liaison $>\text{C-H}$ est faible. D'après Korcek et al [115], il y aurait une relation linéaire entre $\log(k_3)$ et l'énergie de dissociation (E_D).

Il est aussi maintenant bien admis que les hydroperoxydes formés pendant la propagation présentent une instabilité thermique et photochimique due à la faible énergie de dissociation de la liaison O-O (150 kJ/mol). Ils vont donc facilement se décomposer par rupture homolytique de la liaison O-O pour donner des radicaux. La décomposition peut se faire suivant deux modes [109, 116] :

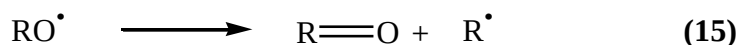
- *Le mode unimoléculaire :*



- *Le mode bimoléculaire* (favorisé si la concentration en ROOH devient supérieure à une valeur critique permettant ainsi à deux ROOH d'établir une liaison hydrogène) :



Les radicaux alkoxy ($RO^\bullet$) et hydroxyles ($OH^\bullet$) ainsi formés sont très réactifs et sont donc rapidement convertis en radicaux alkyles et en produits stables thermiquement tels que les cétones, les acides carboxyliques et les alcools :



Les radicaux alkyles formés pendant toutes ces étapes, peuvent réagir avec l'oxygène pour former des radicaux peroxy.

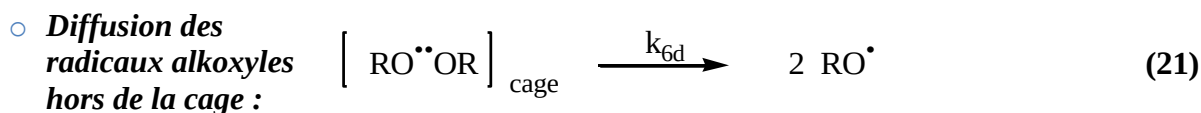
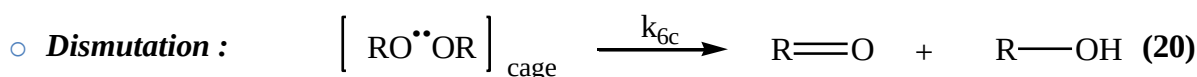
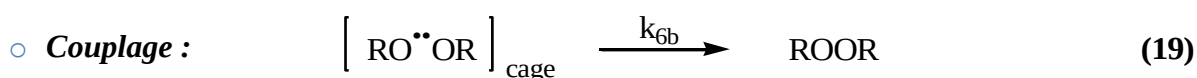
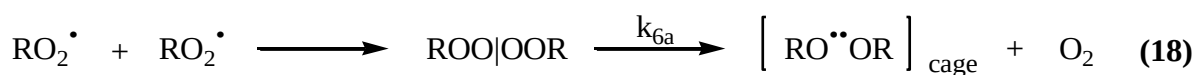
La concentration en hydroperoxydes peut atteindre un état stationnaire quand la vitesse de formation équilibre la vitesse de décomposition. A ce stade, il apparait que la thermo-oxydation des polymères est un processus auto-catalytique résultant de la génération de radicaux libres qui peut être décrit comme un processus en « boucle fermée » (Figure 16), c'est-à-dire amorcé par la décomposition de son principal produit de propagation : l'hydroperoxyde (ROOH). C'est ce caractère en « boucle fermée » qui permet d'expliquer la forte auto-accélération de la vitesse d'oxydation au terme de la période d'induction [117]. Ainsi, les hydroperoxydes sont les produits clés et la connaissance de leur décomposition présente un intérêt majeur pour la compréhension des mécanismes d'oxydation des polymères. Mais, il est parfois difficile d'étudier la décomposition des hydroperoxydes car leur concentration stationnaire est en général trop faible et la plupart des méthodes de dosage (excepté la DSC) des hydroperoxydes ne sont pas simples à mettre en œuvre.

• Terminaison

La recombinaison bimoléculaire des radicaux alkyles donne lieu à la réticulation (réaction 17). Plus le système est réticulé, plus la quantité d'oxygène qui pénètre dans le matériau est faible et la vitesse d'oxydation peut même s'annuler comme reporté dans le cas de l'EPDM [118]. Ainsi, la réticulation protégerait les polymères polydiéniques de l'oxydation.



Il existe également trois grands types de recombinaisons bimoléculaires des radicaux peroxy ($RO_2^{\bullet}$). Nous les présentons en partant d'une cage :

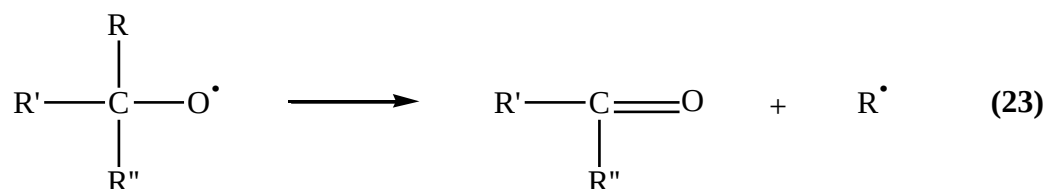


Ainsi, la terminaison des radicaux $\text{RO}_2^\bullet$ conduira soit à la formation de ponts de réticulation par couplage (k_{6b}), soit à la dismutation des radicaux alkoxy ($\text{RO}^\bullet$) et la formation de produits d'oxydation stables (cétones, acides carboxyliques et alcools) (k_{6c}) [119, 120]. Les radicaux s'échappant de la cage (k_{6d}) amorceront de nouvelles chaînes d'oxydation.

Une dernière réaction de recombinaison est présente :



Signalons que le radical alkoxy peut se réarranger très rapidement par coupure β pour conduire à des coupures de chaînes (réaction 23) avec, pour conséquences, une baisse de la viscosité du polymère à l'état fondu et une chute des propriétés à la rupture, c'est-à-dire la fragilisation du polymère à l'état solide.



Les réactions (9) à (23) décrivent assez bien l'oxydation des polyoléfinés. La sensibilité du polypropylène au vieillissement thermique s'explique par la présence de nombreuses coupures de chaînes. Au contraire, dans le cas du PE, les coupures de chaînes sont moins fréquentes devant les actes de réticulation, ce qui implique une diminution moins rapide de sa viscosité à l'état fondu par rapport à celle du PP.

Dans le cas du vieillissement thermique des élastomères, la réticulation est pratiquement toujours accompagnée de coupures de chaînes. La prédominance relative de ces deux processus dépend de la température et du temps de vieillissement. Le processus de réticulation se traduit par une augmentation de la concentration en nœuds de réticulation (diminution de la masse molaire moyenne des chaînes élastiquement actives) suite à la formation de liaisons covalentes inter-chaînes. La réticulation s'accompagne d'une diminution du taux de gonflement, une augmentation de la température de transition vitreuse T_g et du module élastique [121], et une réduction de la souplesse du matériau et de son allongement à la rupture. Les propriétés physiques du matériau sont peu affectées, à l'exception d'une diminution de la solubilité et de la diffusivité d'oxygène. En revanche, les coupures de chaînes se traduisent par une diminution de la concentration des chaînes élastiquement actives. Les coupures de chaînes s'accompagnent d'une augmentation du taux de gonflement, et affectent considérablement les propriétés élastiques et à la rupture des élastomères.

IV.2. Application aux EPDM

L'ensemble des réactions précédentes, qui constituent le schéma mécanistique général, permettent de décrire les grandes lignes de la cinétique de thermo-oxydation d'un EPDM.

Dans un EPDM, les hydroperoxydes sont supposés être les principaux amorceurs de l'oxydation. Ils peuvent se présenter sous plusieurs formes (Figure 26) [122, 123].

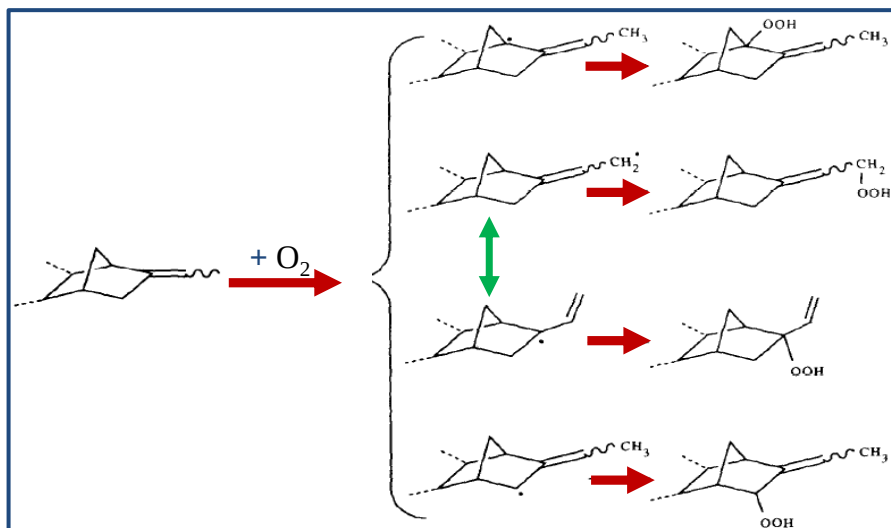


Figure 26. Les différentes formes possibles des hydroperoxydes dans un EPDM.

Le groupe éthylidène norbornène (ENB) est connu pour être un site sensible à l'oxydation en raison de la présence des atomes d'hydrogène en position α de la double liaison, appelés hydrogènes allyliques.

La thermo-oxydation débiterait donc sur l'ENB, puis elle s'attaquerait aux unités Prop et Eth. Des analyses par résonance paramagnétique électronique (RPE) ont confirmé que, au cours de l'oxydation d'un EPDM, les insaturations résiduelles donnent des radicaux intermédiaires par arrachement d'un atome d'hydrogène allylique (H) [124] (Figure 27).

Le rôle des antioxydants primaires sera de bloquer la propagation de l'oxydation par les radicaux peroxydes ($RO_2^\bullet$) au niveau des unités ENB, Prop et Eth.

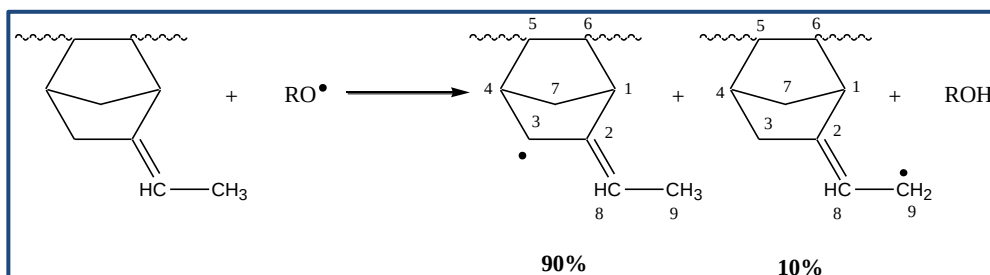


Figure 27. Radicaux intermédiaires au cours de l'oxydation d'un EPDM-ENB [124].

IV.3. Influence des ponts inter-chaînes sur la durabilité

Certaines pièces en élastomère travaillent à haute température et doivent pouvoir conserver une bonne tenue mécanique dans ces conditions. La résistance au vieillissement est donc une propriété indispensable pour ce type de matériaux. Elle dépend du type de gomme de départ et peut être améliorée en ajoutant des stabilisants. Mais, la tenue au vieillissement dépend également de la nature et de la stabilité thermique des ponts inter-chaînes. La Figure 28 montre l'énergie de dissociation des liaisons C-C ainsi que celles de différents ponts polysulfures [49].

La réticulation par peroxyde conduit à des réseaux tridimensionnels plus thermostables que ceux obtenus par réticulation au soufre, et donc moins sensibles au vieillissement thermique. Ces premiers, vont très peu fluer sous l'application d'une contrainte mécanique à haute température [125]. En effet, les jonctions inter-chaînes C-C sont beaucoup plus stables puisqu'elles présentent une énergie de dissociation supérieure à celle des liaisons C-S-C. D'autre part, l'énergie d'activation de la vulcanisation au soufre des élastomères (33-36 kcal/mol) est comparable à l'énergie de dissociation homolytique de la liaison S-S de la molécule de soufre (33 kcal/mol) et des ponts polysulfures (37 kcal/mol) [110, 111, 126]. Ainsi, lorsque le nombre d'atomes de soufre augmente, les ponts polysulfures deviennent de plus en plus faciles à rompre par un apport d'énergie thermique ou mécanique. Ceci explique les différences de comportement entre les différents systèmes de vulcanisation.

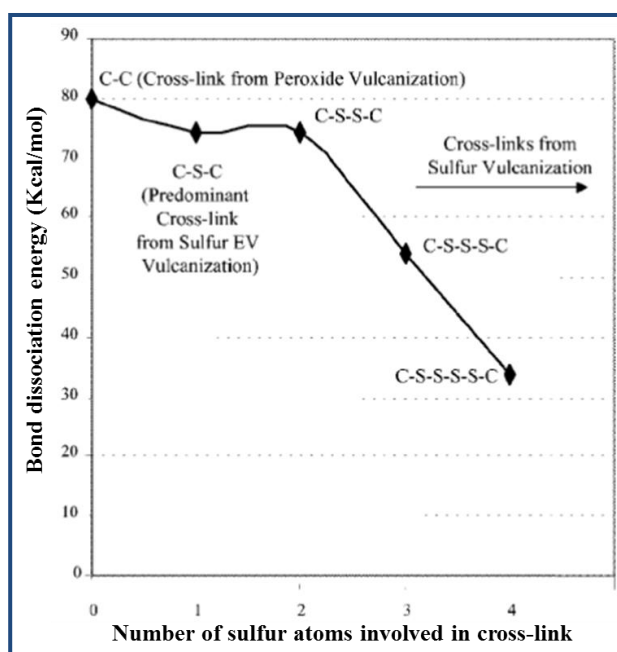


Figure 28. Influence du nombre d'atomes de soufre dans la stabilité thermique des ponts sulfures [49].

Par conséquent, la résistance au vieillissement des élastomères vulcanisés au soufre va dépendre du système de vulcanisation employé. Cette instabilité thermique des ponts soufrés, fait que, en présence de la température, plusieurs phénomènes peuvent se produire dans un élastomère en fonction de son taux de vulcanisation.

Dans les systèmes conventionnels, sous l'effet de la température, les ponts polysulfures de faible énergie se décomposent rapidement en ponts disulfures ou monosulfures. L'excès de soufre libéré est susceptible de créer de nouveaux ponts inter-chaînes. Parallèlement, certains ponts disparaissent pour donner lieu à des structures soufrées cycliques, des groupes soufrés pendants ou des structures oléfiniques conjuguées. Cet effet est à l'origine du phénomène de réversion appelée aussi dévulcanisation. Il s'agit de la réaction inverse de vulcanisation qui consiste à un réarrangement par rupture des ponts polysulfures pour générer des ponts disulfures ou monosulfures plus stables [38] en Figure 29.

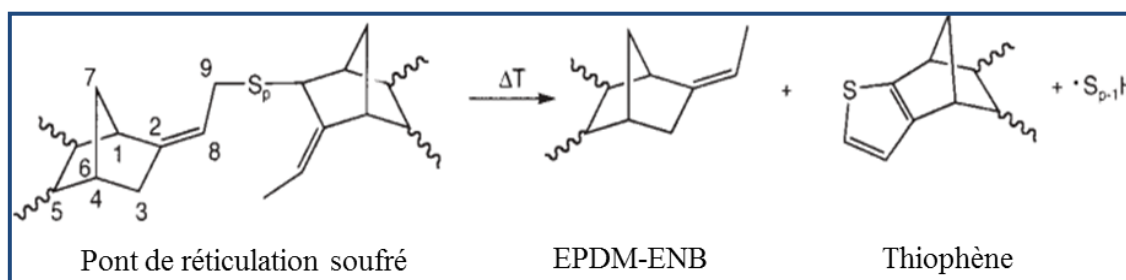


Figure 29. Réaction de réversion.

La réversion intervient généralement au-dessus de 160°C [127]. Au contraire, dans le cas d'une vulcanisation efficace, les ponts monosulfures sont beaucoup plus nombreux et l'élastomère présente une meilleure tenue au vieillissement thermique.

La libération de soufre actif conduit alors à la formation de nouveaux ponts inter-chaînes, ce qui conduit, au final, à une augmentation de la densité de réticulation et donc, à un durcissement et une augmentation du module élastique du matériau. Le processus de réticulation au cours de la thermo-oxydation est schématisé sur la Figure 30.

Nous distinguons aussi la présence d'un autre type de réaction qui est la post-vulcanisation qui conduit à la création de nouveaux ponts soufrés inter-chaînes à température élevée (~150°C) en présence de soufre moléculaire (S₈). Elle peut être amorcée par la présence de résidus du système de vulcanisation ou provenir de la réaction de groupes soufrés pendants avec des résidus d'accélérateurs [128].

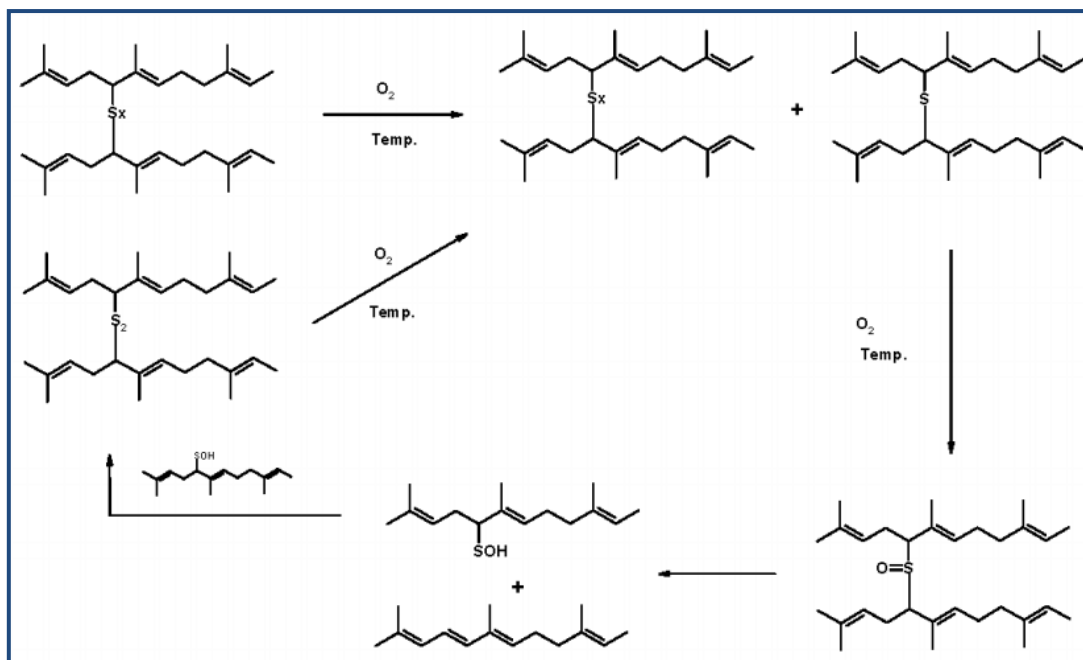


Figure 30. Formation de ponts inter-chaînes supplémentaires par réaction des ponts mono- et polysulfures avec l'oxygène.

Un troisième type de réaction peut être aussi observée lors de la thermo-oxydation des élastomères vulcanisés au soufre : il s'agit de la rupture des ponts sulfures par oxydation suivie d'une formation d'une double liaison (Figure 31).

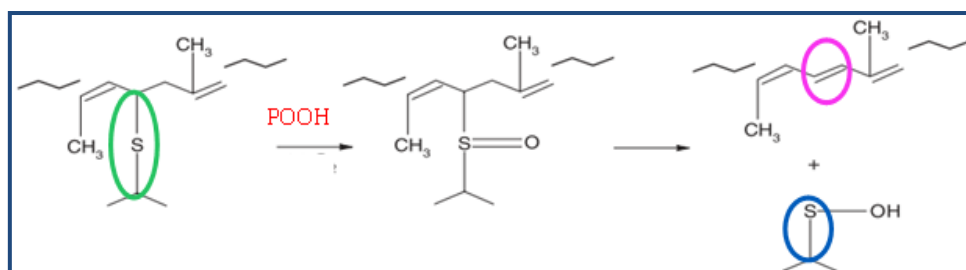


Figure 31. Ouverture des ponts soufrés par oxydation [129].

En effet, cette réaction d'oxydation correspond à une stabilisation du polymère par décomposition ionique des hydroperoxydes.

IV.3.1. A l'échelle moléculaire : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IRTF permet d'évaluer les modifications chimiques du matériau suite à la thermo-oxydation. Les produits majeurs formés lors de l'oxydation des polymères et, en particulier des EPDM, sont les espèces hydroxylées ($3300-3600\text{ cm}^{-1}$: alcool à 3400 cm^{-1} , hydroperoxyde isolé à 3550 cm^{-1} et hydroperoxyde associé à 3410 cm^{-1}) et carbonylées ($1710-1720\text{ cm}^{-1}$: acide carboxylique à 1715 cm^{-1} et cétone à 1721 cm^{-1}) [130] (Figure 32). Nous pouvons aussi suivre les fonctions esters à 1150 et 1040 cm^{-1} .

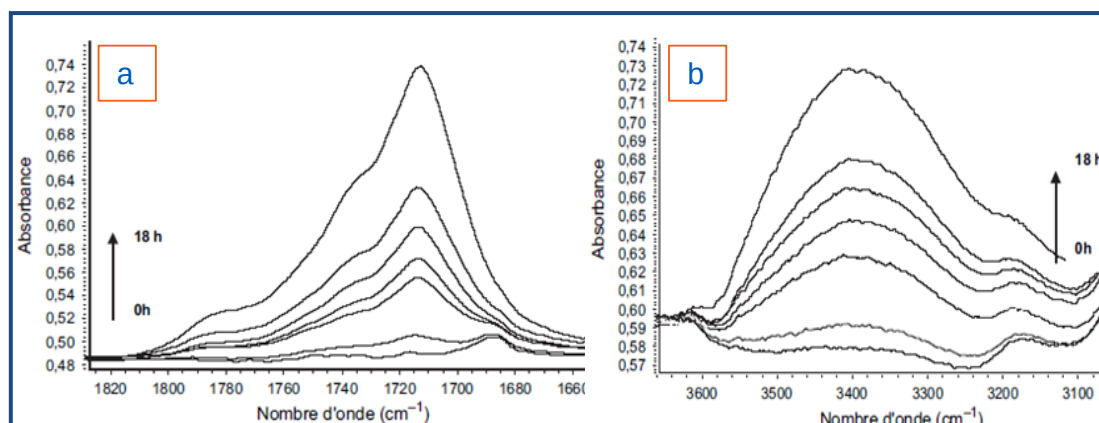


Figure 32. Evolution du spectre IRTF au cours de la thermo-oxydation d'un film d'EPDM pur de 100 µm d'épaisseur à 120°C dans l'air : (a) Région des carbonyles et (b) Région des hydroxyles [131].

Les espèces carbonylées sont caractérisées par un coefficient d'extinction molaire élevé (entre 300 et 600 L.mol⁻¹.cm⁻¹). Ainsi, leur concentration est un traceur d'oxydation très sensible. En effet, le temps d'induction à l'oxydation (t_i) est défini comme étant le temps pendant lequel aucun produit d'oxydation n'est détecté par analyse IRTF. Le temps d'induction dépend de la température de vieillissement et est souvent choisi comme critère d'oxydation au même titre que la vitesse maximale d'oxydation. A titre d'exemple, nous déterminons t_i quand l'absorbance à 1720 cm⁻¹ dépasse la valeur seuil de 0,02 pour un film EPDM de 100 µm d'épaisseur [131] (Figure 33).

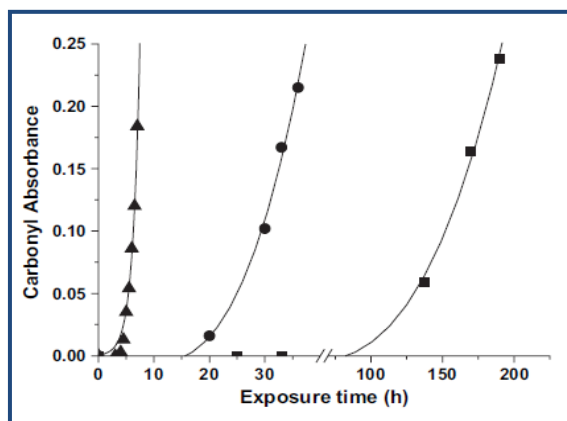


Figure 33. Courbes cinétiques de formation des sous-produits carbonylés à (■) 80°C, (●) 100°C et (▲) 130°C dans l'air pour un film d'EPDM pur de 100 µm d'épaisseur [131].

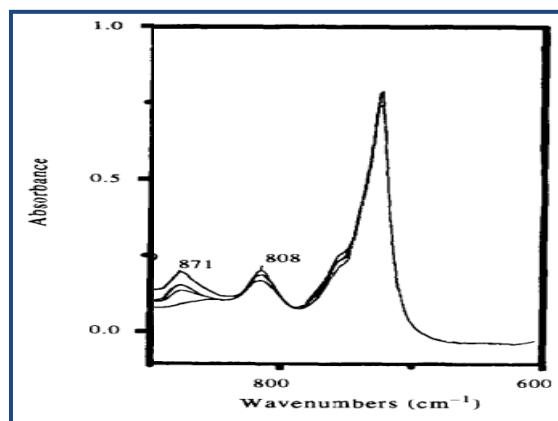


Figure 34. Effet de la thermo-oxydation sur la double liaison de l'ENB mis en évidence par analyse IRTF sur un film d'EPDM de 100 µm d'épaisseur après 0, 16, 24 et 39 h d'exposition à 80°C dans l'air [13].

Les insaturations sont l'une des principales sources d'instabilités thermiques des EPDM. Elles sont considérées comme étant le premier site d'attaque de l'oxydation (Figure 34). En effet, au cours de la thermo-oxydation, outre la formation des espèces oxydées, nous assistons

à une disparition des doubles liaisons de l'éthylidène norbornène (809 cm^{-1}) suite à leur réaction avec les radicaux alkyles et peroxydes (Figure 35) [132].

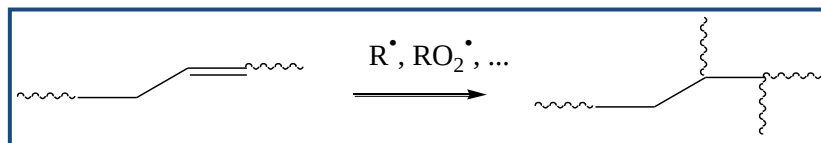


Figure 35. Réaction des radicaux alkyles et peroxydes avec les insaturations de l'ENB.

En parallèle, le pic centré à 809 cm^{-1} est déplacé à 870 cm^{-1} [13]. Ce déplacement de bande d'absorption est dû à l'attaque des C-H allyliques par les macroradicaux et à la formation des fonctions carbonyles en position α de la double liaison (Figure 36) [133].

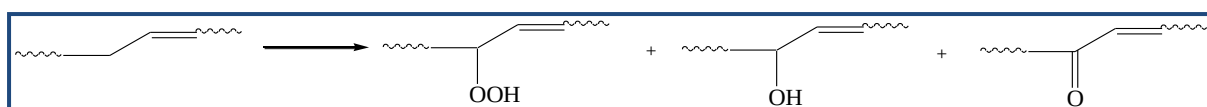


Figure 36. Déplacement de la bande d'absorption des insaturations de l'ENB par formation des produits d'oxydation.

Les différentes fonctions d'oxydation ainsi formées peuvent être séparées, identifiées et dosées par dérivation chimique. On effectue alors un traitement au gaz suivi d'une analyse IRTF. Par exemple, le traitement à l'oxyde nitrique (NO) permet de transformer les alcools et les hydroperoxydes, respectivement, en nitrites et nitrates. Le tétrafluorure de soufre (SF_4) réagit avec les acides carboxyliques pour donner des acides fluorhydriques. L'ammoniac (NH_3) convertit les acides carboxyliques en carboxylates d'ammonium et les esters en amides primaires. Quant aux fonctions cétones, elles sont quantifiées à partir des bandes carbonyles résiduelles après traitement au SF_4 ou au NH_3 [13].

Dans le cas de l'EPDM chargé de noir de carbone, l'étude par spectroscopie IRTF est limitée au mode réflexion car le noir de carbone possède une grande capacité d'absorption du rayonnement IR. Si la formulation de l'EPDM contient de l'oxyde de zinc, nous pouvons suivre alors l'évolution des carboxylates de l'oxyde de zinc. En effet, l'oxydation conduit à la formation d'acides carboxyliques qui sont convertis en carboxylates de zinc et absorbent à 1580 cm^{-1} . Les acides carboxyliques sont en général les principaux produits d'oxydation de l'EPDM avant leur conversion en carboxylates.

Après oxydation des unités ENB, nous observons aussi l'oxydation des unités Eth et Prop. La Figure 37-a montre une diminution de la bande d'absorption à 1680 cm^{-1} , puis la formation d'une autre bande à 1715 cm^{-1} avec deux épaulements à 1735 et 1775 cm^{-1} durant les premières heures d'exposition à 100°C dans l'air d'un EPDM chargé et réticulé par peroxyde (jusqu'à 50 h).

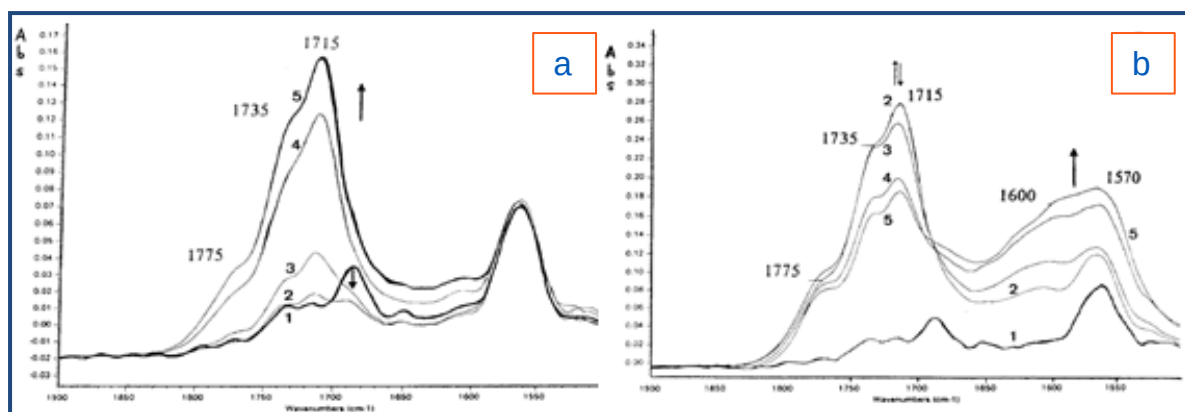


Figure 37. Evolution du spectre IRTF au cours de la thermo-oxydation d'un EPDM chargé et réticulé par peroxyde à 100°C dans l'air : (a) (1 = 0h; 2 = 3h30; 3 = 7h; 4 = 21h; 5 = 29h); (b) (1 = 0h; 2 = 45h; 3 = 88h; 4 = 210h; 5 = 395h) [134].

Nous reconnaissons ici l'évolution caractéristique de l'oxydation des unités Eth et Prop [134]. Pour des temps d'exposition plus longs (Figure 37-b), nous observons une diminution de la bande d'absorption à 1715 cm^{-1} , alors que celle à 1580 cm^{-1} augmente à son tour [134]. Nous observons aussi la formation d'une large bande d'absorption entre 3100 et 3600 cm^{-1} due à la présence de plusieurs groupes hydroxyles tels que les alcools, les hydroperoxydes et les acides carboxyliques.

L'analyse IR/ATR montre une influence positive du noir de carbone sur la thermo-oxydation de l'EPDM réticulé et chargé. Les résidus phénoliques présents sur la surface du noir de carbone permettraient d'expliquer cet effet stabilisant [134].

Les techniques d'analyse conventionnelles telles que la spectroscopie IRTF, ne sont pas suffisamment sensibles pour détecter les modifications de structure du réseau macromoléculaire (coupures de chaînes et réticulation). Nous préférons alors utiliser les essais de gonflements.

IV.3.2. A l'échelle macromoléculaire : Analyse thermique mécanique dynamique (DMTA)

L'évolution des propriétés rhéologiques des matériaux reflète directement le changement des variables macromoléculaires. En particulier, on peut citer la tangente de l'angle de phase ($\tan \delta$) qui décrit l'équilibre entre le comportement visqueux et élastique. Par conséquent, l'évolution de $\tan \delta$ peut donner une indication sur la compétition entre les coupures de chaînes et la réticulation :

- L'augmentation de $\tan \delta$ caractérise une augmentation de la mobilité moléculaire due aux coupures de chaînes.

- En revanche, la diminution de $Tan \delta$ est le résultat de la formation d'un réseau tridimensionnel hyperélastique [131].

La Figure 38 montre que les valeurs de $Tan \delta$ diminuent au cours de la thermo-oxydation pour toutes les fréquences de sollicitation, indiquant une réduction de mobilité moléculaire.

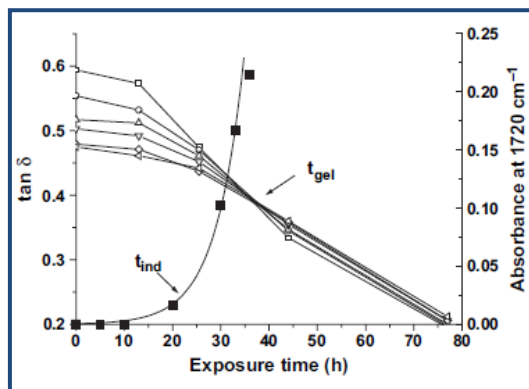


Figure 38. Courbe multi-fréquences de l'angle de perte en fonction du temps d'exposition à 100°C dans l'air pour un EPDM pur (fréquence entre 0,1 et 1 Hz) [131].

Cette figure montre un temps critique (point de gel) correspondant au croisement des courbes cinétiques de $Tan \delta$ obtenues à plusieurs fréquences, qui est une caractéristique des systèmes gélifiants. La gélification est une transition de l'état liquide vers l'état solide à un stade de réticulation avancée. Dans le cas de l'EPDM, les modifications des structures moléculaire et macromoléculaire semblent être concomitantes, puisque le temps de gel correspond au temps d'induction de l'oxydation ($t_{gel} \approx t_{ind}$) dans toute la gamme de températures étudiées (de 80°C à 130°C) [131].

Le point de gel (t_{gel}) et le temps d'induction (t_{ind}) sont détectés, respectivement, par analyses DMTA et IRTF respectivement. La réticulation se produit dès le début du vieillissement thermique, simultanément avec la formation des espèces carbonylées. Donc, les réactions de recombinaisons des macroradicaux sont prédominantes sur les coupures de chaînes pendant la thermo-oxydation, menant à une réticulation rapide.

IV.3.3. A l'échelle macroscopique : Traction uniaxiale

L'évolution générale des caractéristiques mécaniques découle des modifications subies au niveau macromoléculaire.

La réticulation est pratiquement toujours accompagnée de coupures de chaînes. En effet, de nombreux polymères tridimensionnels peuvent subir simultanément des coupures de chaînes et une réticulation dans le cas du vieillissement thermique. Leurs propriétés mécaniques évoluent alors en fonction de prédominance relative à ces deux processus. Elles sont récapitulées dans le Tableau 5.

Tableau 5. Evolution des propriétés mécaniques en fonction du mécanisme de dégradation.

Propriété	Réticulation	Coupures de chaînes
Contrainte à la rupture	↓	↓
Allongement à la rupture	↓	↓
Module élastique	↑	↓

VI.3.3.1. Influence sur l'allongement à la rupture

La Figure 39 montre que l'allongement à la rupture d'un EPR déterminé par des essais de traction uniaxiale diminue d'autant plus vite que le temps et la température de vieillissement sont élevés.

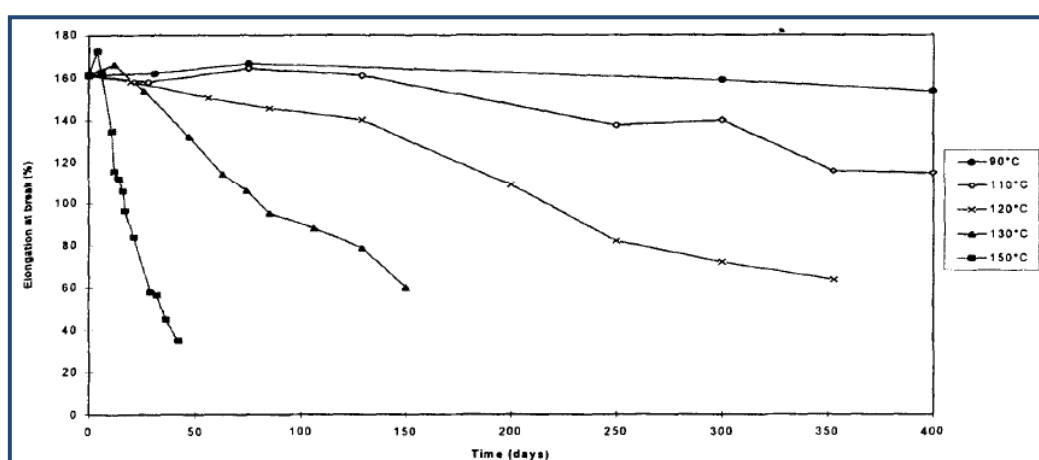


Figure 39. Courbes cinétiques de l'allongement à la rupture d'un EPR entre 90 et 150°C dans l'air [135].

La Figure 40 montre que la diminution de l'allongement à la rupture est bien corrélée avec la formation des produits d'oxydation dans la matrice EPDM. En effet, nous observons dès les premiers instants d'exposition une diminution de l'allongement à la rupture et une forte augmentation des produits carbonylés.

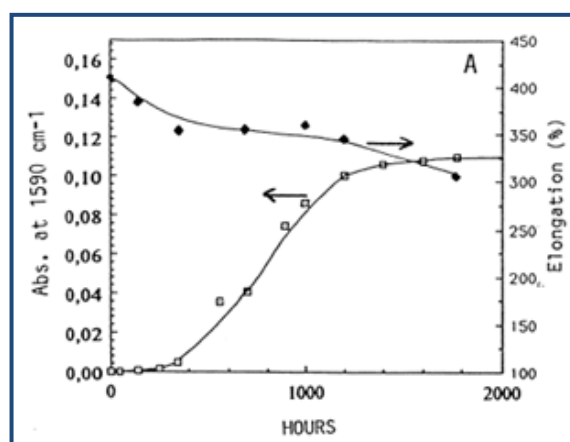


Figure 40. Corrélation entre la diminution de l'allongement à la rupture et la formation des produits carbonylés dans un EPDM réticulé et chargé à 100°C dans l'air [136].

VI.3.3.2. Influence sur la contrainte à la rupture

Quand l'EPDM est vieilli thermiquement à 140°C dans l'air (Figure 41), il subit simultanément des réactions de coupures de chaînes et une réticulation. La compétition entre ces deux processus peut être facilement observée. En effet, nous observons que la résistance en traction (contrainte à la rupture) et le module d'Young de l'EPDM subissent une diminution entre 0 et 50 jours associée à un processus de coupures de chaînes. Par contre, entre 50 et 90 jours, la résistance en traction et le module d'Young ré-augmentent en raison d'une réticulation.

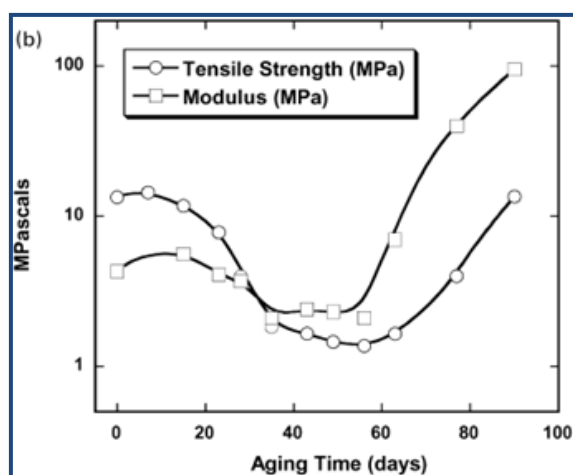


Figure 41. Courbes cinétiques de la résistance en traction et du module élastique d'un joint EPDM à 140°C dans l'air [137].

V. Couplage vieillissement thermique-vieillissement mécanique

Les élastomères sont classiquement réticulés au soufre ou par peroxyde. Suivant les formulations employées, les ponts formés peuvent être longs et de faible énergie de dissociation (ponts polysulfures) ou bien courts et de haute énergie de dissociation (ponts monosulfures ou liaisons carbone-carbone). Les ponts monosulfures ou les ponts C-C sont stables thermiquement, mais sont peu flexibles. Les ponts polysulfures, au contraire, se dégradent rapidement sous l'action de la chaleur, mais améliorent les performances dynamiques du matériau en raison de leur grande labilité et flexibilité. Dans ce contexte, des bonnes propriétés face au vieillissement thermique et aux sollicitations mécaniques ne peuvent pas être obtenues simultanément et nécessitent un compromis.

L'application d'une déformation/contrainte au cours du vieillissement thermique dans l'air conduit à une accélération du phénomène d'oxydation, qui se manifeste par la diminution du temps d'induction à l'oxydation et donc l'apparition plus rapide d'espèces carbonylées à 1590 cm^{-1} (Figure 42).

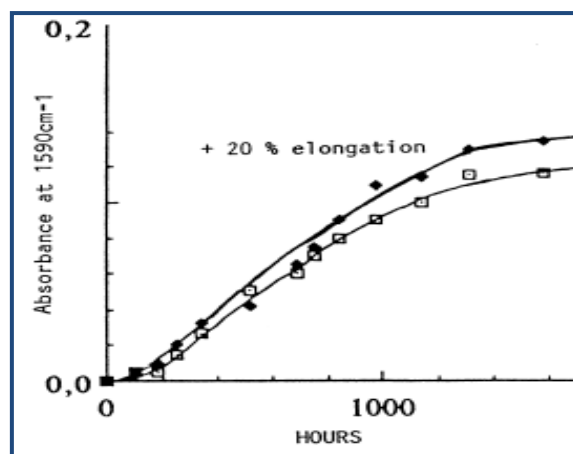


Figure 42. Effet de la contrainte mécanique sur la cinétique de thermo-oxydation d'un EPDM chargé réticulé au peroxyde à 100°C dans l'air [136].

Deux types d'essais de relaxation des contraintes qui ont été examinés dans la littérature :

- Les essais de relaxation des contraintes dits intermittents, car réalisés sur un matériau exposé au préalable à un vieillissement thermique avant de subir des essais de relaxation.
- Les essais de relaxation des contraintes dits continus, appelés aussi essais de relaxation chimique des contraintes, ou encore essais de « chimorhéologie ». Ce phénomène a été évoqué pour la première fois par Tobolsky [138]. Ces essais de relaxation correspondent à des essais de vieillissement thermique en présence d'une déformation constante.

Il a été montré que dans de nombreux élastomères, tels que le caoutchouc naturel et le polybutadiène, la relaxation chimique des contraintes est due essentiellement aux coupures de chaînes oxydantes. Cette interprétation est valable aussi bien pour les élastomères vulcanisés au soufre que par peroxyde [139]. Elle est justifiée par le fait que le taux de relaxation peut être diminué d'un facteur 50 ou plus dans ce type d'élastomère, quand les expériences sont menées sous atmosphère neutre [77, 139, 140]. Il est important de noter aussi que le taux de relaxation est indépendant de la pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère de vieillissement [138].

Plusieurs études sur la relaxation chimique des contraintes ont été menées pour déterminer l'origine des coupures de chaînes. Il a été montré que, dans le cas du caoutchouc naturel et du polybutadiène, la relaxation chimique des contraintes dépend du système de réticulation. Dans le cas des élastomères vulcanisés au soufre, des études ont montré que plusieurs accélérateurs de vulcanisation résiduels, tels que le TMTD, accélèrent la relaxation chimique des contraintes ainsi que la consommation d'oxygène [141]. En effet, les accélérateurs peuvent jouer le rôle de catalyseur d'oxydation. Les coupures de chaînes se produisent à haute température dans les élastomères hydrocarbonés. Mais, simultanément, il se produit

aussi des réactions de réticulation. La diminution des contraintes à déformation constante permet uniquement de mettre en évidence la prédominance des coupures de chaînes, malgré la présence simultanée de la réticulation. Dans les élastomères où la réaction de réticulation prédomine sur les coupures de chaînes, le module élastique augmente avec le temps de vieillissement [138, 142].

Conclusion

L'EPDM est généralement réticulé au soufre ou par peroxyde. La nature des ponts inter-chaînes formés est fonction des formulations employées : ponts courts de forte énergie de dissociation (ponts monosulfures ou liaisons covalentes C-C) ou ponts longs de plus faible énergie de dissociation (ponts polysulfures). Les ponts C-C ou monosulfures sont stables thermiquement, mais d'un point de vue mécanique ils présentent une faible flexibilité. En revanche, les ponts polysulfures sont instables thermiquement, mais leur flexibilité assure de bonnes performances dynamiques au matériau. La charge est généralement ajoutée pour améliorer les propriétés mécaniques du matériau. Nous avons vu également que différents types de vieillissement peuvent exister. Dans la plupart des applications, le changement des propriétés des élastomères, notamment la densité de réticulation, est le résultat du vieillissement thermique en absence ou en présence d'oxygène. Dans cette étude, nous nous intéresserons plus particulièrement aux conséquences de la thermo-oxydation aussi bien sur les propriétés physico-chimiques que mécaniques des élastomères vulcanisés au soufre.

Références

1. Grigoryeva, O.P., Fainleib, A.M., Tolstov, A.L., Starostenko, O.M., Lievana, E., Karger-Kocsis, J., *Thermoplastic elastomers based on recycled high-density polyethylene, ethylene-propylene-diene monomer rubber, and ground tire rubber*. Journal of Applied Polymer Science, 2005. **95**(3): p. 659-671.
2. Hutchinson, W., *Structural relaxation in the glass transition region*, in *The Physics of Glassy Polymers*, R.N. Haward, Young, R.J., Editor. 1997: London.
3. Carrega, M., *Les polymères, de la molécule à l'objet*. 1999, Essonne: Les Ulis : EDP Sciences. 233.
4. Gordon, M., Taylor, J.S., *Ideal copolymers and second-order transitions in synthetic rubbers. I. Non-crystalline polymers*. Journal of Applied Chemistry, 1952. **2**(9): p. 493-500.
5. Ravishankar, P.S., *Treatise on EPDM*. Rubber Chemistry and Technology, 2012. **85**(3): p. 327-349.
6. Ver Strate, G., *Ethylene-Propylene Elastomers*, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 1986, Wiley: New York. p. 522.
7. Van Duin, M., Dikland, H.G., *Effect of third monomer type and content on peroxide crosslinking efficiency of EPDM*. Rubber Chemistry and Technology, 2003. **76**(1): p. 132-144.
8. Van Duin, M., Coussens, B., *(Re) evaluation of the importance of hydrogen abstraction during radical grafting of polyolefins*, in *11th Polymer Processing Society Meeting*. 1995: Stuttgart.
9. Yamazaki, T., Seguchi, T., *Electron spin resonance study on chemical crosslinking reaction mechanisms of polyethylene using a chemical agent. V. Comparison with polypropylene and ethylene-propylene copolymer*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2000. **38**(18): p. 3383-3389.
10. Fujimoto, K., Wataya, K., *The study of polymers by high-temperature ATR spectroscopy*. Journal of Applied Polymer Science, 1969. **13**(12): p. 2513-2526.
11. Baldwin, F.B., Borzel, P., Cohen, C.A., Makowski, H.S., Van de Castle, J.F., *The influence of residual olefin structure on EPDM vulcanization*. Rubber Chemistry and Technology, 1970. **43**(3): p. 522-548.
12. Baranwal, K.C., Lindsay, G.A., *Diene monomer type and EPDM properties*. Rubber Chemistry and Technology, 1972. **45**(5): p. 1334-1347.
13. Delor, F., Teissedre, G., Baba, M., Lacoste, J., *Ageing of EPDM-2. Role of hydroperoxides in photo- and thermo-oxidation*. Polymer Degradation and Stability, 1998. **60**(2-3): p. 321-331.
14. Keller, R.C., *Peroxide curing of ethylene-propylene elastomers*. Rubber Chemistry and Technology, 1988. **61**(2): p. 238-254.
15. Baldwin, F.P., *EPDM vulcanization and high temperature compression set*. Rubber Chemistry and Technology, 1970. **43**(5): p. 1040-1054.
16. Qu, M., Deng, F., Kalkhoran, S.M., Gouldstone, A., Robisson, A., Van Vliet, K.J., *Nanoscale visualization and multiscale mechanical implications of bound rubber interphases in rubber-carbon black nanocomposites*. The Royal Society of Chemistry, 2011. **7**(3): p. 1066-1077.
17. Magonov, S.N., Elings, V., Whangbo, M.H., *Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy*. Surface Science, 1997. **375**(2-3): p. L385-L391.
18. Dupres, S., *Dynamique, déformations locales et irréversibilités dans des élastomères renforcés par du noir de carbone*, in *Sciences-Physiques*. 2006, Paris XI: Paris.
19. Kraus, G., *Reinforcement of elastomers by carbon black*. Rubber Chemistry and Technology, 1978. **51**(2): p. 297-321.

20. Nakauchi, H., Naito, K., Utsunomiya, T., Masuda, K., Inoue, S., *Analysis of crosslinking structure by compressive property of the swollen rubber*. Nippon Gomu Kyokaishi, 1987. **60**(5): p. 267-272.
21. Dutta, N., Khastgir, D., Tripathy, D.K., *The effect of carbon black concentration on the dynamic mechanical properties of bromobutyl rubber*. Journal of Materials Science, 1991. **26**(1): p. 177-188.
22. Heinrich, G., Kluppel, H., *The role of polymer-filler-interphase in reinforcement of elastomers*. Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 2004. **57**(9): p. 452-454.
23. Quirk, R.P., *Overview of curing and crosslinking of elastomers*. Progress in Rubber & Plastics Technology, 1988. **4**(1): p. 31.
24. Leblanc, J.L., *Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds*. Progress in Polymer Science, 2002. **27**(4): p. 627-687.
25. Orza, R.A., Magusin, P.C.M.M., Litviniv, V.M., van Dwin, M., Michels, M.A.J., *Network density and diene conversion in peroxide-cured gumstock EPDM Rubbers. A solid-state NMR study*. Macromolecular Symposia, 2005. **230**(1): p. 144-148.
26. Coran, A.Y., in *Encyclopedia of Polymer Engineering*. 1989, John Willey&Sons: New York.
27. Martinon, P., *Caractéristiques des élastomères*, in *Techniques de l'Ingénieur*. 1998.
28. Chun, H., Gent, AN., *Strength of sulfur-linked elastomers*. Rubber Chemistry and Technology, 1996. **69**(4): p. 577-590.
29. Hoffman, W., *Vernetzungsmittel in ethylene-propylene-kautschuk*. Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 1987. **40**(4): p. 308-332.
30. Tanaka, Y., *Recent advances in structural characterization of elastomers*. Rubber Chemistry and Technology, 1991. **64**(3): p. 325-385.
31. Wu, P.D., Van der Giessen, E., *On improved network models for rubber elasticity and their applications to orientation hardening in glassy polymers*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1993. **41**(3): p. 427-456.
32. Kato, H., Fujita, H., *Development of synergistic curing systems for polychloroprene*. Rubber Chemistry and Technology, 1982. **55**(4): p. 949-960.
33. Gronski, W., Hasenhindl, H., *High resolution solid state ¹³C NMR studies of the crosslink structure in accelerated sulfur vulcanized natural rubber*. Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 1991. **44**(2): p. 119-123.
34. Ducháček, V., Bhattacharyya, T.B., Kuta, A., *A study of sulfur-free thiuram vulcanization using differential scanning calorimeter*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1989. **27**(3): p. 1089-1095.
35. Yamada, T., Okumoto, T., Ohtani, H., Tsuge, S., *Structural characterization of ethylene-propylene-diene rubbers by high-resolution pyrolysis gas chromatography*. Rubber Chemistry and Technology, 1990. **63**(2): p. 191-201.
36. Campbell, D.S., *Structural characterization of vulcanizates part X. Thiol-disulfide interchange for cleaving disulfide crosslinks in natural rubber vulcanizates*. Journal of Applied Polymer Science, 1969. **13**(6): p. 1201-1214.
37. Campbell, D.S., Saville, B. *Current principles and practices in elucidating structure in sulfur-vulcanized elastomers*. in *1st International Rubber Conference*. 1967. Brighton.
38. Verbruggen, M.A.L., Van der Does, L., Noordermeer, J. W. M., Van Duin, M., *Influence of the diene monomer on devulcanization of EPDM rubber*. Journal of Applied Polymer Science, 2008. **109**(2): p. 976-986.
39. Wolff, S., *Silanes in tire compounding after 10 years - review*, in *3rd Annual Meeting and Conference on Tire Science and Technology*. 1984, The Tire Society: Akron, USA.
40. Shylesh, S., Singh, A.P., *Heterogenized vanadyl cations over modified silica surfaces: A comprehensive understanding toward the structural property and catalytic activity difference over mesoporous and amorphous silica supports*. Journal of Catalysis, 2006. **244**(1): p. 52-64.

41. Lapra, A., *Caractérisation moléculaire et propriétés mécaniques des réseaux élastomères SBR renforcés par la silice*. 1999, Université Pierre et Marie Curie Paris IV: Paris.
42. Ramier, J., *Comportement mécanique d'élastomères chargés, influence de l'adhésion charge/polymère, influence de la morphologie*. 2004, INSA: Lyon.
43. Frenkel, J., *Kinetic Theory of Liquids*. 1955, New York: Dover. 488.
44. Einstein, A., *Zur theorie der brownschen bewegung [AdP 19, 371 (1906)]*. Annalen der Physik, 2005. **14**(S1): p. 248-258.
45. Smallwood, H.M., *Limiting law of the reinforcement of rubber*. Journal of Applied Physics, 1944. **15**(11): p. 758-766.
46. Guth, E., Gold, O., *On the hydrodynamical theory of the viscosity of suspension* Physical Review, 1938. **53**(2): p. 322.
47. Guth, E., *Theory of filler reinforcement*. Journal of Applied Physics, 1945. **16**(1): p. 20-25.
48. Halpin, J.C., *Stiffness and expansion estimates for oriented short fiber composites*. Journal of Composite Materials 1969. **3**(4): p. 732-734.
49. Dluzeski, P.R., *Peroxide vulcanization of elastomers*. Rubber Chemistry and Technology, 2001. **74**(3): p. 451-492.
50. Moisan, Y.L., *Effects of oxygen permeation and stabilizer migration on polymer degradation*. Polymer Permeability. 1985, UK, London: Elsevier Applied Science.
51. Zweifel, H., *Plastics Additives Handbook*. 5th ed. 2001, Munich: Hanser Publishers.
52. Girois, S., *Stabilisation des plastiques-Principes généraux*, in *Techniques de l'Ingénieur Adjuvants des plastiques*. 2013, Editions T.I.
53. Sperling, L.H., *Introduction to Physical Polymer Science*. 2nd edition ed. 1992, New York Wiley Interscience.
54. Heuillet, P., Dugautier, L., *Modélisation du comportement hyperélastique des élastomères compacts*, in *Génie Mécanique des Caoutchoucs et des Elastomères Thermoplastiques*, C. G'Sell, Coupard, A., Editor. 1997, Appolor.
55. Bokobza, L., Rapoport, O., *Reinforcement of natural rubber*. Journal of Applied Polymer Science, 2002. **85**(11): p. 2301-2316.
56. Bui, Q.V., Ponthot, J.P., *Estimation of rubber sliding friction from asperity interaction modeling*. Wear, 2002. **252**(1-2): p. 150-160.
57. Marchal, J., *Cristallisation des caoutchoucs chargés et non chargés sous contrainte : effet sur les chaines amorphes*. 2006, Université XI Orsay: Paris.
58. Etienne, S., David, L., *Introduction à la Physique des Polymères*. 2nd edition ed. 2002, Lyon: Dunod. 384.
59. Flory, P.J., *Principles of Polymer Chemistry*. Press, Ithaca ed. 1953, NY, USA: Cornell University Press.
60. Treloar, L.R.G., *The Physics of Rubber Elasticity*. 1975, Oxford: G. B. Clarendon Press.
61. Arruda, E.M., Boyce, M.C., *A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1993. **41**(2): p. 389-412.
62. Kuhn, W., Grun, F., *Beziehungen zwischen elastischen konstanten und dehnungsdoppelbrechung hochelastischer stoffe*. Kolloid-Zeitschrift, 1942. **101**(3): p. 248-271.
63. Mullins, L., Tobin, N.R., *Theoretical model for the elastic behaviour of filler-reinforced vulcanized rubbers*. Rubber Chemistry and Technology, 1957. **30**(2): p. 555-571.
64. Blanchard, A.F., *Breakage of rubber-filler linkages and energy dissipation in stressed rubber*. Journal of Polymer Science, 1954. **14**(76): p. 355-374.
65. Bueche, F.J., *Molecular basis for the Mullins effect*. Journal of Applied Polymer Science, 1960. **4**(10): p. 107-114.
66. Dannenberg, E.M., *Molecular slippage mechanism of reinforcement*. Transactions of the Institution of the Rubber Industry, 1966. **42**: p. 26-42.

67. Payne, A.R., *Dynamic properties of filler-loaded rubbers*, in *Reinforcement of elastomers*, G. Kraus, Editor. 1965, Interscience Publishers: New York. p. 69-123.
68. Payne, A.R., *The dynamic properties of carbon black loaded natural vulcanizates. Part II*. Journal of Applied Polymer Science, 1962. **6**(21): p. 368-372.
69. Kraus, G., *Mechanical losses in carbon-black-filled rubbers*. Journal of Applied Polymer Science : Applied polymer Symposium, 1984. **39**: p. 75-92.
70. Dutta, N.K., Tripathy, D. K., *Strain dependent dynamic mechanical properties of black loaded vulcanizates*. Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 1989. **42**(8): p. 665-671.
71. Bartenev, G.M., Vishnitskaya, L. A., *Effect of disperse fillers on the relaxation properties of rubbers*. Colloid Journal, 1956. **18**: p. 135.
72. Bartenev, G.M., *Sbornik Vulkanizatsia Rezin (the vulcanization of Rubber)*. Goskhimizdat, (state Publisher for chemistry) USSR, 1954: p. 196.
73. Bartenev, G.M., *Doklady Akademii nauk SSSR* 1960. **133**: p. 88.
74. J.G. Curro., E.A.S., *Physical and chemical stress relaxation of elastomers*. Journal of Applied Polymer Science, 1975. **19**(9): p. 2571-2581.
75. A.V. Tobolsky., *Properties and structure of polymers*, ed. J.W.a. sons. 1960, New York.
76. Bartenev, G.M., Lyalina, N.M., *Stress relaxation mechanisms in rubbers reinforced with carbon blacks*. Rubber Chemistry and Technology, 1972. **45**(1): p. 82-93.
77. Tobolsky, A.V., Prettyman, I.B., Dillon, J.H., *Stress relaxation of natural and synthetic rubber stocks*. Rubber Chemistry and Technology, 1944. **17**(3): p. 551-575.
78. Smith, T.L., *Dependence of ultimate properties of a GR-S rubber on strain rate and temperature*. Journal of Polymer Science, 1958. **32**(124): p. 99-113.
79. Smith, T.L., *Ultimate tensile properties of elastomers. I. Characterization by a time and temperature independent failure envelope*. Journal of Polymer Science, 1963. **1**(12): p. 3597-3615.
80. Smith, T.L., Frederick, J. E., *Ultimate tensile properties of elastomers. IV. dependence of the failure envelope, maximum extensibility, and equilibrium stress-strain curve on network characteristics*. Journal of Applied Physics, 1965. **36**(10): p. 2996-3005.
81. Nait Abdelaziz, M., Nevriere, R., *Rupture et déchirement des élastomères*, in *Génie mécanique des caoutchoucs*, C. G'Sell, Coupard, A. , Editor. 1997, Appolor: Nancy. p. 183.
82. Rivaton A, C.S., Gardette J-L., *Radiochemical ageing of ethylene-propylene diene elastomers. 4. Evaluation of some anti-oxidants*. Polym. Degrad. Stab., 2006. **91**(1): p. 136-143.
83. Rajeev, R.S., De, S.K., Bhowmick, A.K., John, B., *Studies on thermal degradation of short melamine fibre reinforced EPDM, maleated EPDM and nitrile rubber composites*. Polymer Degradation and Stability, 2003. **79**(3): p. 449-463.
84. Tomer, N.S., Delor-Jestin, F., Singh, R.P., Lacoste, J., *Cross-linking assessment after accelerated ageing of ethylene propylene diene monomer rubber*. Polymer Degradation and Stability, 2007. **92**(3): p. 457-463.
85. Giurginca, M., Zaharescu, T., Meghea, A., *Degradation of ethylene-propylene elastomers in the presence of ozone*. Polymer Degradation and Stability, 1995. **50**(1): p. 45-48.
86. Mitra, S., Ghanbari-Siahkali, A., Kingshott, P., Rehmeier, H.K., Abildgaard, H., Almdal, K., *Chemical degradation of crosslinked ethylene-propylene-diene rubber in an acidic environment. Part I. Effect on accelerated sulphur crosslinks*. Polymer Degradation and Stability, 2006. **91**(1): p. 69-80.
87. Mitra, S., Ghanbari-Siahkali, A., Kingshott, P., Rehmeier, H.K., Abildgaard, H., Almdal, K., *Chemical degradation of crosslinked ethylene-propylene-diene rubber in an acidic environment. Part II. Effect of peroxide crosslinking in the presence of a coagent*. Polymer Degradation and Stability, 2006. **91**(1): p. 81-93.
88. Rivaton, A., Cambon, S., Gardette, J.L., *Radiochemical ageing of EPDM elastomers: 2. Identification and quantification of chemical changes in EPDM and EPR films g-*

- irradiated under oxygen atmosphere*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2005. **227**(3): p. 343-356.
89. Rivaton, A., Cambon, S., Gardette, J.L., *Radiochemical ageing of EPDM elastomers. 3. Mechanism of radiooxidation*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2005. **227**(3): p. 357-368.
90. Dély, N., Ngono-Ravache, Y., Ramillon, J.M., Balanzat, E., *Oxygen consumption in EPDM irradiated under different oxygen pressures and at different LET*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2005. **236**(1-4): p. 145-152.
91. Ehsani, M., Borsi, H., Gockenbach, E., Morshedien, J., Bakhshandeh, G.R., *An investigation of dynamic mechanical, thermal, and electrical properties of housing materials for outdoor polymeric insulators*. European Polymer Journal, 2004. **40**(11): p. 2495-2503.
92. Huang, H., Yang, J., Liu, X., Zhang, Y., *Dynamically vulcanized ethylene propylene diene terpolymer/nylon thermoplastic elastomers*. European Polymer Journal, 2002. **38**(5): p. 857-861.
93. Meuleman, E.E.B., Willemsen, J.H.A., Mulder, M.H.V., Strathmann, H., *EPDM as a selective membrane material in pervaporation*. Journal of Membrane Science, 2001. **188**(2): p. 235-249.
94. Yu, L., Wang, W., Xiao, W., *The effect of decabromodiphenyl oxide and antimony trioxide on the flame retardation of ethylene-propylene-diene copolymer/polypropylene blends*. Polymer Degradation and Stability, 2004. **86**(1): p. 69-73.
95. Vieira, I., Severgnini, V.L.S., Mazera, D.J., Soldi, M.S., Pinheiro, E.A., Pires, A.T.N., Soldi, V., *Effects of maleated ethylene propylene diene rubber (EPDM) on the thermal stability of pure polyamides, and polyamide/EPDM and polyamide/poly (ethylene terephthalate) blends: kinetic parameters and reaction mechanism*. Polymer Degradation and Stability, 2001. **74**(1): p. 151-157.
96. Tillier, D.L., Meuldijk, J., Hohne, G., Frederik, P.M., Regev, O., Koning, C.E., *About morphology in ethylene-propylene(ediene) copolymers-based latexes*. Polymer, 2005. **46**(18): p. 7094-7108.
97. Bhadane, P.A., Champagne, M.F., Huneault, M.A., Tofan, F., Favis, B.D., *Continuity development in polymer blends of very low interfacial tension*. Polymer, 2006. **47**(8): p. 2760-2771.
98. Gamlin, C., Dutta, N.K., Choudhury, N.R., *Mechanism and kinetics of the isothermal thermodegradation of ethylene-propylene-diene (EPDM) elastomers*. Polymer Degradation and Stability, 2003. **80**(3): p. 525-531.
99. Tillier, D.L., Meuldijk, J., Koning, C.E., *Production of colloiddally stable lattices from low molecular weight ethylene-propylene-diene copolymers*. Polymer, 2003. **44**(26): p. 7883-7890.
100. Sullivan J.L., *Creep and physical aging of composites*. Comp. Sci. and techno, 1990. **39**: p. 207-232.
101. Verdu, J., *Plastiques, vieillissement physique*, in *Techniques de l'Ingénieur*. 1990.
102. Zaharescu, T., Giurginca, M., Jipa, S., *Radiochemical oxidation of ethylene-propylene elastomers in the presence of some phenolic antioxidants*. Polymer Degradation and Stability, 1999. **63**(2): p. 245-251.
103. Gonon, L., Troquet, M., Fanton, E., Gardette, J.L., *Thermo and photo-oxidation of polyisobutylene--II. Influence of the temperature*. Polymer Degradation and Stability, 1998. **62**(3): p. 541-549.
104. Zaharescu, T., Budrugaec, P., *Radiation processing of ethylene-propylene rubber*. Journal of Applied Polymer Science, 2000. **78**(2): p. 298-303.

105. Rychly, J., Matisová-Rychlá, L., Tiemblo, P., Gomez-Elvira, J., *The effect of physical parameters of isotactic polypropylene on its oxidisability measured by chemiluminescence method. Contribution to the spreading phenomenon.* Polymer Degradation and Stability, 2001. **71**(2): p. 253-260.
106. Nishiyama, T., Sugimoto, T., Miyamoto, N., Uezomo, M., Nakajima, Y., *Antioxidant activities of phenols having a fused oxygen-containing heterocyclic ring.* Polymer Degradation and Stability, 2000. **70**(1): p. 103-109.
107. Zaharescu, T., Jipa, S., Mihalcea, I., *Kinetic effects of selenium on degradation of ethylene-propylene copolymer.* Journal of Applied Polymer Science, 2001. **80**(11): p. 2053-2057.
108. Zaharescu, T., Jipa, S., Setnescu, R., Brites, J., Esteves, M.A., Gigante, B., *Synergistic effects on thermal stability of ethylene-propylene elastomers stabilized with hindered phenols and secondary amines.* Polymer Testing, 2002. **21**(2): p. 149-153.
109. Wilhelm, C., Gardette, J.L., *Infrared identification of carboxylic acids formed in polymer photooxidation.* Journal of Applied Polymer Science, 1994. **51**(8): p. 1411-1420.
110. Porter, M., *Organic Chemistry of Sulfur*, A. Press, Editor. 1987, F. R. Eirich: New York.
111. Krejsa, M.R., Koenig, J. L., *A review of sulfur crosslinking fundamentals for accelerated and unaccelerated vulcanization.* Rubber Chemistry and Technology, 1993. **66**(3): p. 376-410.
112. Bolland, J.L., Gee, G., *Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins.* Transactions of the Faraday Society, 1946. **42**: p. 236-243.
113. Kamiya, Y., Niki, E., *Aspect of degradation and stabilisation of polymers.* 1978, New-York: Elsevier.
114. Kamiya, Y., Niki, E., *Oxidative degradation*, in *Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers*, H.H. G, Editor. 1978, Elsevier Scientific Publishing Company: Amsterdam.
115. Korcek, S., Chenier, J.H.B., Howard, J.A., Ingold, K.U. , *Absolute rate constants for hydrocarbon autoxidation. XXI. Activation energies for propagation and the correlation of propagation rate constants with carbon-hydrogen bond strengths.* Canadian Journal of Chemistry, 1972. **50**(14): p. 2285-2297.
116. Severini, F., Gallo, R., Ipsale, S., *Environmental degradation of polypropylene.* Polymer Degradation and Stability, 1988. **22**(2): p. 185-194.
117. Achimsky, L., *Etude cinétique de la thermo-oxydation du polypropylène.* 1996, Université Paris VI: Paris.
118. Teissedre, G., Pilichowski, J.F., Chmela, S., Lacoste, J., *Ageing of EPDM -I: Photo and thermal stability of EPDM hydroperoxides.* Polymer Degradation and Stability, 1996. **53**(2): p. 207-215.
119. Colin, X., Fayolle, B., Audouin, L., Verdu, J., *About a quasi-universal character of unstabilised polyethylene thermal oxidation kinetics.* Polymer Degradation and Stability, 2003. **80**(1): p. 67-74.
120. Khelidj, N., Colin, X., Audouin, L., Verdu, J., Monchy-Leroy, C., Prunier, V., *Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part I. The case of "pure" radiochemical initiation.* Polymer Degradation and Stability, 2006. **91**(7): p. 1593-1597.
121. Verdu, J., *Viellissement des plastiques*, ed. Eyrolles. 1984, Paris: Afnor Technique.
122. Russell, G.A., *Deuterium-isotope effects in the autoxidation of aralkyl hydrocarbons. Mechanism of the interaction of peroxy radical.* Journal of the American Chemical Society, 1957. **79**: p. 3871-3877.
123. Gin hac, J.M., Gardette, J.C, Arnaud, R., Lemaire, J., *Influence of hydroperoxides on the photothermal oxidation of polyethylene.* Die Makromolekulare Chemie, 1981. **182**(4): p. 1017-1025.

124. Zachary, M., Camara, S., Whitwood, A.C., Gilbert, B.C., van Duin, M., Meier, R.J., Chechik, V., *EPR study of persistent free radicals in cross-linked EPDM rubbers*. European Polymer Journal, 2008. **44**(7): p. 2099-2107.
125. Buzaré, J.Y., Silly, G., Emery, J., Boccaccio, G., Rouault, E., *Aging effects on vulcanized natural rubber studied by high resolution solid state ¹³C-NMR*. European Polymer Journal, 2001. **37**(1): p. 85-91.
126. Kende, I., Pickering, T.L., Tobolsky, A.V. , *The dissociation energy of the tetrasulfide linkage*. Journal of the American Chemical Society, 1965. **87**(24): p. 5582-5586.
127. Morrison, N.J., Porter, M., *Temperature effects on the stability of intermediates and crosslinks in sulfur vulcanization*. Rubber Chemistry and Technology, 1984. **57**(1): p. 63-85
128. Choi, S.S., Ha, S. H., Woo, C. S., *Thermal aging behaviors of rubber vulcanizates cured with single and binary cure systems*. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2006. **27**(3): p. 429-431.
129. Yamashita, S., *Reclaimed rubber from rubber scrap (2)*. International Polymer Science and Technology, 1981. **8**(12): p. 77-93.
130. Wang, W., Qu, B., *Photo- and thermo-oxidative degradation of photocrosslinked ethylene-propylene-diene terpolymer*. Polymer Degradation and Stability, 2003. **81**(3): p. 531-537.
131. Kumar, A., Commereuc, S., Verney, V., *Ageing of elastomers: a molecular approach based on rheological characterization*. Polymer Degradation and Stability, 2004. **85**(2): p. 751-757.
132. Gemmer, R.V., Golub, M.A., *Applications of Polymer Spectroscopy*, ed. E.G. Brame, Academic Press. 1978, New York.
133. Avram, M., Mateescu, G. H. D., *Spectroscopic Infrarouge*. 1970, Dunod, Paris.
134. Delor-Jestin, F., Lacoste, J., Barrois-Oudin, N., Cardinet, C., Lemaire, J., *Photo-, thermal and natural ageing of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) rubber used in automotive applications. Influence of carbon black, crosslinking and stabilizing agents*. Polymer Degradation and Stability, 2000. **67**(3): p. 469-477.
135. Clavreul, R., *Evolution of ethylene propylene copolymers properties during ageing*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1997. **131**(1-4): p. 192-197.
136. Delor, F., Barrois-Oudin, N., Duteurtre, X., Cardinet, C., Lemaire, J., Lacoste, J., *Oxidation of rubbers analysed by HATR/IR spectroscopy*. Polymer Degradation and Stability, 1998. **62**(2): p. 395-401.
137. Assink, R.A., Gillen, K.T., Sanderson, B., *Monitoring the degradation of a thermally aged EPDM terpolymer by ¹H NMR relaxation measurements of solvent swelled samples*. Polymer, 2002. **43**(4): p. 1349-1355.
138. Tobolsky, A.V., *Stress relaxation studies of the viscoelastic properties of polymers*. Rubber Chemistry and Technology, 1957. **30**(2): p. 427-448.
139. Tobolsky, A.V., Metz, D.J., Mesrobian, R.M., *Low temperature autoxidation of hydrocarbons: the phenomenon of maximum rates*. Journal of American Chemical Society, 1950 **72**: p. 1942-1952.
140. Stern, M.D., Tobolsky, A., Physical Chemistry Chemical Physics, 1946. **14**: p. 93.
141. Stern, M.D. 1949, Princeton University: New York.
142. Tobolsky, A., Physical Chemistry Chemical Physics, 1943. **11**: p. 125.

Chapitre II

Matériaux d'étude et techniques de caractérisation

Dans ce chapitre, nous nous attacherons à présenter, dans un premier temps, les différentes techniques de caractérisation des matériaux polymères. Ensuite, nous présenterons les matériaux à étudier, les méthodes de préparation et les résultats de leur caractérisation à l'état initial (non vieilli). Enfin, nous détaillerons les conditions de vieillissement thermique auxquelles les échantillons seront soumis dans cette étude.

Table des matières

I. Techniques de caractérisation	73
I.1. Echelle moléculaire	73
I.1.1. Spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF).....	73
I.1.2. Spectrométrie d'absorption ultraviolet-visible (UV-visible)	74
I.1.3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)	75
I.1.4. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	76
I.2. Echelle macromoléculaire	77
I.2.1. Chromatographie par perméation de gel (CPG).....	78
I.2.2. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG/SM)	79
I.2.3. Rhéométrie à l'état fondu	80
I.3. Echelle microstructurale	81
I.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	81
I.3.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	82
I.3.3. Gonflement dans un solvant.....	84
I.4. Echelle macroscopique	86
I.4.1. Traction uniaxiale.....	86
I.4.2. Analyse thermomécanique dynamique (DMTA)	88
II. Matériaux d'étude, préparation et caractérisation initiale des échantillons.....	88
II.1. Présentation des matériaux de l'étude.....	88
II.2. Préparation des échantillons	89
II.2.1. La gomme EPDM	89
II.2.2. La matrice EPDM vulcanisée non stabilisée ou stabilisée	90
II.2.3. L'élastomère EPDM industriel	92
II.3. Caractérisation initiale des échantillons.....	93
II.3.1. Echelle moléculaire.....	93
II.3.2. Echelle macromoléculaire.....	106
II.3.3. Echelle microstructurale	109
II.3.4. Echelle macroscopique.....	116
III. Conditions de vieillissement thermique accéléré	118
Références.....	120

I. Techniques de caractérisation

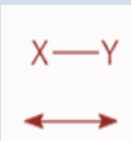
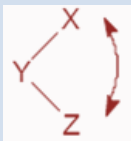
Différentes techniques peuvent être utilisées pour caractériser les matériaux polymères à différentes échelles structurales.

I.1. Echelle moléculaire

I.1.1. Spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectrométrie infrarouge est une technique très sensible et non destructive. Elle permet de déterminer la composition et la concentration des liaisons interatomiques présentes au sein du polymère à partir de la détection des modes de vibration caractéristiques des liaisons chimiques. Elle peut donc être utilisée pour identifier un adjuvant de composition inconnue dans une matrice polymère, ou suivre la cinétique de dégradation chimique (disparition et apparition de groupements chimiques) d'un matériau polymère. Il existe deux types de vibration moléculaire à savoir l'élongation et la déformation angulaire qui peuvent être symétriques ou asymétriques (Tableau 1).

Tableau 1. Les différents modes de vibration moléculaire.

<i>Elongation</i>	<i>Déformation angulaire</i>
(variation de la distance interatomique)	(variation de l'angle entre deux liaisons adjacentes)
	

Le principe de la spectrométrie infrarouge est le suivant : un échantillon irradié par un faisceau infrarouge polychromatique subit des **vibrations moléculaires** et absorbe une partie de l'énergie incidente. Suite à une opération mathématique appelée transformée de Fourier, nous obtenons un spectre infrarouge ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) présentant des bandes d'absorption dont les fréquences sont caractéristiques de la nature chimique du composé. L'identification de ces bandes permet alors de reconstituer la structure chimique entière du produit. Un spectre infrarouge représente généralement la transmittance, c'est-à-dire la proportion de lumière transmise à travers l'échantillon, en fonction du nombre d'onde (qui correspond à l'inverse de la longueur d'onde).

Deux modes d'obtention des spectres sont possibles selon l'épaisseur et la transparence des échantillons :

- Soit en **transmission** pour des films transparents de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres d'épaisseur, où les mesures correspondent à des valeurs moyennes sur l'épaisseur traversée par le faisceau. La spectrométrie infrarouge en mode transmission permet, en plus de l'identification des groupements fonctionnels (analyse qualitative), la détermination de leur concentration (analyse quantitative) via la loi de Beer-Lambert :

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad \text{Équation 1}$$

où A est l'absorbance (sans unité), ε est le coefficient d'extinction molaire ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), I_0 est l'intensité lumineuse incidente, I est l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon, l est l'épaisseur de l'échantillon (cm) et C est la concentration de l'espèce chimique dans l'échantillon ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

- Soit en **réflexion** (ATR pour Réflection Totale Atténuée) pour des échantillons opaques, trop absorbants ou épais, ce qui permet, dans ce cas, une analyse qualitative de la surface du matériau. Ce mode d'analyse est généralement utilisé dans le cas des polymères chargés de noir de carbone qui absorbe fortement et interfère avec les données infrarouges obtenus pour la matrice polymère.

I.1.2. Spectrométrie d'absorption ultraviolet-visible (UV-visible)

La spectrométrie ultraviolet-visible est une technique d'analyse qui est beaucoup plus sensible que la spectrométrie infrarouge, mais moins utilisée que cette dernière. En effet, les spectres UV-visible des polymères ne présentent généralement pas de bandes d'absorption suffisamment caractéristiques pour permettre l'identification des polymères.

Le principe de l'analyse est de soumettre les molécules à un rayonnement dans le domaine ultraviolet (de 200 à 400 nm) et visible (de 400 à 800 nm). Ainsi, les molécules subissent une **transition électronique** impliquant les photons.

Les principales applications de la spectrométrie UV-visible dans le domaine des polymères concerne principalement l'analyse des antioxydants et des stabilisants à l'ultraviolet. Cette technique permet une analyse qualitative des polymères vieillis (identification des espèces chromophores) ou quantitative (mesure du jaunissement).

A titre d'exemple, un spectre UV-visible de deux antioxydants phénoliques commerciaux est présenté sur la Figure 1. Ces deux antioxydants présentent une bande d'absorption située à 270 nm.

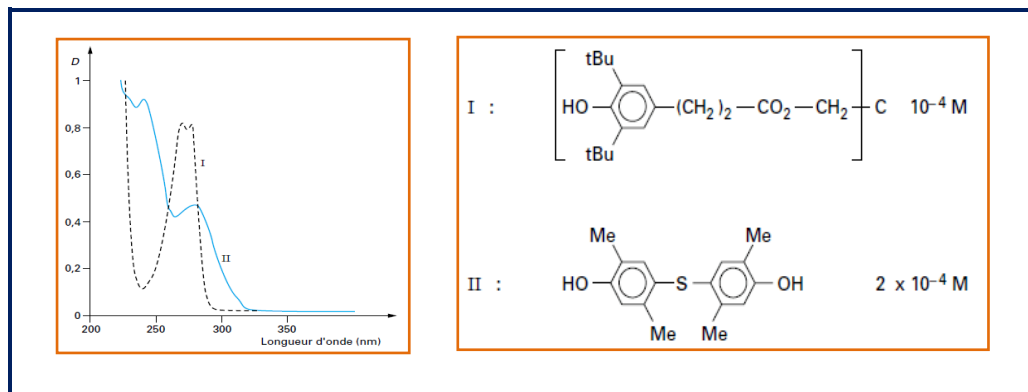


Figure 1. Spectre UV-visible de deux antioxydants phénoliques commerciaux usuels en solution dans le n-hexane [1].

I.1.3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

Le phénomène de résonance magnétique nucléaire se traduit par la **transition des spins** des noyaux pour passer d'un état énergétique favorable à un état énergétique défavorable. Cette propriété caractérise certains noyaux atomiques comparables à de petits aimants possédant un spin nucléaire (par exemple ¹H, ¹³C, ¹⁹F, ³¹P,...) et placés dans un champ magnétique statique fort. En effet, quand ces noyaux atomiques sont soumis à un rayonnement électromagnétique, ils peuvent absorber l'énergie du rayonnement puis la dissiper par relaxation.

La RMN permet une analyse chimique structurale et quantitative des polymères à l'état solide ou en solution dans un solvant. Les analyses de RMN ¹³C et RMN ¹H sont les plus utilisées pour la caractérisation des polymères. Un exemple de spectre RMN ¹H est présenté dans la Figure 2.

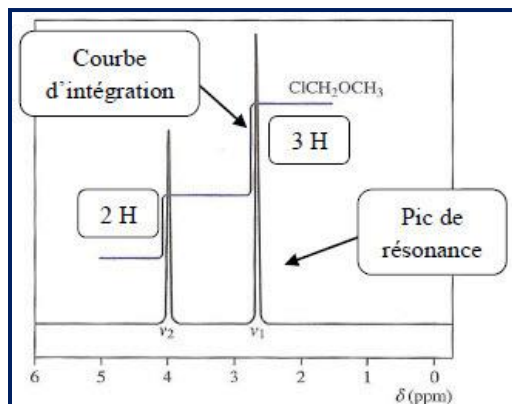


Figure 2. Exemple d'un spectre RMN ¹H.

La courbe d'intégration représente l'aire sous la courbe du spectre RMN. Les sauts de cette courbe sont proportionnels au nombre de protons H équivalents responsables des pics de résonance.

I.1.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est souvent employée dans le domaine de la recherche pour évaluer la résistance thermique des matériaux, en particulier des polymères, et identifier leur cinétique d'oxydation à haute température.

Le principe de l'ATG consiste à mesurer en continu, à l'aide d'une microbalance, les variations de masse d'un échantillon solide en fonction du temps à une température donnée lors de sa transformation physico-chimique. Nous pouvons distinguer deux types de traitements thermiques :

- Le traitement thermique en conditions dynamiques (rampe de température) appelé aussi pyrolyse. Ce traitement permet l'identification d'une composition poly-phasique. Il peut se faire sous atmosphère inerte pour dégrader la matière organique (par combustion) et déterminer ainsi, le pourcentage massique des cendres incombustibles (matière minérale) d'un matériau.
- Le traitement thermique en conditions isothermes (à température maintenue constante), qui permet, sous atmosphère inerte ou oxydante (O_2), le suivi de la perte ou de la prise de masse, la détermination de l'énergie d'activation apparente du processus de dégradation global, etc.

Les variations de masse $\Delta m/m_0$ sont calculées par la relation suivante :

$$\frac{\Delta m}{m_0} = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad \text{Équation 2}$$

où m_0 et m_t sont, respectivement, les masses avant et après traitement thermique de l'échantillon.

Une telle analyse suppose une bonne précision de trois mesures : masse, température et temps d'exposition. Comme les courbes de variations de masse sont souvent similaires, il faut souvent traiter ces courbes pour pouvoir les interpréter.

Ainsi, le calcul de la dérivée de la masse par rapport à la température permet de déterminer le nombre de processus de perte de masse et de définir précisément le domaine de température dans lequel ils se produisent (Figure 3). La gravimétrie présente le même principe que l'analyse ATG,

sauf que les échantillons sont vieillis séparément dans des étuves ventilées pour être ensuite pesés manuellement à l'aide d'une balance externe après différents temps d'exposition.

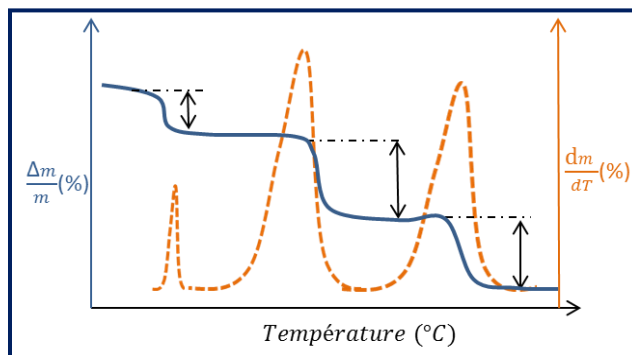


Figure 3. Exemple de thermogramme ATG d'une composition poly-phasique.

La courbe gravimétrique typique de thermo-oxydation d'une matrice d'EPDM montre la présence de deux zones distinctes (Figure 4) :

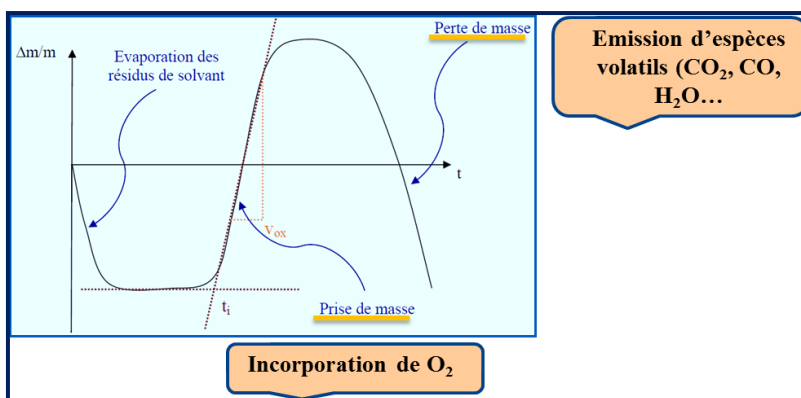


Figure 4. Courbe gravimétrique d'une matrice EPDM subissant une thermo-oxydation.

- Une première zone de prise de masse prédominante qui correspond à l'incorporation de l'oxygène dans le matériau et qui permet de déterminer le temps d'induction à l'oxydation (t_i) noté aussi TIO.
- Une deuxième zone de perte de masse prédominante qui correspond au départ de produits volatils (CO , CO_2 , H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , benzène, toluène, etc.) de l'échantillon, principalement causé par un mécanisme de coupures de chaînes par coupure β des radicaux $\text{RO}^\bullet$.

I.2. Echelle macromoléculaire

A l'échelle moléculaire, nous pouvons avoir recours à des techniques beaucoup plus sensibles pour espérer obtenir des informations quantitatives et valider ainsi les modèles de prédiction de durée de vie proposée.

I.2.1. Chromatographie par perméation de gel (CPG)

La Chromatographie par perméation de gel (CPG) appelée aussi chromatographie d'exclusion stérique (CES) est une méthode de chromatographie en phase liquide dont la phase stationnaire est un solide poreux (gel). Cette phase stationnaire permet de séparer les macromolécules d'un polymère dissout dans un solvant adéquat, en fonction de leur forme et de leur taille. En effet, les polymères de petites tailles diffusent facilement à travers les pores où ils sont retenus, alors que les polymères de grandes tailles (chaînes longues) diffusent difficilement ou pas du tout et sont donc peu retenus et élués par la phase mobile (Figure 5).

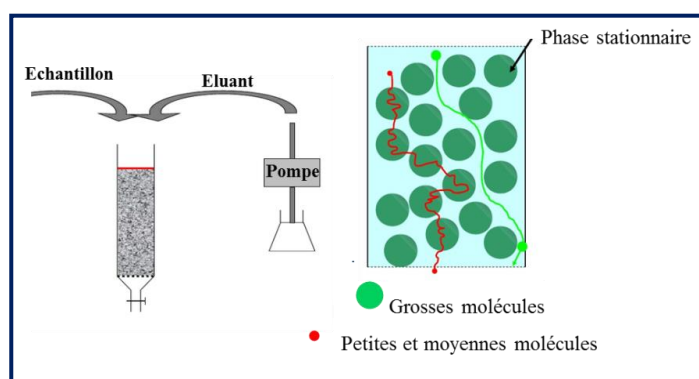


Figure 5. Schéma simplifié du principe de la CPG.

La CPG utilise généralement un système multiple de détecteurs : un détecteur d'indice de réfraction (RI) et un détecteur de viscosité. Ces deux types de détecteurs procurent des mesures réelles des masses molaires en se basant sur les paramètres de la loi de Mark-Houwink (dans le cas du détecteur de viscosité) du polymère analysé par rapport à des masses molaires équivalentes de polystyrène, par exemple, si ce dernier est utilisé pour la calibration (standard).

Comme le polymère est constitué d'une distribution de chaînes de longueurs différentes, les masses molaires données par la CPG sont des valeurs moyennes.

Nous définissons :

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad \text{Équation 3}$$

$$M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad \text{Équation 4}$$

où i est la chaîne, M_n est la masse molaire moyenne en nombre et M_w est la masse molaire moyenne en poids.

L'indice de polymolécularité I_p représente la largeur de la distribution des masses molaires et s'exprime par :

$$I_p = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} \quad \text{Équation 5}$$

Si toutes les chaînes d'un polymère sont de même longueur, il est dit isomoléculaire et I_p est égal à 1. En général, I_p est de l'ordre de 2, sauf pour quelques cas particuliers (polyoléfines) où $2 < I_p < 10$.

I.2.2. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG/SM)

La **chromatographie en phase gazeuse (CPG)** est une méthode de séparation des composés susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans provoquer leur décomposition.

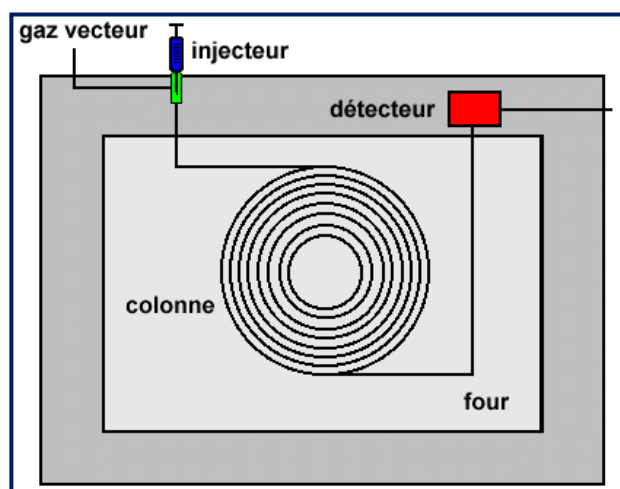


Figure 6. Schéma de fonctionnement de la CPG.

Elle consiste à faire migrer les composants d'un mélange à travers une colonne capillaire, en modifiant thermiquement le rapport d'affinité des produits à séparer entre la phase stationnaire de la colonne et la phase mobile qui correspond au gaz vecteur (Figure 6). Cette technique basée sur une approche de pyrolyse est utilisée pour l'identification et la quantification des additifs tels que les antioxydants.

La **spectrométrie de masse (SM)** est un outil employé pour l'analyse d'un grand nombre de types d'échantillons. La sensibilité élevée de cette technique, associée à la fois à sa grande sélectivité et sa bonne spécificité, en a fait, au cours des trente dernières années, une technique

d'analyse extrêmement puissante pour la caractérisation structurale des molécules organiques chargées (ions) en fonction de leur rapport masse/charge (m/z) (Figure 7).

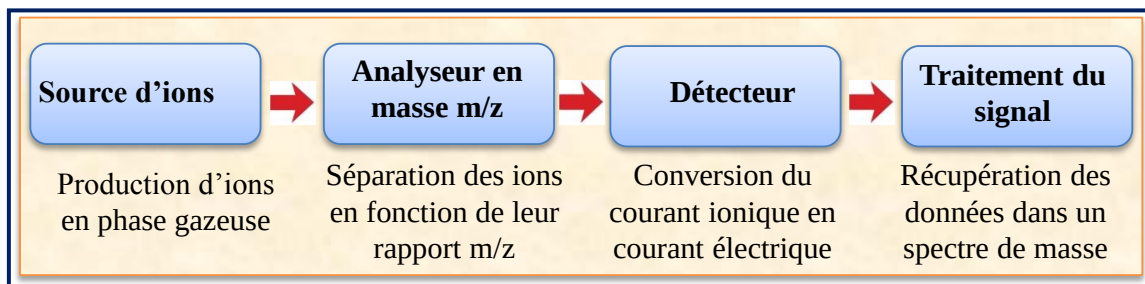


Figure 7. Schéma de fonctionnement de la SM.

L'association d'une méthode de séparation (CPG) et d'un détecteur très sensible (SM) constitue une technique performante pour une analyse aussi bien qualitative que quantitative des molécules organiques, aussi minoritaires soient-elles, en fonction de leur temps de rétention et leur masse molaire.

I.2.3. Rhéométrie à l'état fondu

La rhéométrie à l'état fondu permet de déterminer la masse molaire moyenne en poids M_w d'un polymère linéaire à partir de sa viscosité au plateau newtonien.

En effet, les mouvements moléculaires des polymères sont généralement de faible amplitude et les temps de relaxation associés sont courts. Expérimentalement, il est difficile de concevoir un système de mesure ne présentant pas d'inertie. Pour y remédier, les mesures doivent être effectuées sous sollicitations dynamiques. Ces mesures faites à faible déformation (rhéomètre à déformation imposée) ou à faible contrainte (rhéomètre à contrainte imposée) permettent de rester dans le domaine des petites déformations réversibles, appelé aussi domaine viscoélastique linéaire.

Le module élastique G' caractérise l'énergie accumulée sous forme élastique (réversible) et le module G'' l'énergie dissipée sous forme de chaleur (irréversible). L'angle de déphasage δ vaut 0 pour un matériau élastique et $\pi/2$ pour un matériau visqueux. Nous définissons alors la viscosité complexe η^* qui comprend une composante élastique η' et une composante visqueuse η'' :

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' = \frac{G''}{\omega} - i\frac{G'}{\omega} \quad \text{Équation 6}$$

La composante visqueuse de la viscosité est étroitement liée à la masse molaire du polymère et peut donc être utilisée pour suivre les modifications macromoléculaires pendant le vieillissement thermique du polymère. La loi d'échelle de *Mark-Houwink* relie la viscosité newtonienne (déterminée aux faibles pulsations) à la masse molaire moyenne en poids par l'équation (7) :

$$\eta'_0 = K M_w^\alpha \quad \text{Équation 7}$$

où M_w est la masse molaire moyenne en poids (g.mol^{-1}), η'_0 est la viscosité au plateau newtonien (Pa.s), K est une constante qui dépend de la structure moléculaire et de la température et $\alpha = 3,4$ pour $M_w > M_c$ avec M_c : le seuil critique d'enchevêtrements.

Si, pour différentes raisons (M_w trop élevée, polymère trop ramifié, dégradation thermique pendant l'essai dans la cavité du rhéomètre, etc.), il est difficile de visualiser le plateau newtonien alors, dans ce cas, des mesures de CES seront envisagées.

I.3. Echelle microstructurale

I.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique non destructive fondée sur le principe des interactions électrons-matière. En effet, sous l'impact du faisceau d'électrons primaires accélérés (de 10 à 30 Kev) (Figure 8), des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'échantillon.

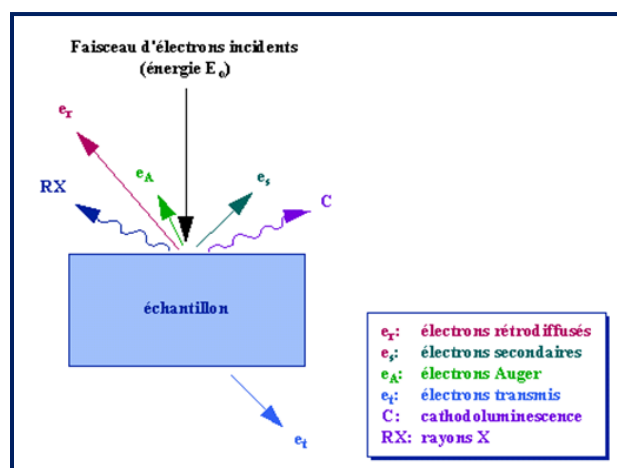


Figure 8. Représentation de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

Cette technique microscopique permet d'avoir les informations suivantes :

- La topographie des surfaces à l'aide des photons X dans le cas de la récupération des électrons secondaires émis (collision inélastique),
- Les contrastes atomiques permettant l'analyse de la composition chimique du matériau dans le cas de la récupération des électrons rétrodiffusés (collision élastique).

I.3.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique de caractérisation thermique des matériaux. Son principe de fonctionnement est basé sur la mesure en dynamique (rampe de température) des échanges de chaleur entre l'échantillon et une référence (Figure 9).

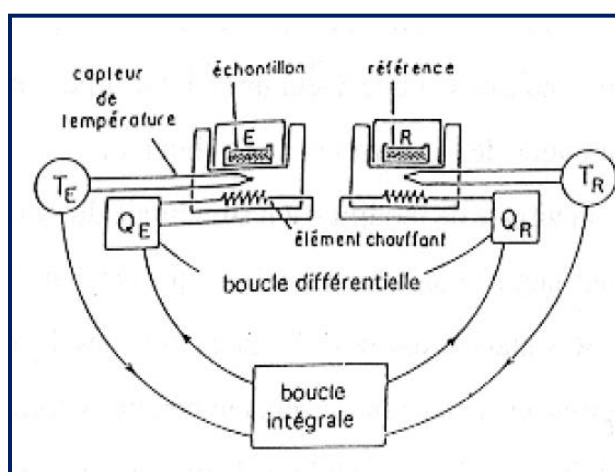


Figure 9. Schéma d'un four de DSC.

Cette technique donne accès à deux types d'information :

- **Transitions de phase**

Cette technique est utilisée pour déterminer la température de transition vitreuse (T_g), la température de cristallisation (T_c) et la température de fusion (T_f), et en déduire le taux de cristallinité du polymère (Figure 11). Dans le cas des élastomères, la DSC est utilisée principalement pour déterminer la température de transition vitreuse (T_g).

Par convention, la T_g se détecte sur un thermogramme DSC par un brusque changement de pente (saut de capacité calorifique). Toutefois, la transition vitreuse n'a pas lieu à une température unique, mais plutôt sur un intervalle de température qui marque la mise en mouvement des chaînes de la phase amorphe qui passent de l'état vitreux à l'état caoutchoutique.

La T_g peut être déterminée graphiquement selon différents critères : au début du changement de pente ($T_{g,Onset}$), au point d'inflexion ($T_{g,Midpoint}$), ou en fin de changement de pente ($T_{g,Endset}$) (Figure 10). Les élastomères sont le plus souvent amorphes. Cependant, dans certains cas, ils peuvent contenir un faible taux de cristallinité.

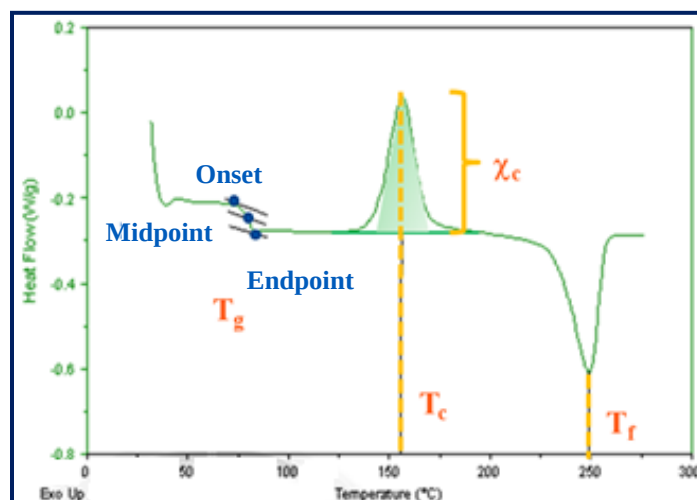


Figure 10. Thermogramme DSC d'un polymère semi-cristallin.

Le taux de cristallinité χ_c correspond au rapport entre l'enthalpie de fusion du polymère ΔH_f (aire sous le pic endothermique de fusion) et celle du cristal ΔH_f^0 (Figure 11) :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad \text{Équation 8}$$

- **Temps d'induction à l'oxydation (TIO)**

La détermination du temps d'induction à l'oxydation (TIO) est une méthode simple dont l'objectif est de vérifier l'efficacité d'un système de stabilisation. En effet, l'oxydation rapide du polymère a lieu après que les antioxydants ont été complètement consommés. Le temps d'induction à l'oxydation (TIO) correspond donc au temps nécessaire pour amorcer l'oxydation du polymère sous oxygène pur dans des conditions isothermes sévères se manifestant par l'apparition du pic. Il est proportionnel à la concentration en antioxydants :

$$TIO = k[AH] \quad \text{Équation 9}$$

où k est une constante qui dépend de la nature de l'antioxydant et de la température, et $[AH]$ est la concentration en antioxydant. Par conséquent, cette technique peut être utilisée pour doser les antioxydants dans un polymère, mais aussi pour suivre leur disparition au cours du vieillissement thermique. Le principe de cette méthode est de chauffer une masse d'échantillon sous azote

jusqu'à l'obtention de la température d'oxydation souhaitée. Une fois la température équilibrée, l'azote est remplacé par l'oxygène pur (même débit) et la variation du flux de chaleur au cours du temps est enregistrée dans un ordinateur (Figure 11). Il faut noter qu'une température trop basse allonge considérablement les temps d'expériences. Cependant, une température trop élevée peut modifier le système à analyser (entraînant l'évaporation des antioxydants, par exemple) et ainsi, conduire à des résultats erronés.

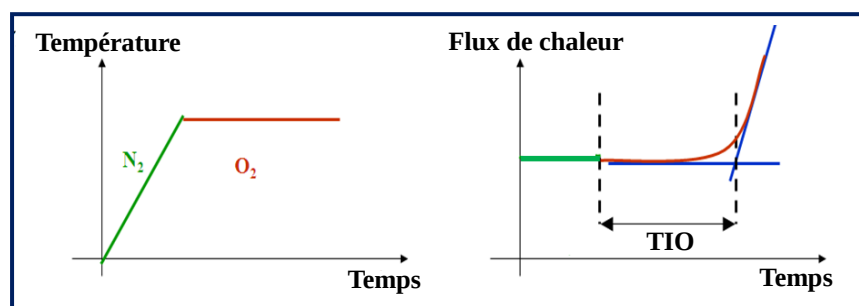


Figure 11. Analyse DSC sous oxygène : Détermination du TIO par DSC.

I.3.3. Gonflement dans un solvant

Les mesures de gonflement dans un solvant sont particulièrement utiles pour caractériser la dégradation des réseaux élastomères.

En effet, lorsqu'un réseau du polymère à l'état caoutchoutique est mis en présence d'un solvant adéquat (bonne affinité chimique), il a tendance à absorber, dans son volume libre, le maximum de solvant. Ce processus réversible purement physique entraîne un gonflement, c'est-à-dire une dilatation du réseau dans les trois dimensions. Cette aptitude dépend des interactions entre les chaînes de polymère et les molécules de solvant, et de la longueur des chaînes de polymère entre nœuds de réticulation (appelées chaînes élastiquement actives).

- **Théorie de Flory-Rehner**

L'exploitation des mesures de gonflement se fait en se basant sur l'équation de Flory-Rehner [2] :

$$\nu = -\frac{1}{V} \left[\frac{\ln(1 - V_{r0}) + V_{r0} + \chi V_{r0}^2}{V_{r0}^{1/3} - \frac{V_{r0}}{2}} \right] \quad \text{Équation 10}$$

où ν est la concentration des chaînes élastiquement actives (mol/cm³), V est le volume molaire du solvant (cm³/mol), χ est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins entre l'élastomère et le solvant et V_{r0} est la fraction volumique de polymère dans le réseau gonflé et exprimé par :

$$V_{r0} = \frac{1}{1 + \frac{(\frac{m_g}{m_s} - 1)\rho_{polymère}}{\rho_{solvant}}} \quad \text{Équation 11}$$

où m_g est la masse de l'échantillon d'élastomère gonflé, m_s est la masse de ce même échantillon après séchage sous vide à 40°C pendant 24 heures, $\rho_{polymère}$ est la masse volumique du polymère et $\rho_{solvant}$ est la masse volumique du solvant (0,78 g.cm⁻³ pour le cyclohexane).

Si nous faisons l'hypothèse que le réseau est parfait (absence de chaînes pendantes), on peut déterminer l'évolution de la masse des chaînes élastiquement actives M_c au cours du vieillissement :

$$M_c = \frac{\rho_{polymère}}{\nu} \quad \text{Équation 12}$$

La théorie de Flory-Rehner est couramment utilisée pour les réseaux élastomères non chargés et le succès de cette technique a suscité de nombreuses extensions pour une application aux réseaux élastomères chargés. Malheureusement, l'introduction des particules de charges rigides dans un réseau élastomère conduit à de nombreuses modifications structurales.

En effet, l'ajout de charges conduit à une plus forte densité de réticulation apparente en raison d'interactions charge/matrice supplémentaires. Les charges sont perçues comme des nœuds de réticulation supplémentaires et vont donc s'opposer au gonflement du polymère. Une théorie plus réaliste pour la détermination de la densité de réticulation des élastomères chargés a été proposée par Kraus.

- **Théorie de Kraus**

Kraus [3] a vérifié, pour de nombreux matériaux, que les gonflements de la matrice non chargée et du composite (matériau chargé) sont différents à cause de la présence des particules de charge. Il a alors montré que l'équation de Flory-Rehner peut être corrigée par l'équation (13) pour évaluer la concentration réelle des chaînes élastiquement actives dans la matrice du composite :

$$\nu = \frac{V_{r0}}{V} \frac{\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2}{V_r^{1/3} V_{r0}^{2/3} - \frac{V_r}{2}} \quad \text{Équation 13}$$

où V_r est la fraction volumique de polymère dans le réseau chargé gonflé.

Malgré l'effet de charge pris en compte par l'équation de Flory-Rehner corrigée par Kraus, les résultats doivent être tout de même considérés avec précaution. En effet, cette équation n'est valable que lorsque les densités de réticulation de la matrice non chargée et du composite sont identiques.

I.4. Echelle macroscopique

I.4.1. Traction uniaxiale

Les essais de traction uniaxiale sous chargement monotone permettent de caractériser l'extensibilité des chaînes élastomériques et de déterminer la rigidité de l'élastomère (pente à l'origine de la courbe contrainte-déformation).

Les élastomères pouvant supporter de grandes déformations, les mesures vidéo-métriques des déformations locales sont en général les mieux adaptées pour accéder aux déformations réelles subies (Figure 12).

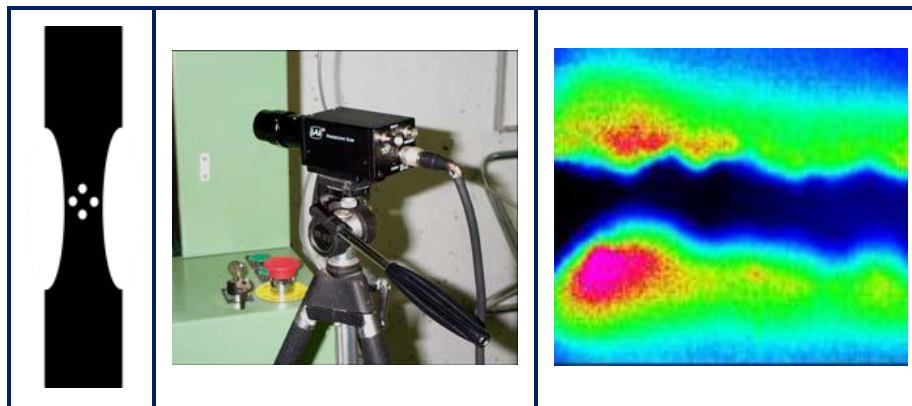


Figure 12. Mesures vidéo-métriques.

Les extensomètres traditionnels sont aussi un bon moyen de mesures des déformations locales. Cependant, ils présentent plusieurs inconvénients, par exemple :

- Le contact direct avec l'élastomère,
- La limitation aux petites déformations,
- La limitation aux matériaux rigides,
- Les conditions environnementales restreintes (température, etc.),
- La fixation des jauges nécessite l'utilisation d'une colle adaptée à la rugosité du matériau et capable de suivre la déformation imposée.

C'est pour cette raison que l'extensomètre vidéo est le plus utilisé pour réaliser des mesures locales de déformation. Cet outil offre deux méthodes de mesure, soit par suivi de taches préalablement disposées sur l'éprouvette (en supposant une isotropie transverse des déformations), mais présentant le risque de sortir du champ de la caméra pour les très grandes déformations, soit par la technique des images auto-corrélées qui permet d'extraire un champ de déplacement et, par dérivation, les déformations.

Le système de vidéo-traction utilisé permet non seulement la mesure de la section effective, mais aussi de contrôler la vitesse de la déformation vraie $\dot{\varepsilon}_{vraie}$ locale en contrôlant la vitesse de la traverse de la machine :

$$\dot{\varepsilon}_{vraie} = \frac{d\varepsilon_{vraie}}{dt} = cste \quad \text{Équation 14}$$

Le contrôle de la vitesse de déformation vraie trouve un intérêt particulier eu regard du caractère visqueux des élastomères, et par conséquent pour la confrontation des données expérimentales obtenues avec des modèles de comportement intégrant de la viscosité. Une loi de comportement (courbe contrainte - déformation) des matériaux peut être représentée de deux manières, l'une dite « nominale » et l'autre « vraie », explicitées dans les équations 15 à 19. La configuration nominale n'est qu'une image de la force et du déplacement. Elle est, par conséquent, fortement liée à la géométrie de l'éprouvette et à son évolution. Elle n'a donc pas de sens physique. Seules les contraintes vraies et les déformations vraies sont intrinsèques au matériau et permettent de définir la loi de comportement.

- **Déformation nominale**

$$\varepsilon_{nom} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad \text{Équation 15}$$

où L_0 est la longueur initiale de l'éprouvette et $\Delta L = L - L_0$ est le déplacement imposé (L est la longueur actuelle de l'éprouvette).

- **Contrainte nominale**

$$\sigma_{nom} = \frac{F}{S_0} \quad \text{Équation 16}$$

où F est la force et S_0 est la section initiale de l'éprouvette.

- **Déformation vraie**

$$\varepsilon_{vraie} = \ln(\lambda) \quad \text{Équation 17}$$

où $\lambda = L/L_0$ est l'élongation.

- **Contrainte vraie**

$$\sigma_{vraie} = \frac{F}{S} \quad \text{Équation 18}$$

où $S = S(t)$ est la section effective de l'éprouvette qui évolue au cours du temps t . En supposant l'incompressibilité du matériau au cours de la déformation, la section S peut être donnée par :

$$S = S_0 \exp(-\varepsilon_{vraie}) \quad \text{Équation 19}$$

I.4.2. Analyse thermomécanique dynamique (DMTA)

Le principe de l'analyse thermomécanique dynamique (DMTA) est d'appliquer une sollicitation dynamique à l'échantillon afin de caractériser les phénomènes de relaxation associés à la transition vitreuse (relaxation principale α) et aux transitions sous-vitreuses (relaxations secondaires β , γ , δ , etc.).

En fonction de la nature du matériau (viscosité et dimensions), différents types de sollicitations peuvent être utilisées : flexion trois points (avec simple ou double encastrement), torsion, traction, cisaillement entre plateaux parallèles, etc. L'essai DMTA permet l'enregistrement des évolutions des composantes élastiques et anélastiques de la déformation, respectivement en phase et en quadrature de phase par rapport à la contrainte appliquée dans un large domaine de températures (typiquement de -150°C à 300°C dans le cas d'une fréquence fixe) ou de fréquences (typiquement de 10^{-2} à 10^2 Hz dans le cas d'une température fixe). Ces informations donnent accès aux modules de conservation en cisaillement (G') ou en elongation (E') et aux modules de pertes correspondants (G'' et E''), ainsi qu'à l'angle de perte $\tan \delta$ défini par :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} = \frac{E''}{E'} \quad \text{Équation 20}$$

II. Matériaux d'étude, préparation et caractérisation initiale des échantillons

II.1. Présentation des matériaux de l'étude

Pour atteindre l'objectif de cette étude et lui donner un aspect aussi bien fondamental qu'appliqué, nous avons choisi de traiter le problème par niveau de complexité croissant. En effet, l'étude débute par des matériaux modèles représentatifs des formulations industrielles complexes des protections externes pour permettre de construire les modèles cinétiques et

mécaniques. En se basant sur ces matériaux modèles simplifiés, nous pouvons tendre progressivement vers la formulation complexe du matériau industriel. Les trois types de matériaux étudiés au cours de cette thèse sont :

- Le polymère linéaire de départ qui sera transformé en matrice élastomérique du matériau composite industriel étudié. La gomme EPDM a été fournie sous forme de deux blocs de 20 kg chacun. L'étude de la gomme permet de déterminer la cinétique de dégradation de la chaîne EPDM en absence d'additifs (systèmes de vulcanisation, stabilisants, charges, etc.).
- La matrice EPDM vulcanisée au soufre et stabilisée ou non stabilisée au Triméthyl-dihydro-quinoléine (TMQ). Ce matériau présente la même formulation que le matériau industriel à l'exception des charges. L'objectif de l'étude du matériau formulé sera de déterminer la cinétique de dégradation du réseau EPDM stabilisé pour identifier l'effet de l'agent de vulcanisation et du stabilisant.
- L'élastomère EPDM industriel qui correspond à la matrice EPDM stabilisée, vulcanisée et chargée. L'étude de ce matériau nous permettra d'identifier l'effet des charges. Il a été fourni sous forme de tubes extrudés de 3,8 mm d'épaisseur.

II.2. Préparation des échantillons

II.2.1. La gomme EPDM

Les blocs de gomme EPDM (de masse volumique $0,86 \text{ g.cm}^{-3}$) délivrés par le fournisseur contiennent de faibles quantités d'antioxydants (pour une protection au cours du stockage). Par conséquent, une étape de purification s'impose pour avoir une gomme pure et ainsi, identifier le vrai mécanisme de dégradation de la chaîne EPDM. Le protocole de purification adopté est le suivant :

- La gomme EPDM est initialement dissoute dans un mélange de solvants cyclohexane/dichlorométhane équivolumique (1/1) à température ambiante pendant 24 heures,
- Ensuite, la gomme EPDM est précipitée par l'ajout de méthanol et lavée abondamment à l'acétone avant d'être séchée sous vide à 40°C pendant 24 heures.

Les premières analyses UV des films de gomme EPDM élaborés par pressage (après extraction) ont montré l'insuffisance d'une seule purification. Par conséquent, le protocole de purification

est reconduit encore une seconde fois. Les analyses UV et IRTF ont permis de valider ce protocole (voir la partie II.3.1.3.).

Une fois la gomme EPDM purifiée, nous avons eu recours à deux méthodes différentes pour fabriquer les films :

- La première consiste à déposer quelques gouttes de la solution de gomme EPDM deux fois purifiée, sur des pastilles KBr (Bromure de Potassium) pour avoir des films très minces (d'environ 20 μm d'épaisseur) et ainsi, pouvoir observer toutes les bandes d'absorption IR de la gomme EPDM (Eth, Prop et ENB) non saturées.
- La deuxième consiste à précipiter par ajout de méthanol et sécher la gomme EPDM purifiée deux fois pour ensuite mouler des films d'épaisseur comprise entre 50 et 150 μm au moyen d'une presse hydraulique de la marque GIBITRE.

Le protocole de fabrication des films est le suivant :

- L'EPDM est préchauffé à 130°C pendant 30 secondes entre les deux plateaux de la presse sans subir de pression,
- Il subit ensuite une compression de 200 bars à 130°C pendant 30 secondes,
- Enfin, le film est démoulé et refroidi à l'air.

Ces films ont été ensuite stockés au congélateur (à -18°C) pour empêcher toute modification chimique ou physique du matériau avant les essais de vieillissement thermique.

Le choix d'étudier des films minces se justifie par la volonté de découpler les différents mécanismes impliqués dans le processus de thermo-oxydation de la gomme EPDM. En effet, dans le cas de films minces, nous nous affranchissons des phénomènes de diffusion d'oxygène. L'oxydation est donc homogène dans toute l'épaisseur des films.

II.2.2. La matrice EPDM vulcanisée non stabilisée ou stabilisée

Deux mélanges à base de la gomme EPDM ont été élaborés : les matrices EPDM vulcanisé non stabilisé et stabilisé par le TMQ (de masse volumique 0,92 g.cm^{-3}). Le Tableau 2 résume ces deux formulations.

Tableau 2. Formulation des matériaux modèles à base d'EPDM.

Composés	Rôle	Formulations (pce)	
		EPDM	
		sans TMQ	avec TMQ
EPDM	Matrice élastomérique	100	100
Acide stéarique	Activateur de vulcanisation	2	2
ZnO	Activateur de vulcanisation	5	5
TMQ	Stabilisant	0	1
Soufre	Agent de vulcanisation (S)	1,5	1,5
TMTD	Accélérateur de vulcanisation (A ₁)	2	2
MBTS	Accélérateur de vulcanisation (A ₂)	2	2

La composition choisie montre un rapport massique $(A_1 + A_2)/S$ de 2,7, ce qui correspondrait à un système de vulcanisation plutôt de type efficace. D'autre part, il est connu que l'utilisation de TMTD (donneur de soufre) réduit fortement les longueurs des ponts soufrés, ce qui favorise la formation des ponts mono- et disulfures et confirme donc, le type du système de vulcanisation.

Les courbes rhéométriques obtenues pour ces deux formulations (Figure 13) montrent que l'ajout de TMQ n'a aucune influence sur les propriétés rhéométriques et la cinétique de vulcanisation des mélanges à 170°C.

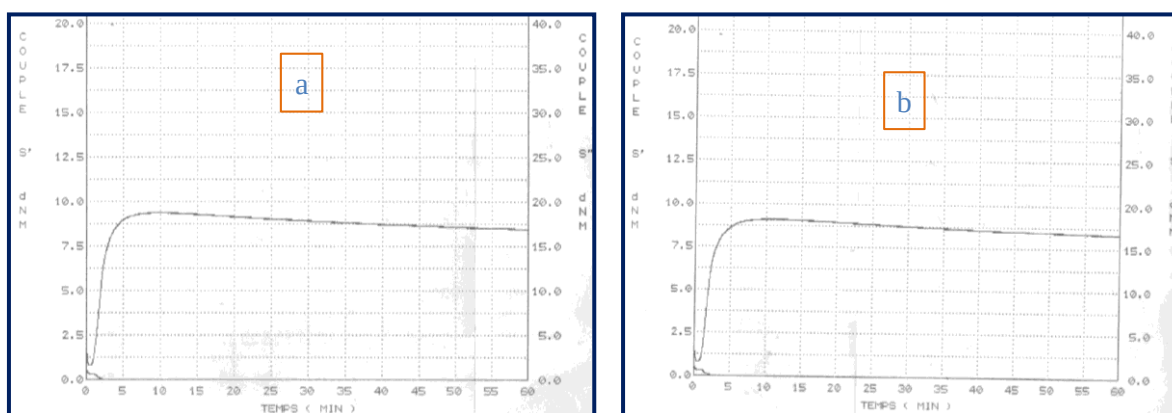


Figure 13. Les courbes rhéométriques des mélanges d'EPDM (a) sans et (b) avec TMQ.

L'écart entre les couples maximum (C_{max}) et minimum (C_{min}) est quasiment égal pour les deux mélanges. De même, les temps de vulcanisation (t_{98}) et de grillage (t_{s2}) sont quasiment inchangés pour les deux mélanges. Le TMQ n'a donc pas d'effet sur le nombre de ponts inter-chaînes formés à 170°C (Tableau 3).

Ces formulations d'EPDM ont été moulées par compression à 170°C sous 200 bars pour obtenir :

- Des plaques relativement fines de dimensions 300×300×0,5 mm vulcanisées pendant 6 minutes pour l'EPDM sans TMQ et 7 minutes pour l'EPDM avec TMQ.
- Des plaques plus épaisses de dimensions 300×300×4 mm vulcanisées pendant 11 minutes pour l'EPDM sans TMQ et 12 min pour l'EPDM avec TMQ.

Des éprouvettes seront prélevées de ces plaques pour subir des vieillissements thermiques et des analyses physico-chimique et mécanique.

Tableau 3. Couples rhéométriques et temps de vulcanisation à 170°C des matériaux modèles à base d'EPDM.

	<i>Formulations</i>	
	EPDM sans TMQ	EPDM avec TMQ
T_{s2} (min : s)	1 : 29	1 : 31
t_{98} (min : s)	6 : 07	6 : 35
C_{max} (dN.m)	9,39	9,14
C_{min} (dN.m)	0,81	0,81
$C_{max}-C_{min}$ (dN.m)	8,58	8,33

II.2.3. L'élastomère EPDM industriel

Pour les essais mécaniques de traction uniaxiale, les échantillons du matériau industriel sont prélevés dans le sens radial des tubes extrudés (de masse volumique 1,2 g.cm⁻³). Ce choix du sens de prélèvement s'explique par le mode de fonctionnement de la protection externe en EPDM qui est expansée sur les câbles, et qui subit donc une pré-déformation de traction dans le sens radial.

Pour les essais de traction et de relaxation, les échantillons se présentent sous la forme d'éprouvettes haltères de 25,4 mm de longueur utile, 3,6 mm de largeur et 3,8 mm d'épaisseur. Les éprouvettes haltères présentent un grand rayon de courbure de manière à mesurer les déformations localement (dans la plus faible section) sans engendrer de triaxialité importante.

En revanche, les éprouvettes utilisées pour l'étude par la mécanique de la rupture sont de géométrie rectangulaire (DENT) de 25 mm de largeur, 3,8 mm d'épaisseur et 60 mm de longueur utile. Elles présentent deux fissures latérales de 5 mm de longueur chacune.

Un montage en aluminium a été conçu pour réaliser le vieillissement thermique de l'EPDM industriel afin de maintenir les éprouvettes verticales dans les étuves ventilées et ainsi, assurer une exposition uniforme des éprouvettes (Figure 14).



Figure 14. Prélèvement des éprouvettes d'élastomère industriel et mise en place pour les essais de vieillissement thermique en étuve ventilée.

II.3. Caractérisation initiale des échantillons

II.3.1. Echelle moléculaire

II.3.1.1. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse par spectrométrie IRTF a permis de caractériser les propriétés physico-chimiques de l'EPDM.

II.3.1.1.1. Identification des bandes d'absorption IR caractéristiques de l'EPDM

Le polymère étudié est un terpolymère éthylène-propylène-diène monomère. La formule chimique générale de la chaîne EPDM est donnée sur la Figure 15.

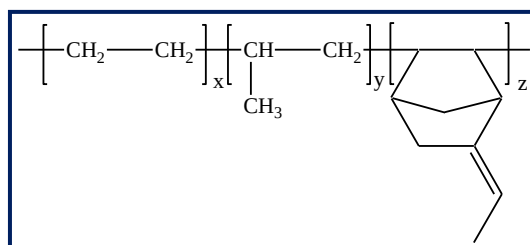


Figure 15. Formule chimique générale de l'EPDM.

Pour la gomme EPDM et les matrices EPDM vulcanisées non chargées, les spectres IR ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre IRTF de la société Perkin Elmer en mode transmission, avec une résolution spectrale minimale de 4 cm^{-1} dans un domaine de nombre d'ondes s'étendant de 400 à 4000 cm^{-1} . Les mesures ont été répétées trois fois pour chaque échantillon. Chaque spectre

est la moyenne de 32 enregistrements traités à l'aide du logiciel « Perkin Elmer Spectrum ». Tous les spectres ont été réalisés sur des films de faibles épaisseurs (typiquement de 25 à 80 μm) pour éviter la saturation des bandes d'absorption et pouvoir déterminer la concentration de l'espèce chimique correspondante. Le spectre typique d'un film de gomme EPDM pure de 25 μm d'épaisseur est présenté sur la Figure 16.

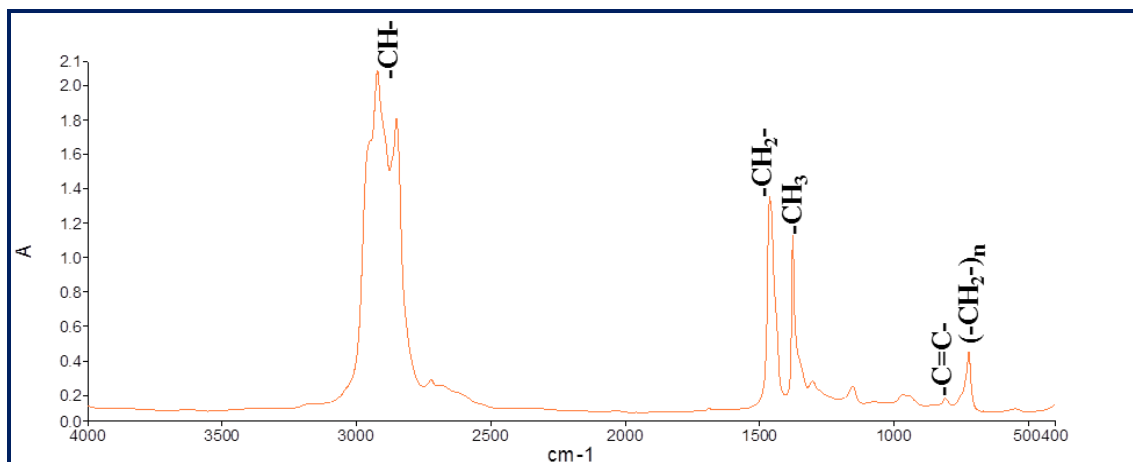


Figure 16. Spectre IRTF en transmission d'un film de 25 μm d'épaisseur de gomme EPDM pure.

Les principales bandes IR de l'EPDM ont été attribuées à partir d'une synthèse bibliographique. Leurs attributions respectives sont rapportées dans le Tableau 4.

Tableau 4. Attribution des principales bandes IR caractéristiques de l'EPDM.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution	Référence
2924	Vibration d'élongation asymétrique de $>\text{C-H}$ aliphatique dans le squelette hydrocarboné saturé	[4, 5]
2853	Vibration d'élongation symétrique de $>\text{C-H}$ aliphatique dans le squelette hydrocarboné saturé	[4, 5]
1464	Vibration angulaire de cisaillement de $-\text{CH}_2-$	[4, 5]
1376	Vibration de déformation symétrique de $-\text{CH}_3$ (motif propylène)	[4, 5]
809	Vibration de la double liaison de l'éthylidène norbornène	[5, 6]
722	Déformation angulaire de balancement de $(\text{CH}_2)_n$ avec $n \geq 5$	[4, 5]

Les matrices d'EPDM vulcanisées au soufre stabilisée ou non stabilisée présentent des bandes IR supplémentaires comme le montre la Figure 17.

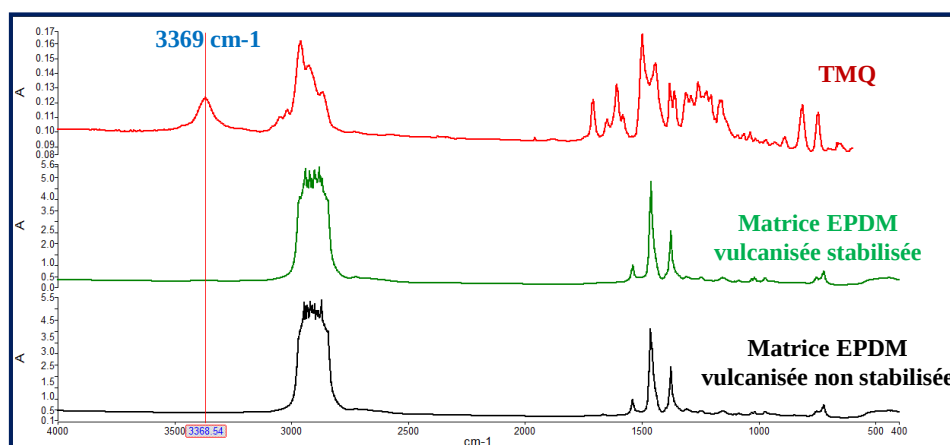


Figure 17. Spectre IRTF en transmission du stabilisant TMQ (en solution dans le Tétrahydro-Furane (THF)) et des matrices EPDM vulcanisées stabilisée (film de 80 μm d'épaisseur) et non stabilisée (film de 80 μm d'épaisseur).

Les principales bandes provenant de la vulcanisation au soufre de l'EPDM ont été également attribuées à partir d'une synthèse bibliographique. Leurs attributions sont rapportées dans le Tableau 5.

Tableau 5. Attribution des principales bandes d'absorption IR caractéristiques de l'EPDM vulcanisé au soufre.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution	Référence
619, 669, 1076	Vibration d'élongation symétrique de la liaison -S-C- dans -C-S-C-	[5, 7, 8]
570-750	Vibration d'élongation de -S-C-	[8-13]
1538	Vibration d'élongation asymétrique de -C=O du stéarate de zinc (COO^- de carboxylate de zinc)	[14-19]
1590	Vibration d'élongation symétrique de -C=O du stéarate de zinc (COO^- de carboxylate de zinc)	[16-19]
1248, 1150, 1032, 1014	Vibration d'élongation asymétrique caractéristique de C-C de l'accélérateur résiduel MBT	[9, 14, 20]
972	Vibration d'élongation de N-C-S=S des molécules de TMTD résiduelles	[14]
470-550	S-S	[13, 21, 22]

Compte tenu de la faible quantité d'antioxydants dans la formulation (1 phr), nous n'avons pas pu observer les pics caractéristiques du TMQ sur des films de 80 μm d'épaisseur par analyse

IRTF. En revanche, pour des films plus épais (de 780 μm d'épaisseur), nous avons pu distinguer une légère différence entre les matériaux stabilisé et non stabilisé vers 3369 cm^{-1} , qui peut être attribuée aux bandes caractéristiques de la liaison -N-H du TMQ (Figure 18).

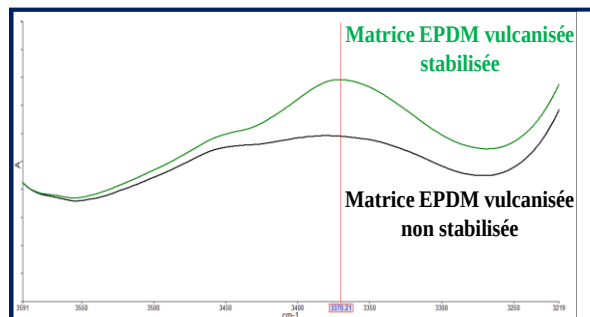


Figure 18. Zoom entre 3000 et 3800 cm^{-1} du spectre IRTF en transmission des matrices EPDM vulcanisées stabilisée et non stabilisée (films de 780 μm d'épaisseur).

Dans le cas de l'EPDM industriel, en raison de l'opacité des échantillons, nous avons eu recours à la spectrométrie IRTF en mode réflexion totale atténuée (ATR), où le faisceau traverse un cristal de Germanium avant d'être réfléchi par la surface de l'échantillon. Cette technique ne permet qu'une analyse qualitative des groupements chimiques présents sur la surface du matériau. Dans ce cas, chacun des spectres est la moyenne de 16 enregistrements. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre de la société Perkin Elmer.

Sur le spectre ATR du matériau industriel, un massif de bandes IR est présent entre 700 et 2000 cm^{-1} (Figure 19). Celui-ci est dû à la forte absorption du faisceau IR par le noir de carbone. Malgré la mauvaise résolution des bandes, nous pouvons distinguer les différentes bandes caractéristiques de la matrice EPDM vulcanisée au soufre précédemment citées. De plus, nous pouvons observer, en plus, une bande à 1045 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation asymétrique des liaisons Si-O-Si de l'argile [14].

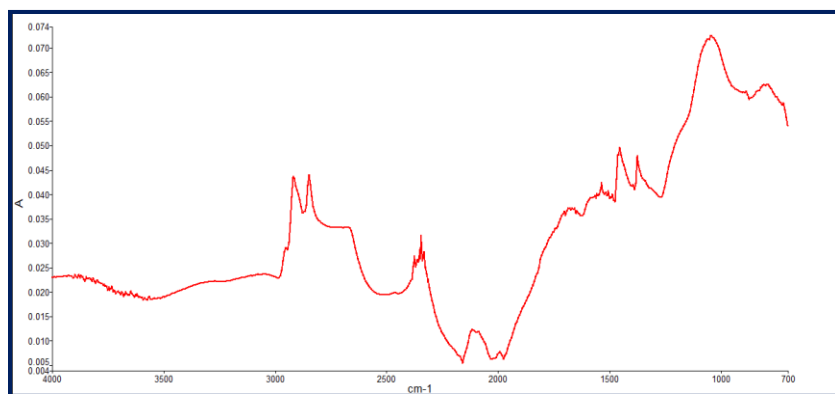


Figure 19. Spectre IR en réflexion de l'élastomère EPDM industriel.

II.3.1.1.2. Détermination de la nature des charges

La spectrométrie infrarouge en mode réflexion totale atténuée (ATR) a également été utilisée pour la détermination de la nature de la charge inorganique de l'EPDM industriel. Pour ce faire, nous avons procédé à une pyrolyse (sous oxygène) de l'élastomère. Ce résidu de pyrolyse a ensuite été analysé par ATR (Figure 20).

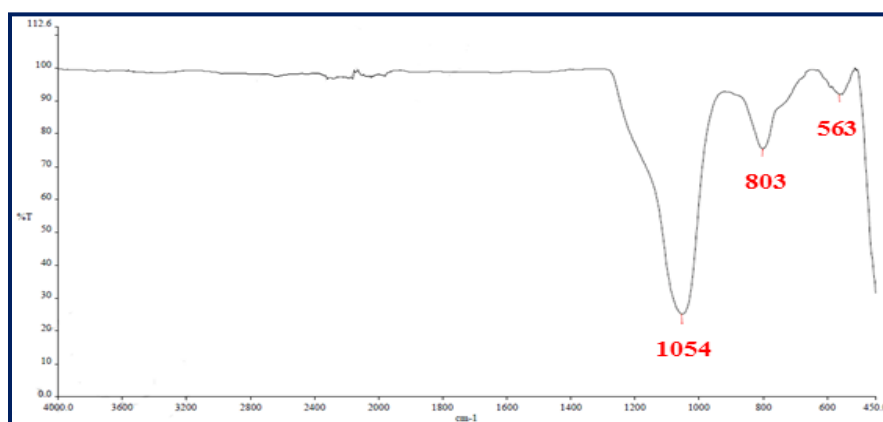


Figure 20. Spectre IRTF du résidu de pyrolyse (sous oxygène) de l'élastomère EPDM industriel

Les spectres IRTF montrent que les charges minérales sont constituées majoritairement de silicate d'aluminium et d'alumine. Les différentes bandes IR sont identifiées dans le Tableau 6.

Tableau 6. Attribution des bandes IR caractéristiques des charges inorganiques.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
1054	- Si – O – Si
803	- Si – O
563	Caractéristique de l'alumine (Al ₂ O ₃)

II.3.1.1.3. Détermination du taux de cristallinité

L'EPDM est généralement un polymère amorphe, mais parfois il peut présenter un faible taux de cristallinité, qui peut atteindre jusqu'à 15%, et être déterminé par spectrométrie IRTF. En effet, le polyéthylène PE est un matériau semi-cristallin qui présente une bande IR de la phase cristalline vers 1896 cm⁻¹ [23]. Le taux de cristallinité de l'EPDM peut être déduit en comparant l'intensité de cette bande dans l'EPDM avec celle d'un film de PE de cristallinité connue (Figure 21).

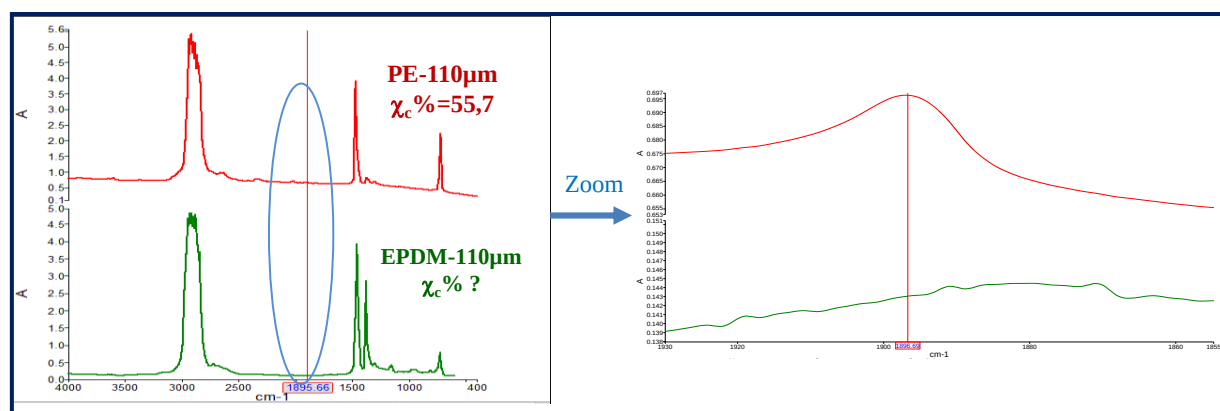


Figure 21. Zoom entre 1500 et 2500 cm^{-1} des spectres IRTF d'un PE de la gomme EPDM.

La comparaison des intensités des bandes IR de ces deux matériaux donne un taux de cristallinité χ_c de 4,3% pour notre gomme EPDM.

II.3.1.1.4. Détermination de la composition chimique

Plusieurs études ont été menées pour déterminer la composition chimique exacte de la chaîne EPDM des polymères par spectrométrie IRTF. Wei [24] a proposé une méthode empirique de détermination de la composition des copolymères éthylène-propylène basée sur le rapport des intensités des bandes caractéristiques des unités Eth (à 722 cm^{-1}) et Prop (à 1154 cm^{-1}) : A_{1154}/A_{722} .

En première approche, vue la concentration généralement assez faible de diène dans les terpolymères EPDM, nous avons utilisé la méthode de Wei [24] pour déterminer le rapport *Eth/Prop* de notre EPDM. L'équation proposée par Wei [24] est la suivante :

$$\log_{10} \frac{A_{1154}}{A_{722}} = 0,0286 C_3 - 1,373 \quad \text{Équation 21}$$

où C_3 est le pourcentage molaire des unités Prop dans le copolymère.

Des mesures effectuées sur 15 films, d'épaisseurs comprises entre 45 et 100 μm , ont permis de déterminer $C_3 = x^{\text{Prop}} = (35,00 \pm 0,67) \text{ mol } \%$.

Comme nous l'avons déjà mentionné, la méthode de Wei [24] ignore complètement la présence de diène. Pour déterminer la composition chimique exacte de la gomme EPDM, nous devons dresser un bilan de toutes les bandes IR caractéristiques des monomères constituant l'élastomère.

- **L'unité Prop se manifeste à 3 nombres d'onde différentes :**
 - A 1376 cm^{-1} : bande de vibration de $>\text{C-H}$ de CH_3 , généralement très intense,
 - A 1154 cm^{-1} : bande de vibration de $-\text{CH}_3$ isolé dont l'intensité est généralement modérée,
 - A 809 cm^{-1} : bande de vibration de $>\text{C-H}$ de $-\text{CH}_2-$ de faible intensité.
- **L'unité éthylène se manifeste à 3 nombres d'onde différentes :**
 - A 722 cm^{-1} : bande caractéristique de longues séquences polyméthyléniques $-(\text{CH}_2-)_n$ (avec $n > 5$).
 - A 732 cm^{-1} et 751 cm^{-1} : bandes caractéristique de courtes séquences $(-\text{CH}_2-)_3$ et $(-\text{CH}_2-)_2$, respectivement. L'absence de ces bandes IR indique que les unités Prop sont séparées les unes des autres par au moins 5 groupes méthyléniques ($n > 5$).
- **L'ENB se manifeste à 3 nombres d'onde différents :**
 - A 809 cm^{-1} : bande caractéristique d'une double liaison trans-vinylène d'intensité moyenne.
 - A 722 cm^{-1} : bande caractéristique des groupements CH_2 de l'ENB de faible intensité [25].
 - A 1376 cm^{-1} : bande caractéristique des groupements CH_3 de l'ENB de faible intensité.

Ce bilan montre que ces monomères absorbent dans les mêmes régions du spectre IRTF.

Nous allons essayer de découpler leurs différentes contributions dans ces différentes régions à l'aide de la loi de Beer-Lambert. Les coefficients d'extinction molaire correspondants sont rapportés dans le Tableau 7.

Tableau 7. Coefficients d'extinction molaires (ϵ) des bandes d'absorption caractéristiques de l'EPDM.

Groupement	$\epsilon (\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$		
	Longueur d'onde (cm^{-1})		
	722	809	1154
$(\text{CH}_2)^{\text{Eth}}$	2,6 [26]		
$(\text{CH}_2)^{\text{Prop}}$		2,1 [27]	
$(\text{CH}_3)^{\text{Prop}}$			5 [26]
$(\text{C}=\text{C})^{\text{ENB}}$		17,5 [6]	

- **Calcul de la concentration résiduelle des doubles liaisons de l'ENB à 809 cm⁻¹**

En appliquant la loi de Beer-Lambert, nous obtenons :

$$[C = C]_{809 \text{ cm}^{-1}}^{(C=C) \text{ ENB}} = \frac{A_{809 \text{ cm}^{-1}}^{(C=C) \text{ ENB}}}{\varepsilon_{809 \text{ cm}^{-1}}^{(C=C) \text{ ENB}} \times l} \quad \text{Équation 22}$$

sachant que : $A_{809 \text{ cm}^{-1}}^{(C=C) \text{ ENB}} = A_{809 \text{ cm}^{-1}} - A_{809 \text{ cm}^{-1}}^{(CH_2) \text{ Prop}}$ Équation 23

et $A_{809 \text{ cm}^{-1}}^{(CH_2) \text{ Prop}} = A_{1154 \text{ cm}^{-1}}^{(CH_3) \text{ Prop}} \times \frac{\varepsilon_{809 \text{ cm}^{-1}}^{(CH_2) \text{ Prop}}}{\varepsilon_{1154 \text{ cm}^{-1}}^{(CH_2) \text{ Prop}}}$ Équation 24

- **Calcul de la concentration en Eth à 722 cm⁻¹**

En appliquant la loi de Beer-Lambert, nous obtenons :

$$[CH_2]_{722 \text{ cm}^{-1}}^{(CH_2) \text{ Eth}} = \frac{A_{722 \text{ cm}^{-1}}^{(CH_2) \text{ Eth}}}{\varepsilon_{722 \text{ cm}^{-1}}^{(CH_2) \text{ Eth}} \times l} \quad \text{Équation 25}$$

Sachant que : $A_{722 \text{ cm}^{-1}}^{(CH_2) \text{ Eth}} = A_{722 \text{ cm}^{-1}} - A_{722 \text{ cm}^{-1}}^{(CH_2) \text{ ENB}}$ Équation 26

et $A_{722 \text{ cm}^{-1}}^{(CH_2) \text{ ENB}} = A_{809 \text{ cm}^{-1}}^{(CH_2) \text{ ENB}} \times \frac{\varepsilon_{722 \text{ cm}^{-1}}^{(CH_2) \text{ ENB}}}{\varepsilon_{809 \text{ cm}^{-1}}^{(CH_2) \text{ ENB}}}$ Équation 27

et $\frac{\varepsilon_{722 \text{ cm}^{-1}}^{(CH_2) \text{ ENB}}}{\varepsilon_{809 \text{ cm}^{-1}}^{(CH_2) \text{ ENB}}} = 1,5$ Équation 28

- **Calcul de la concentration en Prop à 1154 cm⁻¹**

En appliquant la loi de Beer-Lambert, nous obtenons :

$$[CH_3]_{1154 \text{ cm}^{-1}}^{(CH_3) \text{ Prop}} = \frac{A_{1154 \text{ cm}^{-1}}^{(CH_3) \text{ Prop}}}{\varepsilon_{1154 \text{ cm}^{-1}}^{(CH_3) \text{ Prop}} \times l} \quad \text{Équation 29}$$

A partir de mesures effectuées sur 15 films d'épaisseurs comprises entre 45 et 100 µm, nous avons obtenu les concentrations en méthylène, éthylène et doubles liaisons résiduelles présentées dans le Tableau 8. Nous en déduisons alors les concentrations en monomères (Tableau 8) :

$$[Prop] = [CH_3]_{1154 \text{ cm}^{-1}}^{Prop} \quad \text{Équation 30}$$

$$[Eth] = 0,5 \times [CH_2]_{722 \text{ cm}^{-1}}^{Eth} \quad \text{Équation 31}$$

$$[ENB] = [C = C]_{809 \text{ cm}^{-1}}^{ENB} \quad \text{Équation 32}$$

Tableau 8. Concentrations des groupements chimiques et unités monomères de la chaîne EPDM.

Groupements	Concentration (mol/L)		Monomère	Concentration (mol/L)
CH₂ de Eth	22,6 ± 1,9		Ethylène (Eth)	11,3 ± 0,9
CH₃ de Prop	5,3 ± 0,3		Propylène (Prop)	5,3 ± 0,3
C = C de l'ENB	(1,6 ± 0,1)×10 ⁻¹		ENB	(1,6 ± 0,1)×10 ⁻¹

En se basant sur la bande d'absorption très intense à 1376 cm⁻¹ liée à la fois à la contribution des méthyles (CH₃) du Prop et de l'ENB, nous pouvons vérifier l'exactitude des valeurs de concentrations des monomères ainsi obtenues.

En effet, si notre démarche et le calcul correspondant sont justes, alors en utilisant :

- la loi de Beer-Lambert : ($A = \varepsilon l C$)
- les coefficients d'extinction molaire des méthyles (CH₃) du Prop et du diène :
 - $\varepsilon_{809\text{ cm}^{-1}}^{C=C} = 17.5 \text{ L. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ [6],
 - $\varepsilon_{1370\text{ cm}^{-1}}^{CH_3} = 40 \text{ L. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ [26],

nous devons trouver :

$$[-CH_3]_{1376\text{ cm}^{-1}} = [-CH_3]_{1376\text{ cm}^{-1}}^{ENB} + [-CH_3]_{1376\text{ cm}^{-1}}^{Prop} \quad \text{Équation 33}$$

avec $[-CH_3]_{1376\text{ cm}^{-1}}^{ENB} = [C = C]_{809\text{ cm}^{-1}}^{ENB}$ Équation 34

et $[-CH_3]_{1376\text{ cm}^{-1}}^{Prop} = [-CH_3]_{1154\text{ cm}^{-1}}^{Prop}$ Équation 35

Les résultats obtenus sont illustrés dans le Tableau 9. Le calcul nous donne les mêmes concentrations à ± 0,4 mol/L. Cette différence peut être due au choix des valeurs des coefficients d'extinction molaires. Néanmoins, nous pouvons considérer que nos résultats sont satisfaisants.

Tableau 9. Vérification de la démarche de calcul des concentrations à partir des résultats IR.

Monomères	Concentration (mol/L)
$[-CH_3]_{1376\text{ cm}^{-1}}$	5,9
$[-CH_3]_{1376\text{ cm}^{-1}}^{ENB} + [-CH_3]_{1376\text{ cm}^{-1}}^{Prop}$	5,5

II.3.1.2. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

Nous avons réalisé des mesures de spectroscopie RMN du solide de proton (RMN ^1H) sur la gomme d'EPDM afin de déterminer la composition exacte en monomères de la chaîne EPDM. L'ensemble des mesures a été réalisé à une température de 343 K, permettant ainsi une bonne résolution spectrale en RMN ^1H avec une fréquence de rotation de l'échantillon de 10 kHz. La Figure 22 montre un spectre RMN ^1H enregistré en conditions quantitatives, ainsi qu'un agrandissement pour permettre de mieux visualiser les pics additionnels, de plus faibles intensités, parmi lesquels figurent les pics des protons oléfiniques des unités diène.

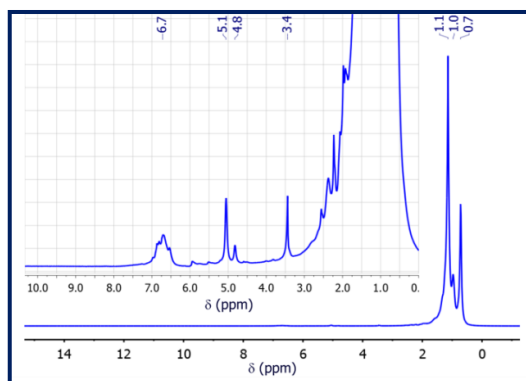


Figure 22. Spectre RMN ^1H de la gomme EPDM.

La procédure suivie pour estimer la composition de ce terpolymère consiste tout d'abord à déterminer le rapport molaire des unités Eth et Prop par intégration de leurs pics respectifs. Nous déterminerons ensuite la fraction molaire en unités ENB.

- **Estimation du rapport molaire (Eth/Prop)**

L'intégration des pics caractéristiques des protons aliphatiques des unités Eth et Prop situés entre 0,5 et 2 ppm, donne le rapport exprimé dans l'équation (36) (Figure 23).

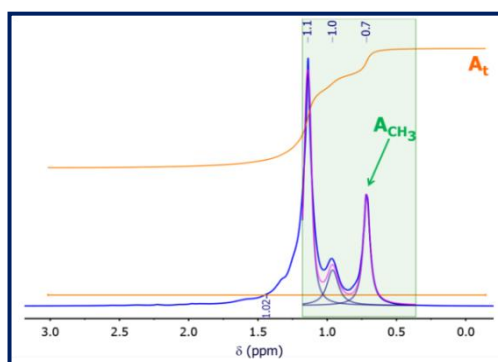


Figure 23. Pics caractéristiques en RMN ^1H des unités éthylène et propylène dans la gomme d'EPDM.

$$\frac{[Eth]}{[Prop]} \approx \frac{3}{4} \left(\frac{A_t}{A_{CH_3}} \right) - \frac{3}{2} \quad \text{Équation 36}$$

où A_t est l'intégration totale des protons aliphatiques (4 protons pour Eth et 6 protons pour Prop) et A_{CH_3} est l'intégration du pic des protons des unités Prop (3 protons) situé à 0,7 ppm. Le calcul donne un rapport $[Eth]/[Prop] \approx 2$.

Ce résultat est proche de celui obtenu précédemment avec la méthode Wei par analyse IRTF. En effet, si la concentration en ENB était négligeable devant celles en Eth et Prop, d'après la RMN, les fractions molaires en Eth et Prop seraient les suivantes : $x_{Eth} = 66,66 \text{ mol}\%$ et $x_{Prop} = 33,33 \text{ mol}\%$. Soit x_{ENB} la fraction molaire en diène de la chaîne l'EPDM. La formule chimique de la chaîne EPDM peut être alors représentée comme suit (Figure 24) :

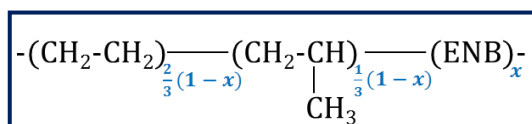


Figure 24. Formule chimique de l'EPDM.

- **Estimation du pourcentage molaire d'unités diène (ENB)**

L'intégration des pics caractéristiques des protons aliphatiques des unités Eth, Prop et ENB (Figure 25) donne le rapport exprimé dans l'équation (37) :

$$\frac{A_d}{A_t} \approx \frac{x}{\frac{14}{3}(1-x) + 11x} \quad \text{Équation 37}$$

où A_t est l'intégration des pics des protons aliphatiques (4 protons pour Eth, 6 protons pour Prop et 11 protons pour ENB) et A_d est l'intégration du pic des protons vinyliques du diène (1 proton).

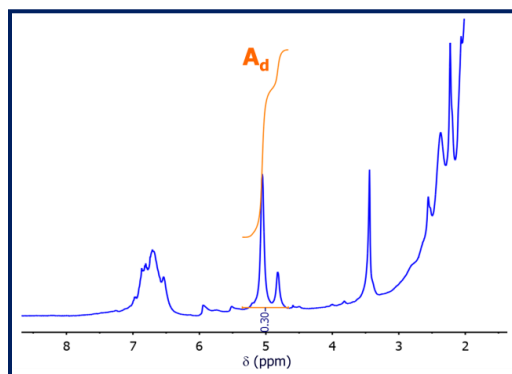


Figure 25. Pics caractéristiques en RMN ¹H des unités diène de la chaîne EPDM.

Le calcul donne une fraction molaire d'ENB de : $x = 0,79 \text{ mol}\%$.

Au final, la composition molaire de notre matériau d'étude serait la suivante : 66,1% en unités éthylène, 33,1% en unités propylène et 0,8% en unités éthylidène norbornène. Donc, la composition trouvée par FTIR est confirmée par RMN (Tableau 10).

Tableau 10. Composition chimique de la chaîne EPDM déterminée par analyses IRTF et RMN.

	RMN			IR			Estimation fournisseur	
	<i>Eth</i>	<i>Prop</i>	<i>ENB</i>	<i>Eth</i>	<i>Prop</i>	<i>ENB</i>	<i>Eth</i>	<i>ENB</i>
Fraction molaire (mol%)	66,1	33,1	0,8	68,7	30,3	1	61,6-71	1,3
Fraction massique (wt%)	55,4	41,6	3	58,1	38,5	3,4	50-60	≅5

II.3.1.3. Spectrométrie d'absorption ultraviolet-visible (UV-visible)

Les analyses par spectrométrie ultraviolet-visible ont été réalisées uniquement pour un suivi qualitatif et quantitatif de la perte d'antioxydants après deux purifications successives de la gomme EPDM avant les essais de vieillissement thermique. En effet, nous avons décidé de nous limiter à deux purifications successives car les dissolutions supplémentaires conduisaient à un début de dégradation (oxydation) du matériau (Figure 26).

Les spectres UV ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre de la société Perkin Elmer, de modèle Lambda 5. Le domaine de longueurs d'onde balayé s'étend de 200 à 400 nm. Les spectres UV ont été obtenus en plaçant directement les films dans les caches métalliques, ou les solutions d'extraction des antioxydants dans des cuves en quartz. Les mesures ont été répétées trois fois pour chaque échantillon.

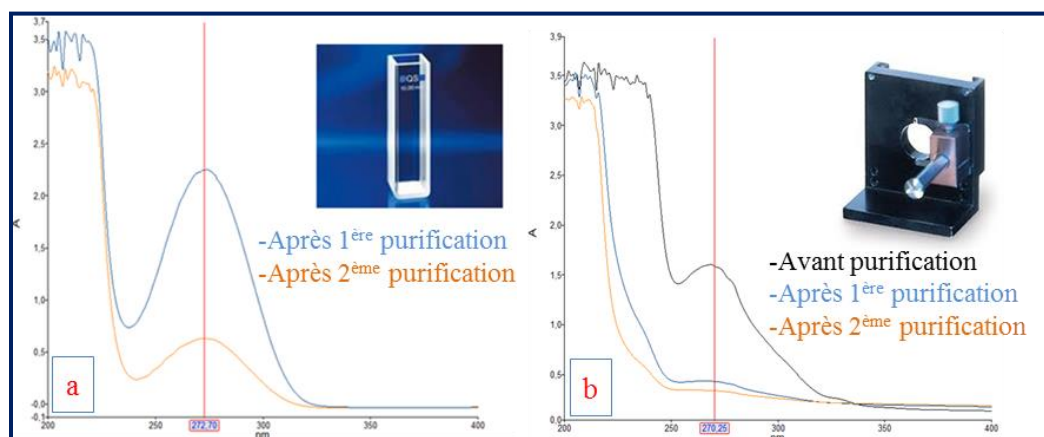


Figure 26. Spectres UV (a) des solutions d'extraction après purification et (b) des films de gomme EPDM de 100 µm d'épaisseur avant et après purification.

Avant purification, nous observons la présence d'un pic centré à 272 nm, caractéristique des antioxydants phénoliques. Après une première et une deuxième purification, nous constatons la diminution de ce pic, mais pas jusqu'à sa disparition totale. Le reliquat résulte de notre limitation à deux purifications successives.

Les résultats illustrés par la Figure 26 montrent qu'au bout de la deuxième purification, la perte d'antioxydants est d'environ 81% de la quantité initiale.

II.3.1.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse ATG a été utilisée pour la détermination du taux et de la nature des charges de l'élastomère EPDM industriel.

Le principe de la mesure est de peser en continu le matériau au cours de rampes en température avec une vitesse de chauffe de 20°C/min jusqu'à 900°C. Le thermogramme d'un échantillon, de masse initiale comprise entre 10 à 20 mg, sous atmosphère neutre (N₂) et oxydante (O₂) est présenté sur la Figure 27. Les résultats montrent que :

- En atmosphère inerte (N₂), le résidu x% correspond à la totalité des charges (organiques et minérales). En effet, en absence d'oxygène, il est connu que la structure aromatique du noir de carbone reste stable jusqu'à 900°C.
- En atmosphère oxydante (O₂), le noir de carbone est décomposé par combustion en produits volatils (CO₂ et H₂O principalement). Dans ce cas, le résidu y% correspond seulement aux charges minérales.

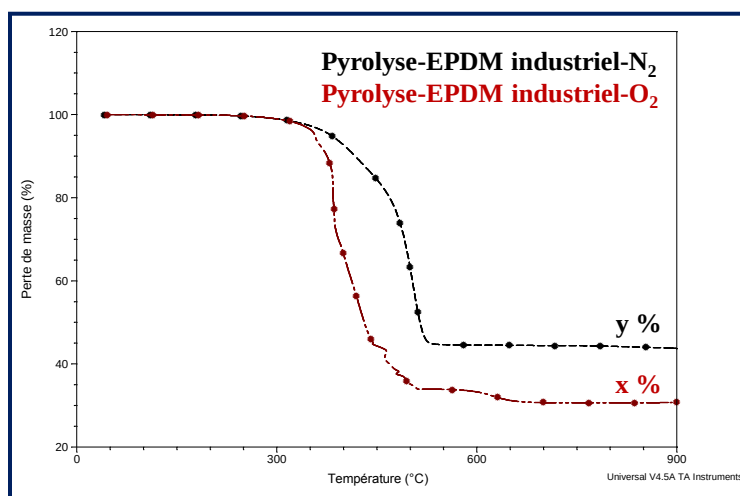


Figure 27. Thermogrammes ATG sous azote et sous oxygène de l'EPDM industriel.

Par conséquent, la différence entre les deux taux de charges déterminés sous azote et sous oxygène (x-y)% donne le pourcentage massique en noir de carbone (Tableau 11).

Tableau 11. Taux massique de charges de l'élastomère EPDM industriel déterminés par ATG sous atmosphère inerte (N₂) et oxydante (O₂).

Echantillon	Taux de charge (% massique)		
	Résidu sous N ₂ (x%)	Résidu sous O ₂ (y%) résidu minéral	w% noir de carbone
EPDM industriel	42,8 ± 0,9	29,8 ± 1,2	13 ± 0,4

II.3.2. Echelle macromoléculaire

II.3.2.1. Chromatographie par perméation de gel (CPG)

La CPG conventionnelle à haute température a été utilisée pour déterminer les masses molaires moyennes de la gomme EPDM et leurs distributions (Figure 28).

La solution à analyser contient 15 ml de solvant d'élution avec 15 mg de gomme EPDM. Tout d'abord, la solution est chauffée à 190°C pendant 20 minutes pour faire fondre les petits cristaux de polymères, puis refroidit à 160°C avant d'être filtrée avec un filtre de pores de 1 µm de diamètre. Les conditions opératoires sont présentées dans le Tableau 12.

Tableau 12. Conditions d'analyse CPG des chaînes EPDM.

Instrument	Agilent PL GPC220
Colonne	Agilent PLgel Olexis guard plus 3 × Olexis, 30 cm, 13 µm
Phase mobile	1,2,4-trichlorobenzène + antioxydant
Débit	1 mL.min ⁻¹
Température	160°C
Détecteur	Indice de réfraction

Le système CPG est calibré à l'aide d'étalons de polystyrène monodisperses et de masse molaire connue. Pour calculer les masses molaires moyennes de l'EPDM, nous avons considéré que ce polymère est proche d'un polyéthylène et nous avons eu recours à une calibration universelle (relation entre la masse moléculaire relative et le volume de rétention) basée sur l'équation de Mark-Houwink (Tableau 13) :

$$[\eta] = KM^a \quad \text{Équation 38}$$

où η est la viscosité intrinsèque, M est la masse molaire moyenne et K et a sont les paramètres de la loi de Mark-Houwink.

Tableau 13. Paramètres de la loi de Mark-Houwink utilisés pour le calcul des masses molaires moyennes des chaînes EPDM.

Paramètres de Mark-Houwink	Polystyrène (étalon)	Polyéthylène (échantillon)
a	0,707	0,725
$K \times 10^4 \text{ (dL.g}^{-1}\text{)}$	1,21	4,06

Sur la Figure 28-a, trois pics sont détectés. Le premier pic correspond à un temps de rétention compris entre 16 et 23 min. Il s'agit de l'EPDM. Le second pic est situé entre 24 et 27 min. Il correspond à une masse molaire plus faible, probablement à des impuretés (antioxydants). Enfin, un dernier pic situé à plus de 27 min, correspond au solvant d'analyse. La Figure 28-b donne la distribution des masses molaires moyennes.

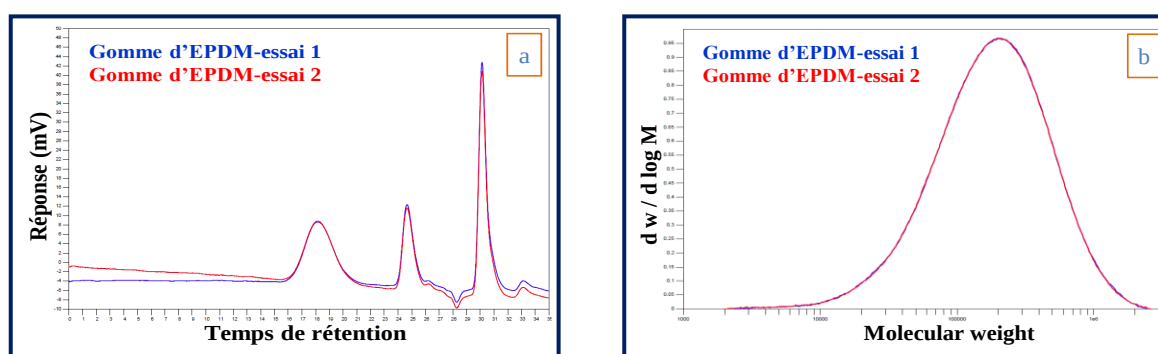


Figure 28. Résultats des mesures CPG. (a) Réponse de détecteur de réfraction (IR), (b) Distribution des masses molaires des chaînes EPDM.

Le Tableau 14 donne les valeurs des masses molaires moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_w) calculées, ainsi que l'indice de polydispersité (I_p).

Tableau 14. Masses molaires moyennes des chaînes EPDM et leur distribution.

	Masses molaires moyennes (kg/mol)		
	M_n	M_w	I_p
Gomme EPDM	263	103	2,6

II.3.2.2. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG/SM)

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG/SM) est utilisée pour identifier et doser les additifs tels que les antioxydants et les plastifiants. L'élastomère EPDM industriel a été découpé en petits morceaux avant d'être extrait par le chloroforme à température ambiante pendant 24 heures au Soxhlet. La quantité d'additifs d'extraits a été ensuite déterminée par pesée après séchage des échantillons (à 250°C). En

parallèle, les additifs ont été récupérés et analysés par (CPG/SM). Les conditions opératoires sont présentées dans le Tableau 15.

Les chromatogrammes obtenus montrent que l'élastomère EPDM industriel contient des antioxydants de type TMQ, des plastifiants de type dibutyl-phthalate ($\cong 0,4$ % en masse) et des huiles ($\cong 30\%$ en masse). Il contient également un grand nombre de dérivés du siloxane, ce qui indique que la surface des charges minérales a été traitée par un agent de couplage de type organo-silane avant leur introduction dans la gomme élastomérique.

Tableau 15. Conditions expérimentales de la GC/SM.

Température du four	Rampe de 40 à 280°C à 5°C / min
Température de l'injecteur	250°C
Volume d'injection	2 μ l en mode splitless
Colonne MS	Colonne HP 5MS (5% polyphénylsiloxane) 30 m, épaisseur 0,25 μ m, diamètre 0,25 mm
Colonne CPG	GC 6890 Agilent
Solutions standards	BHT et l'octaméthyl cyclotétrasiloxane

II.3.2.3. Rhéométrie à l'état fondu

La technique qui nous semble la plus intéressante et la plus appropriée pour suivre la thermo-oxydation de la matrice EPDM non vulcanisé est la rhéométrie à l'état fondu, car elle donne directement accès à la masse molaire moyenne en poids des chaînes. En effet, cette technique est extrêmement sensible à de faibles variations de masse molaire, et permet ainsi de quantifier directement les coupures de chaînes et les actes de réticulation à partir de la détermination de la composante visqueuse η'_0 au plateau newtonien.

La rhéométrie à l'état fondu a été réalisée avec un rhéomètre ARES de la société TA Instrument. Les conditions des essais choisies sont les suivantes : $T = 250^\circ\text{C}$, déformation angulaire maximale de 5%, pulsation comprise entre 100 et 0,01 rad.s^{-1} , géométrie de plateaux parallèles de diamètre 25 mm, et écart entre les plateaux de 1 mm.

Comme le montre le rhéogramme donné à la Figure 29, malgré la température élevée (250°C) de l'essai, la gomme n'a pas suffisamment fondu pour obtenir un liquide visqueux, mais elle a été plutôt dégradée. En effet, l'état fondu se caractérise par l'inégalité suivante : $G'' > G'$. Or, au cours de l'essai, nous observons une superposition des deux modules de perte et de conservation. Ce qui signifie que nous sommes plutôt en présence d'un gel. Par conséquent, cette technique ne

sera pas choisie pour la détermination des masses molaires moyennes de l'élastomère. Notre choix s'est donc naturellement porté sur les mesures par CES.

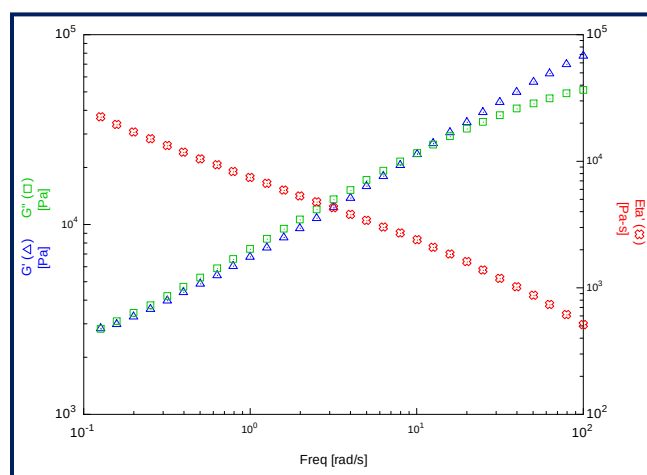


Figure 29. Rhéogramme de la gomme EPDM de départ.

II.3.3. Echelle microstructurale

II.3.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Nous avons eu recours à la microscopie électronique à balayage (MEB) pour visualiser la forme des charges de l'élastomère EPDM industriel après pyrolyse.

Le microscope utilisé est de type Fei Quanta 600. Il est muni d'un système d'analyse EDX Oxford Inca x-act. Ce microscope est un microscope électronique à balayage à pression contrôlée de l'ordre de quelques millibars. Les analyses sont réalisées en mode « low-vacuum », c'est-à-dire que le gaz présent disperse les électrons du faisceau de façon aléatoire. La tension d'accélération pour les observations est de 3 kV, le gaz utilisé est la vapeur d'eau et la pression de travail est d'environ 1 torr.

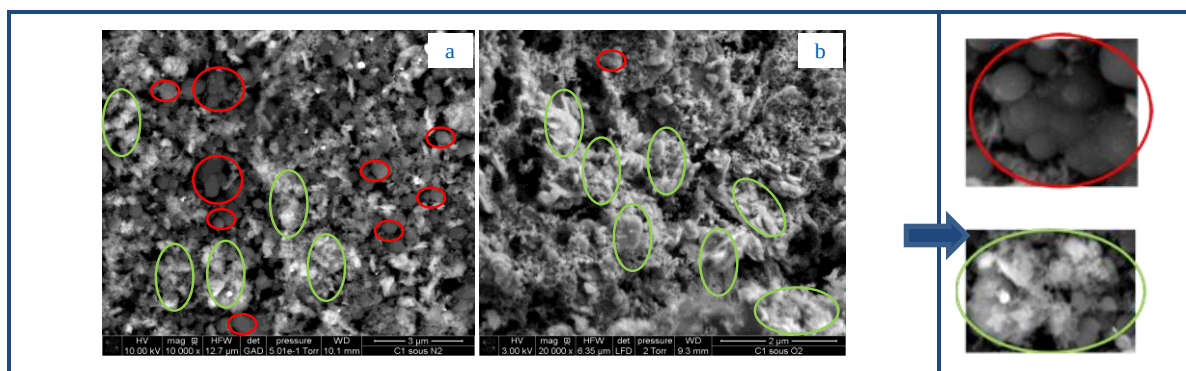


Figure 30. Clichés MEB pour l'analyse du résidu de pyrolyse de l'élastomère EPDM industriel (a) sous azote (agrandissement $\times 10^4$), (b) sous oxygène (agrandissement 2×10^4).

Les clichés MEB montrent que la poudre est composée principalement de deux populations :

- Des petits grains de noirs de carbone de quelques nanomètres (agglomérats sphériques de 1 à 10 μm) entourés en rouge sur la Figure 30. Comme attendu, cette population est plus riche après pyrolyse sous azote due à l'absence de la combustion de la matière organique.
- Des cristaux de silice d'environ 500 nm sous forme de feuillets (entourés en vert sur la Figure 30).

Pour les analyses élémentaires par EDX (energy dispersive X-ray), la tension de travail est de 10 kV. La pression de travail est de 0,5 torr au maximum. Pour éviter les risques d'interférences dans les résultats, le carbone est non quantifié au cours de cette analyse du fait de l'utilisation des supports en carbone pour les échantillons. L'analyse EDX (Figure 31) montre que l'élastomère EPDM industriel contient principalement du silicate d'aluminium, mais aussi de l'oxyde de zinc.

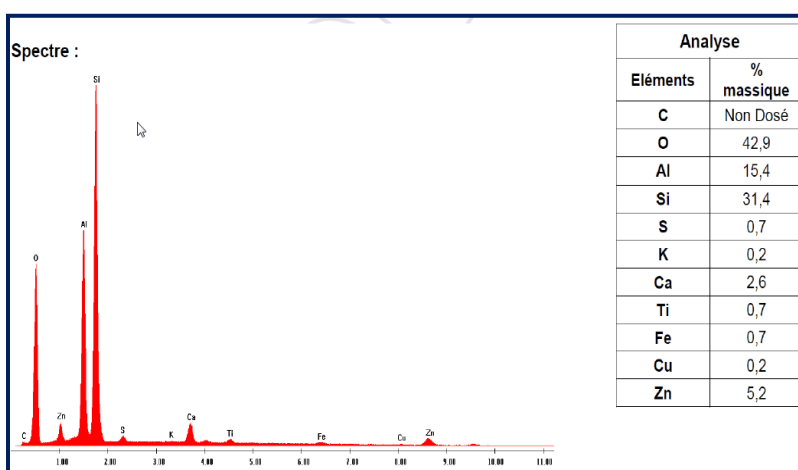


Figure 31. Analyse élémentaire du résidu de pyrolyse de l'élastomère EPDM industriel.

II.3.3.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

II.3.3.2.1. Détermination du taux de cristallinité

Le taux de cristallinité de la gomme EPDM ($\chi_c\%$) peut être déterminé par DSC en raison de la présence d'un pic de fusion endothermique des unités éthylène. Cependant, le fait que l'aire de ce pic soit très faible et que la température de fusion soit basse ($\leq 70^\circ\text{C}$) indique que le taux de cristallinité est faible et que les cristaux sont très petits. Pour calculer le taux de cristallinité de la gomme EPDM, nous avons pris $\Delta H_{f0} = 290 \text{ (J.g}^{-1}\text{)}$ [28, 29] du cristal du PE. Le taux de cristallinité correspondant χ_c est d'environ 1,5% (Figure 32). Cette valeur est inférieure mais

proche de celle trouvée par IRTF (4,3%). Nous attribuons cet écart à une plus faible sensibilité de la spectrométrie infrarouge par rapport à la technique de DSC.

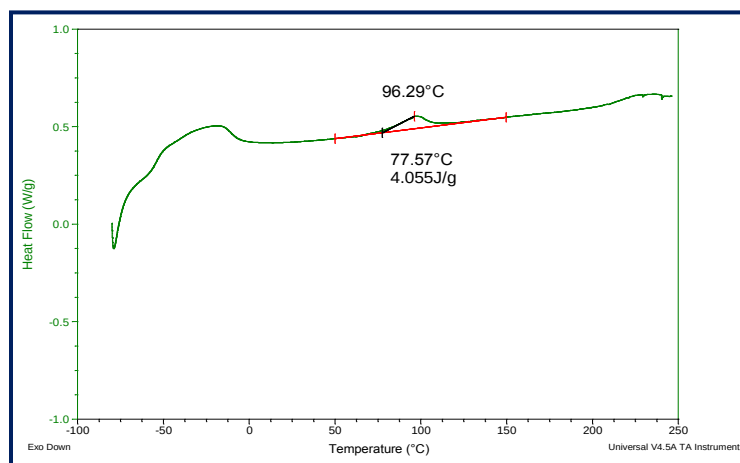


Figure 32. Thermogramme DSC de la matrice EPDM vulcanisée stabilisée à la vitesse de chauffe de 20°C / min.

II.3.3.2.2. Détermination des temps d'induction à l'oxydation

La DSC permet aussi de mesurer la concentration de stabilisant résiduel dans un matériau en mesurant le temps d'induction à l'oxydation (TIO).

Les TIO des échantillons ont été mesurés par DSC à l'aide de calorimètres de type Q10 et Q20 de la société TA Instruments. Ces calorimètres ont été calibrés avec de l'indium (de $T_{fusion} = 156,6^{\circ}\text{C}$ et $\Delta H_{fusion} = 28,43 \text{ J.g}^{-1}$). Lors d'un essai de TIO, un échantillon de 5 à 10 mg est placé dans des capsules ouvertes en aluminium. Il est ensuite chauffé sous azote (avec débit de 50 mL.min⁻¹) de 40°C à la température d'oxydation souhaitée. Une fois la température équilibrée, l'azote est remplacé par l'oxygène pur (débit de 50 mL.min⁻¹) et la variation du flux de chaleur au cours du temps est enregistrée dans un ordinateur. Les mesures ont été répétées trois fois pour chaque type de matériau pour estimer la dispersion des résultats.

Les analyses ont été effectuées sur la gomme EPDM avant et après purification (effet de la purification), sur les matrices EPDM vulcanisées non stabilisée (effet de l'agent de vulcanisation) et stabilisée (effet du stabilisant TMQ), et sur l'élastomère EPDM industriel (effet des charges).

Le TIO a été déterminé au point l'intersection de la tangente à la ligne de base avec la droite de pente maximale du pic exothermique d'oxydation. Un exemple de détermination de TIO sur un thermogramme DSC est donné sur la Figure 33.

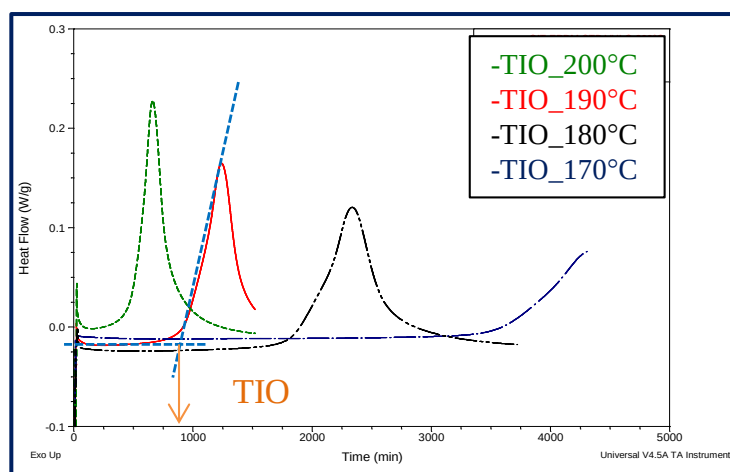


Figure 33. Thermogramme DSC de la matrice EPDM vulcanisée stabilisée entre 170 et 200°C sous oxygène pur.

Plus la température est élevée, plus le temps d'induction à l'oxydation est faible.

L'efficacité de la purification (extraction des antioxydants) peut être suivie par mesure TIO. La deuxième purification a permis de diviser le temps d'induction par quatre (Tableau 16).

Tableau 16. Temps d'induction à l'oxydation de la gomme EPDM non purifiée, et après une première et une deuxième purification.

Températures (°C)	TIO (h)		
	Gomme non purifiée	Gomme purifiée 1 fois	Gomme purifiée 2 fois
130	59,3	21	6,4
145	9,3	3,7	0,7
160	2,2	0,5	0,18
180	0,2	0,06	0,02

Le Tableau 17 montre que l'agent de vulcanisation joue un rôle important dans la stabilisation du matériau contre l'oxydation.

Tableau 17. Temps d'induction à l'oxydation des différents matériaux de l'étude.

Températures (°C)	TIO (h)			
	Gomme non purifiée	Matrice vulcanisée non stabilisée	Matrice vulcanisée stabilisée	Elastomère industriel
170	0,41	24,7	59,1	77,5
180	0,2	11,6	29,8	36
190	0	4,8	14,9	17,3
200	0	1,9	7,4	8,4

L'ajout de l'antioxydant TMQ a permis de doubler le TIO. Cependant, l'ajout des charges ne permet d'augmenter que très légèrement le TIO. Nous pouvons en conclure que la charge ne

participe pas vraiment à la protection du matériau contre l'oxydation et son principal rôle est l'amélioration des propriétés mécaniques de la matrice EPDM. D'autre part, nous savons que :

$$TIO = TIO_0 + k [\text{système stabilisant}] \quad \text{Équation 39}$$

où k est une constante de proportionnalité obéissant à une loi d'Arrhenius exprimée en $L.mol^{-1}.s$, TIO_0 est le temps d'induction à l'oxydation de la gomme EPDM de départ pure, et le $[\text{système stabilisant}]$ correspond au TMQ, au soufre, aux charges, etc. Si $TIO_0 \approx 0$ alors nous pouvons écrire :

$$TIO = k[\text{système stabilisant}] \quad \text{Équation 40}$$

Par conséquent, nous pouvons utiliser la loi d'Arrhenius pour extrapoler les résultats obtenus à haute température vers une température plus basse. En posant $k = k_0 \exp(\frac{E_a}{RT})$, il revient :

$$\ln TIO = cte + \frac{E_a}{RT} \quad \text{Équation 41}$$

où $cte = k_0[\text{système stabilisant}]$, R est la constante des gaz parfaits ($8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$) et E_a est l'énergie d'activation (quantité d'énergie nécessaire pour franchir une barrière énergétique et provoquer un processus chimique) exprimée en $kJ.mol^{-1}$.

Le graphe d'Arrhénius de la Figure 34 montre que la matrice vulcanisée stabilisée et l'élastomère industriel présentent des énergies d'activation proches. Donc, nous pouvons faire l'hypothèse d'un même mécanisme de dégradation pour ces deux matériaux.

La même observation est constatée pour les énergies d'activation de la gomme avant et après purification (Figure 35). La matrice vulcanisée, mais non stabilisée, présente un comportement intermédiaire.

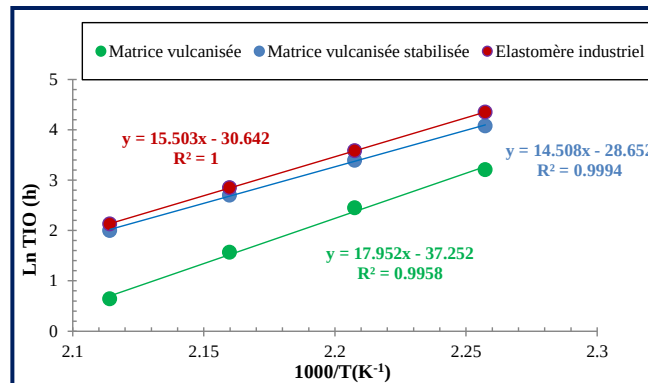


Figure 34. Graphe d'Arrhenius du temps d'induction à l'oxydation pour les matrices EPDM vulcanisées stabilisée et non stabilisée et l'élastomère industriel.

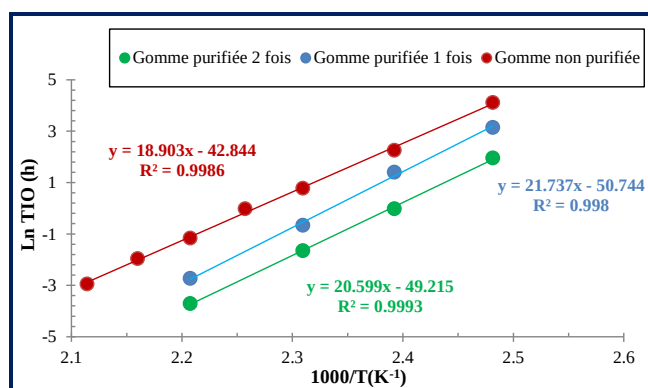


Figure 35. Graphe d'Arrhenius du temps d'induction à l'oxydation pour la gomme EPDM avant et après purification.

Les énergies d'activation du TIO déterminées pour tous les matériaux de l'étude sont rapportées dans le Tableau 18.

Tableau 18. Energie d'activation pour les matériaux de l'étude.

Matériau	Energie d'activation (kJ/mol)
<i>Matrice vulcanisée non stabilisée</i>	149
<i>Matrice vulcanisée stabilisée</i>	121
<i>Elastomère industriel</i>	129
<i>Gomme non purifiée</i>	173
<i>Gomme purifiée une fois</i>	180
<i>Gomme purifiée deux fois</i>	171

II.3.3.2.3. Détermination de la température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse T_g de tous les matériaux de l'étude a été mesurée par DSC à l'aide de calorimètres de type Q1000 de la société TA Instruments. Ces calorimètres ont été calibrés avec l'indium ($T_f = 156,6^\circ\text{C}$ et $\Delta H = 28,45 \text{ J.g}^{-1}$). Les mesures ont été faites sous atmosphère inerte (sous flux d'azote de 50 mL/min) sur des échantillons de masse comprise entre 10 et 15 mg placés dans des capsules hermétiques en aluminium. Le programme utilisé est une rampe de -80 à $+250^\circ\text{C}$ avec trois vitesses de chauffe différentes de 5, 10 et 20°C/min .

Les mesures ont été également répétées trois fois pour chaque échantillon afin d'estimer la dispersion des résultats. Dans ce manuscrit, toutes les valeurs expérimentales de T_g correspondent au « Midpoint » (point d'inflexion du changement de pente).

Sur la Figure 36, nous remarquons que le changement de pente associé à la T_g est mieux détecté pour la vitesse de chauffe la plus rapide (20°C/min), et c'est donc cette vitesse qui a été choisie pour déterminer la valeur de T_g .

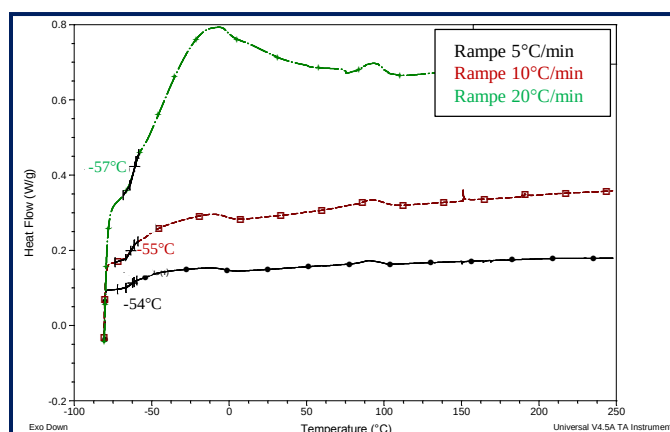


Figure 36. Thermogrammes DSC de l'élastomère EPDM industriel obtenus pour trois vitesses de chauffe différentes : 5, 10 et 20°C/min.

La valeur moyenne de T_g trouvée par cette méthode est conforme aux valeurs rapportées dans la littérature pour les élastomères EPDM et EPR [30-32] (Tableau 19).

Tableau 19. Températures de transition vitreuse des différents matériaux de l'étude.

	<i>Elastomère industriel</i>	<i>Matrice vulcanisée stabilisée ou non stabilisée</i>	<i>Gomme non purifiée</i>	<i>Gomme purifiée 2 fois</i>
T_g (°C)	-55 ± 2	-53 ± 2	-57 ± 2	-55 ± 2

Les différents matériaux de l'étude présentent quasiment la même valeur de T_g . Nous constatons que la purification a altéré légèrement la gomme EPDM. C'est pour cette raison que nous avons décidé de ne pas la purifier plus de deux fois consécutivement.

II.3.3.3. Gonflement dans un solvant

Les mesures de gonflement dans un solvant permettent de suivre l'évolution de la densité de réticulation du réseau EPDM avec le temps de vieillissement.

Des échantillons d'environ 50-100 mg ont été découpés sous forme cylindrique. Plusieurs solvants ont été testés pour le gonflement du réseau EPDM (xylène, toluène, dichlorométhane et cyclohexane). Les deux derniers solvants sont les plus adéquats pour le gonflement car ils présentent les plus faibles paramètres d'interaction avec l'EPDM. Par contre, le dichlorométhane est un solvant cancérigène. Par conséquent, notre choix s'est porté sur le cyclohexane, de masse volumique $0,78 \text{ kg.L}^{-1}$, de masse molaire $84,16 \text{ g.mol}^{-1}$ et de volume molaire égal à $107,9 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$. Le paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ entre les chaînes EPDM et le solvant, est égal à 0,321 [33, 34]. Les mesures de gonflement ont été réalisées à température ambiante pendant 72 heures afin d'atteindre l'état d'équilibre (Figure 37).



Figure 37. Echantillon d'EPDM avant et après gonflement.

L'application de la loi de Flory-Rehner pour les matrices EPDM vulcanisées non chargée, et la loi de Kraus pour l'élastomère EPDM industriel (chargé), a donné une densité de réticulation initiale, respectivement, de 0,26 et 0,11 mol.L⁻¹. Il est à noter que la densité de réticulation de l'élastomère EPDM industriel doit être égale ou supérieur à la densité de réticulation de la matrice EPDM vulcanisée non chargée. En effet, l'ajout de la charge peut générer de nouveaux nœuds de réticulation (interaction charge/chaînes). Or, après correction de Kraus, nous avons trouvé une densité de réticulation du matériau industriel plus faible. Ce résultat peut être la conséquence de la présence d'autres additifs (plastifiants, huiles, etc.) en forte concentration ($\cong$ 30% en masse déterminée par CPG/SM) dans le matériau industriel qui conduirait ainsi à des valeurs erronées de la densité de réticulation. Il est donc probable que les matrices EPDM que nous avons formulées et fabriquées ne correspondent pas exactement à la matrice de l'élastomère EPDM industriel.

II.3.4. Echelle macroscopique

II.3.4.1. Traction uniaxiale

Les essais mécaniques ont été effectués sur l'élastomère industriel avec une machine électromécanique de type Instron-5800. La commande de la machine et l'enregistrement des données ont été réalisés à partir du logiciel Bluehill. Une cellule de charge de 1 kN a été utilisée pour tous les essais. Dans cette étude, l'ensemble des résultats des essais, en termes de contraintes et de déformations, a été représenté en grandeurs vraies. Ce type de chargement mécanique nous permet de suivre les évolutions :

- De deux propriétés ultimes : la contrainte (σ_r) et la déformation (ε_r). Un exemple de réponse contrainte-déformation jusqu'à rupture de l'élastomère EPDM industriel non vieilli est présenté sur la Figure 38.

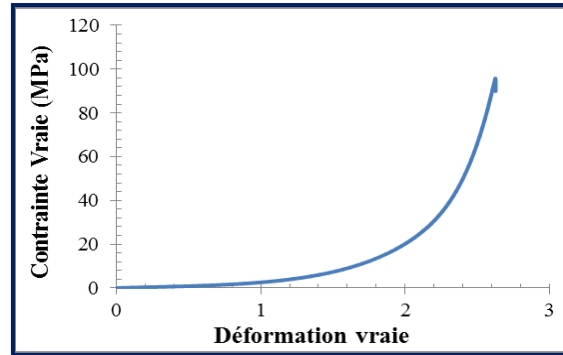


Figure 38. Réponse en traction monotone de l'élastomère EPDM industriel non vieilli.

- Des relaxations de contraintes mises en évidence à partir d'essais de multi-relaxations sur un cycle charge-décharge. Au cours de cette étude, trois déformations différentes ont été imposées : 40%, 70% et 100%. La Figure 39 montre la réponse en multi-relaxations de l'élastomère EPDM industriel non vieilli.

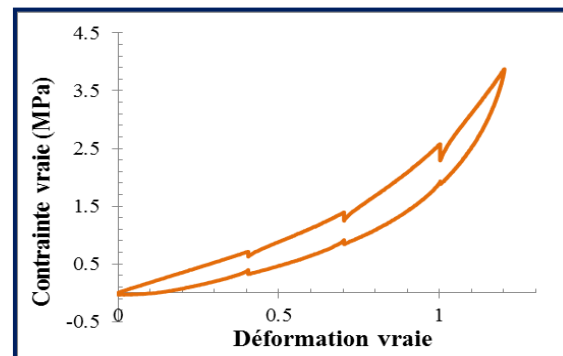


Figure 39. Réponse en multi-relaxations de l'élastomère EPDM industriel non vieilli.

Les essais de traction monotone et les essais de multi-relaxations ont été réalisés sur des éprouvettes de type haltère d'épaisseur 3,8 mm à une vitesse de déformation vraie comprise entre 10^{-2} et 10^{-4} s^{-1} .

II.3.4.2. Analyse thermomécanique dynamique (DMTA)

Les essais DMTA ont été réalisés avec un viscoélasticimètre Q800 de la société TA sous une fréquence de 1 Hz entre -100 et +150°C, et à une vitesse chauffe de 3°C/min. La force de préchargement a été fixée à 1 N et la déformation maximale des oscillations à 0,1%. La température de transition vitreuse T_g de chaque matériau a été déterminée au point d'inflexion de la chute du module de conservation et au maximum du pic de l'angle de perte $\tan \delta$.

Les thermogrammes DMTA ont été enregistrés trois fois pour chaque matériau (Figure 40).

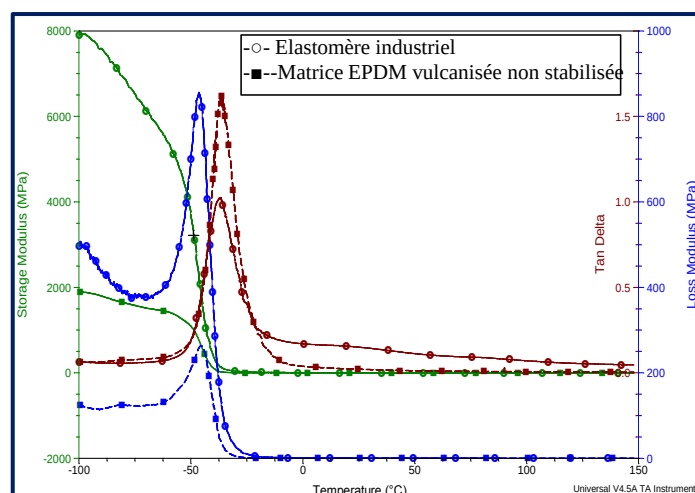


Figure 40. Thermogrammes DMTA de la matrice EPDM vulcanisée stabilisée non chargée et de l'élastomère EPDM industriel.

Les principaux résultats obtenus pour la matrice EPDM vulcanisée stabilisée non chargée et l'élastomère EPDM industriel sont récapitulés dans le Tableau 20.

Tableau 20. Propriétés thermomécaniques de la matrice vulcanisée stabilisée non chargée et de l'élastomère EPDM industriel (à 25°C).

	Elastomère industriel	Matrice vulcanisée stabilisée non chargée
$E(\text{MPa})$	5,24	1,60
T_g (°C)	[-48,-36]	[-45,-36]
$\tan \delta$	0,16	0,02

Le module de l'élastomère EPDM industriel est quatre fois plus grand que celui de la matrice EPDM vulcanisée stabilisée. Nous attribuons cette différence à l'effet renforçant des charges. Le facteur de perte $\tan \delta$ est plus grand également dans le cas de l'élastomère EPDM industriel en raison de l'augmentation du frottement interne en présence des charges. Par contre, les deux matériaux présentent la même température de transition vitreuse.

III. Conditions de vieillissement thermique accéléré

Pour réaliser des essais de vieillissement thermique accéléré, trois températures d'exposition doivent être au moins choisies et espacées les unes des autres d'au moins 20°C. La gomme EPDM pure, les matrices EPDM vulcanisées non stabilisée et stabilisée, ainsi que l'élastomère EPDM industriel ont été soumis à des essais de vieillissement accéléré à haute température dans des étuves ventilées. Le Tableau 21 résume les températures de vieillissement pour chaque matériau de l'étude.

Tableau 21. Températures de vieillissement thermique accéléré.

Températures	Gomme pure	Matrice vulcanisée non stabilisée	Matrice vulcanisée stabilisée	Elastomère industriel
70 ± 2°C	×			
90 ± 2°C	×	×	×	
110 ± 2°C	×	×	×	
130 ± 2°C	×	×	×	×
140 ± 2°C			×	×
150 ± 2°C	×	×	×	×
170 ± 2°C	×	×	×	×
200 ± 2°C				×

Références

1. Gardette, J., *Caractérisation des polymères par spectrométrie optique*, in *Technique de l'Ingénieur*. 1996, Editions T.I.
2. Flory, P.J., *Statistical mechanics of swelling of polymer networks*. Journal of Chemical Physics, 1950. **18**(1): p. 108-111.
3. Kraus, G., *Swelling of filler-reinforced vulcanizates*. Journal of Applied Polymer Science, 1963. **7**(3): p. 861-871.
4. Alagar, M., Majeed, S.M.A., Selvaganapathi, A., Gnanasundaram, P., *Studies on thermal, thermal ageing and morphological characteristics of EPDM-g-VTES/LLDPE*. European Polymer Journal, 2006. **42**(2): p. 336-347.
5. Gunasekaran, S., Natarajan, R.K., Kala, A., *FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2007. **68**(2): p. 323-330.
6. Rivaton, A., Cambon, S., Gardette, J.L., *Radiochemical ageing of EPDM elastomers: 2. Identification and quantification of chemical changes in EPDM and EPR films g-irradiated under oxygen atmosphere*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2005. **227**(3): p. 343-356.
7. Riyajan, S.A., Intharit, I., Tangboriboonrat, P., *Physical properties of polymer composite: Natural rubber glove waste/polystyrene foam waste/cellulose*. Industrial Crops and Products, 2012. **36**(1): p. 376-382.
8. Jing, C., Lei, Y., Jieping, Z., Sidong, L., Yongjun, C., Kui, X., *Drying kinetics and cross-linking of sulfur prevulcanized thick natural rubber latex film*. Rubber Chemistry and Technology, 2013. **86**(1): p. 57-67.
9. Basak, G.C., Bandyopadhyay, A., Neogi, S., Bhowmick, A.K., *Surface modification of argon/oxygen plasma treated vulcanized ethylene propylene diene polymethylene surfaces for improved adhesion with natural rubber*. Applied Surface Science, 2011. **257**(7): p. 2891-2904.
10. Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, S.E., *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. 3rd ed. 1990, Boston: Academic Press. 547.
11. Sahakaro, K., Naskar, N., Datta, R. N., Noordermeer, J. W. M., *Reactive blending, Reinforcement and Curing of NR/BR/EPDM Compounds for Tire Sidewall Applications*. Rubber Chemistry and technology, 2007. **80**(1): p. 115-138.
12. Vijayabaskar, V., Costa, F.R., Bhowmick, A.K., *Influence of electron beam irradiation as one of the mixed crosslinking systems on the structure and properties of nitrile rubber*. Rubber Chemistry and Technology, 2004. **77**(4): p. 624-645.
13. Sheppard, N., Sutherland, G.B.B.M., *Some Infrared studies on the vulcanization of rubber*. Rubber Chemistry and Technology, 1946. **19**(1): p. 66-85.
14. Basak, G.C., Bandyopadhyay, Bhowmick, A.K., *Influence of nanoclay on adhesion of EPDM vulcanizate*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2011. **31**(4): p. 209-219.
15. Zanchet, A., Carli, L.N., Giovanela, M., Brandalise, R.N., Crespo, J.S., *Use of styrene butadiene rubber industrial waste devulcanized by microwave in rubber composites for automotive application*. Materials and Design, 2012. **39**(0): p. 437-443.
16. Rajan, R., Varghese, S., Cochlin, K.E.G., *Role of coagents in peroxide vulcanization of natural rubber*. Rubber Chemistry and Technology, 2013(in press).
17. Gengsheng, W., Guangsu H., Hangxin L., Liangliang Q., Yijing N., Jingrong W., *Crack initiation and evolution in vulcanized natural rubber under high temperature fatigue*. Polymer Degradation and Stability, 2011. **96**(12): p. 2221-2228.

18. Sugiura, M., Horii, M., Hayashi, H., Sasayama, M., *Application of sepiolite to prevent bleeding and blooming for EPDM rubber composition*. Applied Clay Science, 1996. **11**(2-4): p. 89-97.
19. Choi, S.S., Chung, H.S., Joo, Y.T., Yang, K.M., Lee, S.H., *Analysis of whitening phenomenon of EPDM article by humid aging*. Journal of Applied Polymer Science, 2012. **123**(4): p. 2451-2457.
20. Lin-Vien, D., Colthup, N.B., Fateley, W.G., Grasselli, J.G., *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. 1991, Boston: Academic Press.
21. Su, J., Chen, S., Zhang, J., Xu, Z., *Combined effect of pH level and surface treatment of Sm₂O₃, SmBO₃ and ATO particles on cure, mechanical and electric properties of EPDM composites*. Polymer Testing, 2009. **28**(4): p. 419-427.
22. Zhou, Y., Zhao, D., Foster, T.J., Liu, Y., Wang, Y., Nirasawa, S., Tatsumi, E., Cheng, Y., *Konjac glucomannan-induced changes in thiol/disulphide exchange and gluten conformation upon dough mixing*. Food Chemistry, 2014. **143**(0): p. 163-169.
23. Dély, N., Ngono-Ravache, Y., Ramillon, J.M., Balanzat, E., *Oxygen consumption in EPDM irradiated under different oxygen pressures and at different LET*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2005. **236**(1-4): p. 145-152.
24. Corish, P.J., Small, R.M.B., Wei, P.E., *Determination of ethylene-propylene copolymer composition by infrared analysis*. Analytical Chemistry, 1961. **33**(12): p. 1798-1799.
25. Morlat-Therias, S., Fanton, E., Tomer, N.S., Rana, S., Singh, R.P., Gardette, J.L., *Photooxidation of vulcanized EPDM/montmorillonite nanocomposites*. Polymer Degradation and Stability, 2006. **91**(12): p. 3033-3039.
26. McMurry, H.L., Thornton, V., *Correlation of infrared spectra*. Analytical Chemistry, 1952. **24**(2): p. 318-334.
27. Shabani, A., *Vieillissement thermique et radiochimique de matrices EPDM pures et chargées d'ATH: Mise au point de relations structure/propriétés*. 2013, ENSAM: Paris.
28. Anandakumaran, K., Stonkus, D.J., *Assessment of oxidative thermal degradation of crosslinked polyethylene and ethylene propylene rubber cable insulation*. Polymer Engineering and Science, 1992. **32**(18): p. 1386-1393.
29. Wunderlich, B., *Macromolecular Physics. Volume I : Crystal Structure, Morphology, Defects Summary*, ed. a. press. Vol. 1. 1973, New york and London.
30. Ginic-Markovic, M., Dutta, N.K., Dimopoulos, M., Roy Choudhury, N., Matisons, J.G., *Characterization of elastomer compounds by thermal analysis*. Thermochimica Acta, 1998. **316**(1): p. 87-95.
31. Chailan, J.F., Boiteux, G., Chauchard, J., Pinel, B., Seytre, G., *Viscoelastic and dielectric study of thermally aged ethylene-propylene diene monomer (EPDM) compounds*. Polymer Degradation and Stability, 1995. **47**(3): p. 397-403.
32. Delor-Jestin, F., Lacoste, J., Barrois-Oudin, N., Cardinet, C., Lemaire, J., *Photo-, thermal and natural ageing of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) rubber used in automotive applications. Influence of carbon black, crosslinking and stabilizing agents*. Polymer Degradation and Stability, 2000. **67**(3): p. 469-477.
33. Baldwin, F.P., Ver Strate, G., *Polyolefin elastomers based on ethylene and propylene*. Rubber Chemistry and Technology, 1972. **45**(3): p. 709-881.
34. Hilborn, J., Ranaby, B., *Photocrosslinking of EPDM elastomers. Photocrosslinkable Compositions*. Rubber Chemistry and Technology, 1989. **62**(4): p. 592-608.

Chapitre III

Conséquences de la thermo-oxydation sur les propriétés physico-chimiques de l'EPDM : Étude expérimentale et modélisation cinétique

Après un bref état de l'art sur la modélisation cinétique, ce chapitre sera structuré en deux grandes parties :

Tout d'abord, nous présenterons les conséquences de la thermo-oxydation à l'échelle moléculaire. Cette analyse sera essentiellement menée à l'aide de deux techniques courantes de laboratoire : la spectrométrie infrarouge (IRTF) et la thermogravimétrie (ATG). Sur la base de ces résultats expérimentaux, nous proposerons un modèle général pour décrire la cinétique de thermo-oxydation de la matrice EPDM.

Ensuite, nous présenterons les conséquences de la thermo-oxydation à l'échelle macromoléculaire. Cette analyse sera menée à l'aide de plusieurs techniques complémentaires : la chromatographie d'exclusion stérique (CES) pour l'EPDM linéaire de départ, les essais de gonflement, la spectrométrie mécanique (DMTA) et les essais mécaniques de traction uniaxiale pour le réseau EPDM. Sur la base de ces résultats, nous compléterons le modèle cinétique pour prédire l'évolution de la masse molaire des chaînes élastiquement actives du réseau EPDM.

Table des matières

I. Etat de l'art.....	125
II. Protocole expérimental.....	126
II.1. Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	126
II.2. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	127
II.3. Chromatographie d'exclusion stérique (CES).....	127
II.4. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	128
II.5. Gonflement dans un solvant.....	128
II.6. Analyse thermomécanique dynamique (DMTA) et traction uniaxiale	128
III. Modifications à l'échelle moléculaire.....	128
III.1. Gomme EPDM	128
III.1.1. Résultats expérimentaux.....	128
III.1.2. Modélisation cinétique	129
III.2. Matrice EPDM vulcanisée non stabilisée	137
III.2.1. Résultats expérimentaux.....	137
III.2.2. Proposition du modèle cinétique	142
III.3. Matrice EPDM vulcanisée stabilisée au TMQ	143
III.3.1. Résultats expérimentaux.....	143
III.3.2. Proposition du modèle cinétique	146
III.4. Elastomère EPDM industriel	148
III.4.1. Résultats expérimentaux.....	148
III.4.2. Proposition du modèle cinétique	149
IV. Modifications à l'échelle macromoléculaire	149
IV.1 Effets de la post-vulcanisation et de la réversion	150
IV.1.1. Résultats expérimentaux.....	150
IV.1.2. Proposition du modèle cinétique	152
VI.2. Effets de la thermo-oxydation	153
VI.2.1. Gomme EPDM	153
VI.2.2. Matrice EPDM vulcanisée stabilisée	155
VI.2.3. Elastomère EPDM industriel	158
Conclusion	162
Références.....	163

I. Etat de l'art

Le domaine du vieillissement des matériaux polymères est en plein essor en raison de la demande industrielle de plus en plus forte pour des méthodes de prédiction de durée de vie afin de garantir la fiabilité et la sûreté des installations, mais aussi leur rentabilité économique. Dans de nombreux domaines industriels, l'étude du vieillissement accéléré, basée sur la compréhension de l'évolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques des matériaux polymères sur de courtes durées, permet de prévoir le comportement à long terme de formulations de polymère complexes (matrice polymérique + charges + additifs à fonctions variées) dans les conditions réelles d'usage.

Les polymères peuvent subir différents types de vieillissements chimiques parmi lesquels nous pouvons citer, par exemple : la thermo-oxydation, la photo-oxydation, la radio-oxydation et l'hydrolyse. Ce premier type de vieillissement, qui se fait en présence de la température et de l'oxygène atmosphérique, est le plus rencontré en pratique. La thermo-oxydation peut se manifester aussi bien à haute qu'à basse température, mais avec des échelles de temps différentes.

Quand un matériau polymère subit un vieillissement thermique, sa réactivité chimique peut être décrite par une démarche basée sur l'approche de la cinétique chimique. Le processus d'oxydation est constitué d'un ensemble plus ou moins complexe de processus chimiques élémentaires auxquels nous affectons des constantes de vitesse. A partir de ces processus élémentaires, nous essayons de dériver, à l'aide des lois classiques de la cinétique chimique, l'expression numérique ou analytique de la vitesse de dégradation du polymère. Ces réactions élémentaires peuvent être des réactions bilans regroupant une variété plus ou moins grande de produits formés en cascade. En effet, les espèces très réactives (en général, les radicaux alkoxy ($\text{PO}^\bullet$) et hydroxyles ($\text{HO}^\bullet$) de durée de vie très courte) sont considérées comme des espèces transparentes et ne figurent pas dans les schémas mécanistiques. Cependant, leurs produits de réaction sont pris en compte dans les réactions bilans.

La prédiction non empirique de la durée de vie des polymères par le moyen d'une modélisation cinétique du vieillissement accéléré se caractérise donc par la complexité des mécanismes élémentaires, mais aussi de l'hétérogénéité des réactions (diffusion de l'oxygène, cristallinité, etc.). Ces deux dernières décennies, le développement d'outils de résolution numérique des systèmes d'équations différentielles a permis d'améliorer considérablement la fiabilité de la prédiction de la durée de vie par la suppression des hypothèses simplificatrices

telles que l'homogénéité du système (c'est-à-dire uniquement amorphe), l'unicité du site réactif, le faible taux de conversion (concentration fixe du polymère au cours du vieillissement), l'état stationnaire (concentrations en radicaux et hydroperoxydes constantes), existence d'une relation entre les constantes de vitesse de terminaison, etc.

II. Protocole expérimental

Nous avons réalisé des expériences de vieillissement thermique en conditions isothermes entre 70 et 200°C dans des étuves ventilées et régulées en température à $\pm 2^\circ\text{C}$ pour les différents matériaux de l'étude, en accord avec la procédure de vieillissement accéléré présentée dans le chapitre II - partie III. Des essais de vieillissement sous vide ont également été réalisés pour l'élastomère EPDM industriel pour bien découpler les effets de l'oxygène de ceux de la température.

Les échantillons ont été caractérisés après vieillissement thermique aux échelles pertinentes de la structure, à savoir l'échelle moléculaire et macromoléculaire par diverses techniques analytiques complémentaires au laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux (PIMM) d'Arts et métiers ParisTech.

II.1. Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Nous avons suivi la thermo-oxydation des différents matériaux de l'étude par spectrométrie IRTF. Les spectres IR ont été réalisés avec un spectrophotomètre de la société Perkin Elmer entre 4000 et 400 cm^{-1} en mode transmission (sur des films minces de gomme et de matrice EPDM non chargée libres ou déposés sur pastille de KBr) et entre 600 et 4000 cm^{-1} en mode réflexion (sur des échantillons épais et opaques d'élastomère EPDM industriel).

Pour pouvoir déterminer la concentration d'une fonction chimique à partir de la loi de Beer-Lambert ($A = \epsilon lC$), nous devons estimer l'épaisseur des films d'EPDM et notamment ceux déposés à partir d'une solution sur pastille de KBr. Pour ce faire, nous avons essayé de calculer le volume d'un disque d'EPDM connaissant sa masse :

$$\left(\pi \frac{D^2}{4} h\right) \rho_{EPDM} + m_1 = m_2 \quad \text{Équation 1}$$

où m_1 et m_2 sont les masses respectives de la pastille avant et après dépôt du film d'EPDM, D est le diamètre du disque (25 mm), ρ est la masse volumique de la gomme EPDM (0,86

g.cm^{-3}) et h est l'épaisseur recherchée du film d'EPDM. Donc, l'épaisseur du film s'exprime par :

$$h = \frac{m_2 - m_1}{422,15 \text{ (en } \text{g.cm}^{-1})} \quad \text{Équation 2}$$

Ensuite, nous avons tracé des courbes étalons exprimant l'absorbance d'un groupement chimique caractéristique de chaque unité monomère ($-\text{CH}_2$ pour l'Eth, $-\text{CH}_3$ pour le Prop et $\text{C}=\text{C}$ pour l'ENB) en fonction de l'épaisseur des films d'EPDM non vieillis, typiquement comprise entre 45 et 135 μm . Ainsi, ces courbes étalon permettent de déduire l'épaisseur d'un film EPDM d'absorbance donnée.

II.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Outre la spectrométrie IRTF, nous avons suivi également la prise et la perte de masse des différents matériaux de l'étude aux températures les plus basses ($T < 130^\circ\text{C}$) par pesée manuelle à l'aide d'une microbalance de la société Metler Toledo de 0,01 mg de précision. A haute température, ($T > 130^\circ\text{C}$), l'analyse thermogravimétrique (ATG) a été également utilisée pour suivre les variations de masse. Pour ce faire, une rampe de température a été d'abord effectuée à une vitesse relativement élevée ($50^\circ\text{C}/\text{min}$) sous azote jusqu'à l'isotherme d'exposition. Après un équilibrage d'environ 5 min, l'atmosphère souhaitée (azote, oxygène ou air) a été introduite dans l'enceinte de l'ATG et l'évolution de la masse du matériau au cours du temps a été enregistrée directement dans un ordinateur.

Les essais ont été réalisés à l'aide d'une machine ATG Q500 de la société TA Instruments équipée d'une microbalance d'une sensibilité de 0,01 mg pour des échantillons ayant une masse initiale comprise entre 10 à 20 mg.

II.3. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

Parmi les paramètres structuraux qui contrôlent les propriétés d'utilisation d'un EPDM, figurent les masses molaires moyennes et leur distribution.

Etant donné que la rhéométrie à l'état fondu ne nous a pas permis de déterminer l'évolution des masses molaires de la gomme EPDM en fonction du temps d'exposition, nous avons eu recours à la Chromatographie d'exclusion stérique (CES) à haute température.

La reproductibilité des essais a été vérifiée pour chaque échantillon. Etant donné que les chaînes EPDM sont composées majoritairement d'unités Eth, les résultats obtenus par analyse (CES) sont corrigés par rapport au PE en se basant sur la relation empirique de Mark-

Houwink (voir chapitre II - partie II.3.2.1). L'étalonnage permet d'établir une relation linéaire entre le $\log (M_i)$ et le temps d'élution (ou le volume d'élution), qui donne accès par interpolation aux masses molaires moyennes des échantillons analysés.

II.4. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été utilisée pour comparer les temps d'induction à l'oxydation (TIO) des différents matériaux de l'étude. Rappelons que ce temps est proportionnel à la concentration en stabilisant. Le protocole expérimental est le même que celui décrit pour la caractérisation initiale des matériaux dans le chapitre II.

II.5. Gonflement dans un solvant

Les mesures de gonflement ont été utilisées pour suivre l'évolution de la densité de réticulation de la matrice EPDM vulcanisée non chargée et de l'élastomère EPDM industriel au cours du vieillissement en se basant sur les équation de Flory-Rehner et de Kraus. Nous avons eu recours au protocole décrit dans le chapitre II-partie II.3.3.3.

II.6. Analyse thermomécanique dynamique (DMTA) et traction uniaxiale

Des essais DMTA en mode traction ont été réalisés sur des films de matrice EPDM vulcanisée non chargée de 500 μm d'épaisseur. Des essais de traction uniaxiale ont été réalisés sur l'élastomère EPDM industriel. Ces essais mécaniques réalisés après vieillissement sous air et sous vide ont permis de calculer la concentration en nœuds physiques et chimiques de la matrice EPDM vulcanisée non chargée et de l'élastomère EPDM industriel en se basant sur la relation de l'élasticité caoutchoutique valable à faible déformation [1] :

$$G = \nu \rho RT \quad \text{Équation 3}$$

Si nous considérons l'incompressibilité du matériau, alors nous pouvons écrire :

$$E = 3 \nu \rho RT \quad \text{Équation 4}$$

III. Modifications à l'échelle moléculaire

III.1. Gomme EPDM

III.1.1. Résultats expérimentaux

Nous avons déterminé par spectrométrie IRTF l'évolution de la concentration globale des espèces carbonyles (C=O) (acides carboxyliques et cétones) à 1715 cm^{-1} et des doubles liaisons de l'ENB à 809 cm^{-1} . Pour le calcul de ces concentrations, nous avons utilisé les

coefficients d'extinction molaires de 460 et 40 L.mol⁻¹.cm⁻¹, respectivement. Un exemple de résultats à 150°C dans l'air est présenté sur la Figure 1.

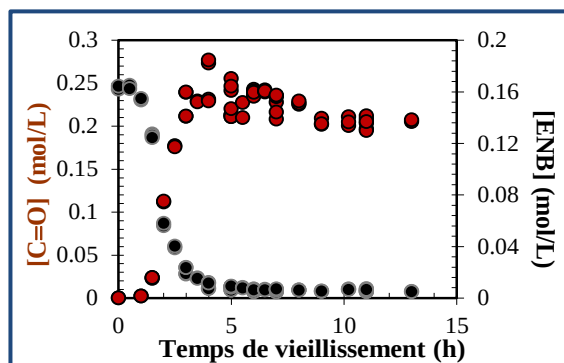


Figure 1. Courbes cinétiques de la concentration en carbonyles et des doubles liaisons de l'ENB de la gomme EPDM pure à 150°C dans l'air.

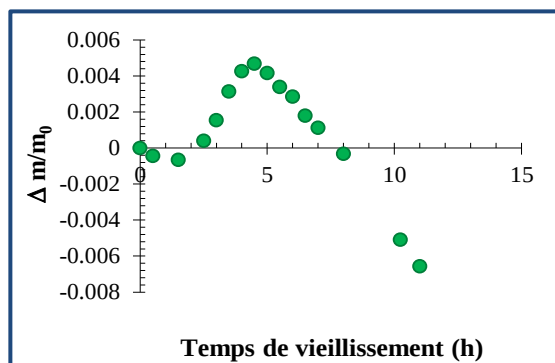


Figure 2. Variations de masse de la gomme EPDM pure à 150°C dans l'air.

La Figure 1 montre l'accumulation des produits d'oxydation (carbonyles C=O) au cours du temps avec l'augmentation de la concentration des produits de dégradation en fonction du vieillissement jusqu'à l'établissement d'un plateau. Cette valeur asymptotique correspond à la saturation des bandes d'absorption IR. Nous observons aussi la disparition des doubles liaisons de l'ENB suite à l'addition des macro-radicaux.

La Figure 2 illustre, l'existence de deux phénomènes de variations de masse : d'abord la prédominance de la prise de masse due à la fixation de l'oxygène sur les chaînes EPDM, ensuite la prédominance de la perte de masse par émission de composés organiques volatils.

III.1.2. Modélisation cinétique

III.1.2.1. Justification de la démarche

La première étape est l'identification du site d'attaque radicalaire le plus probable sur la chaîne macromoléculaire par classification des réactivités des différents monomères vis-à-vis de l'oxydation. Ces réactivités ont été déterminées par une analyse cinétique de l'étape de propagation décrite par la réaction suivante :



La vitesse de propagation de l'oxydation sur la liaison C-H la plus labile de chaque site réactif est exprimée par les équations suivantes :

$$V_3^{CH_2} = k_3^{CH_2} [PO_2^{\bullet}] [CH_2] \quad \text{Équation 5}$$

$$V_3^{CH} = k_3^{CH} [PO_2^{\bullet}] [CH] \quad \text{Équation 6}$$

$$V_3^{CH_{allyl}} = k_3^{CH_{allyl}} [PO_2^{\bullet}] [CH_{allyl}] \quad \text{Équation 7}$$

avec une évolution Arrhenienne de la constante de vitesse k_3 avec la température :

$$k_3 = k_{30} \exp \frac{-E_3}{RT} \quad \text{Équation 8}$$

Il s'agit de calculer à chaque température d'exposition (typiquement entre 25°C et 150°C), la probabilité d'attaque radicalaire, notée p , de chaque site. Cette probabilité s'exprime par le rapport des différentes vitesses de propagation :

$$p^{CH_2} = \frac{k_3^{CH_2} [CH_2]}{k_3^{CH_2} [CH_2] + k_3^{CH} [CH] + k_3^{CH_{allyl}} [CH_{allyl}]} \quad \text{Équation 9}$$

$$p^{CH} = \frac{k_3^{CH} [CH]}{k_3^{CH_2} [CH_2] + k_3^{CH} [CH] + k_3^{CH_{allyl}} [CH_{allyl}]} \quad \text{Équation 10}$$

$$p^{CH_{allyl}} = \frac{k_3^{CH_{allyl}} [CH_{allyl}]}{k_3^{CH_2} [CH_2] + k_3^{CH} [CH] + k_3^{CH_{allyl}} [CH_{allyl}]} \quad \text{Équation 11}$$

La constante de vitesse k_3 est connue dans la littérature. Ses valeurs sont rapportées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Paramètres d'Arrhenius de la constante de vitesse k_3 pour les liaisons C-H secondaires, tertiaires et allyliques.

	[CH ₂] [2-4]	[CH] [5]	[CH _{allyl}] [6]
k_{30} (mol.L⁻¹.s⁻¹)	1,5.10 ¹⁰	3.10 ⁸	5,6.10 ⁹
E_3 (kJ.mol⁻¹)	73	66	63

Deux méthodes ont été employées pour le calcul de la probabilité d'attaque radicalaire sur chaque site.

- **1^{ère} méthode**

La première méthode calcule la concentration de chaque site dans le monomère concerné :

$$[CH_2] = 2[PE] \quad \text{Équation 12}$$

$$[CH] = [PP] \quad \text{Équation 13}$$

$$[CH_{allyl}] = 3[ENB] \quad \text{Équation 14}$$

Les valeurs des concentrations sont rapportées dans le Tableau 2.

Tableau 2. Concentration des sites réactifs de chaque unité monomère.

	Secondaire [CH ₂]	Tertiaire [CH]	[CH _{allyl}]
[PH] (mol.L⁻¹)	23,40 ± 0,91	5,50 ± 0,26	0,51 ± 0,03

- **2^{ème} méthode**

La seconde méthode calcule la concentration de chaque site dans toute la chaîne EPDM :

$$[CH_2] = [CH_2]_{PE} + [CH_2]_{PP} + [CH_2]_{ENB} = 2[PE] + [PP] + [ENB] \quad \text{Équation 15}$$

$$[CH] = [CH]_{PP} + [CH]_{ENB} = [PP] + 3[ENB] \quad \text{Équation 16}$$

$$[CH_{allyl}] = [CH_{allyl}]_{ENB} = 3[ENB] \quad \text{Équation 17}$$

Les valeurs des concentrations sont rapportées dans le Tableau 3.

Tableau 3. Concentration de la totalité des sites réactifs dans la chaîne EPDM.

	Secondaire [CH ₂]	Tertiaire [CH]	[CH _{allyl}]
[PH] (mol.L ⁻¹)	29,07 ± 0,95	6,01 ± 0,26	0,51 ± 0,03

La Figure 3 illustre l'évolution de la probabilité p selon ces deux méthodes. Les résultats montrent que les principaux sites d'oxydation (ayant la probabilité d'attaque la plus grande) sont les groupements méthyléniques de l'unité Eth.

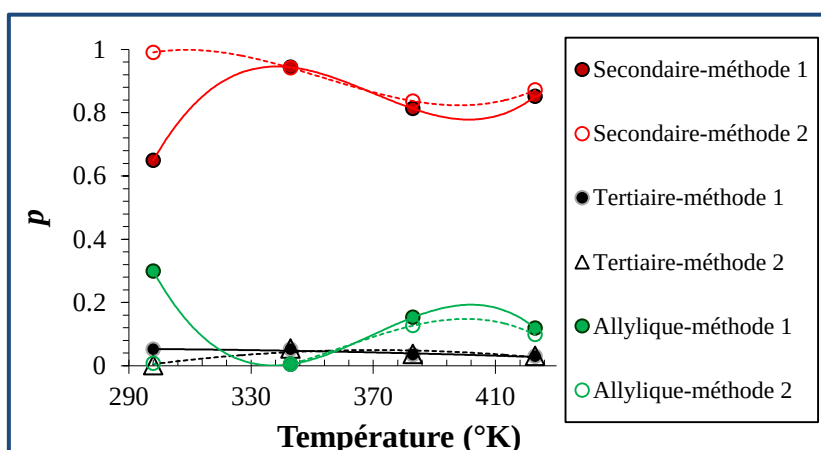
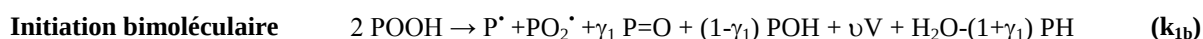
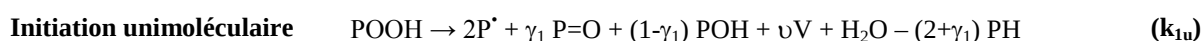


Figure 3. Probabilité d'attaque radicalaire des différentes liaisons CH selon les deux méthodes.

Par conséquent, pour modéliser le vieillissement thermique de notre EPDM, nous pouvons nous baser sur le schéma mécanistique d'oxydation des polymères polyméthyléniques que nous compléterons par les réactions d'addition des radicaux alkyles ($P^{\bullet}$) et peroxydes ($PO_2^{\bullet}$) sur les doubles liaisons de l'ENB (F_{ENB}).

III.1.2.2. Proposition de schéma mécanistique et de modèle cinétique

Le schéma mécanistique d'oxydation des polymères polyméthyléniques préalablement établi pour le PE entre 40 et 220 °C et ensuite étendu au PET [7] et aux polyamides aliphatiques [8] regroupe les dix étapes élémentaires suivantes :



Propagation	$P^{\bullet} + O_2 \rightarrow PO_2^{\bullet}$	(k ₂)
Propagation	$PO_2^{\bullet} + PH \rightarrow POOH + P^{\bullet}$	(k ₃)
Terminaison	$P^{\bullet} + P^{\bullet} \rightarrow \gamma_4 P-P + (1-\gamma_4) PH + (1-\gamma_4) F-(1-\gamma_4) PH$	(k ₄)
Terminaison	$P^{\bullet} + PO_2^{\bullet} \rightarrow \gamma_5 POOP + (1-\gamma_5) POOH + (1-\gamma_5) F-(1-\gamma_5) PH$	(k ₅)
Formation d'une cage	$PO_2^{\bullet} + PO_2^{\bullet} \rightarrow [PO^{\bullet} \cdot OP]_{cage} + O_2$	(k _{6a})
Couplage	$[PO^{\bullet} \cdot OP]_{cage} \rightarrow POOP$	(k _{6b})
Dismutation	$[PO^{\bullet} \cdot OP]_{cage} \rightarrow P=O + P-OH$	(k _{6c})
Diffusion hors de la cage	$[PO^{\bullet} \cdot OP]_{cage} \rightarrow 2P^{\bullet} + 2\gamma_1 P=O + 2(1-\gamma_1) POH + 2vV - 2(1+\gamma_1) PH$	(k _{6d})

Pour tenir compte de toutes les réactions d'addition des radicaux aux doubles liaisons de l'ENB qui pourraient être une source non négligeable de réticulation oxydante, nous avons rajouté au schéma mécanistique les deux réactions suivantes :

Addition	$P^{\bullet} + F_{ENB} \rightarrow PP + P^{\bullet}$	(k _{7a})
Addition	$PO_2^{\bullet} + F_{ENB} \rightarrow POOP + P^{\bullet}$	(k _{7b})

Les différents coefficients intervenant dans l'ensemble des réactions élémentaires sont définis dans le Tableau 4.

Tableau 4. Définition des différents paramètres intervenant dans le mécanisme réactionnel.

Paramètre	Attribution
γ_1	Rendement de la décomposition des $PO^{\bullet}$ par coupure β
γ_4	Rendement de la formation des ponts alkyle-alkyle
γ_5	Rendement de la formation des ponts peroxydes POOP
v	Rendement moyen en produits volatils
V	Composé volatil « moyen » de masse molaire M_v

Il est possible de dériver de ce schéma mécanistique, un système d'équations différentielles régissant l'évolution des concentrations des différentes espèces chimiques en fonction du temps et de l'épaisseur du matériau. En effet, dans le cas des matériaux épais, nous prenons en compte la diffusion de l'oxygène en rajoutant un terme supplémentaire correspondant à la seconde loi de Fick (D_{O_2} : coefficient de diffusion de l' O_2) dans l'équation différentielle régissant l'évolution de la concentration d' O_2 . En première approche, seule la diffusion de l'oxygène a été prise en compte, ce qui peut sembler restrictif au premier abord. En effet, bien que la diffusion des espèces liées à la macromolécule P puisse être négligée à l'échelle de l'échantillon (cas des espèces POOH, $P^{\bullet}$, $PO_2^{\bullet}$, PH), les espèces volatiles (V et H_2O) diffusent dans le matériau avec un temps caractéristique qui leur est propre. Si nous considérons que la diffusion des espèces macromoléculaires (cas des espèces POOH, $P^{\bullet}$,

$PO_2^\bullet$, PH) est négligeable et que les produits volatils quittent quasi-instantanément le matériau car leur diffusion est très rapide, nous pouvons alors écrire le système d'équations différentielles suivant :

- **Equations différentielles des différentes espèces réactives**

$$\frac{d [POOH]}{dt} = -k_{1u} [POOH] - 2 k_{1b} [POOH]^2 + k_3 [PH][PO_2] + (1 - \gamma_5) k_5 [P^\bullet][PO_2] \quad \text{Équation 18}$$

$$\frac{d [P^\bullet]}{dt} = 2k_{1u} [POOH] + k_{1b} [POOH]^2 - k_2 [P^\bullet][O_2] + k_3 [PH][PO_2] - 2k_4 [P^\bullet]^2 - k_5 [P^\bullet][PO_2] + 2k_{6d} [PO^\bullet \cdot OP]_{cage} + k_{7b} [PO_2][F_{ENB}] \quad \text{Équation 19}$$

$$\frac{d [PO_2]}{dt} = k_{1b} [POOH]^2 + k_2 [P^\bullet][PO_2] - k_3 [PH][PO_2] - k_5 [P^\bullet][PO_2] - 2k_{6a} [PO_2]^2 - k_{7b} [PO_2][F_{ENB}] \quad \text{Équation 20}$$

$$\frac{d [PO^\bullet \cdot OP]_{cage}}{dt} = k_{6a} [PO_2]^2 - (k_{6b} + k_{6c} + k_{6d}) [PO^\bullet \cdot OP]_{cage} \quad \text{Équation 21}$$

$$\frac{d [PH]}{dt} = -(2 + \gamma_1)k_{1u} [POOH] - (1 + \gamma_1)k_{1b} [POOH]^2 - k_3 [PH][PO_2] - (1 - \gamma_5) k_5 [P^\bullet][PO_2] - 2(1 + \gamma_1)k_{6d} [PO^\bullet \cdot OP]_{cage} \quad \text{Équation 22}$$

$$\frac{d [F_{ENB}]}{dt} = -k_{7a} [P^\bullet][F_{ENB}] - k_{7b} [PO_2][F_{ENB}] \quad \text{Équation 23}$$

$$\frac{d [O_2]}{dt} = -k_2 [P^\bullet][O_2] + k_{6a} [PO_2]^2 + D_{O_2} \frac{d^2 [O_2]}{dz^2} \quad \text{Équation 24}$$

- **Equation différentielle des carbonyles**

$$\frac{d [P = O]}{dt} = \gamma_1 k_{1u} [POOH] + \gamma_1 k_{1b} [POOH]^2 + 2 \gamma_1 k_{6d} [PO^\bullet \cdot OP]_{cage} + k_{6c} [PO^\bullet \cdot OP]_{cage} \quad \text{Équation 25}$$

- **Equation différentielle des variations de masse**

Les variations de masses sont déterminées à partir du bilan entre la prise de masse, due à la consommation d'oxygène, et la perte de masse due à l'émission des produits volatils :

$$\frac{1}{m_0} \frac{dm}{dt} = -\frac{M_{O_2}}{\rho_0} \frac{d[O_2]}{dt} - \frac{M_{H_2O}}{\rho_0} \frac{d[H_2O]}{dt} - \frac{M_V}{\rho_0} \frac{d[V]}{dt} \quad \text{Équation 26}$$

En remplaçant les concentrations de l'oxygène, de l'eau et des composés volatils par leurs expressions cinétiques respectives, l'équation (26) devient :

$$\begin{aligned} \frac{1}{m_0} \frac{dm}{dt} = & \frac{32}{\rho_0} (k_2 [O_2][P\cdot] - k_{6a} [PO_2\cdot]^2) \\ & - \frac{18}{\rho_0} (k_{1u} [POOH] + k_{1b} [POOH]^2) \\ & - \frac{\nu M_V}{\rho_0} (k_{1u} [POOH] + k_{1b} [POOH]^2) \\ & + 2 k_{6d} [PO\cdot \cdot OP]_{cage} \end{aligned} \quad \text{Équation 27}$$

Ce système d'équations différentielles (18) à (27) a été résolu numériquement à l'aide du solveur ODE23s du code de calcul commercial Matlab. La résolution est effectuée simultanément en fonction de l'épaisseur (z) et du temps (t) en partant des conditions aux limites présentées dans le Tableau 5.

Tableau 5. Conditions aux limites pour la résolution cinétique du système d'équations différentielles (18) à (27).

<i>Dans l'épaisseur de l'échantillon ($\forall z$) à $t = 0$</i>	<i>En surface de l'échantillon ($\forall t$) à $z = 0$ et $z = L$</i>
$[POOH] = [POOH]_0$ $[P\cdot] = [PO_2\cdot] = [PO\cdot\cdot OP]_{cage} = 0$ $[PH] = [PH]_0 = [CH_2]_0 = 2 [Eth]_0 = 29,5 \text{ mol.L}^{-1}$ $[O_2]_L = [O_2]_0 = S \times P_{O_2}$ (loi de Henry) avec P_{O_2} la pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère et S le coefficient de solubilité de l'oxygène dans le polymère.	$[O_2]_s = [O_2]_0 = S \times P_{O_2}$ (loi de Henry)

Etant donné que les films déposés sur les pastilles de KBr (utilisés pour les analyses IRTF) et les films fabriqués sous presse (utilisés pour l'ATG) ne présentent pas les mêmes conditions de mise en œuvre, une concentration différente en $[POOH]_0$ a dû être choisie pour chacun d'eux : $6,5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, respectivement.

Les paramètres cinétiques du PE ont déjà été déterminés dans la littérature [4, 9, 10]. Ainsi, seuls restent à déterminer les constantes de vitesse k_{7a} et k_{7b} , respectivement, des réactions d'additions des radicaux alkyles et peroxydes sur les doubles liaisons de l'ENB respectivement.

Ces constantes ont été identifiées à partir des résultats thermogravimétriques et IR aux différentes températures d'exposition (utilisation du modèle cinétique en méthode inverse). Chaque constante de vitesse obéit à une loi d'Arrhenius dont les valeurs des paramètres sont rapportées dans le Tableau 6.

Tableau 6. Paramètres d'Arrhenius des constantes de vitesse, des propriétés de transport d'oxygène, ainsi que des rendements utilisés pour simuler la thermo-oxydation de la gomme EPDM pure.

Constante de vitesse k_i	Facteur pré-exponentiel k_{i0}	Energie d'activation (kJ.mol ⁻¹) E_i
k_{1u} (s ⁻¹)	$8,0.10^{12}$	140
k_{1b} (L. mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$2,8.10^9$	105
k_2 (L. mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$1,0.10^8$	0
k_3 (L. mol ⁻¹ .s ⁻¹)	3.10^{10}	73
k_4 (L. mol ⁻¹ .s ⁻¹)	8.10^{11}	0
k_5 (L. mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$2,3.10^{11}$	0
k_{6a} (L. mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$4,9.10^{19}$	80
k_{6b} (s ⁻¹)	$2,0.10^6$	0
k_{6c} (s ⁻¹)	$1,2.10^6$	5
k_{6d} (s ⁻¹)	$8,0.10^{12}$	50
k_{7a} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$1,1.10^8$	21,7
k_{7b} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$1,1.10^7$	41,3
γ_1	0,7	—
γ_4	0,5	—
γ_5	0,5	—
νM_v	$33,9 \pm 5.7$	—
D_{O_2} [11]	$2,2. 10^{-4}$	35
S_{O_2} [11]	4.10^{-8}	0

III.1.2.3. Vérification de la validité du modèle cinétique

Nous avons simulé l'ensemble de ces données expérimentales avec le modèle cinétique. La résolution nous donne accès à la distribution spatiale dans l'épaisseur des films des concentrations en carbonyles [P=O] et des variations de masses $\Delta m/m_0$.

Les concentrations globales en carbonyles et les variations globales de masses ont été déterminées en additionnant la contribution de chaque couche élémentaire. Les Figures 4 à 6 comparent les résultats numériques et expérimentaux dans un large domaine de température (entre 70 et 170°C dans l'air). Nous obtenons un accord satisfaisant entre la théorie et l'expérience, ce qui permet de valider le schéma mécanistique et le modèle cinétique d'oxydation de la gomme EPDM pure.

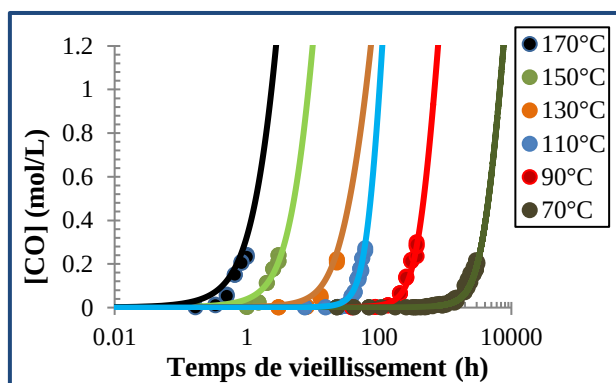


Figure 4. Courbes cinétiques de la concentration des espèces carbonyles de la gomme EPDM pure entre 70 et 170°C dans l'air : Comparaison des données expérimentales (points) aux simulations numériques (lignes continues).

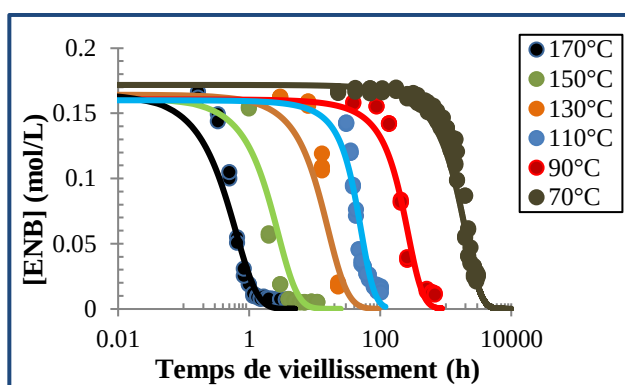


Figure 5. Courbes cinétiques de la concentration des doubles liaisons de l'ENB de la gomme EPDM pure entre 70 et 170°C dans l'air : Comparaison des données expérimentales (points) aux simulations numériques (lignes continues).

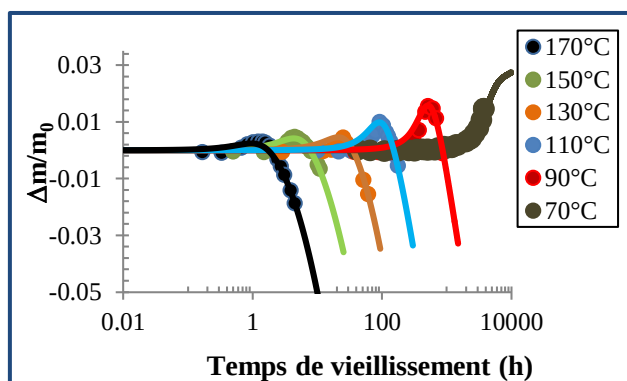


Figure 6. Variations de masse de la gomme EPDM pure entre 70 et 170°C dans l'air : Comparaison des données expérimentales (points) aux simulations numériques (lignes continues).

Les valeurs des constantes de vitesse k_{7a} et k_{7b} ont été comparées à celles préalablement déterminées dans la littérature pour d'autres polydiènes comme le polyisoprène [12] ou le polybutadiène [13]. Le Tableau 7 montre un exemple de comparaison des constantes cinétiques avec le polyisoprène. Les valeurs sont du même ordre de grandeur.

Tableau 7. Comparaison des constantes cinétiques d'addition des radicaux aux doubles liaisons dans la gomme EPDM et le polyisoprène.

	EPDM		Polyisoprène	
Température (°C)	k_{7a} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	k_{7b} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	k_{7a} (s ⁻¹)	k_{7b} (s ⁻¹)
170	2.10 ⁵	2,4.10 ²	1,2.10 ⁵	2,4.10 ²
130	10 ⁵	9,5.10 ¹	8,6.10 ⁴	9,5.10 ¹
70	3,7.10 ⁴	8,5	4,9.10 ⁴	1,6.10 ¹

III.2. Matrice EPDM vulcanisée non stabilisée

III.2.1. Résultats expérimentaux

L'action stabilisante de l'agent de vulcanisation (soufre) a été mise en évidence par les mesures DSC du temps d'induction à l'oxydation (TIO). Les résultats, récapitulés dans le Tableau 8, montrent que le TIO de la gomme EPDM augmente d'un facteur quarante après vulcanisation au soufre.

Tableau 8. Comparaison des TIO de la gomme EPDM avant et après vulcanisation au soufre.

	Temps d'induction à l'oxydation (h)	
Température(°C)	Gomme EPDM pure	Matrice EPDM vulcanisée
170	0,41	24,7
180	0,24	11,6
190	0,12	4,8

En effet, il est connu depuis longtemps que le soufre stabilise les polymères hydrocarbonés contre l'oxydation en décomposant des hydroperoxydes par voie non radicalaire (Figure 7).

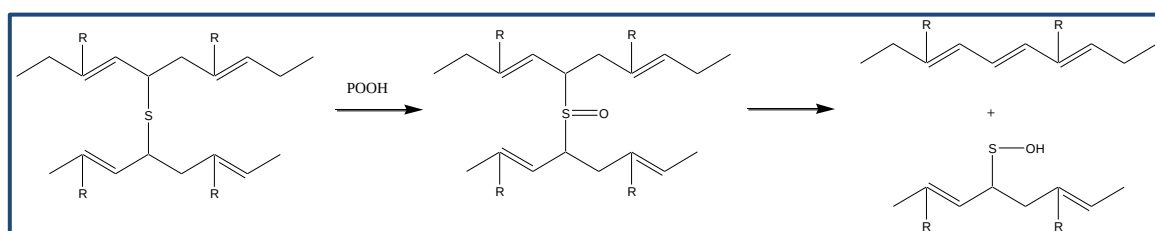


Figure 7. Mécanisme de stabilisation par les ponts monosulfures

Cas des polydiènes : polyisoprène (R=CH₃) et polybutadiène (R=H).

Cette réaction chimique se traduit alors par une diminution de l'absorbance des bandes IR caractéristiques de la liaison C-S et l'apparition d'une nouvelle bande IR caractéristique de la double liaison (vinylène) entre 790 et 850 cm⁻¹ [14].

Dans notre cas (Figure 8), on s'attend à observer l'apparition d'une nouvelle bande IR vers 836 cm⁻¹ [15]. Mais, étant donné la faible valeur du coefficient d'extinction molaire (40 ou 17,5 L.mol⁻¹ selon les auteurs [16, 17]), cette bande est pratiquement indétectable.

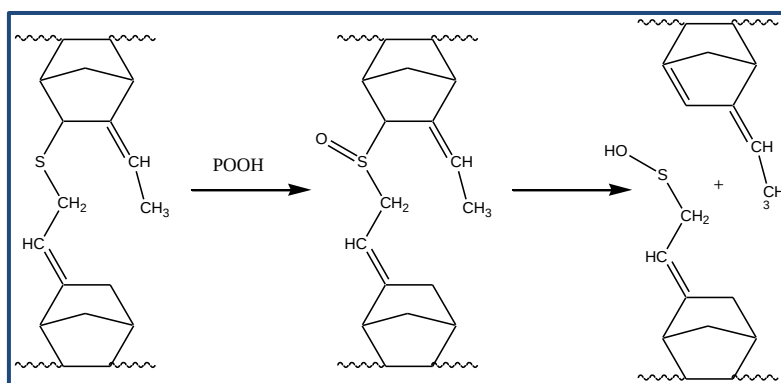


Figure 8. Proposition du mécanisme de stabilisation par les ponts monosulfures dans l'EPDM.

Comme précédemment rapporté dans la littérature, nous distinguons la présence de plusieurs bandes d'absorption des liaisons C-S entre 600 et 1000 cm^{-1} sur les spectres d'absorption IRTF (Figures 9 et 10) :

- Trois bandes à 610 , 658 et 1080 cm^{-1} [18] caractéristiques de la liaison C-S des ponts monosulfures C-S-C,
- Un massif d'absorption centré vers 750 cm^{-1} attribué à la vibration des liaisons C-S de tous les types de ponts (mono et polysulfures) [19, 20].

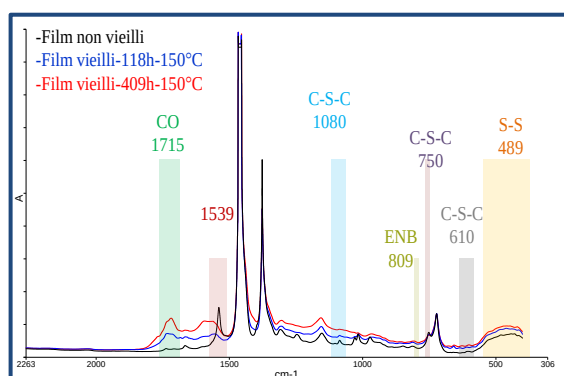


Figure 9. Spectres IRTF d'un film de matrice EPDM vulcanisée non stabilisée (non chargée) de $145\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur avant et après vieillissement à 150°C dans l'air.

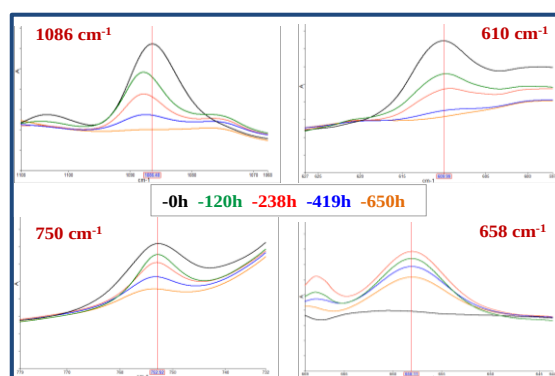


Figure 10. Evolutions des bandes d'absorption IR des liaisons C-S à 610 , 750 , 1080 et 658 cm^{-1} d'un film de matrice EPDM vulcanisée non stabilisée de $50\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur à 150°C dans l'air.

Sur les Figures 11 à 13, nous avons tracé l'évolution de l'absorbance de l'ensemble de ces bandes entre 140 et 170°C pour la matrice EPDM vulcanisée non stabilisée. Une nouvelle bande IR à 658 cm^{-1} , et attribuée aux liaisons C-S des ponts monosulfures, apparaît dès les premiers stades de vieillissement jusqu'à atteindre un maximum, avant de disparaître complètement à plus long terme (après 238 h d'exposition à 170°C). D'après la littérature, cette bande correspondrait à de nouveaux ponts monosulfures formés suite à la réorganisation des structures soufrées dans la matrice EPDM (étapes de post-vulcanisation et de réversion)

[18], par exemple : transformation des ponts polysulfures en monosulfures, transformation de structures polysulfures cycliques en ponts monosulfures, réaction du soufre libre avec un $>\text{CH-}$ allylique, etc. Une réaction de déshydrogénation des groupes α -méthylène générerait des radicaux libres qui formeraient ensuite des liaisons covalentes avec des extrémités de chaînes pendantes monosulfures et conduirait ainsi, à la formation de nouveaux ponts monosulfures C-S-C [18]. Cette bande disparaîtrait ensuite par oxydation des ponts monosulfures comme schématisé sur la Figure 8.

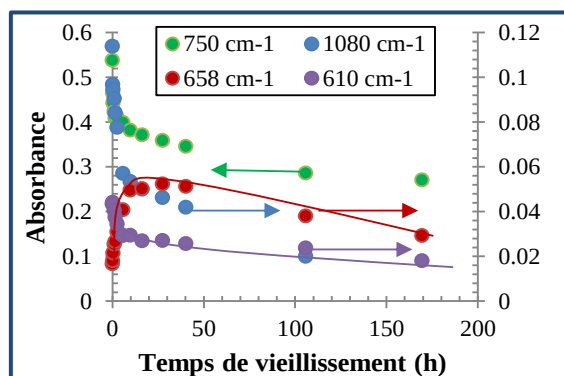


Figure 11. Courbes cinétiques de l'absorbance des liaisons C-S à 170°C dans l'air d'un film de matrice EPDM vulcanisée non stabilisée d'épaisseur 140 µm.

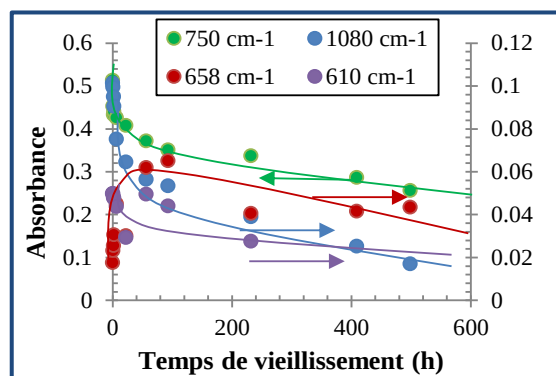


Figure 12. Courbes cinétiques de l'absorbance des liaisons C-S à 150°C dans l'air d'un film de matrice EPDM vulcanisée non stabilisée d'épaisseur 145 µm.

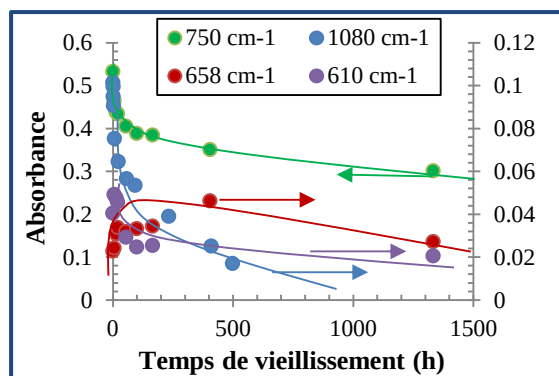


Figure 13. Courbes cinétiques de l'absorbance des liaisons C-S à 140°C dans l'air d'un film de matrice EPDM vulcanisée non stabilisée d'épaisseur 140 µm.

En revanche, les bandes IR situées à 610 et 1080 cm^{-1} , attribuées, elles aussi, à des ponts monosulfures, diminuent pseudo-exponentiellement avec le temps. Ce résultat montre que le soufre stabilise la matrice EPDM contre l'oxydation dès les premiers instants d'exposition. Comme attendu, l'évolution de l'absorbance de la bande IR à 750 cm^{-1} varie comme la somme des absorbances de l'ensemble des bandes IR des liaisons C-S détectées c'est-à-dire à 658, 1080 et 610 cm^{-1} . En effet, nous observons que la diminution brutale de bandes à 610 et 1080 cm^{-1} pourrait être largement compensée par l'apparition de la bande à 658 cm^{-1} . Ainsi,

en première approche, nous avons choisi la bande IR à 750 cm^{-1} pour suivre l'évolution de l'ensemble des ponts inter-chaînes soufrés au cours du vieillissement thermique.

Or, chaque pont inter-chaînes (aussi bien mono- que polysulfure) est formé par deux liaisons C-S. Par conséquent, la concentration en nœuds de réticulation s'écrit :

$$n_0 = \frac{[C - S]_0}{2} \quad \text{Équation 28}$$

D'autre part, la concentration en chaînes élastiquement actives s'exprime en fonction de la concentration en nœuds de réticulation par l'équation suivante :

$$\nu_0 = \frac{f n_0}{2} \quad \text{Équation 29}$$

où f est la fonctionnalité des nœuds.

Comme chaque nœud de réticulation est lié à 4 extrémités de chaînes élastiquement actives, la concentration en liaisons C-S est égale à celle des chaînes élastiquement actives. Ce qui est bien vérifié en combinant les équations (28) et (29) :

$$[C - S]_0 = \nu_0 \quad \text{Équation 30}$$

Connaissant la concentration initiale en chaînes élastiquement actives de la matrice EPDM (déterminée par gonflement au chapitre II), nous pouvons déterminer grâce à la loi de Beer-Lambert, le coefficient d'extinction molaire de la bande IR à 750 cm^{-1} :

$$\varepsilon_{C-S} = \frac{A_{C-S_0}}{l[C - S]_0} \quad \text{Équation 31}$$

Le calcul donne une valeur de ε de l'ordre de $114\text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 750 cm^{-1} .

L'évolution de la concentration en liaisons C-S de la matrice EPDM vulcanisée non stabilisée entre 90 et 170°C dans l'air est présentée dans la Figure 14.

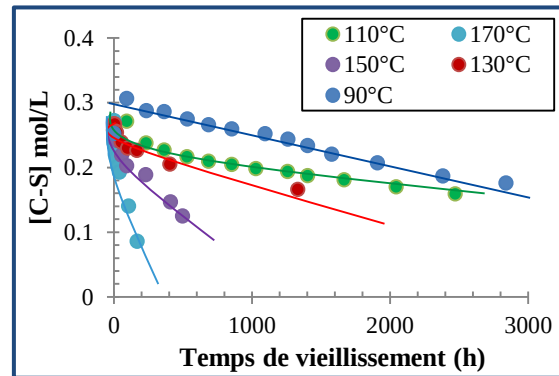


Figure 14. Courbes cinétiques des liaisons C-S à 750 cm^{-1} de la matrice EPDM vulcanisée non stabilisée entre 90 et 170°C dans l'air.

L'oxydation de la matrice EPDM vulcanisée non stabilisée a aussi été suivie par spectrométrie IRTF. Les spectres IRTF (Figure 9) montrent les mêmes évolutions chimiques

que pour la gomme EPDM pure, à savoir l'apparition et la croissance d'une bande des espèces carbonyles ($C=O$) à 1715 cm^{-1} et la disparition de celle des doubles liaisons de l'ENB à 809 cm^{-1} . Les Figures 15 et 16 montrent l'évolution des concentrations des groupements carbonyles et des doubles liaisons au cours du vieillissement thermique de la matrice EPDM vulcanisée non stabilisée entre 90 et 170°C dans l'air.

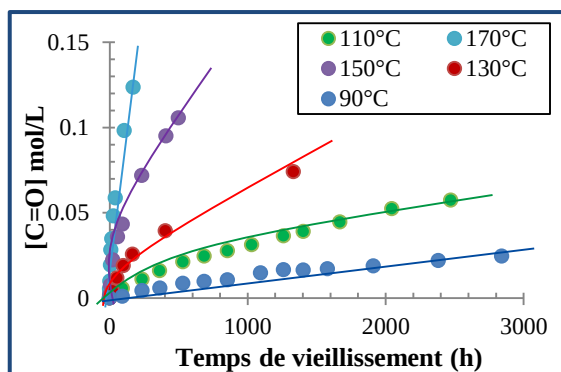


Figure 15. Courbes cinétiques de la concentration des carbonyles de la matrice EPDM vulcanisée non stabilisée entre 90 et 170°C dans l'air.

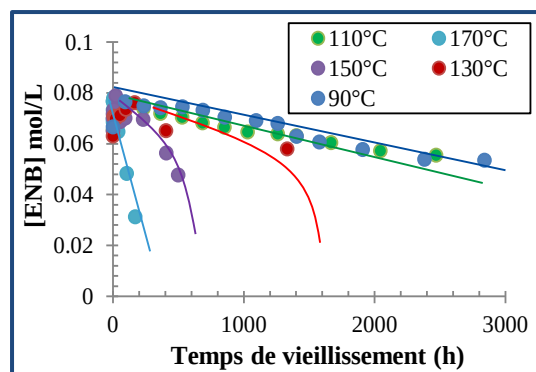
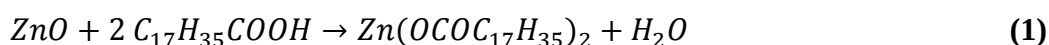


Figure 16. Courbes cinétiques de la concentration des doubles liaisons d'ENB de la matrice EPDM vulcanisée non stabilisée entre 90 et 170°C dans l'air.

Signalons aussi que les bandes IR situées à 1580 cm^{-1} et 1539 cm^{-1} sont observées dans le cas des formulations contenant l'oxyde de zinc. La bande centrée à 1539 cm^{-1} est caractéristique du système de vulcanisation. La diminution de cette dernière au cours du vieillissement thermique indique la destruction de la structure initiale des ponts soufrés de la matrice EPDM [21]. La bande à 1580 cm^{-1} est caractéristique des carboxylates de zinc formés par réaction de l'oxyde de zinc avec les acides carboxyliques [22, 23] :



Les variations de masse de la matrice EPDM vulcanisée non stabilisée ont aussi été déterminées par ATG. La Figure 17 présente les variations de masse entre 90 et 170°C .

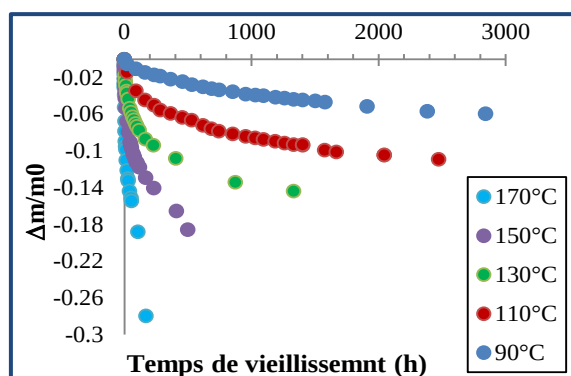


Figure 17. Pertes de masse de la matrice EPDM vulcanisée non stabilisée entre 90 et 170°C dans l'air.

III.2.2. Proposition du modèle cinétique

En première approche, la réduction des hydroperoxydes par les ponts mono- ou polysulfures peut être décrite par la séquence des sept réactions élémentaires regroupées dans la Figure 18 transformant progressivement le sulfure (P_2S) en acide sulfurique (H_2SO_4) :

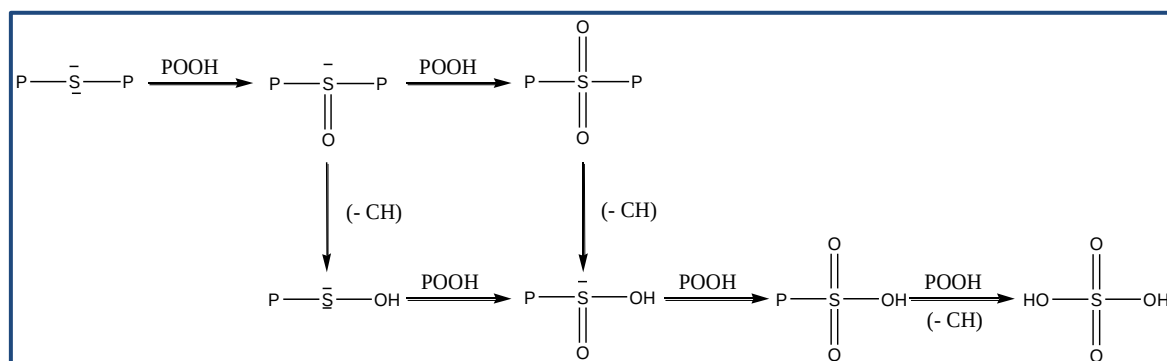
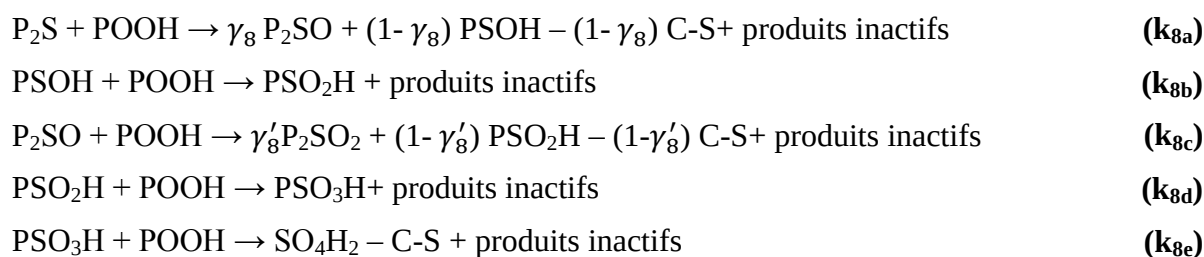


Figure 18. Séquence réactionnelle de la réduction des hydroperoxydes par les ponts polysulfures.

La séquence réactionnelle peut être lue sous la forme d'un tableau. En effet, les lignes et les colonnes de la Figure 18 correspondent à deux types de réaction. Les lignes sont attribuées aux réactions lentes des espèces soufrées avec les hydroperoxydes (réaction de réduction de $POOH$). En revanche, les colonnes sont attribuées aux réactions plus rapides de recombinaison par arrachement d'hydrogène ($>CH-$). Il est à noter que ces hydrogènes arrachés sont différents de ceux impliqués dans le mécanisme d'oxydation des chaînes EPDM précédemment défini. Ainsi, ce type d'hydrogène ne sera pas pris en compte dans les équations bilans de consommation du substrat polymère (PH).

Signalons que ce type de schéma a déjà été utilisé pour prédire la stabilisation par le soufre des matrices polyisoprènes vulcanisées au soufre [24, 25], mais sous une forme plus simple. Il est résumé ci-dessous :



où $(1-\gamma_8)$ et $(1-\gamma'_8)$ sont les rendements en liaisons C-S rompues (selon le mécanisme de la Figure 18) dans les réactions concernées. Les réactions montrent que plusieurs formes de ponts soufrés sont capables de stabiliser les élastomères contre l'oxydation : les sulfures (P_2S), les sulfoxydes (P_2SO), l'acide sulfénique ($PSOH$), les sulfones (P_2SO_2), l'acide

sulfinique (PSO_2H), l'acide sulfonique (PSO_3H) pour donner l'acide sulfurique (H_2SO_4). A titre d'exemple, l'introduction des trois premières espèces soufrées (P_2S , P_2SO et PSOH) dans le schéma mécanistique d'oxydation de la matrice EPDM conduit aux équations différentielles suivantes :

$$\frac{d [\text{P}_2\text{S}]}{dt} = -k_{8a} [\text{P}_2\text{S}][\text{POOH}] \quad \text{Équation 32}$$

$$\frac{d [\text{P}_2\text{SO}]}{dt} = \gamma_8 k_{8a} [\text{P}_2\text{S}][\text{POOH}] - k_{8c} [\text{P}_2\text{SO}][\text{POOH}] \quad \text{Équation 33}$$

$$\begin{aligned} \frac{d [\text{POOH}]}{dt} = & -k_{1u} [\text{POOH}] - 2 k_{1b} [\text{POOH}]^2 + k_3 [\text{PH}][\text{PO}_2] \\ & + (1 - \gamma_5) k_5 [\text{P}][\text{PO}_2] - k_{8a} [\text{P}_2\text{S}][\text{POOH}] \\ & - k_{8b} [\text{PSOH}][\text{POOH}] - k_{8c} [\text{P}_2\text{SO}][\text{POOH}] \end{aligned} \quad \text{Équation 34}$$

$$\frac{d [\text{C} - \text{S}]}{dt} = - (1 - \gamma_8) k_{8a} [\text{P}_2\text{S}][\text{POOH}] - (1 - \gamma'_8) k_{8c} [\text{P}_2\text{SO}][\text{POOH}] \quad \text{Équation 35}$$

$$\frac{d [\text{PSOH}]}{dt} = (1 - \gamma_8) k_{8a} [\text{P}_2\text{S}][\text{POOH}] - k_{8b} [\text{PSOH}][\text{POOH}] \quad \text{Équation 36}$$

III.3. Matrice EPDM vulcanisée stabilisée au TMQ

III.3.1. Résultats expérimentaux

L'action stabilisante de l'antioxydant tri-méthyl-quinoléine (TMQ) a été mise en évidence par les mesures DSC du TIO (Tableau 9). En effet, les résultats montrent que le TIO de la matrice EPDM vulcanisée augmente d'un facteur deux quand elle est stabilisée au TMQ.

Tableau 9. Comparaison des TIO de la matrice EPDM vulcanisée non stabilisée et stabilisée au TMQ.

Température (°C)	Temps d'induction à l'oxydation (h)	
	Matrice EPDM vulcanisée	Matrice EPDM vulcanisée stabilisée
170	24,7	59,1
180	11,6	29,8
190	4,8	14,9
200	1,9	7,4

En effet, le TMQ est un antioxydant primaire appartenant à la famille des amines encombrées (HALS). Le TMQ utilisé pour la stabilisation du matériau d'étude est monofonctionnel (c'est-à-dire qu'il ne contient qu'un seul groupe N-H actif) (Figure 19).

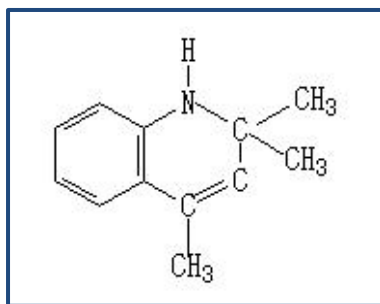
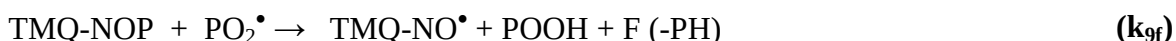
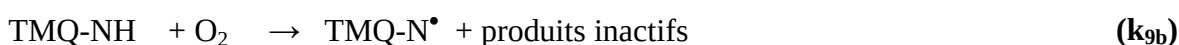
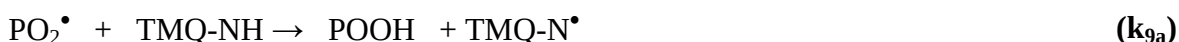


Figure 19. Structure chimique du TMQ utilisé dans cette étude.

Le mécanisme d'action de cet antioxydant a été étudié par de nombreux auteurs. Il existe un relatif consensus sur le mécanisme cyclique suivant [26] :



Ce cycle régénératif de « Denisov » explique le rôle d'inhibiteur radicalaire de ces molécules. Il est initié par la transformation des amines NH en radicaux nitroxyles $\text{NO}^\bullet$ suite à une attaque par les radicaux peroxydes ou l'oxygène (k_{9a} et k_{9b}). Il s'agit de la forme active du stabilisant, qui est régénéré en fin de cycle pour réagir de nouveau par la réaction (2) :



Cependant, la capacité des radicaux nitroxyles ($\text{NO}^\bullet$) à capter les radicaux alkyles ($\text{P}^\bullet$) ne suffit pas pour expliquer l'efficacité des HALS. En effet, il a été montré que les alkoxyamines (NOP) résultant de la réaction primaire (réaction (2)) sont eux-mêmes des stabilisants efficaces comme détaillé sur la Figure 20.

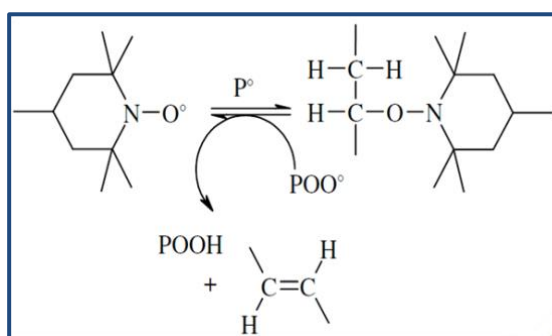


Figure 20. Mécanisme général réactionnel de stabilisation par le TMQ.

Nous constatons donc que si une partie du stabilisant n'était pas consommée par des réactions secondaires [27, 28], le cycle $\text{NO}^\bullet \rightarrow \text{NOP}$ pourrait assurer la stabilisation du polymère pendant un temps infini. Le radical nitroxy serait alors complètement régénéré, ce qui permettrait aux HALS d'être efficaces à faible concentration. En conclusion, les TMQ, par régénération continue de la stabilisation, ralentissent l'oxydation mais ne la bloquent pas totalement [26]. Ils sont donc moins efficaces qu'un autre type d'antioxydants primaires largement employés industriellement : les antioxydants phénoliques.

La stabilisation supplémentaire assurée par le TMQ a été mise en évidence en comparant deux films de matrice EPDM vulcanisée non stabilisée et stabilisée, exposés dans les mêmes conditions (150 °C dans l'air) pendant la même durée. Le rôle stabilisant du TMQ apparaît clairement sur les spectres IR correspondants (Figure 21).

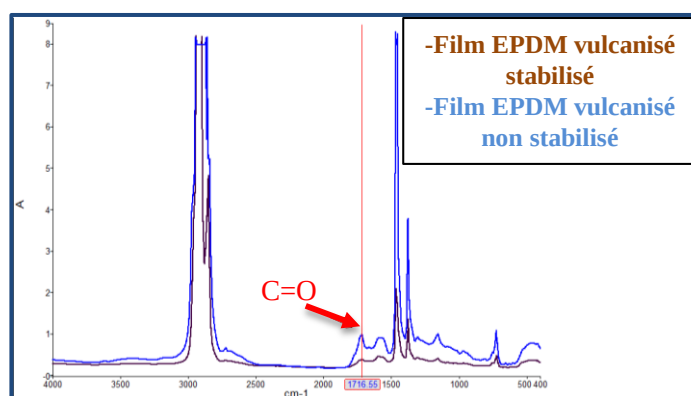


Figure 21. Comparaison des spectres IRTF de deux films de matrices EPDM vulcanisées non stabilisée et stabilisée au TMQ après 500 h d'exposition à 150°C dans l'air.

Notons que, la thermo-oxydation modifie la couleur des éprouvettes de matrice EPDM vulcanisée stabilisée au TMQ (Figure 22).

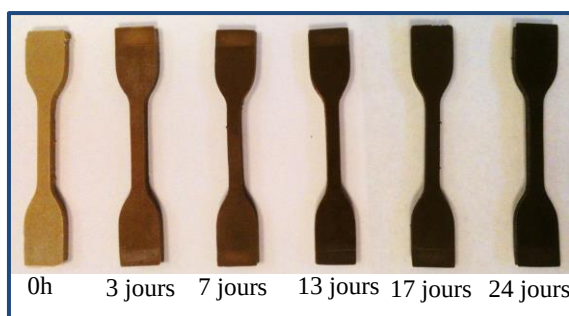


Figure 22. Evolution de la couleur des éprouvettes de matrice EPDM vulcanisée stabilisée au TMQ après différentes durées d'exposition à 150°C dans l'air.

Outre les changements de couleur, les modifications de la structure chimique de la matrice EPDM vulcanisée stabilisée au TMQ ont été suivies par spectrométrie IRTF. Il s'agit des

mêmes modifications que celles observées pour la matrice non stabilisée, mais qui apparaissent après un plus long temps d'induction (Figures 23 à 26).

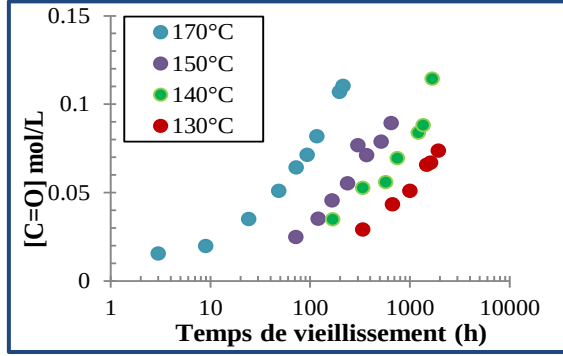


Figure 23. Courbes cinétiques de la concentration des carbonyles de la matrice EPDM vulcanisée stabilisée au TMQ entre 130 et 170°C dans l'air.

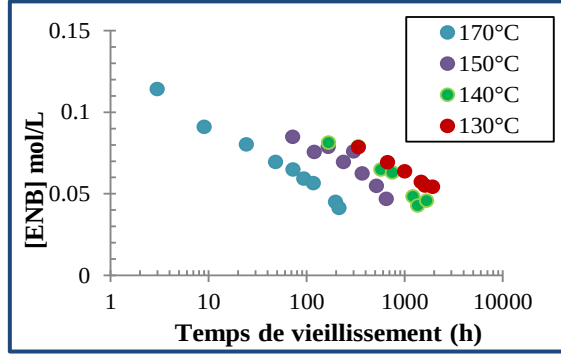


Figure 24. Courbes cinétiques de la concentration des doubles liaisons d'ENB de la matrice EPDM vulcanisée stabilisée au TMQ entre 130 et 170°C dans l'air.

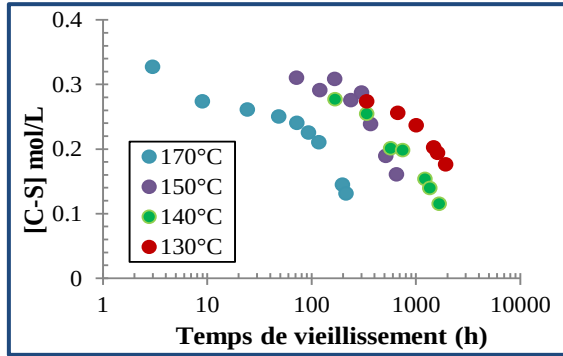


Figure 25. Courbes cinétiques de la concentration des liaisons C-S à 750 cm⁻¹ de la matrice EPDM vulcanisée stabilisée au TMQ entre 130 et 170°C dans l'air.

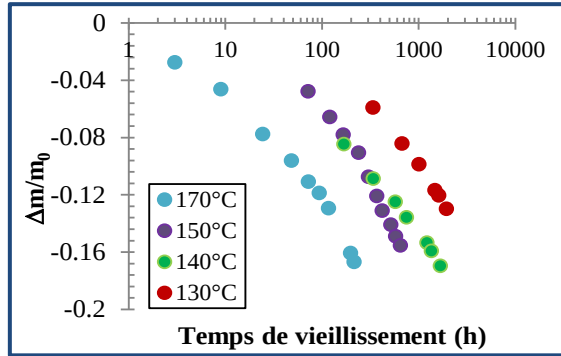


Figure 26. Perte de masse de la matrice EPDM vulcanisée stabilisée au TMQ entre 130 et 170°C dans l'air.

III.3.2. Proposition du modèle cinétique

L'étude de stabilisation des polymères oléfiniques par un TMQ oligomérique a déjà été faite au laboratoire PIMM [29]. Elle a permis de vérifier la validité du mécanisme de la stabilisation cyclique par le TMQ (cycle régénératif de Denisov) présenté par les équations (k_{9a} à k_{9f}). Nous pouvons dériver le système d'équations différentielles suivant ce mécanisme :

$$\frac{d [TMQ - NH]}{dt} = -k_{9a} [TMQ - NH][PO_2] - k_{9b} [TMQ - NH][O_2]$$

Équation 37

$$\begin{aligned} \frac{d [TMQ - N\cdot]}{dt} = & k_{9a} [TMQ - NH][PO_2] \\ & + k_{9b} [TMQ - NH][O_2] - k_{9c} [TMQ - N\cdot][O_2] \end{aligned}$$

Équation 38

$$\frac{d [TMQ - NOO\cdot]}{dt} = k_{9c} [TMQ - N\cdot][O_2] - 2k_{9d} [TMQ - NOO\cdot]^2 \quad \text{Équation 39}$$

$$\frac{d [TMQ - NO\cdot]}{dt} = 2k_{9d} [TMQ - NOO\cdot]^2 - k_{9e} [TMQ - NO\cdot][P\cdot] + k_{9f} [TMQ - NOP][PO_2] \quad \text{Équation 40}$$

$$\frac{d [TMQ - NOP]}{dt} = k_{9e} [TMQ - NO\cdot][P\cdot] - k_{9f} [TMQ - NOP][PO_2] \quad \text{Équation 41}$$

La présence de TMQ nécessite la modification des équations différentielles de quatre autres espèces chimiques : les hydroperoxydes, les radicaux alkyles et peroxydes, l'oxygène et le substrat polymère :

$$\begin{aligned} \frac{d [POOH]}{dt} = & -k_{1u} [POOH] - 2 k_{1b} [POOH]^2 + k_3 [PH][PO_2] \\ & + (1 - \gamma_5) k_5 [P\cdot][PO_2] + k_{9a} [TMQ - NH][PO_2] \\ & + k_{9f} [TMQ - NOP][PO_2] \end{aligned} \quad \text{Équation 42}$$

$$\begin{aligned} \frac{d [PO_2]}{dt} = & k_{1b} [POOH]^2 + k_2 [P\cdot][PO_2] - k_3 [PH][PO_2] - k_5 [P\cdot][PO_2] \\ & - 2k_{6a} [PO_2]^2 - k_{7b} [PO_2][F_{ENB}] - k_{9a} [TMQ - NH][PO_2] \\ & - k_{9f} [TMQ - NOP][PO_2] \end{aligned} \quad \text{Équation 43}$$

$$\begin{aligned} \frac{d [O_2]}{dt} = & -k_2 [P\cdot][O_2] + k_{6a} [PO_2]^2 - k_{9b} [TMQ - NH][O_2] \\ & - k_{9c} [TMQ - N\cdot][O_2] + k_{9d} [TMQ - NOO\cdot]^2 + D_{O_2} \frac{d^2 [O_2]}{d Z^2} \end{aligned} \quad \text{Équation 44}$$

$$\begin{aligned} \frac{d [PH]}{dt} = & -(2 + \gamma_1)k_{1u} [POOH] - (1 + \gamma_1)k_{1b} [POOH]^2 - k_3 [PH][PO_2] \\ & - (1 - \gamma_5) k_5 [P\cdot][PO_2] - 2(1 + \gamma_1)k_{6d} [PO\cdot \cdot OP]_{cage} \\ & - k_{9f} [TMQ - NOP][PO_2] \end{aligned} \quad \text{Équation 45}$$

L'identification des six nouvelles constantes de vitesse est inextricable en utilisant le modèle cinétique en méthode inverse. Ainsi, pour simplifier le problème, l'ordre de grandeur de certaines constantes de vitesse a été fixé au préalable :

- $k_{9c} \cong k_2 = 10^9 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

En effet, nous savons que l'addition d'oxygène sur les radicaux (alkyles) est très rapide et indépendante de la structure du polymère.

- $k_{9d} \cong k_{6d} = 10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$,
- $k_{9e} \cong k_4 = 10^{11} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$,

Ces deux constantes sont déterminées par analogie avec les ordres de grandeurs des constantes de terminaison bimoléculaire identifiées au préalable sur le PE pur et validées sur la gomme EPDM pure. Au final, il reste trois constantes de vitesse à identifier. A titre d'exemple, leurs valeurs déterminées dans le cas du PE stabilisé par un TMQ oligomérique à

deux températures d'exposition dans le cadre d'une étude précédente au laboratoire [26] sont données au Tableau 10.

Tableau 10. Valeurs des constantes de vitesse des réactions de stabilisation du PE par le TMQ à 110 et 120°C.

Constante	Valeur à 120 °C	Valeur à 110 °C
k_{9a}	10^4	$2,8.10^3$
k_{9b}	2.10^{-4}	10^{-4}
k_{9f}	$1,5.10^4$	$7,0.10^3$

III.4. Elastomère EPDM industriel

III.4.1. Résultats expérimentaux

Le rôle stabilisant des charges (principalement du noir de carbone) dans l'EPDM industriel a été évalué par des essais de DSC du TIO entre 170 et 200°C. Cet effet est relativement faible comme le montre le Tableau 11 où les valeurs de TIO de l'élastomère industriel sont légèrement supérieures à celle de la matrice EPDM vulcanisée stabilisée non chargée.

Tableau 11. Comparaison des TIO de la matrice EPDM vulcanisée stabilisée non chargée et de l'élastomère EPDM industriel.

	TIO (h)	
Température(°C)	Matrice EPDM vulcanisée stabilisée	Elastomère EPDM industriel
170	59,1	77,5
180	29,8	36
190	14,9	17,3
200	7,4	8,4

La présence du noir de carbone, qui absorbe fortement les rayonnements IR, provoque une modification de la ligne de base et des interférences entre 700 et 2000 cm^{-1} sur les spectres IRTF (Figure 27).

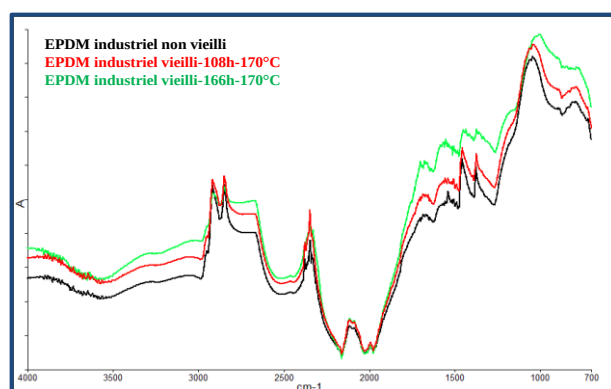


Figure 27. Evolution du spectre IRTF en mode réflexion de l'élastomère EPDM industriel pendant son vieillissement à 170°C dans l'air.

Malgré la mauvaise qualité des spectres infrarouges en mode de réflexion, la Figure 28 montre que des carbonyles se forment et s'accumulent entre 130 et 170°C dans l'air dans l'élastomère EPDM industriel. La cinétique d'oxydation est thermo-activée, c'est-à-dire que le temps d'induction diminue et la vitesse d'accumulation des carbonyles augmente avec la température.

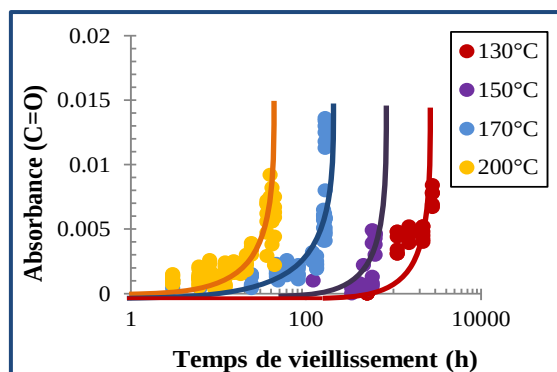


Figure 28. Evolution de l'absorbance des carbonyles pendant le vieillissement d'un film l'élastomère EPDM industriel d'épaisseur 3,8 mm à 130, 150, 170 et 200°C dans l'air.

III.4.2. Proposition du modèle cinétique

D'après les résultats de TIO, l'effet stabilisant des charges est faible. Par conséquent, en première approximation, cet effet sera négligé dans le modèle cinétique de thermo-oxydation de l'élastomère EPDM industriel.

IV. Modifications à l'échelle macromoléculaire

L'oxydation peut entraîner deux types de modifications du réseau macromoléculaire : des coupures de chaîne (S) et une réticulation (X). Ces deux types de modifications jouent un rôle majeur dans l'évolution du comportement mécanique du matériau (à l'échelle macroscopique). Il est important de noter que, si le PE peut subir ces deux types de modifications, le PP, quand à lui, a peu de chance de subir une réticulation (X). Nous considérons souvent que ce dernier polymère périt exclusivement par coupure de chaînes (S) [30].

Dans les élastomères vulcanisés au soufre, les coupures et la réticulation oxydantes des chaînes élastiquement actives se superposent aux processus de réversion et de post-vulcanisation impliquant les ponts inter-chaînes soufrés. La Figure 29 schématise l'ensemble de ces mécanismes où ν_0 et ν représentent, respectivement, les densités de réticulation initiale et à l'instant t , et, b_0 et b sont, respectivement, les bouts de chaînes initial et à l'instant t .

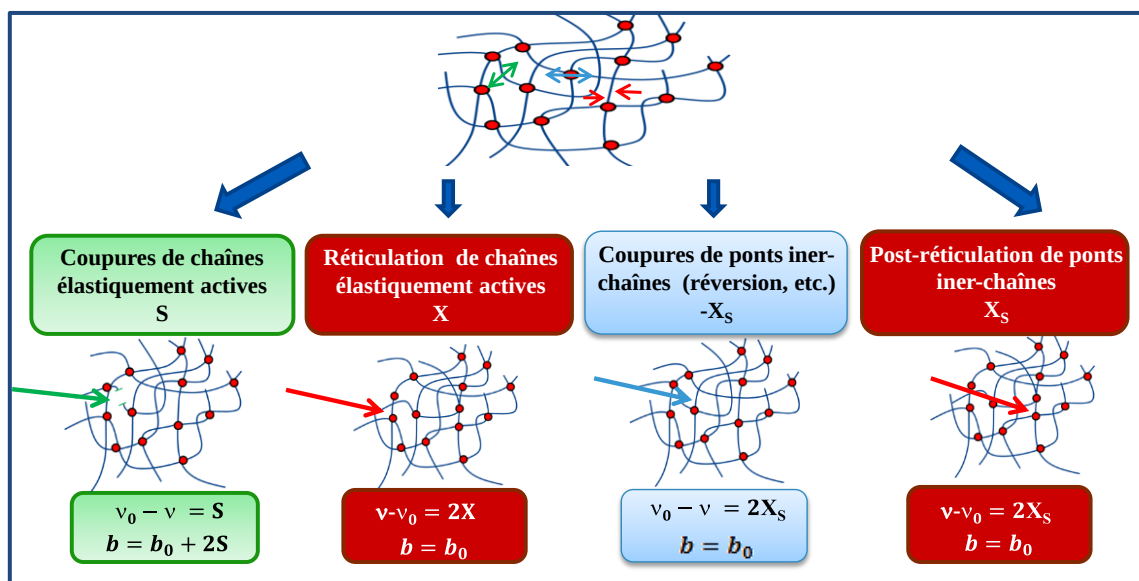


Figure 29. Différents mécanismes de dégradation d'un réseau macromoléculaire.

IV.1 Effets de la post-vulcanisation et de la réversion

IV.1.1. Résultats expérimentaux

Les Figures 30 et 31 montrent qu'aux premiers stades du vieillissement (les dix premières heures), nous observons une chute du module élastique obtenu par DMTA (Figure 30) et de la densité de réticulation obtenue par gonflement (Figure 31). Cette chute est probablement liée à un mécanisme de réversion des ponts inter-chaînes.

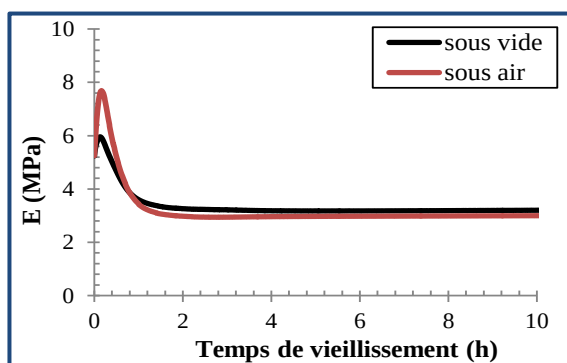


Figure 30. Evolutions du module élastique à 170°C sous atmosphère neutre et oxydante de la matrice EPDM vulcanisée stabilisée. Mesures réalisées par DMTA (taux de déformation de 0,1%, fréquence de 1Hz et vitesse de chauffe de 3°C/min).

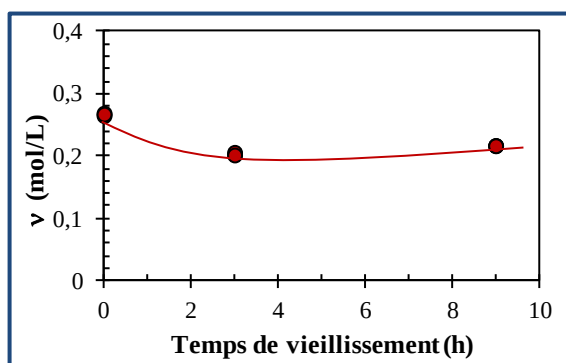


Figure 31. Evolution de la densité de réticulation au temps court par gonflement à 170°C sous air de la matrice EPDM vulcanisée stabilisée. Mesures réalisées par gonflement à la température ambiante dans le cyclohexane.

Rappelons que la température de vulcanisation des matériaux de l'étude est de 170°C. Comme expliqué dans le chapitre bibliographique, nous nous attendons à ce qu'un réarrangement des ponts polysulfures en monosulfures soit observé si le matériau est réexposé à cette température.

Les Figures 32 à 34 comparent les résultats de gonflements entre 130 et 170°C dans l'air et sous vide de l'élastomère EPDM industriel.

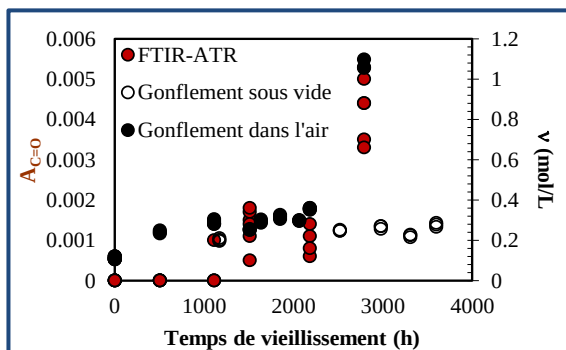


Figure 32. Evolutions de la densité de réticulation à 130°C dans l'air et sous vide de l'élastomère EPDM industriel. Comparaison avec l'évolution de l'absorbance IR des carbonyles à 130°C dans l'air. Mesures réalisées par gonflement et analyse ATR.

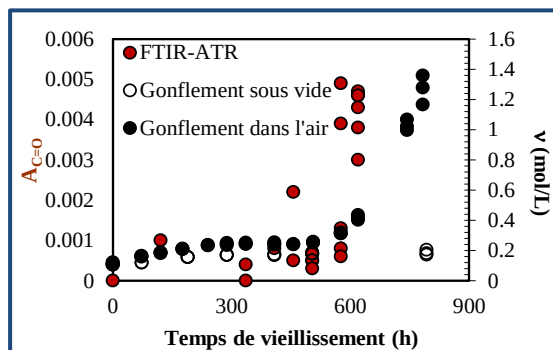


Figure 33. Evolutions de la densité de réticulation à 150°C dans l'air et sous vide de l'élastomère EPDM industriel. Comparaison avec l'évolution de l'absorbance IR des carbonyles à 150°C dans l'air. Mesures réalisées par gonflement et analyse ATR.

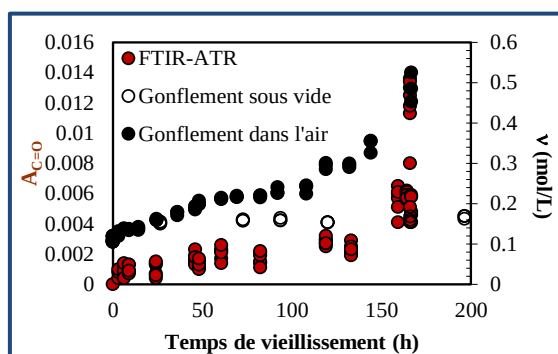


Figure 34. Evolutions de la densité de réticulation à 170°C dans l'air et sous vide de l'élastomère EPDM industriel. Comparaison avec l'évolution de l'absorbance IR des carbonyles à 170°C dans l'air. Mesures réalisées par gonflement et analyse ATR.

Aux temps plus longs (supérieures à dix heures), nous observons une ré-augmentation du module et de la densité de réticulation alors que l'oxydation n'a pas encore démarré. Les courbes cinétiques de la densité de réticulation de gonflements se décomposent en deux phases :

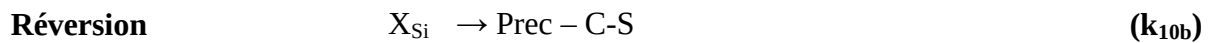
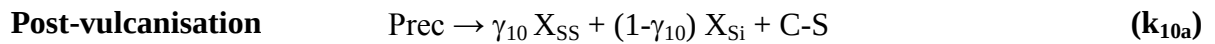
- Une première phase pour laquelle l'augmentation de v dans l'air et sous vide se superposent. Elle correspond à la formation de nouveaux ponts monosulfures plus stables que les ponts polysulfures de départ. Elle se termine par l'obtention d'un plateau, pour lequel v atteint une valeur asymptotique indiquant une conversion quasi-totale des ponts polysulfures en monosulfures.

- Uniquement sous atmosphère oxydante, cette première phase est suivie d'une seconde phase. Il s'agit d'une seconde augmentation de v correspondant à une réticulation oxydante des chaînes élastiquement actives.

Ainsi, dans la modélisation cinétique du comportement à long terme de l'élastomère EPDM industriel, il faudra tenir compte de ces deux types de réactions caractéristiques des élastomères vulcanisés au soufre : la réversion et la post-vulcanisation des ponts inter-chaînes soufrés.

VI.1.2. Proposition du modèle cinétique

Nous venons de voir qu'il est important de prendre en compte les réactions de réversion et de post-vulcanisation des ponts inter-chaînes soufrés dans le modèle cinétique pour prédire, ensuite, l'évolution des propriétés élastiques de l'élastomère EPDM industriel. Dans des travaux précédents menés au laboratoire sur un polyisoprène vulcanisé au soufre [31], un scénario simplifié avait été considéré. Nous avons choisi de le reprendre dans cette étude. Ce scénario considère un précurseur de vulcanisation (Prec). Ce précurseur peut être initialement présent dans le matériau : il s'agit de soufre libre ou de structures cycliques polysulfures très instables. Il peut aussi être créé par réversion : dans ce cas, il provient de la rupture de ponts inter-chaînes polysulfures instables. Au final, le précurseur conduit à la formation de nouveaux ponts polysulfures (encore instables), qui seront notés X_{Si} , et monosulfures (plus stables), qui seront notés X_{SS} . Le schéma mécanistique de réversion/post-vulcanisation peut être résumé comme suit :



où $X_S = X_{SS} + X_{Si}$ et γ_{10} est un coefficient de partition entre ces deux catégories de ponts inter-chaîne.

Les équations différentielles qui découlent de ces deux réactions élémentaires sont les suivantes :

$$\frac{d [Prec]}{dt} = -k_{10a} [Prec] + k_{10b} X_{Si} \quad \text{Équation 46}$$

$$\frac{d X_{SS}}{dt} = \gamma_{10} k_{10a} [Prec] \quad \text{Équation 47}$$

$$\frac{d X_{Si}}{dt} = (1 - \gamma_{10}) k_{10a} [Prec] - k_{10b} X_{Si} \quad \text{Équation 48}$$

$$\frac{d[C - S]}{dt} = \frac{dX_S}{dt} = \frac{dX_{SS}}{dt} + \frac{dX_{Si}}{dt} = k_{10a} [Prec] - k_{10b} X_{Si} \quad \text{Équation 49}$$

VI.2. Effets de la thermo-oxydation

VI.2.1. Gomme EPDM

VI.2.1.1. Résultats expérimentaux

Dans le cas de polymères encore linéaires (polymères solubles non réticulés), c'est-à-dire avant le point de gel, nous pouvons décrire les changements des masses molaires moyennes de chaînes en nombre (M_n) et en masse (M_w) en fonction des concentrations de coupures de chaînes (S) et de réticulation (X) grâce aux équations de Saito [32] :

$$\Delta_n = \frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n_0}} = S - X \quad \text{Équation 50}$$

$$\Delta_w = \frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_{w_0}} = \frac{S}{2} - 2X \quad \text{Équation 51}$$

Nous pouvons en déduire les nombres de coupures de chaînes (S) et de réticulation (X) en fonction des masses molaires moyennes :

$$X = \frac{1}{3}(\Delta_n - 2\Delta_w) \quad \text{Équation 52}$$

$$S = \frac{2}{3}(2\Delta_n - \Delta_w) \quad \text{Équation 53}$$

Ainsi, les masses molaires sont des critères pertinents pour suivre l'avancement de la thermo-oxydation à l'échelle macromoléculaire. Dans cette étude, les valeurs de M_n et M_w de la gomme EPDM ont été déterminées avant et après vieillissement par CES.

Les Figures 35 à 37 montrent l'évolution de M_n et M_w entre 70 et 170°C dans l'air. La diminution brutale et auto-accélérée des deux masses molaires montre que la gomme EPDM subit un processus prédominant de coupures de chaînes au cours de l'exposition.

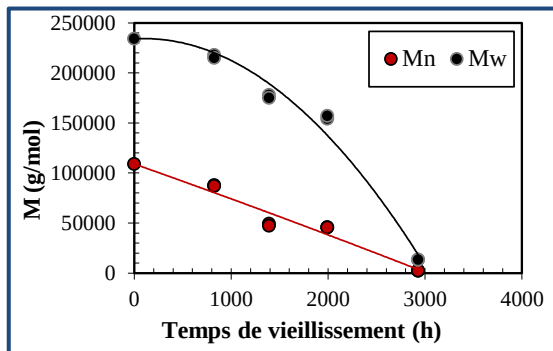


Figure 35. Evolution des masses molaires moyennes des chaînes EPDM dans l'air à 70°C.

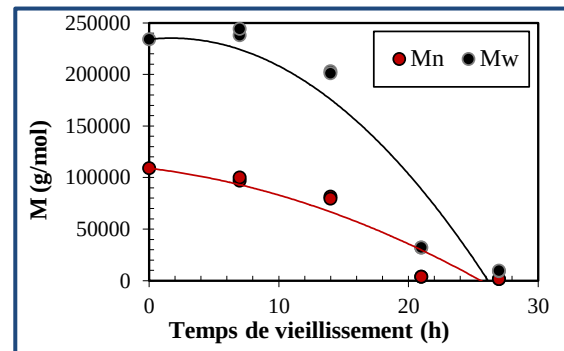


Figure 36. Evolution des masses molaires moyennes des chaînes EPDM dans l'air à 130°C.

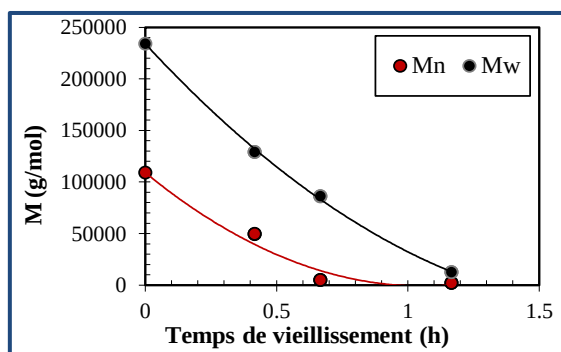


Figure 37. Evolution des masses molaires moyennes des chaînes EPDM dans l'air à 170°C.

Bien que secondaire, la réticulation existe tout de même comme en témoigne les Figures 38 à 40. Sur ces figures, sont présentées les évolutions des nombres de coupures de chaînes et d'actes de réticulation des chaînes EPDM dans l'air entre 70 et 170°C.

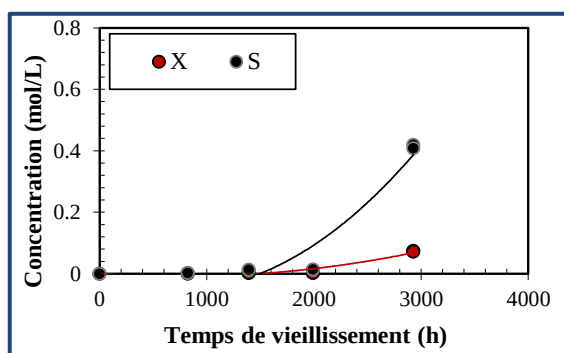


Figure 38. Evolutions des nombres de coupures de chaînes et des actes de réticulation des chaînes EPDM à 70°C dans l'air.

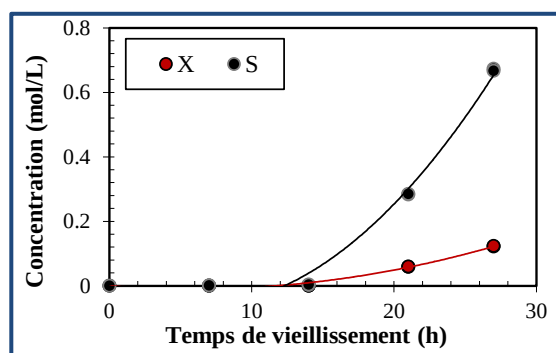


Figure 39. Evolutions des nombres de coupures de chaînes et des actes de réticulation des chaînes EPDM à 130°C dans l'air.

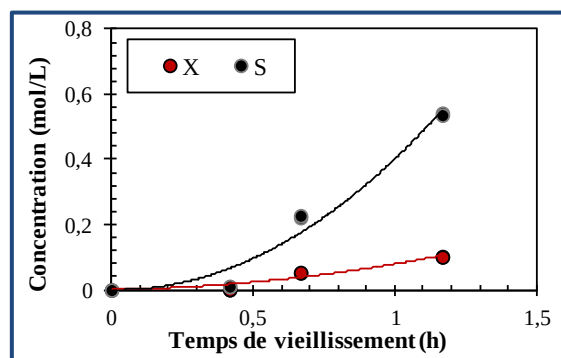


Figure 40. Evolutions des nombres de coupures de chaînes et des actes de réticulation des chaînes EPDM à 170°C dans l'air.

VI.2.1.2. Proposition du modèle cinétique

Les coupures de chaînes résultent de la coupure β des radicaux $PO^\bullet$ dans les réactions d'amorçage (k_{1u} et k_{1b}) et par diffusion hors de la cage (k_{6d}). En revanche, les actes de réticulation résultent du couplage des radicaux $P^\bullet$ et $PO_2^\bullet$ dans les réactions de terminaison

(k_4 , k_5 et k_{6b}) et de l'addition des radicaux $P^\bullet$ et $PO_2^\bullet$ sur la double liaison de l'ENB (k_{7a} et k_{7b}). Ainsi, les équations des nombres de coupures des chaînes (S) et d'actes de réticulation (X) s'écrivent :

$$\frac{dS}{dt} = \gamma_1 k_{1u} [POOH] + \gamma_1 k_{1b} [POOH]^2 + 2 \gamma_1 k_{6d} [PO^{\bullet\bullet}OP]_{cage} \quad \text{Équation 54}$$

$$\frac{dX}{dt} = \gamma_4 k_4 [P^\bullet]^2 + \gamma_5 k_5 [P^\bullet][PO_2^\bullet] + k_{6b} [PO^{\bullet\bullet}OP]_{cage} + k_{7a} [P^\bullet][F_{ENB}] + k_{7b} [PO_2^\bullet][F_{ENB}] \quad \text{Équation 55}$$

où γ_1 , γ_4 et γ_5 sont, respectivement, les rendements en coupures de chaînes et réticulation dans les réactions concernées.

VI.2.2. Matrice EPDM vulcanisée stabilisée

VI.2.2.1. Résultats expérimentaux

• Essais de gonflement et DMTA

Pour déterminer la densité de réticulation de la matrice EPDM, nous avons eu recours à des essais de gonflement dans le cyclohexane à température ambiante et de spectrométrie mécanique (DMTA). Les résultats obtenus par ces deux techniques pour la matrice EPDM vulcanisée stabilisée entre 130 et 170°C dans l'air sont comparés sur les Figures 41 à 44.

Les essais de gonflement donnent la concentration en chaînes élastiquement actives qui ne sont liées qu'aux nœuds chimiques (ponts inter-chaînes soufrés), alors que les essais de DMTA donnent la concentration de l'ensemble des chaînes élastiquement actives c'est-à-dire de celles liées à la fois aux nœuds chimiques et physiques (enchevêtrements). La différence de ces deux courbes (DMTA et gonflement) peut donc être attribuée à la présence de nœuds physiques dans le réseau macromoléculaire.

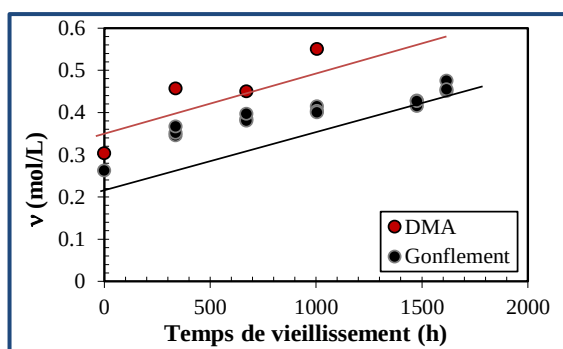


Figure 41. Evolution de la concentration des chaînes élastiquement actives de la matrice EPDM vulcanisée stabilisée à 130°C dans l'air. Mesures réalisées par gonflement et DMTA.

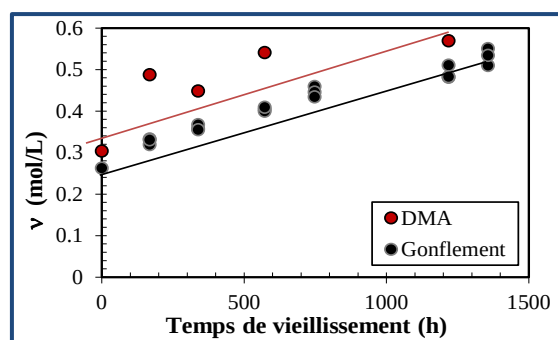


Figure 42. Evolution de la concentration des chaînes élastiquement actives de la matrice EPDM vulcanisée stabilisée à 140°C dans l'air. Mesures réalisées par gonflement et DMTA.

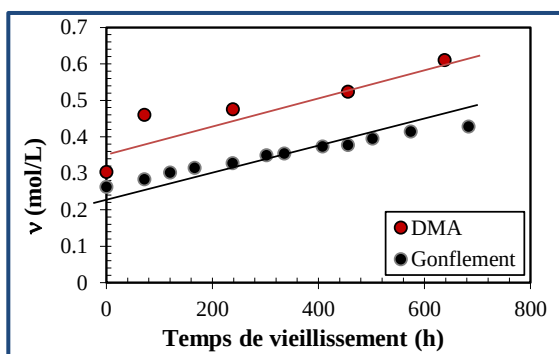


Figure 43. Evolution de la concentration des chaînes élastiquement actives de la matrice EPDM vulcanisée stabilisée à 150°C dans l'air. Mesures réalisées par gonflement et DMTA.

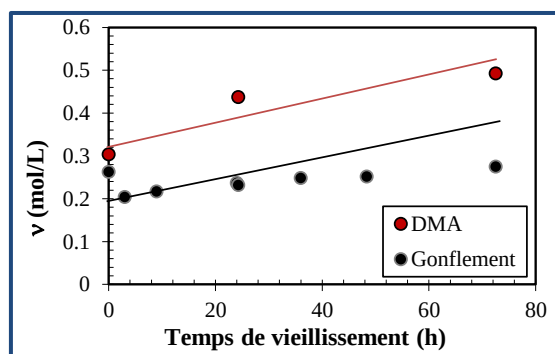


Figure 44. Evolution de la concentration des chaînes élastiquement actives de la matrice EPDM vulcanisée stabilisée à 170°C dans l'air. Mesures réalisées par gonflement et DMTA.

Quelle que soit la technique utilisée, la densité de réticulation augmente en fonction du temps d'exposition. Cette observation montre que les matériaux vulcanisés subissent majoritairement un mécanisme de post-réticulation des ponts inter-chaînes soufrés initié par l'oxydation (X_S). Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, les chaînes EPDM subissent simultanément des coupures (S) et des actes de réticulation (X et X_S). Au final, la variation de la concentration des chaînes élastiquement actives s'écrit :

$$\nu - \nu_0 = 2X_S + 2X - S \quad \text{Équation 56}$$

En supposant que le nombre de coupures de chaînes est négligeable devant le nombre d'actes de réticulation, il vient :

$$X + X_S = \frac{\nu - \nu_0}{2} \quad \text{Équation 57}$$

Les Figures 45 à 48 présentent les évolutions du nombre d'actes de réticulation de la matrice EPDM vulcanisée stabilisée entre 130 et 170°C dans l'air.

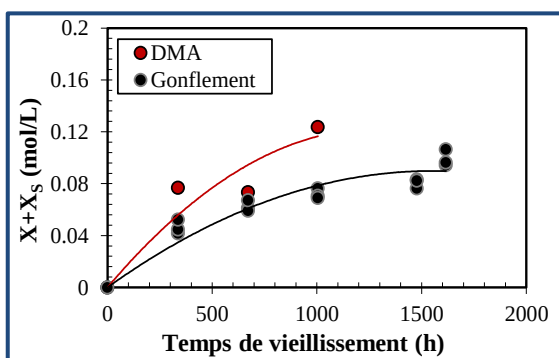


Figure 45. Evolution du nombre d'actes de réticulation de la matrice EPDM vulcanisée stabilisée à 130 °C dans l'air. Mesures réalisées par gonflement et DMTA.

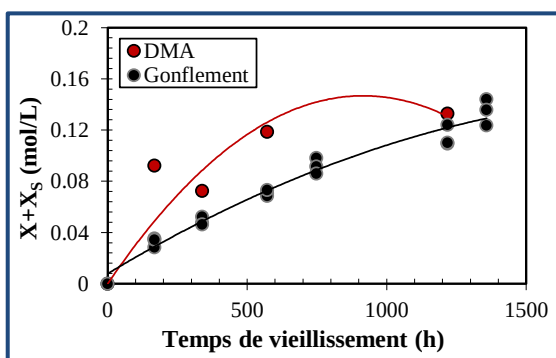


Figure 46. Evolution du nombre d'actes de réticulation de la matrice EPDM vulcanisée stabilisée à 140 °C dans l'air. Mesures réalisées par gonflement et DMTA.

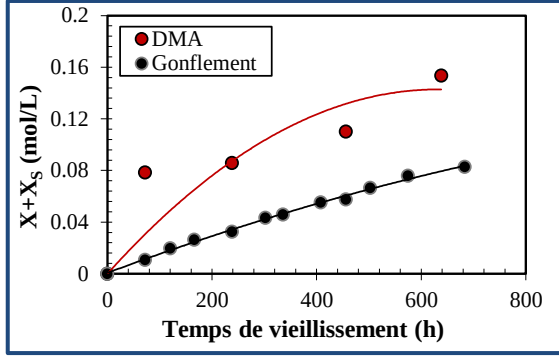


Figure 47. Evolution du nombre d'actes de réticulation de la matrice EPDM vulcanisée stabilisée à 150 °C dans l'air. Mesures réalisées par gonflement et DMTA.

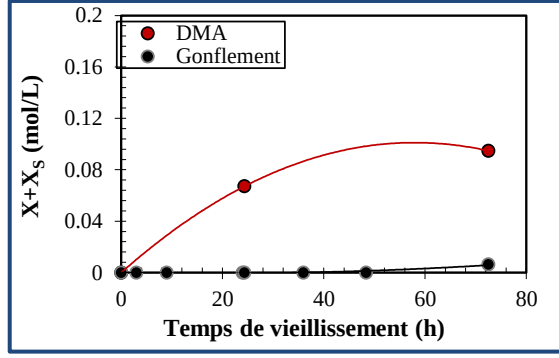
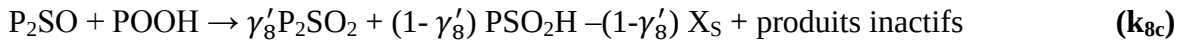
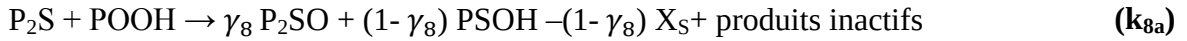


Figure 48. Evolution du nombre d'actes de réticulation de la matrice EPDM vulcanisée stabilisée à 170 °C dans l'air. Mesures réalisées par gonflement et DMTA.

VI.2.2.2. Proposition du modèle cinétique

Nous avons vu, dans la partie II.2, que la stabilisation par les structures soufrées des chaînes élastiquement actives (EPDM) contre l'oxydation conduisait à la rupture de liaisons C-S, c'est-à-dire à la disparition de ponts inter-chaînes soufrés. Ces réactions sont rappelées ci-dessous :



où γ_8 et γ'_8 sont les rendements en liaisons C-S rompues dans les réactions concernées.

Cependant, les acides sulfurés (acides sulféniques (PSOH), acides sulfiniques (PSO₂H) et acides sulfoniques (PSO₃H)) formés par oxydation du soufre peuvent facilement s'auto-condenser. Il s'agit d'un mécanisme cyclique à cinq atomes impliquant la formation d'une liaison hydrogène qui, dans le cas des acides sulféniques s'écrit [33, 34] :

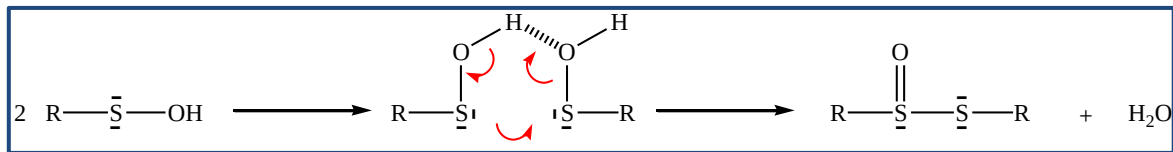


Figure 49. Réaction d'auto-condensation des acides sulféniques.

D'un point de vue cinétique, cette réaction peut être réécrite sous la forme :



Ainsi, l'équation (36) deviendrait :

$$\frac{d [PSOH]}{dt} = (1 - \gamma_8) k_{8a} [P_2S][POOH] - k_{8b} [PSOH][POOH] - k_{8f} [PSOH]^2 \quad \text{Équation 58}$$

A ce stade, il apparaît que l'ensemble de ces réactions d'auto-condensation ne vont pas permettre d'expliquer l'augmentation de la densité de réticulation au cours de la thermo-oxydation de la matrice EPDM vulcanisée au soufre, mais plutôt une plus faible vitesse de disparition des liaisons C-S.

Il existe sûrement d'autres réactions impliquant des structures soufrées pour expliquer les résultats expérimentaux observés précédemment. On soupçonne, par exemple, que le soufre libre (en excès) s'additionne sur les doubles liaisons de l'ENB pour former de nouveaux ponts inter-chaînes soufrés [35]. Rappelons aussi que des mécanismes de réversion/post-vulcanisation impliquant les ponts inter-chaines soufrés se produisent simultanément (voir partie III.1.2). En l'état actuel de nos connaissances, la variation du nombre de ponts inter-chaines soufrés peut s'écrire :

$$\frac{dX_S}{dt} = k_{10a} [Prec] - k_{10b} X_{Si} - (1 - \gamma_8) k_{8a} [P_2S][POOH] - (1 - \gamma'_8) k_{8c} [P_2SO][POOH] + k_{8f} [PSOH]^2 \quad \text{Équation 59}$$

VI.2.3. Elastomère EPDM industriel

VI.2.3.1. Résultats expérimentaux

Pour découpler les effets de la thermolyse et de l'oxydation, des essais de vieillissement accéléré dans l'air et sous vide ont été réalisés entre 130 et 170°C. L'évolution de la densité de réticulation a été déterminée selon deux approches.

La première a consisté à faire des mesures de gonflement dans le cyclohexane à température ambiante pour en déduire la concentration en chaînes élastiquement actives à partir de la théorie de Flory-Rehner modifiée par Kraus.

La deuxième approche a consisté à faire des essais mécaniques de traction uniaxiale pour en déduire la concentration en chaînes élastiquement actives à partir des théories de Smallwood (effet hydrodynamique des charges) et de Flory (module caoutchoutique).

VI.2.3.1.1. Détermination de la densité de réticulation

- **Essais de gonflement**

Les Figures 50 à 52 comparent les évolutions de la concentration des chaînes élastiquement actives dans l'air et sous vide entre 130 et 170°C. Ces résultats confirment l'existence d'un mécanisme de post-réticulation des ponts inter-chaînes soufrés initié par l'oxydation.

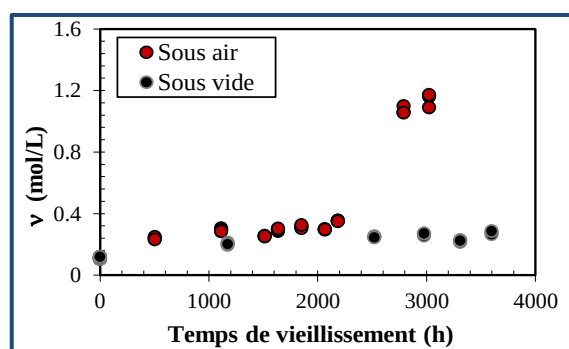


Figure 50. Evolutions de la concentration des chaînes élastiquement actives de l'élastomère EPDM industriel sous vide et dans l'air à 130°C. Mesures réalisées par gonflement.

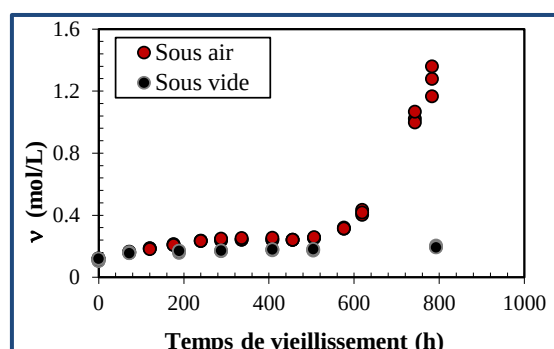


Figure 51. Evolutions de la concentration des chaînes élastiquement actives de l'élastomère EPDM industriel sous vide et dans l'air à 150°C. Mesures réalisées par gonflement.

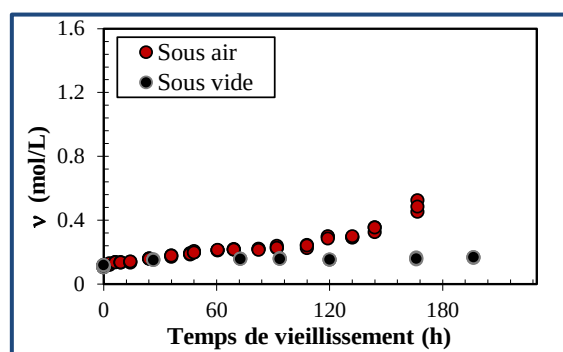


Figure 52. Evolutions de la concentration des chaînes élastiquement actives de l'élastomère EPDM industriel sous vide et dans l'air à 170°C. Mesures réalisées par gonflement.

• Traction uniaxiale

Les Figures 53 à 55 comparent les évolutions de la concentration des chaînes élastiquement actives dans l'air et sous vide entre 130 et 170°C.

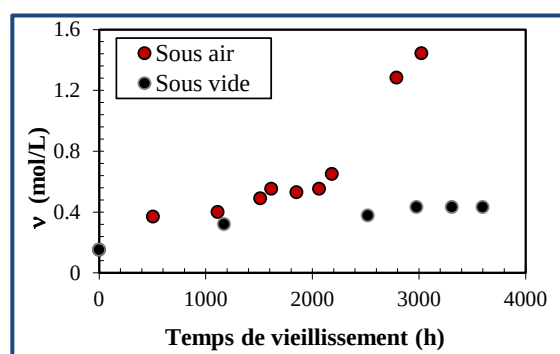


Figure 53. Evolutions de la concentration des chaînes élastiquement actives de l'élastomère EPDM industriel sous vide et dans l'air à 130°C. Mesures réalisées par traction uniaxiale.

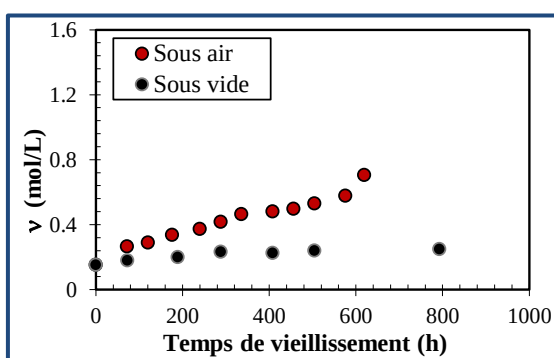


Figure 54. Evolutions de la concentration des chaînes élastiquement actives de l'élastomère EPDM industriel sous vide et dans l'air à 150°C. Mesures réalisées par traction uniaxiale.

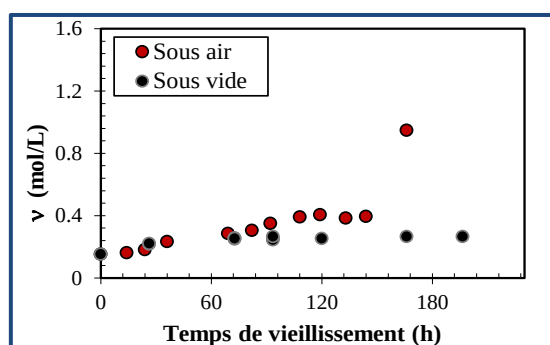


Figure 55. Evolutions de la concentration des chaînes élastiquement actives de l'élastomère EPDM industriel sous vide et dans l'air à 170°C. Mesures réalisées par traction uniaxiale.

La traction uniaxiale confirme les résultats de gonflement. Mais il apparaît clairement que la densité de réticulation déterminée par traction uniaxiale est plus forte que celle déterminée par gonflement quelque soit le temps et la température d'exposition. Pour mieux observer cette différence, les résultats obtenus, dans l'air, par ces deux techniques sont comparés sur les Figures 56 à 59.

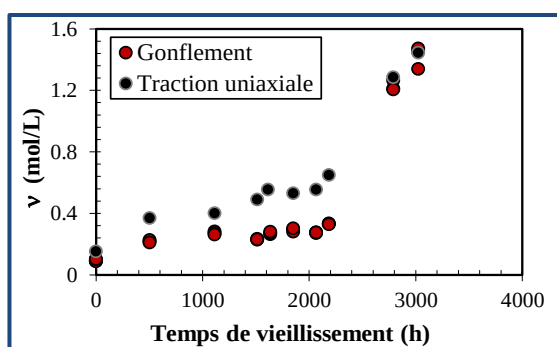


Figure 56. Evolutions de la concentration des chaînes élastiquement actives de l'élastomère EPDM industriel dans l'air à 130°C. Mesures réalisées par gonflement et traction uniaxiale.

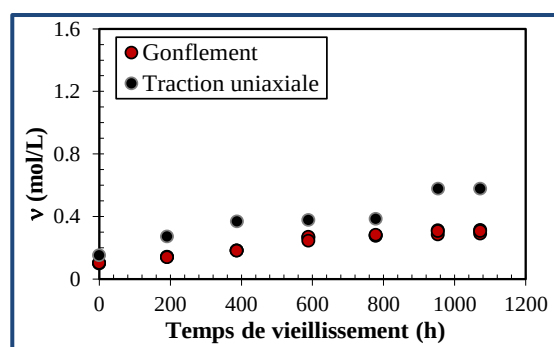


Figure 57. Evolutions de la concentration des chaînes élastiquement actives de l'élastomère EPDM industriel dans l'air à 140°C. Mesures réalisées par gonflement et traction uniaxiale.

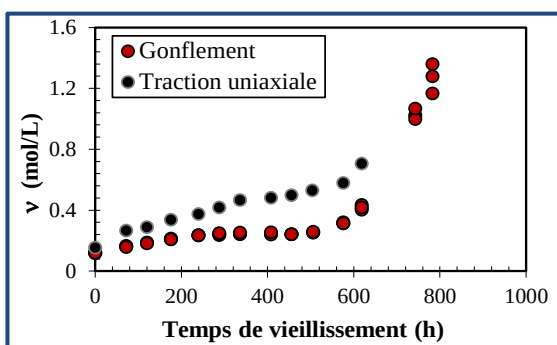


Figure 58. Evolutions de la concentration des chaînes élastiquement actives de l'élastomère EPDM industriel dans l'air à 150°C. Mesures réalisées par gonflement et traction uniaxiale.

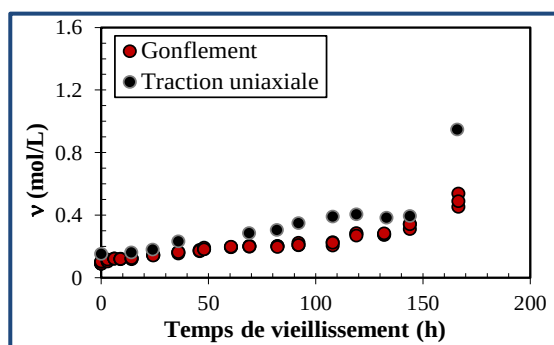


Figure 59. Evolutions de la concentration des chaînes élastiquement actives de l'élastomère EPDM industriel dans l'air à 170°C. Mesures réalisées par gonflement et traction uniaxiale.

VI.2.3.1.2. Détermination de la concentration en actes de réticulation et en scission de chaînes

Comme dans le cas de la matrice EPDM vulcanisée non chargée, l'équation (56) permet de relier les nombres de coupures de chaînes (S) et d'actes de réticulation (X et X_S) des chaînes EPDM et des ponts inter-chaînes soufrés de l'élastomère EPDM industriel.

En supposant que le nombre de coupures de chaînes est négligeable devant le nombre d'actes de réticulation, ce dernier peut être également déterminé en utilisant l'équation (57).

Les Figures 60 à 63 présentent les évolutions du nombre d'actes de réticulation dans l'élastomère EPDM industriel entre 130 et 170°C dans l'air.

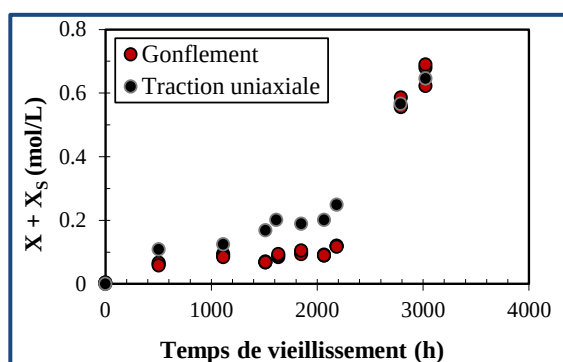


Figure 60. Evolution du nombre d'actes de réticulation de l'élastomère EPDM industriel à 130 °C dans l'air. Mesures réalisées par gonflement et traction uniaxiale.

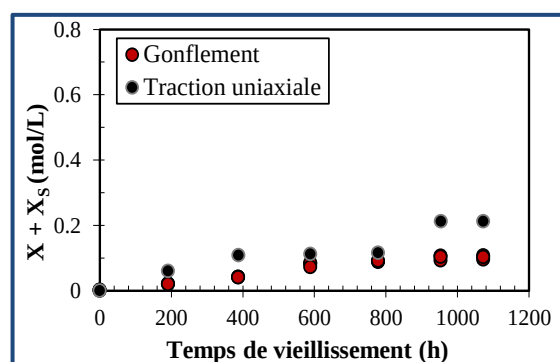


Figure 61. Evolution du nombre d'actes de réticulation de l'élastomère EPDM industriel à 140 °C dans l'air. Mesures réalisées par gonflement et traction uniaxiale.

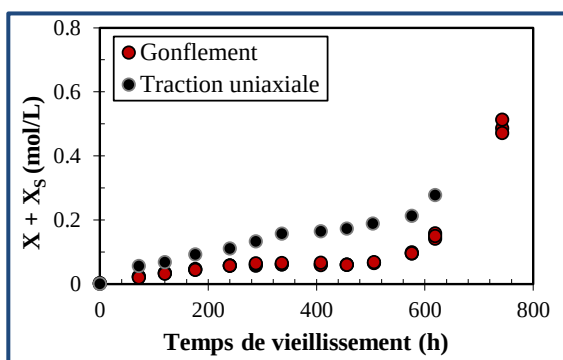


Figure 62. Evolution du nombre d'actes de réticulation de l'élastomère EPDM industriel à 150 °C dans l'air. Mesures réalisées par gonflement et traction uniaxiale.

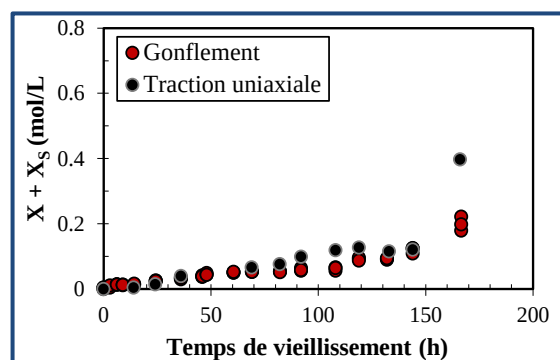


Figure 63. Evolution du nombre d'actes de réticulation de l'élastomère EPDM industriel à 170 °C dans l'air. Mesures réalisées par gonflement et traction uniaxiale.

Ces résultats indiquent que la création de nœuds chimiques (probablement de nouveaux ponts inter-chaînes soufrés) est accompagnée par la création de nœuds physiques (probablement de nouveaux enchevêtrements).

Conclusion

En guise de conclusion, le mécanisme général d'oxydation de l'élastomère EPDM industriel doit comporter l'ensemble des réactions chimiques présentées dans ce chapitre, c'est-à-dire les réactions d'oxydation des chaînes EPDM (k_{1u} à k_{7b}), les réactions de stabilisation par les structures soufrées (k_{8a} à k_{8f}), les réactions de stabilisation par le TMQ (k_{9a} à k_{9f}) et les réactions de réversion/post-vulcanisation des ponts inter-chaînes soufrés (k_{10a} et k_{10b}).

Le modèle cinétique général dérivé de ce mécanisme donne accès à l'évolution des concentrations des différentes espèces chimiques, mais aussi aux nombres de coupures de chaînes et actes de réticulation des chaînes EPDM et de rupture/formation des ponts inter-chaînes soufrés à partir desquels nous pouvons calculer la concentration des chaînes élastiquement actives (ν). Rappelons que dans l'hypothèse d'un réseau idéal, cette dernière est inversement proportionnelle à la masse molaire moyenne (M_c) des chaînes élastiquement actives :

$$M_c = \frac{\rho}{\nu} \quad \text{Équation 60}$$

Cette relation reste valide pour un réseau qui subit un processus prédominant de réticulation, ce qui est le cas pour la matrice de l'élastomère EPDM industriel de l'étude.

Le modèle cinétique permet donc de calculer un paramètre structural crucial pour la suite de cette étude, puisqu'il s'agit du paramètre principal d'entrée du modèle de comportement qui sera développé pour prédire le comportement mécanique de l'élastomère EPDM industriel.

Références

1. Flory, P.J., *Principles of polymer chemistry*. 1953: Cornell University Press.
2. Khelidj, N., Colin, X., Audouin, L., Verdu, J., Monchy-Leroy, C., Prunier, V., *Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part I. The case of "pure" radiochemical initiation*. Polymer Degradation and Stability, 2006. **91**(7): p. 1593-1597.
3. Khelidj, N., Colin, X., Audouin, L., Verdu, J., Monchy-Leroy, C., Prunier, V., *Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part II. Low temperature thermal oxidation*. Polymer Degradation and Stability, 2006. **91**(7): p. 1598-1605.
4. Colin, X., Fayolle, B., Audouin, L., Verdu, J., *About a quasi-universal character of unstabilised polyethylene thermal oxidation kinetics*. Polymer Degradation and Stability, 2003. **80**(1): p. 67-74.
5. Sarrabi, S., Colin, X., Tcharkhtchi, A., *Dégradation thermique du polypropylène au cours du rotomoulage. Partie II. Modélisation de la cinétique de thermooxydation*. Matériaux & Techniques, 2008. **96**(6): p. 281-294.
6. Calvert, J.G., Pitts, J.N., *Photochemistry*. 1966, New York: Wiley and sons.
7. Nait-Ali, L.K., Colin, X., Bergeret, A., *Kinetic analysis and modelling of PET macromolecular changes during its mechanical recycling by extrusion*. Polymer Degradation and Stability, 2011. **96**(2): p. 236-246.
8. El-Mazry, C., Ben Hassine, M., Correc, O., Colin, X., *Thermal oxidation kinetics of additive free polyamide 6-6*. Polymer Degradation and Stability, 2013. **98**(1): p. 22-36.
9. Calvert, P.D., Billingham, N.C., *Loss of additives from polymers: A theoretical model*. Journal of Applied Polymer Science, 1979. **24**(2): p. 357-370.
10. Colin, X., Monchy-Leroy, C., Audouin, L., Verdu, J., *Lifetime prediction of polyethylene in nuclear plants*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2007. **265**(1): p. 251-255.
11. Seguchi, T., Hashimoto, S., Arakawa, K.K., Hayakawa, N., Kawakami, W., Kuriyama, I., *Radiation Induced Oxidative Degradation of Polymers - I: Oxidation Region in Polymer Films Irradiated in Oxygen under Pressure*. Radiation Physics and Chemistry, 1981. **17**: p. 195-201.
12. Colin, X., Audouin, L., Verdu, J., *Thermal oxidation kinetics of unvulcanized unstabilized polyisoprene*. Rubber Chemistry and Technology, 2007. **80**(4): p. 621-641.
13. Coquillat, M., Verdu, J., Colin, X., Audouin, L., Nevière., *Thermal oxidation of polybutadiene. Part II-Mechanistic and kinetic schemes for additive free uncrosslinked polybutadiene*. Polymer Degradation and Stability, 2007. **92**(7): p. 1334-1342.
14. McMurry, H.L., Thornton, V., *Correlation of infrared spectra*. Analytical Chemistry, 1952. **24**(2): p. 318-334.
15. Colin, X., Audouin, L., Verdu, J., *Kinetic modelling of the thermal oxidation of polyisoprene elastomers. Part 1: Unvulcanized unstabilized polyisoprene*. Polymer Degradation and Stability, 2007. **92**(5): p. 886-897.
16. Rivaton, A., Cambon, S., Gardette, J.L., *Radiochemical ageing of EPDM elastomers: 2. Identification and quantification of chemical changes in EPDM and EPR films g-irradiated under oxygen atmosphere*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2005. **227**(3): p. 343-356.
17. Colthup, N.B., Journal of the Optical Society of America, 1950. **40**: p. 397-400.
18. Jing, C., Lei, Y., Jieping, Z., Sidong, L., Yongjun, C., Kui, X., *Drying kinetics and cross-linking of sulfur prevulcanized thick natural rubber latex film*. Rubber Chemistry and Technology, 2013. **86**(1): p. 57-67.

19. Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, S.E., *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. 3rd ed. 1990, Boston: Academic Press. 547.
20. Sahakaro, K., Naskar, N., Datta, R.N., Noordermeer, J.W.M., *Reactive blending, reinforcement and curing of NR/BR/EPDM compounds for tire sidewall applications*. Rubber Chemistry and Technology, 2007. **80**(1): p. 115-138.
21. Weng, G., et al., *Crack initiation and evolution in vulcanized natural rubber under high temperature fatigue*. Polymer Degradation and Stability. **96**(12): p. 2221-2228.
22. Sugiura, M., Horii, M., Hayashi, H., Sasayama, M., *Application of sepiolite to prevent bleeding and blooming for EPDM rubber composition*. Applied Clay Science, 1996. **11**(2-4): p. 89-97.
23. Choi, S.S., Chung, H.S., Joo, Y.T., Yang, K.M., Lee, S.H., *Analysis of whitening phenomenon of EPDM article by humid aging*. Journal of Applied Polymer Science, 2012. **123**(4): p. 2451-2457.
24. Colin, X., Audouin, L., Verdu, J., Le Huy, M., *Kinetic modelling of the thermal oxidation of polyisoprene elastomers. Part 2: Effect of sulfur vulcanization on mass changes and thickness distribution of oxidation products during thermal oxidation*. Polymer Degradation and Stability, 2007. **92**(5): p. 898-905.
25. Richaud, E., Monchy-Leroy, C., Colin, X., Audouin, L., Verdu, J., *Kinetic modelling of stabilization coupled with stabilizer loss by evaporation. Case of dithioester stabilized polyethylene*. Polymer Degradation and Stability, 2009. **94**(11): p. 2004-2014.
26. Richaud, E., Colin, X., Monchy-Leroy, C., Audouin, L., Verdu, J., *Polyethylene stabilization against thermal oxidation by a trimethylquinoleine oligomer*. Polymer Degradation and Stability, 2009. **94**(3): p. 410-420.
27. Klemchuk, P.P., Gande, M.E., *Stabilization mechanisms of hindered amines*. Polymer Degradation and Stability, 1988. **22**(3): p. 241-274.
28. Klemchuk, P.P., Gande, M.E., Cordola, E., *Hindered Amine Mechanisms: Part III- Investigations using isotopic labelling*. Polymer Degradation and Stability, 1990. **27**(1): p. 65-74.
29. Richaud, E., Colin, X., Monchy-Leroy, C., Audouin, L., Verdu, J., *Polyethylene stabilization against thermal oxidation by a trimethylquinoleine oligomer*. Polymer Degradation and Stability 2009. **94**(3): p. 410-420.
30. Khelidj, N., *Vieillissement d'isolants de câbles en polyéthylène en ambiance nucléaire*. 2006, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers: Paris. p. 264.
31. Colin, X., Audouin, L., Verdu, J., *Kinetic modelling of the thermal oxidation of polyisoprene elastomers. Part 3: Oxidation induced changes of elastic properties*. Polymer Degradation and Stability, 2007. **92**(5): p. 906-914.
32. Saito, O., *On the effect of high energy radiation to polymers I. Cross-linking and degradation*. Journal of the Physical Society of Japan, 1958. **13**(2): p. 198-206.
33. Acharjee, S.R., Bhattacharjee, S.K., *Formation and disproportionation of arene sulfenic acids*. Journal of Applied Chemistry, 2013. **3**(6): p. 40-45.
34. Shelton, J.R., *Review of basic oxidation Processes in elastomers*. Rubber Chemistry and Technology, 1972. **45**(2): p. 359-380.
35. Gunasekaran, S., Natarajan, R.K., Kala, A., *FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2007. **68**(2): p. 323-330.

Chapitre IV

Conséquences de la thermo-oxydation sur les propriétés mécaniques de l'EPDM industriel : Étude expérimentale et modélisation

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à l'effet du vieillissement thermique sur la réponse mécanique et les propriétés mécaniques ultimes de l'élastomère EPDM industriel. Dans un premier lieu, nous présenterons le protocole expérimental, à savoir le matériau d'étude et les différents essais mécaniques réalisés. Ensuite, nous nous focaliserons sur les conséquences du vieillissement thermique sur le comportement monotone du matériau. Nous présenterons, tout d'abord, une revue succincte des principaux modèles hyperélastiques utilisés usuellement dans la littérature. Nous introduirons, par la suite, quelques éléments sur la mécanique de la rupture, qui nous serviront de base pour construire les outils prédictifs. Les résultats expérimentaux obtenus en chargement monotone seront ensuite présentés et une prédiction du comportement du matériau à long terme sera ainsi élaborée en se basant sur le principe d'équivalence temps-température.

Dans un second lieu, nous montrerons l'effet du vieillissement thermique sur la réponse viscoélastique du matériau en grandes déformations. En se basant sur les résultats expérimentaux, un modèle de type visco-hyperélastique intégrant les cinétiques matériaux sera établi.

Table des matières

I. Protocole expérimental	167
I.1. Matériau de l'étude	167
I.2. Essais mécaniques	167
I.2.1. Traction monotone.....	167
I.2.2. Multi-relaxations en traction uniaxiale	168
I.2.3. Couplage thermomécanique en relaxation	168
I.2.4. Adoucissement cyclique en traction uniaxiale.....	169
I.2.5. Mécanique de la rupture.....	169
II. Effet du vieillissement thermique sur le comportement monotone en grandes déformations	170
II.1. Formalisme des grandes déformations.....	170
II.1.1. Description du mouvement : Cinématique	170
II.1.2. Description des tenseurs des déformations	172
II.1.3. Description des tenseurs des contraintes	173
II.1.4. Description de la densité d'énergie de déformation.....	174
II.2. Rappel sur les modèles hyperélastiques.....	175
II.2.1. Modèles phénoménologiques	175
II.2.2. Modèles statistiques	177
II.3. Eléments sur la mécanique de la rupture des élastomères	184
II.4. Résultats expérimentaux	186
II.4.1. Traction uniaxiale	186
II.4.2. Energie de déchirement.....	188
II.5. Choix d'une fonction de densité d'énergie	190
II.6. Equivalence temps-température.....	190
II.7. Prédiction des propriétés à la rupture.....	193
II.7.1. Objectif de la prédiction.....	193
II.7.2. Hypothèses et méthodologie	194
II.7.3. Résumé de la méthode de prédiction basée sur le défaut intrinsèque	197
II.7.4. Résultats de la prédiction	198
II.7.5. Conclusion partielle sur le critère basé sur le défaut intrinsèque.....	200
III. Effet du vieillissement thermique sur le comportement viscoélastique en grandes déformations	201
III.1. Observations expérimentales.....	202
III.1.1. Comportement mécanique du matériau vierge	202
III.1.2. Vieillissement thermique	205
III.2. Modélisation du comportement mécanique	210
III.2.1. Cinématique en grandes déformations.....	211
III.2.2. Équations de comportement.....	213
III.2.3. Cinétiques et paramètres matériaux	216
III.3. Conclusion partielle sur le modèle de comportement.....	222
Références.....	224

I. Protocole expérimental

I.1. Matériau de l'étude

Il s'agit d'étudier l'évolution des propriétés mécaniques de l'élastomère EPDM industriel après vieillissement thermique accéléré, dont la procédure est présentée dans le chapitre II-partie III. Ce matériau d'étude constitue la gaine extérieure de la jonction RF. Tous les essais mécaniques ont été réalisés au Laboratoire de Mécanique de Lille (LML) de l'Université Lille 1 Sciences et Technologies.

I.2. Essais mécaniques

I.2.1. Traction monotone

Les essais de traction monotone ont été effectués à température ambiante sur une machine électromécanique de type Instron-5800 équipée d'une cellule de charge de 1 kN. La commande de la machine et l'enregistrement des données ont été réalisés à l'aide du logiciel Bluehill.

Les essais ont été effectués sur des éprouvettes de l'élastomère EPDM industriel à différents stades de vieillissement. Les éprouvettes ont été prélevées en utilisant un emporte-pièce. Elles sont de géométrie haltère de 3,8 mm d'épaisseur, de 3,6 mm de largeur et de 25,4 mm de longueur utile (Figure 1). Le principe de la traction monotone consiste à placer une éprouvette du matériau entre les mors d'une machine de traction et lui imposer une déformation dans une seule direction (uniaxiale) jusqu'à sa rupture. Ce type de chargement mécanique nous permet de suivre les évolutions des propriétés élastiques et des propriétés ultimes : la contrainte σ_r , l'allongement à la rupture ε_r et la densité d'énergie de déformation à la rupture W_c .

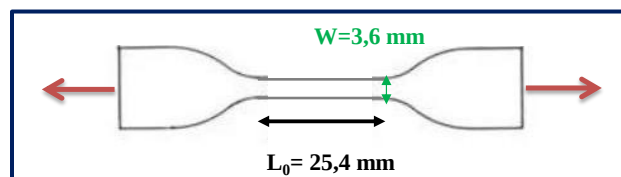


Figure 1. Géométrie haltère des éprouvettes de traction.

Pour chaque condition de vieillissement, sept essais ont été réalisés afin de vérifier la reproductibilité de la mesure et prendre en compte les dispersions naturelles liées à ce type de propriétés. Des mesures vidéo-métriques utilisant la technologie développée par Appolor (vidéo-

traction), avec une vitesse de déformation vraie locale fixée à $0,001 \text{ s}^{-1}$, ont été effectuées. Elles sont comparées aux données traitées en utilisant le déplacement global de la machine (Figure 2). Les résultats montrent qu'il est nécessaire de corriger ces dernières en multipliant les déformations obtenues par un facteur correctif. Cette méthodologie a été appliquée ensuite à tous nos résultats permettant ainsi de simplifier la procédure expérimentale qui, lorsque nous utilisons l'extensométrie sans contact, se révèle assez chronophage.

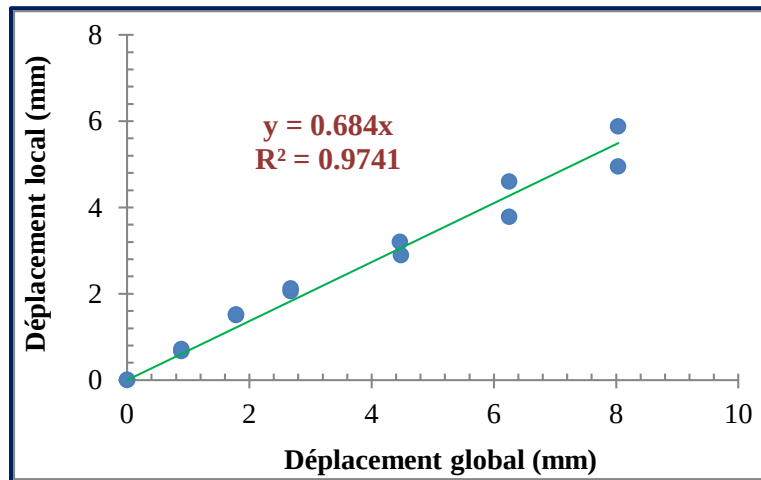


Figure 2. Comparaison des mesures locales et globales.

I.2.2. Multi-relaxations en traction uniaxiale

Les essais de multi-relaxations (sur un cycle charge-décharge) ont été effectués à température ambiante sur une machine Instron de type électro-pulse équipée du système vidéo-traction.

Ce type d'essais permet d'évaluer les effets du vieillissement sur les propriétés visco-hyperélastiques du matériau. Nous avons suivi les évolutions des relaxations des contraintes suite à trois échelons de déformations imposées : 40%, 70% et 100%, en chargement et en déchargement. Les éprouvettes prélevées sont identiques à celles utilisées pour la traction monotone. Sept essais par condition de vieillissement ont également été réalisés afin d'estimer la dispersion des résultats.

I.2.3. Couplage thermomécanique en relaxation

Ces essais de couplage sont des essais de relaxation des contraintes en température réalisés sur une machine électromécanique de type Instron-5800 équipée du système vidéo-

traction et d'une étuve ventilée. Ces essais de relaxation correspondent à des essais de vieillissement thermique sous déformation imposée. Pour ces essais, quatre températures ont été retenues : 130, 150, 170 et 200°C. La vitesse de déformation vraie locale, imposée pour la rampe permettant d'atteindre la déformation maximale, a été fixée à $0,001 \text{ s}^{-1}$. Les éprouvettes sont identiques à celles présentées précédemment et le même nombre d'essais par condition de vieillissement a été réalisé.

I.2.4. Adoucissement cyclique en traction uniaxiale

Les essais cycliques en traction uniaxiale ont été effectués à température ambiante et à une vitesse de déformation vraie locale de $0,001 \text{ s}^{-1}$ sur une machine Instron de type électro-pulse équipée du système vidéo-traction. Ces essais consistent à faire subir à l'éprouvette 20 cycles de charge-décharge de 0 jusqu'à une déformation maximale de 120%. Ces essais permettent de suivre, en particulier, les effets du vieillissement sur l'adoucissement cyclique du matériau. Pour chaque condition, sept essais ont également été réalisés sur des éprouvettes de même géométrie que celles présentées précédemment.

I.2.5. Mécanique de la rupture

Les essais de mécanique de la rupture ont été effectués à température ambiante sur une machine électromécanique de type Instron-5800. La commande de la machine et l'enregistrement des données ont été réalisés à l'aide du logiciel Bluehill.

Les essais ont été réalisés sur des éprouvettes extraites du matériau industriel à différents stades de vieillissement. L'utilisation de l'approche de la mécanique de la rupture nécessite de réaliser des essais mécaniques sur des échantillons préalablement entaillés. Nous en déduisons la valeur de l'énergie de déchirement (équivalente au taux de restitution d'énergie ou à l'intégrale J en élasticité).

Dans notre étude, la géométrie de l'éprouvette retenue est celle à double entaille latérale, plus communément appelée DENT (pour Double Edge Notched in Tension). Ses dimensions sont de 3,8 mm d'épaisseur, 25 mm de largeur, 60 mm de longueur utile, la longueur des fissures notée a étant fixée à 5 mm (Figure 3). La sollicitation est en traction et la force est imposée perpendiculairement au plan formé par les entailles. La vitesse de la traverse initiale a été fixée à 15 mm/min.

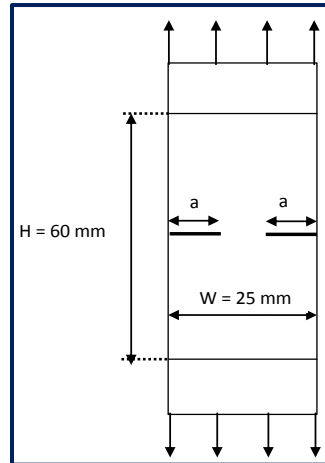


Figure 3. Eprouvette entaillée de géométrie DENT pour les essais de la mécanique de la rupture.

II. Effet du vieillissement thermique sur le comportement monotone en grandes déformations

II.1. Formalisme des grandes déformations

II.1.1. Description du mouvement : Cinématique

Un comportement est dit hyperélastique s'il vérifie les trois critères suivants : il existe une configuration de référence libre de contrainte, le matériau ne dissipe pas d'énergie et le comportement du matériau est décrit par une densité d'énergie libre spécifique ψ qui est fonction des déformations et de la température. Les élastomères, ont un comportement généralement considéré comme hyperélastique, présentant des taux d'extensibilité très importants mais réversibles. Pour décrire leur comportement, il est nécessaire d'utiliser des grandeurs mécaniques définies en grandes transformations ou selon le terme en vigueur, en déformations finies.

D'un point de vue cinématique, en mécanique, la description des grandeurs physiques et mécaniques peut être réalisée selon deux approches : une approche matérielle (Lagrangienne) qui nécessite la connaissance d'une configuration de référence et une description spatiale (Eulerienne) qui ne s'attache qu'à la configuration actuelle.

De manière très schématique, les variables de Lagrange se révèlent en général bien adaptées à l'étude des mouvements des corps solides et les variables d'Euler à l'étude des écoulements des fluides, mais les deux formalismes peuvent être utilisés dans tout problème mécanique.

Dans une description Lagrangienne, le mouvement d'un solide peut être défini, par rapport à la configuration de référence C_0 , par la fonction vectorielle Φ :

$$x = \Phi(X, t) \quad \text{Équation 1}$$

La fonction Φ donne une description globale du mouvement d'un point matériel M à la position x à l'instant actuel t (configuration actuelle C_t) qui occupait la position X à l'instant t_0 (configuration initiale non déformée C_0) après avoir subi une déformation dans la configuration de référence C_0 .

Ainsi, nous pouvons introduire le vecteur déplacement u du point matériel M entre la configuration de référence et la configuration actuelle (Figure 4) :

$$u(X, t) = \Phi(X, t) - X = x - X \quad \text{Équation 2}$$

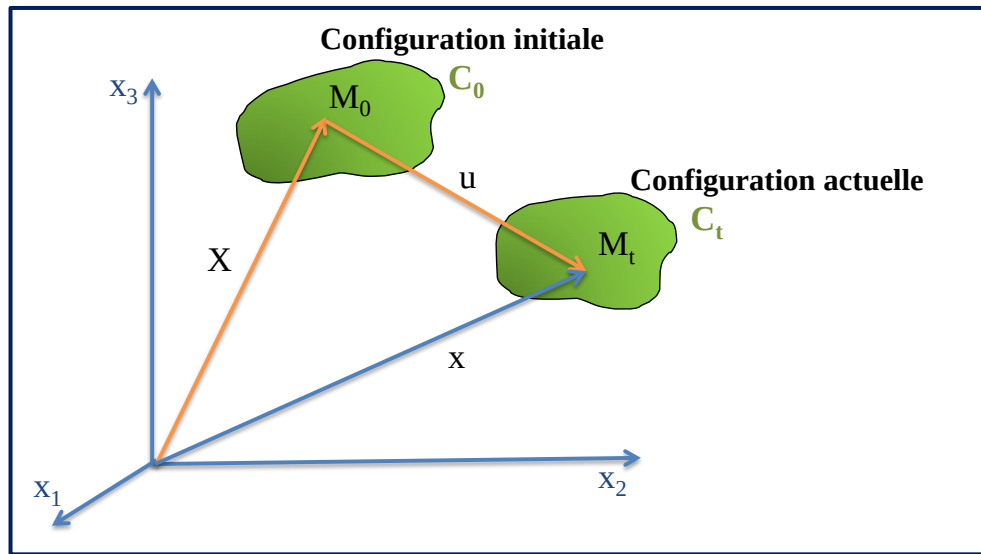


Figure 4. Configurations initiale et actuelle.

Afin de décrire les transformations géométriques locales associées à ces grandes déformations, nous introduisons le tenseur gradient des déformations. En adoptant la description Lagrangienne le tenseur gradient de déformation F est donné par :

$$F = \frac{\partial x}{\partial X} \quad \text{Équation 3}$$

Si nous considérons un élément infinitésimal de longueur dX dans la configuration initiale et son image dx dans la configuration déformée, nous pouvons écrire :

$$dx = FdX \quad \text{Équation 4}$$

Le déterminant de F , appelé Jacobien et noté J , traduit la variation locale de volume du solide entre t_0 et t . En se basant sur le principe de non-interpénétration de la matière, le Jacobien est toujours positif et égale à 1 quand le matériau est incompressible :

$$J = \text{Det } F > 0 \quad \text{Équation 5}$$

II.1.2. Description des tenseurs des déformations

Les tenseurs des déformations permettent de décrire la transformation totale subie par le solide (déformation et rotation au voisinage d'un point matériel) entre la configuration initiale C_0 et une configuration actuelle C_t . Pour déterminer la déformation, il faut éliminer la partie relative aux rotations. Le changement de forme se caractérise alors par les variations de longueur et de l'angle. Nous considérons deux vecteurs dX_1 et dX_2 dans la configuration de référence se transformant respectivement en dx_1 et dx_2 après déformation. Nous pouvons alors écrire :

$$dx_1 dx_2 = (F dX_1)(F dX_2) = (dX_1 F^T)(F dX_2) \quad \text{Équation 6}$$

Dans la description Lagrangienne (par rapport à la configuration de référence), nous pouvons introduire alors le tenseur symétrique des dilatations ou encore de Cauchy-Green droit C , qui permet de caractériser les variations de longueurs et d'angles, défini par :

$$C = F^T F \quad \text{Équation 7}$$

L'équation (6) peut donc être réécrite :

$$dx_1 dx_2 = dX_1 C dX_2 \quad \text{Équation 8}$$

Dans une description Eulérienne, cette caractérisation se fait par le tenseur des dilatations de Cauchy-Green gauche B :

$$B = F F^T \quad \text{Équation 9}$$

avec

$$dX_1 dX_2 = (F^{-1} dx_1)(F^{-1} dx_2) = (dx_1 (F^{-1})^T)(F^{-1} dx_2) \quad \text{Équation 10}$$

Nous pouvons donc écrire :

$$dX_1 dX_2 = dx_1 B^{-1} dx_2 \quad \text{Équation 11}$$

A partir de ces deux tenseurs, deux mesures classiques des déformations non-linéaires sont définies : un tenseur de déformation Lagrangien ou de Green E , dit de Green-Lagrange, et un tenseur de déformation eulérien A , dit d'Euler-Almansi :

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2}(\mathbf{C} - \mathbf{I}) \quad \text{Équation 12}$$

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}(\mathbf{I} - \mathbf{B}^{-1}) \quad \text{Équation 13}$$

où $\mathbf{I}$ correspond au tenseur identité.

Chaque tenseur de déformation ainsi défini ($\mathbf{C}$ et $\mathbf{B}$) est symétrique. Si nous considérons le tenseur des déformations de Cauchy-Green droit $\mathbf{C}$, ses invariants principaux I_1 , I_2 et I_3 apparaissent dans l'expression caractéristique de $\mathbf{C}$ soit :

$$\det(\mathbf{C} - \lambda \mathbf{I}) = -\lambda^3 + I_1 \lambda^2 - I_2 \lambda + I_3 \quad \text{Équation 14}$$

Si nous notons C_1 , C_2 et C_3 les valeurs propres positives de $\mathbf{C}$, et λ_1 , λ_2 et λ_3 les valeurs propres de $\mathbf{F}$, nous pouvons définir les invariants principaux :

$$\text{Premier invariant} \quad I_1 = \text{tr}(\mathbf{C}) = C_1 + C_2 + C_3 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \quad \text{Équation 15}$$

$$\begin{aligned} \text{Deuxième invariant} \quad I_2 &= \frac{1}{2}[\text{tr}(\mathbf{C})^2 - \text{tr}(\mathbf{C}^2)] = C_1 C_2 + C_2 C_3 + C_1 C_3 \\ &= \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_1^2 \lambda_3^2 \end{aligned} \quad \text{Équation 16}$$

$$\text{Troisième invariant} \quad I_3 = \text{Det}(\mathbf{C}) = C_1 C_2 C_3 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2 = J^2 \quad \text{Équation 17}$$

II.1.3. Description des tenseurs des contraintes

Le tenseur des contraintes est une représentation utilisée en mécanique des milieux continus pour caractériser l'état de contraintes, c'est-à-dire les efforts intérieurs mis en jeu entre les portions déformées du milieu.

Pour une particule en équilibre de centre M, il existe nécessairement des relations entre les divers vecteurs de contraintes. En effet, les contraintes autour d'un point sont définies à partir de la résultante des efforts internes à travers un élément de surface relatif à une configuration donnée (Figure 5).

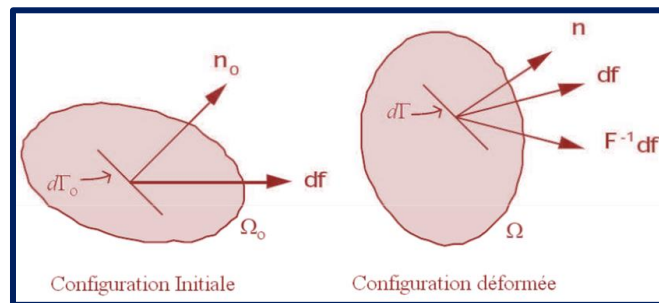


Figure 5. Détermination des tenseurs des contraintes.

Comme pour le cas des déformations, nous pouvons utiliser la description Lagrangienne ou Eulérienne, ou même une formulation mixte. Plusieurs mesures de contraintes existent en analyse non-linéaire.

- **Tenseur de contraintes de Cauchy σ**

Dans la configuration de référence, les éléments de forces df s'exercent sur un élément de surface dS qui devient un élément de surface ds dans la configuration actuelle (Figure 5). La relation entre ces grandeurs vectorielles dans la configuration actuelle nous conduira à l'expression du tenseur symétrique des contraintes de Cauchy (contraintes vraies) :

$$df = \sigma n_0 ds \quad \text{Équation 18}$$

où n_0 est le vecteur unitaire normal à la surface.

- **Tenseurs de Piola-Kirchhoff Π et S**

En grandes transformations, d'autres types de tenseurs de contraintes peuvent être définies tels que le premier tenseur non symétrique de Piola-Kirchhoff (Boussinesq) appelé aussi contrainte nominale et noté « Π », qui est ni Eulérien ni Lagrangien. Il est défini par le rapport des forces dans la configuration actuelle déformée, et la section dans la configuration initiale :

$$df = \Pi n_0 ds \quad \text{Équation 19}$$

La transformation de la résultante des efforts internes sur la configuration initiale permet de définir le second tenseur symétrique de Piola-Kirchhoff noté « S » qui est un tenseur s'écrivant uniquement à partir des quantités Lagrangiennes (contraintes nominales), mais il est dépourvu de sens physique :

$$df = S n ds \quad \text{Équation 20}$$

Ces trois tenseurs de contraintes sont liés par la relation suivante :

$$\Pi = J F^{-1} \sigma F^{-T} = F^{-1} S \quad \text{Équation 21}$$

II.1.4. Description de la densité d'énergie de déformation

Pour définir la loi de comportement, les fonctions de densité d'énergie de déformation W sont développées en considérant un matériau parfaitement élastique pour lequel le tenseur du gradient de déformations en un point matériel M ne dépend que de l'état actuel de la déformation, et non de son histoire.

Nous parlons alors d'une grandeur objective, c'est-à-dire indépendante du référentiel d'observation. La densité d'énergie de déformation W est uniquement fonction de la variable $\mathbf{F}$ au point M .

En utilisant les équations classiques de la thermo-élasticité [1] (premier et second principe de la thermodynamique des milieux continus), et dans le cas des élastomères supposés homogènes, isotropes et incompressibles, les contraintes et les déformations dérivent du potentiel W .

Par exemple, la contrainte vraie de Cauchy s'exprime comme suit :

$$\boldsymbol{\sigma} = -p\mathbf{I} + 2\mathbf{B} \frac{\partial W}{\partial \mathbf{B}} \quad \text{Équation 22}$$

où p est la pression hydrostatique, due à l'incompressibilité, et généralement inconnue du problème. Pour la déterminer, nous utilisons les conditions aux limites spécifiques du cas traité.

L'hypothèse d'isotropie (mêmes propriétés mécaniques dans toutes les directions) permet d'écrire la densité d'énergie de déformation en fonction des invariants du tenseur $\mathbf{C}$ (ou $\mathbf{B}$) ou alternativement en fonction des élongations principales $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ (valeurs propres du tenseur du gradient de déformations). Ainsi, W peut être par exemple formulé de la façon suivante :

$$W = W(\mathbf{C}) = W(I_1, I_2, I_3) \quad \text{Équation 23}$$

II.2. Rappel sur les modèles hyperélastiques

Depuis 1940, de nombreux modèles ont été développés pour décrire la réponse hyperélastique des polymères dans le cas général et, plus particulièrement, des élastomères en conditions de chargement statique. En fonction du taux de déformation atteint, plusieurs formes de lois de comportement peuvent être utilisées.

Deux grandes familles de modèles existent : la première propose des modèles macroscopiques ou phénoménologiques, la seconde consiste en une approche statistique (dite également physiquement fondée ou macromoléculaire) prenant en compte la microstructure du réseau macromoléculaire.

II.2.1. Modèles phénoménologiques

Il s'agit de modèles macroscopiques qui rendent compte du comportement mécanique global du matériau et ne font appel à aucune connaissance liée à la microstructure du matériau. Par conséquent, ces modèles permettent de reproduire, d'un point de vue purement

mathématique, les données expérimentales sans forcément donner un sens physique aux constantes matérielles.

Dans cette partie, nous nous intéressons plus particulièrement aux deux modèles phénoménologiques les plus utilisés à savoir le modèle de Mooney-Rivlin généralisé [2] et le modèle d'Ogden [3].

II.2.1.1. Modèle de Mooney-Rivlin généralisé

Avant l'apparition de la théorie gaussienne, Mooney [2] a développé un modèle dans lequel il a proposé une expression générale de l'énergie de déformation sans se préoccuper de l'interprétation moléculaire de ses termes.

La densité d'énergie de déformation est écrite, sous l'hypothèse d'incompressibilité, en fonction des deux premiers invariants de $\mathbf{C}$ comme une somme d'une série de puissances : les différences de ces trois invariants avec leurs valeurs initiales ($\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = 1$, donc $I_{10} = I_{20} = 3$ et $I_{30} = 1$), soit :

$$W = C_0 + C_1(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3) + C_3(I_3 - 1) + \dots \quad \text{Équation 24}$$

où les C_i sont des constantes matériaux et I_1 , I_2 et I_3 sont les trois invariants du tenseur $\mathbf{C}$.

Dans le cas d'un réseau incompressible et isotrope, l'expression devient une approximation du premier ordre et se limite aux deux premiers invariants :

$$W(I_1, I_2) = C_0 + C_1(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3) \quad \text{Équation 25}$$

où $C_1 = G/2$ et G est le module de cisaillement.

Ce modèle reste de loin le plus utilisé pour sa simplicité et sa capacité à refléter convenablement les essais de comportement des élastomères de Treloar sur le caoutchouc naturel à déformation modérée (jusqu'à 100%) [4].

Pour améliorer l'extension du modèle de Mooney vers des niveaux de déformation plus importants (supérieurs à 400%), Rivlin [5] a donné une forme généralisée de la dernière expression du potentiel de l'énergie de déformation de Mooney en utilisant la série de Taylor, tout en respectant les hypothèses faites par ce dernier (isotropie et incompressibilité). Il s'agit d'une forme polynomiale faisant intervenir les deux premiers invariants :

$$W(I_1, I_2) = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} C_{ij} (I_1 - 3)^i (I_2 - 3)^j \quad \text{Équation 26}$$

avec $C_{00} = 0$.

Cette loi généralisée de Mooney-Rivlin est l'un des modèles phénoménologiques les plus utilisés. Elle est implémentée dans différents codes de calcul par éléments finis.

II.2.1.2. Densité d'énergie d'Ogden

En 1972, Ogden [3], reprend l'idée d'exprimer la densité d'énergie en fonction des élongations principales et généralise ce concept. Il a proposé une forme mathématique en série de puissances réelles de la densité d'énergie de déformation W :

$$W = \sum_{i=1}^3 \frac{\mu_i}{\alpha_i} (\lambda_1^{\alpha_i} + \lambda_2^{\alpha_i} + \lambda_3^{\alpha_i} - 3) \quad \text{Équation 27}$$

où $(\mu_i, \alpha_i) > 0$ pour toutes les déformations non nulles (pour que W puisse assurer une réponse physique raisonnable) et μ_i, α_i sont les paramètres matériaux du potentiel.

Ogden a proposé alors un modèle à six paramètres capable de reproduire les essais de Treloar [4] avec une très bonne précision en traction uniaxiale, en cisaillement pur et en extension équi-biaxiale.

La forme mathématique de ce modèle est suffisamment riche pour permettre d'approcher n'importe quelle fonction W avec peu de paramètres. Nous remarquerons qu'à l'ordre 1 et pour $\alpha = 2$, nous retrouvons le modèle Néo-Hookéen.

II.2.2. Modèles statistiques

Les élastomères sont formés de longues chaînes orientées de façon aléatoire sous forme de pelote statistique. Ces chaînes macromoléculaires sont reliées entre elles par des ponts chimiques formés pendant le processus de réticulation. L'élasticité d'origine entropique de la phase amorphe est liée aux différentes configurations statistiques que peuvent adopter ces chaînes macromoléculaires. Sous l'effet d'une sollicitation, l'orientation des chaînes induit la chute de l'entropie, ce qui engendre une force de rappel qui tend à ramener les macromolécules à leur position d'origine présentant une entropie maximale [6].

Les modèles statistiques, appelés aussi modèles physiques ou macromoléculaires, intègrent des constantes matérielles ayant un sens physique (caractéristiques de la structure). Ils permettent une description mécanique satisfaisante du comportement des matériaux idéaux monophasés. Cependant, les hypothèses simplificatrices limitent la validité de cette approche microscopique, d'autant que le comportement de l'élastomère réel s'écarte de celui du matériau idéal.

Parmi les modèles statistiques, nous pouvons distinguer les modèles gaussiens et non gaussiens.

II.2.2.1. Modèles statistiques gaussiens

II.2.2.1.1. Modèle Néo-Hookéen

En 1943, Treloar [7] a proposé un modèle statistique en utilisant une répartition gaussienne de la longueur des chaînes et une théorie de la déformation homogène pour décrire le comportement des matériaux élastomères supposés idéaux. Il a considéré que :

- L'entropie totale du réseau n'est autre que la somme des entropies élémentaires des chaînes constitutives isolées,
- La déformation affine de chaque segment élastique est la même que la déformation relative appliquée à l'échantillon macroscopique,
- La déformation du matériau s'opère sans changement de volume.

En prenant en considération toutes ces hypothèses physiques, une densité d'énergie de déformation a été définie en fonction des élongations dans les trois directions principales :

$$W = \frac{nkT}{2} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) = C_{10}(I_1 - 3) \quad \text{Équation 28}$$

où n est le nombre de chaînes élastiquement actives par unité de volume, k est la constante de Boltzmann et T est la température absolue. Le terme nkT est assimilé au module de cisaillement du matériau. Il est intéressant de signaler que lorsque l'hypothèse d'incompressibilité est imposée sur la cinématique du mouvement, les contraintes vraies dans le matériau sont connues à une pression hydrostatique près p :

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{2\partial W}{\partial I_1} \mathbf{B} - p\mathbf{I} \quad \text{Équation 29}$$

La pression p est déterminée à partir des équations d'équilibre et des conditions aux limites :

Par exemple, en traction uniaxiale :

$$I_1 = \lambda^2 + 2\lambda^{-\frac{1}{2}} \quad \text{Équation 30}$$

$$\sigma_1 = 2C_{10}\lambda^2 - p \quad \text{Équation 31}$$

$$\sigma_2 = 0 \quad \text{Équation 32}$$

Donc $\sigma_2 = 2C_{10}\lambda^{-1} - p = 0 \quad \text{Équation 33}$

Donc $p = 2C_{10}\lambda^{-1} \quad \text{Équation 34}$

L'expression finale de la contrainte en traction uniaxiale est :

$$\sigma_1 = \sigma = 2C_{10}(\lambda^2 - \lambda^{-1}) \quad \text{Équation 35}$$

Cette équation constitutive simple (à un seul paramètre) correspond au modèle gaussien statistique Néo-Hookéen. Ce modèle ne prend pas en compte l'extensibilité limitée des chaînes macromoléculaires et n'est pas capable de reproduire le durcissement en grandes déformations.

En effet, la répartition gaussienne considère que la chaîne moléculaire peut atteindre une longueur infinie, ce qui est physiquement impossible. C'est pour cette raison que le modèle gaussien statistique n'est pertinent qu'à faible déformation et l'utilisation d'une théorie statistique à chaînes non gaussienne s'impose.

II.2.2.1.2. Modèle du réseau fantôme

Dans un réseau fantôme, nous considérons que les chaînes polymères n'interagissent entre elles que via les nœuds de réticulation qui les relient de façon permanente.

Nous avons vu que le phénomène d'élasticité caoutchoutique des réseaux macromoléculaires est lié à la capacité des chaînes entre points de réticulation d'adopter différentes configurations structurales (élasticité entropique). Le modèle le plus simple de ce phénomène, proposé par Kuhn, est le modèle de déformation affine dans lequel les terminaisons des segments élastiques sont fixes dans l'espace. Dans un réseau réel, ces terminaisons sont en fait des points de jonction de différents segments élastiques (nœuds de réticulation). Ces points ne sont pas fixes mais peuvent se déplacer autour de leur position moyenne. En effet, certaines chaînes vont se trouver plus ou moins étendues et d'autres plus ou moins comprimées durant une déformation. Ces fluctuations conduisent à une diminution de l'énergie libre du système en réduisant l'étirement potentiel des segments. Le modèle le plus simple pour prendre en compte ces fluctuations est appelé le modèle du réseau fantôme et a été développé par James et Guth [9](Figure 7).

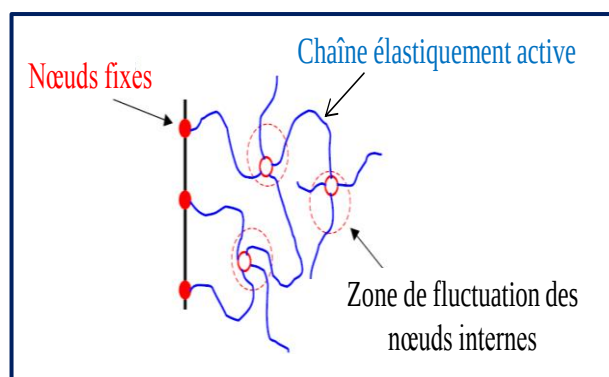


Figure 7. Représentation schématisée du modèle fantôme.

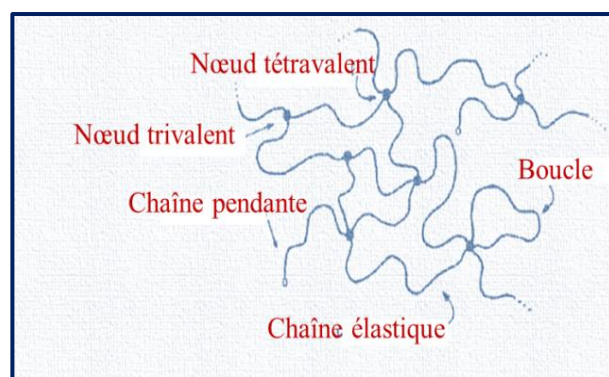


Figure 8. Représentation schématisée d'un réseau réel.

Dans ce modèle plus réaliste que le modèle affine, seuls les nœuds situés à la surface de l'échantillon sont fixes (origine du caractère incompressible du matériau). Les autres nœuds de réticulation étant libres de fluctuer selon les degrés de liberté qui leur sont laissés par les chaînes élastiquement actives auxquelles ils sont liés.

Le principal paramètre du réseau fantôme est la fonctionnalité des nœuds f qui exprime le nombre de segments partant d'un point de réticulation, introduisant ainsi un terme correctif dans le module de cisaillement qui s'exprime par :

$$G = \nu kT \left(\frac{f-2}{f} \right) = \frac{\rho RT}{M_s} \left(1 - \frac{2}{f} \right) \quad \text{Équation 41}$$

où ν est le nombre de segments élastiques par unité de volume, ρ est la masse volumique du réseau macromoléculaire, M_s est la masse molaire moyenne d'un segment élastique et R est la constante des gaz parfaits.

Dans le cas d'un réseau macromoléculaire de nœuds de fonctionnalité supérieure à 4, nous assistons à une quasi-immobilité des nœuds de réticulation et le modèle devient alors équivalent au modèle affine. Cependant, la fonctionnalité typique d'un réseau macromoléculaire est de 3 ou 4.

Dans le cas réel, un réseau macromoléculaire est loin d'être idéal et présente, en plus des chaînes élastiquement actives, des enchevêtrements physiques (qui contribuent fortement à la valeur du module de réseaux polymères lorsque les segments élastiques sont particulièrement longs), mais également des défauts existants tels que les chaînes pendantes (chaînes attachées seulement par une extrémité et qui ne participent donc pas à l'élasticité), ou encore les boucles (réactions

intramoléculaires) qui sont également élastiquement inactives (Figure 8). Ces données sont généralement difficiles à déterminer expérimentalement.

II.2.2.2. Modèles statistiques non gaussiens

Pour caractériser le comportement des matériaux élastomères en transformations finies, un certain nombre de modèles statistiques à chaînes non gaussiens, prenant en considération l'extensibilité limite des chaînes macromoléculaires, ont été proposés et ont permis d'améliorer la précision des réponses obtenues pour des valeurs importantes de la déformation.

II.2.2.2.1. Modèle affine

En 1942, Kuhn et Grün sont les premiers à intégrer la notion d'extensibilité limite des chaînes dans la distribution statistiques des chaînes [8]. Ils ont considéré qu'une chaîne macromoléculaire isolée est composée de N segments statistiques de monomères de longueur statistique l chacun (Figure 6).

La détermination statistique de la longueur initiale d'une chaîne est exprimée par le vecteur r_0 et sa longueur maximale après déformation par le vecteur r_{max} :

$$r_0 = l\sqrt{N} \quad \text{équation 36}$$

$$r_{max} = lN \quad \text{équation 37}$$

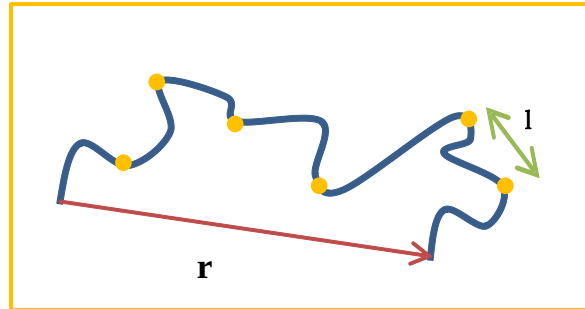


Figure 6. Représentation schématique de la chaîne équivalente de Kuhn.

Ainsi, pour prendre en compte la limite d'extensibilité des chaînes macromoléculaires, la densité d'énergie de déformation d'une chaîne isolée fait intervenir la fonction de Langevin et s'exprime de la façon suivante :

$$W(\lambda) = nkT \left(\frac{\lambda}{\sqrt{N}} \beta + \ln \left(\frac{\beta}{\sinh(\beta)} \right) \right) \quad \text{équation 38}$$

où T est la température, k est la constante de Boltzmann, $\beta = L^{-1}(\lambda/\sqrt{N})$, $\lambda = r/r_0$ et L^{-1} est l'inverse de la fonction de Langevin L :

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad \text{Équation 39}$$

La dérivation de l'énergie de déformation par rapport à l'élongation permet de calculer la contrainte de Cauchy (contrainte vraie) dans une chaîne isolée :

$$\sigma = \lambda \frac{\partial W}{\partial \lambda} = \lambda kT \sqrt{N} L^{-1}\left(\frac{\lambda}{\sqrt{N}}\right) \quad \text{Équation 40}$$

La critique majeure de ce modèle affine est l'hypothèse sur l'immobilité des nœuds par rapport aux chaînes macromoléculaires qui fluctuent. Par conséquent, ce modèle ne convient que pour les faibles déformations où la libre fluctuation des nœuds est empêchée par la présence des enchevêtrements. A plus grande déformation, les chaînes se désenchevêtrent et le comportement expérimental est alors proche du modèle du réseau fantôme.

II.2.2.2.2. Modèle à chaînes

D'un point de vue théorique, le modèle à chaînes est le plus réaliste. Il correspond au modèle de Khun et Gr $\ddot{u}$ n [8] modifié et caractérisé d'une manière statistique. Il prend en compte les différentes modifications des orientations aléatoires (configurations moléculaires dans la pelote statistique) et se base sur la limite d'extensibilité des chaînes pour la mesure de la déformation du réseau.

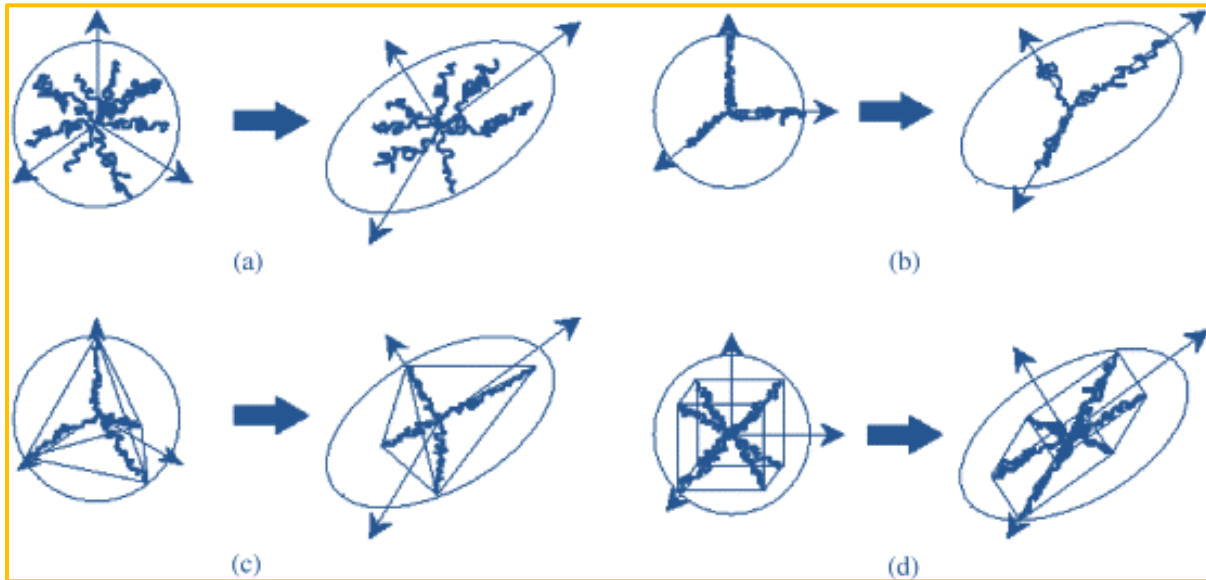


Figure 9. Description des modèles à chaînes non gaussiens : (a) Réseau complet, (b) A trois chaînes, (c) A quatre chaînes, (d) A huit chaînes [10].

Parmi ces modèles de réseau, nous pouvons citer par exemple le modèle à trois chaînes (Figure 9-b) de James et Guth [9] qui ont exprimé les contraintes principales de Cauchy en fonction des élongations principales correspondantes :

$$\sigma_i = \frac{C_r \sqrt{N} \lambda_i}{3} L^{-1} \left(\frac{\lambda}{\sqrt{N}} \right) - p \quad \text{Équation 42}$$

où $C_r = nkT$ est le module caoutchoutique et p est la pression hydrostatique.

En se basant sur la même approche que le modèle précédent, Flory [11] a proposé ensuite un modèle à quatre chaînes (Figure 9-c). Dans ce modèle, les directions privilégiées des chaînes sont définies au centre d'une sphère et selon la direction des quatre sommets d'un tétraèdre. Outre la similarité des résultats de ce modèle à quatre chaînes avec ceux du modèle à trois chaînes, il présente une difficulté majeure pour la détermination de la relation contrainte-déformation. C'est pour cette raison que le modèle à quatre chaînes n'est pas fréquemment utilisé. En 1993, Arruda et Boyce [12] ont développé le modèle à huit chaînes (Figure 9-d). Dans ce modèle, les directions privilégiées des chaînes sont définies comme les demi-diagonales d'un cube inscrit dans une sphère unitaire. Ce modèle présente l'avantage d'une géométrie symétrique par rapport aux trois directions principales du tenseur des déformations. Cette symétrie conduit à une déformation équivalente pour les huit chaînes. La contrainte de Cauchy s'écrit alors de la manière suivante :

$$\sigma_i = \frac{C_r \sqrt{N} \lambda_i^2}{3 \lambda_{eq}} L^{-1} \left(\frac{\lambda_{eq}}{\sqrt{N}} \right) - p \quad \text{Équation 43}$$

où la déformation commune, dite équivalente et notée λ_e , de chaque chaîne s'écrit en fonction des élongations principales λ_1, λ_2 et λ_3 :

$$\lambda_{eq} = \sqrt{\frac{\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2}{3}} \quad \text{Équation 44}$$

Il est à noter que les modèles à trois chaînes et à huit chaînes constituent, respectivement, des bornes de prédiction supérieure et inférieure par rapport au modèle du réseau complet développé par Wu et Van der Giessen [13] (Figure 9-a). Dans ce modèle plus général, les directions privilégiées des chaînes sont définies d'une façon aléatoire à partir du centre dans une sphère unitaire. Les contraintes principales de Cauchy se calculent par intégration sur le domaine :

$$\sigma_i = \frac{C_r \sqrt{N} \lambda_i^2}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} L^{-1} \left(\frac{\lambda}{\sqrt{N}} \right) \lambda^4 m_i^2 \sin(\theta) d\theta d\varphi - p \quad \text{Équation 45}$$

avec $m_1 = \sin(\theta) \cos(\varphi)$ Équation 46

$m_2 = \sin(\theta) \sin(\varphi)$ Équation 47

$m_3 = \cos(\theta)$ Équation 48

où $C_r = nkT$, θ et φ sont les deux angles d'orientation des chaînes dans une configuration déformée et λ est la déformation de chaque chaîne telle que :

$$\lambda^{-2} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i^2}{\lambda_i^2} \quad \text{Équation 49}$$

Comme le montre l'équation (45), l'expression de l'énergie de déformation de ce modèle est implicite. Par conséquent, l'obtention de la réponse contrainte-déformation nécessite un temps de calcul très important pour l'intégration numérique des contraintes suivant toutes les directions de l'espace du domaine sphérique.

II.3. Éléments sur la mécanique de la rupture des élastomères

Le concept de la mécanique de la rupture a été initialement développé par Griffith en 1920 pour expliquer la rupture des milieux solides élastiques linéaires et fragiles [14]. Dans son approche, Griffith établit une relation directe entre la taille du défaut et la contrainte de rupture et montre que la rupture peut être caractérisée par une variable énergétique élastique notée G . Griffith a démontré que la progression de la fissure est stable tant que l'énergie libérée par l'avancée de la fissure est consommée pour la création de nouvelles surfaces lors de la déchirure du matériau élastique et linéaire (G correspond à un gain d'énergie de surface).

La rupture se manifeste quand G atteint une valeur critique notée G_c . Cette propriété critique est considérée comme intrinsèque au matériau. Le critère de Griffith ne prend pas en compte le rayon de courbure en pointe de fissure. En fait, ce critère sera valable uniquement pour le cas de corps très fragiles, où le rayon en fond de fissure est très faible.

L'énergie élastique G définie par Griffith sera appelée plus tard le taux de restitution d'énergie en 1956 par Irwin [15] qui introduit la notion de facteur d'intensité des contraintes en pointe de fissure à partir de l'étude des singularités du champ de contraintes dans les matériaux isotropes linéaires uniquement en mode I.

En 1968, Rice et Cherepanov introduisent le concept théorique de l'intégrale J , une intégrale de contour indépendante du contour, qui correspond à la puissance mécanique disponible pour ouvrir une fissure (dans le cas où l'énergie cinétique est négligée). Ce paramètre est dans le cas des matériaux élastiques équivalent au taux de restitution d'énergie [16, 17].

En effet, l'intégrale J (J/m^2) peut alternativement être exprimée à partir de la relation suivante :

$$J = G = -\frac{\partial U}{\partial A} \quad \text{Équation 50}$$

où U est l'énergie potentielle totale de déformation élastique emmagasinée dans une éprouvette fissurée et A est la surface de la fissure. L'utilisation de la dérivation partielle indique que celle-ci s'effectue à déplacement constant.

Dans le cas des élastomères, Rivlin et Thomas [18] introduisent en 1983 la notion de l'énergie de déchirement notée T qui est équivalente à l'interprétation énergétique de l'intégrale J . Dans le cas de l'éprouvette DENT, l'énergie de déchirement peut être exprimée par la relation suivante :

$$T = J = 4kW_0a \quad \text{Équation 51}$$

où W_0 est la densité d'énergie de déformation d'une éprouvette non fissurée soumise à la même élongation, a est la longueur de la fissure et k est un facteur de proportionnalité.

Dans le cas des éprouvettes SENT (Single Edge Notched in Tension), Greensmith a montré expérimentalement [19] que l'évolution du facteur de proportionnalité est inversement proportionnel à l'élongation λ selon l'équation analytique suivante :

$$k = \frac{2,95 - 0,08(1 - \lambda)}{\sqrt{\lambda}} \quad \text{Équation 52}$$

Cette évolution du paramètre k a été confirmée par un calcul par éléments finis par Lindley [20].

Dans le cas des éprouvettes CCT (Center-Cracked in Tension), l'évolution est légèrement différente et peut être approximée selon Lake [21] de la manière suivante :

$$k = \frac{\pi}{\sqrt{\lambda}} \quad \text{Équation 53}$$

Ces équations analytiques de k permettent, à partir d'un seul essai, de calculer l'énergie de déchirement du matériau. Cette énergie est équivalente à la valeur critique de l'intégrale J notée J_c et qui correspond au début de propagation d'une fissure pré-existante. Cette propriété critique peut être utilisée pour analyser le comportement à rupture des matériaux élastiques non-linéaires.

Dans le cas de l'éprouvette DENT, la valeur critique J_c s'exprime de la façon suivante :

$$J_c = 4k_c a W_c \quad \text{Équation 54}$$

avec
$$k_c = \frac{\pi}{\sqrt{\lambda_c}} \quad \text{Équation 55}$$

où a est la longueur de l'entaille, λ_c est l'élongation critique, et W_c est la densité d'énergie de déformation critique correspondante.

II.4. Résultats expérimentaux

II.4.1. Traction uniaxiale

Pour chaque condition de vieillissement, nous avons réalisé des essais de traction uniaxiale à température ambiante jusqu'à rupture. Un exemple de réponse contrainte-déformation obtenu pour des conditions de vieillissement à 130°C est donné dans la Figure 10. Les évolutions des propriétés ultimes à savoir les déformations et les contraintes à la rupture pour les différentes conditions de vieillissement sont présentées sur les Figures 10 à 15.

Les courbes de réponse contrainte-déformation montrent une augmentation du module à l'origine et une augmentation du durcissement aux grandes déformations. Ce résultat reflète un mécanisme majoritaire de dégradation par réticulation. Cette observation est confirmée par l'évolution des propriétés ultimes qui montrent une diminution de la déformation à la rupture et de la contrainte à la rupture en fonction du temps de vieillissement.

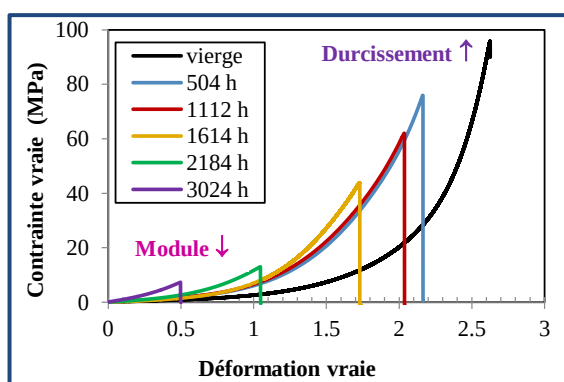


Figure 10. Loi de comportement de l'élastomère EPDM industriel à 130°C.

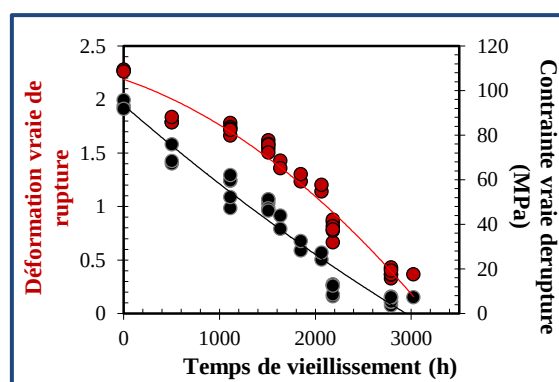


Figure 11. Propriétés ultimes de l'élastomère EPDM industriel à 130°C.

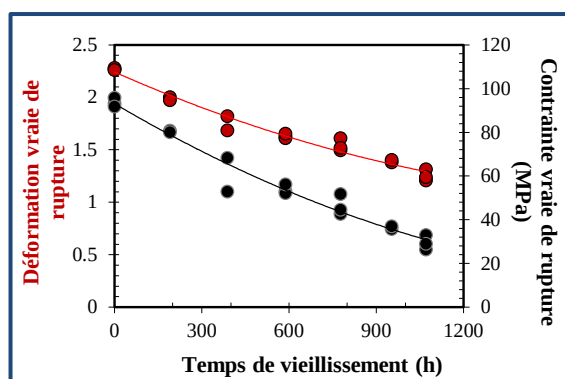


Figure 12. Propriétés ultimes de l'élastomère EPDM industriel à 140°C.

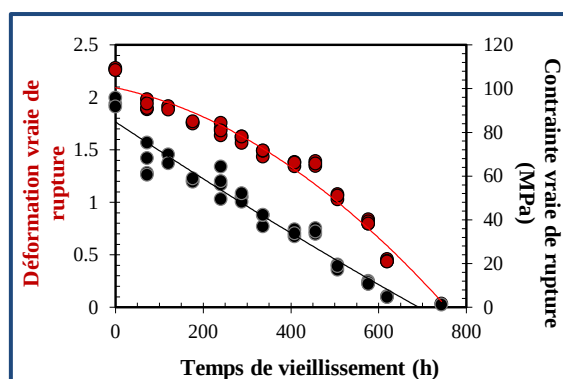


Figure 13. Propriétés ultimes de l'élastomère EPDM industriel à 150°C.

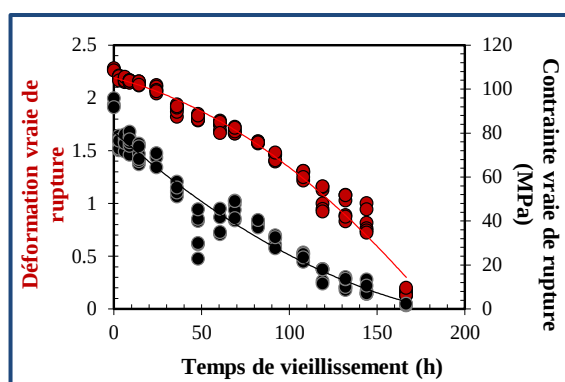


Figure 14. Propriétés ultimes de l'élastomère EPDM industriel à 170°C.

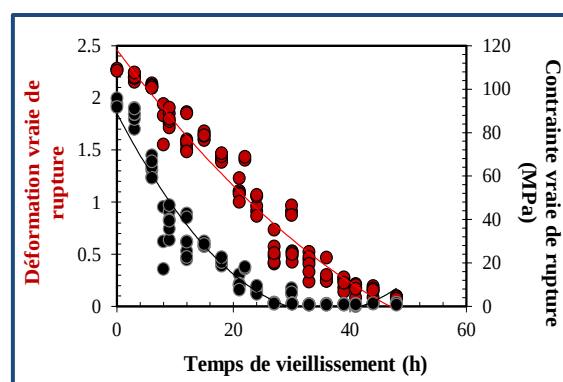


Figure 15. Propriétés ultimes de l'élastomère EPDM industriel à 200°C.

Des essais de vieillissement ont été aussi réalisés sous vide pour tenter de séparer l'effet de la thermolyse de celui de l'oxydation. Les résultats sont présentés dans les Figures 16 à 18.

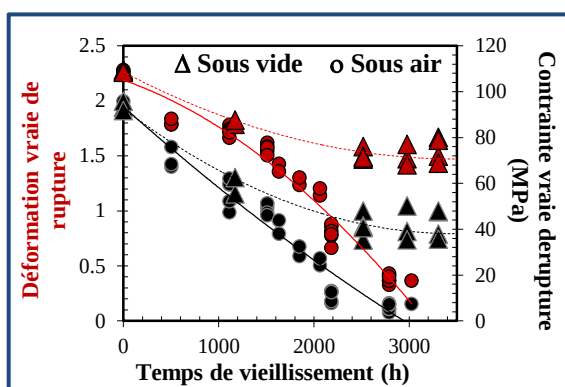


Figure 16. Comparaison propriétés ultimes sous vide-sous air à 130°C.

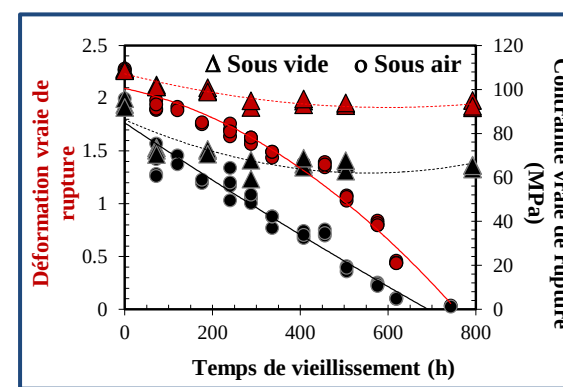


Figure 17. Comparaison propriétés ultimes sous vide-sous air à 150°C.

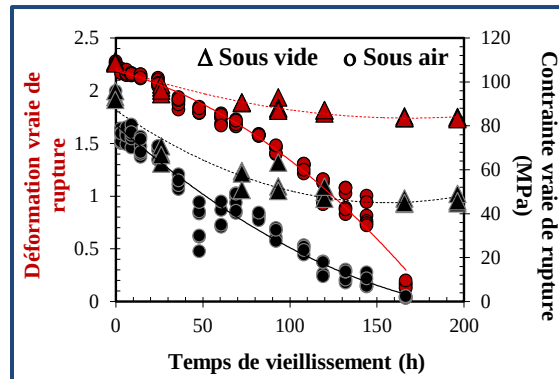


Figure 18. Comparaison propriétés ultimes sous vide-sous air à 170°C.

La comparaison entre les données sous vide et sous air montre que l'évolution des propriétés ultimes pour toutes les températures d'étude se décompose en deux phases distinctes. Une première dans laquelle les courbes se superposent quelle que soit l'atmosphère de vieillissement. Cette superposition signifie que le matériau subit, au début du vieillissement, uniquement de la thermolyse en absence ou en présence d'oxygène.

En effet, au cours de cette phase le matériau est protégé contre l'oxydation par les antioxydants. Dans la deuxième phase, nous observons que les courbes sous vide atteignent un plateau et les propriétés se stabilisent, alors que celles sous air continuent à décroître. Cette observation montre qu'à partir de cette deuxième phase le matériau s'oxyde, ce qui conduit à une diminution brutale de ses propriétés ultimes.

II.4.2. Energie de déchirement

Les essais de rupture effectués sur éprouvette DENT ont permis de mesurer l'énergie de déchirement. Pour chaque condition de vieillissement, un essai supplémentaire sur la même géométrie, mais sans fissure, a été réalisé afin de calculer la densité d'énergie de déformation critique W_c (correspondant à l'aire sous la courbe charge-déplacement). Les résultats obtenus (Figures 19 à 22) montrent une décroissance de l'énergie de déchirement en fonction du temps du vieillissement.

Par ailleurs, un calcul par éléments finis sur éprouvette DENT a également été effectué en utilisant le code commercial MSC Marc. Les résultats obtenus pour l'intégrale J montrent un bon accord avec les résultats expérimentaux (Figure 23). Une surestimation d'environ 5 à 10% pour

les valeurs obtenues par éléments finis peut être attribuée à l'écart entre le modèle d'Ogden et les données expérimentales.

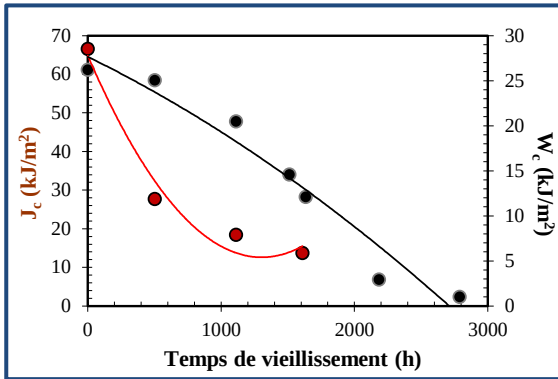


Figure 19. Evolution de l'énergie de déchirement J_c et de la densité d'énergie de déformation W_c de l'élastomère EPDM industriel à 130°C.

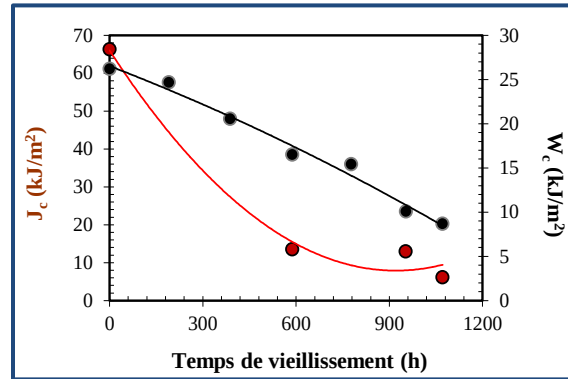


Figure 20. Evolution de l'énergie de déchirement J_c et de la densité d'énergie de déformation W_c de l'élastomère EPDM industriel à 140°C.

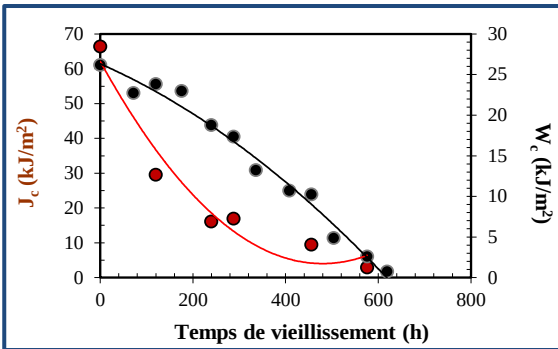


Figure 21. Evolution de l'énergie de déchirement J_c et de la densité d'énergie de déformation W_c de l'élastomère EPDM industriel à 150°C.

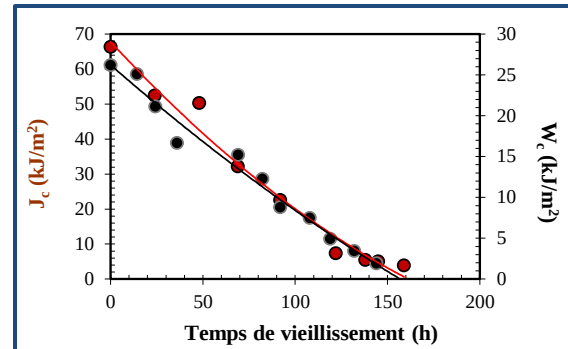


Figure 22. Evolution de l'énergie de déchirement J_c et de la densité d'énergie de déformation W_c de l'élastomère EPDM industriel à 170°C.

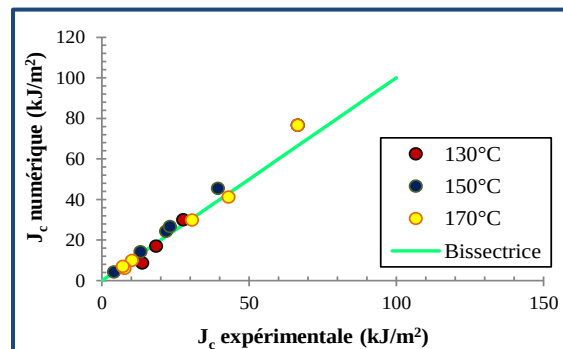


Figure 23. Comparaison des valeurs critiques de J obtenues expérimentalement et par calcul par éléments finis pour l'élastomère EPDM industriel.

II.5. Choix d'une fonction de densité d'énergie

La densité d'énergie de déformation que nous avons utilisée est celle issue du modèle d'Ogden à l'ordre 1. Ce choix se justifie par la simplicité du modèle d'une part, et la possibilité de pouvoir le comparer aux modèles statistiques gaussiens d'autre part. Un exemple de simulation de nos résultats expérimentaux par le modèle d'Ogden est donné dans la Figure 24.

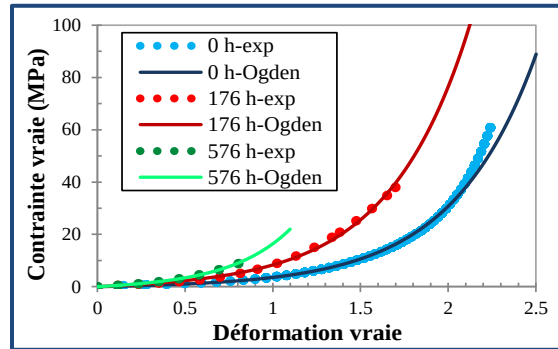


Figure 24. Comparaison résultats expérimentaux/modèle d'Ogden pour l'élastomère EPDM industriel avant et après vieillissement à 150°C.

II.6. Equivalence temps-température

Expérimentalement, le comportement d'un polymère à température élevée pour des temps courts (ou des fréquences élevées) est identique au comportement à basse température pour des temps longs (ou des fréquences basses). La nature viscoélastique du comportement mécanique des élastomères se manifeste ainsi par une dépendance marquée de la réponse du matériau vis-à-vis de la vitesse de déformation et de la température [22]. Ces deux facteurs peuvent être reliés avec une certaine approximation par l'équivalence temps-température, qui permet de construire une courbe maîtresse à partir d'essais réalisés à différentes températures et fréquences, situées dans un domaine expérimental étroit. Une extension du domaine est envisageable lorsque nous connaissons une propriété caractéristique de la viscoélasticité du matériau appelée « facteur de glissement ou de translation horizontale », notée a_T . Il est donc possible de superposer l'ensemble des courbes par un déplacement le long de l'axe des temps vers une température de référence T_0 . Deux approches peuvent être adoptées pour tracer ces courbes maîtresses :

- **L'approche Arrhénienne**

Dans le cas où la température de référence T_0 est supérieure à $T_g + 100^\circ\text{C}$, le coefficient de translation horizontale a_T peut être ajusté par une loi d'Arrhenius, permettant alors de calculer une énergie d'activation E_a :

$$\ln(a_T) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad \text{Équation 56}$$

où R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) et E_a est l'énergie d'activation (quantité d'énergie nécessaire pour franchir une barrière énergétique et provoquer un processus chimique) exprimée en kJ.mol^{-1} et est principalement fonction de la microstructure du polymère.

Dans cette approche, l'augmentation de la température induit des modifications physico-chimiques dans le matériau lors des essais de vieillissement accéléré et permet de connaître l'état du matériau à long terme. Cette accélération implique la modification des constantes cinétiques des processus élémentaires mis en jeu sans en altérer la nature et les mécanismes. Cette contrainte implique le plus souvent de se limiter à des températures d'études proches de la gamme de températures rencontrée en service.

Le modèle d'Arrhenius a été énormément employé dans le domaine des polymères, et notamment en vieillissement thermique [23-25] avec un succès important et il est considéré même comme la « méthode de référence ». Cependant, il ne s'applique pas dans tous les cas. En effet, lorsque le mécanisme de dégradation est complexe et inclut différents processus d'énergies d'activation différentes, le comportement ne sera pas Arrhenien. Ainsi, les conditions optimales pour minimiser cette incertitude sont : d'une part, un temps d'exposition très long pour écarter les durées d'extrapolation et, d'autre part, une gamme de températures assez large pour déceler les effets non Arrhénien.

- **L'approche phénoménologique de WLF**

Lorsque la température de référence est comprise entre la T_g et $T_g+100^\circ\text{C}$, nous utilisons la relation WLF [26] pour ajuster la variation en température du facteur du glissement. Cette dernière s'écrit :

$$\log(a_T) = \frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0} \quad \text{Équation 57}$$

où a_T est le facteur de glissement, T_0 est la température de référence choisie arbitrairement en Kelvin, et C_1 et C_2 sont des coefficients ajustables dépendant des matériaux étudiés.

La Figure 25 schématise le principe d'obtention d'une courbe maîtresse à partir de mesures expérimentales isothermes par une translation horizontale de $\log(t \times a_T)$. Cette courbe maîtresse

représente alors les propriétés viscoélastiques du matériau sur une gamme de fréquences plus vaste que celle accessible expérimentalement pour une température de référence. Par extrapolation, nous pouvons déduire de cette courbe, la réponse pour la température T de service pour laquelle nous souhaitons estimer la durée de vie du matériau.

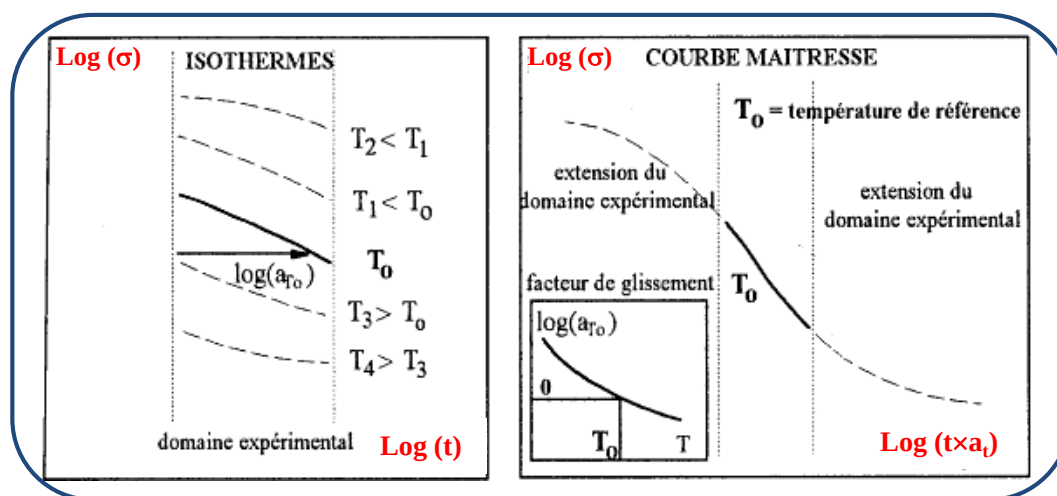


Figure 25. Principe d'équivalence temps-température [27].

L'extrapolation n'est fiable que si la totalité du spectre de relaxation est affectée de la même manière par la température et la fréquence. Par conséquent, quel que soit le modèle utilisé, il existe toujours une incertitude lors d'une extrapolation sauf éventuellement lorsque des données de vieillissement en temps réel sont accessibles. Lorsque ce n'est pas le cas, la confiance dans la prédiction dépendra de la connaissance des mécanismes de dégradation.

Dans ce travail, nous nous sommes basés sur l'approche Arrhenienne pour tracer les courbes maîtresses d'équivalence temps-température pour les propriétés mécaniques étudiées (Figures 26 à 28). Nous avons ensuite tracé la courbe maîtresse du paramètre chimique choisi comme étant l'indicateur de dégradation du réseau macromoléculaire : la masse molaire des chaînes élastiquement actives M_c (Figure 29).

Les résultats montrent un bon alignement sous forme d'un nuage de points de toutes les données obtenus aux différentes températures. L'énergie d'activation obtenue pour les différentes propriétés mécaniques est égale à 103 kJ/mol. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles citées dans la littérature [28]. Par ailleurs, nous avons trouvé la même valeur d'énergie d'activation pour le paramètre chimique M_c .

Nous pouvons conclure que, quelque soit le paramètre choisi, l'équivalence temps-température donne des résultats satisfaisants. Nous pouvons donc, à partir de ce concept, envisager d'estimer la durée de vie des protections externes des jonctions dans leurs conditions réelles d'utilisation.

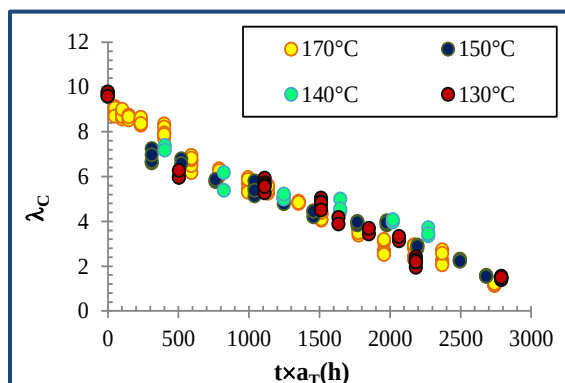


Figure 26. Courbe d'équivalence temps-température appliquée à l'élongation à la rupture λ_r de l'élastomère EPDM industriel.

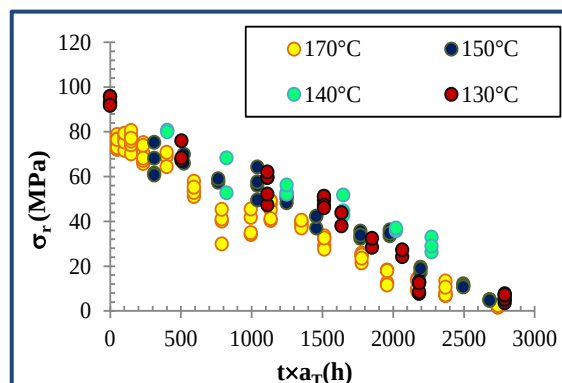


Figure 27. Courbe d'équivalence temps-température appliquée à la contrainte à la rupture σ_r de l'élastomère EPDM industriel.

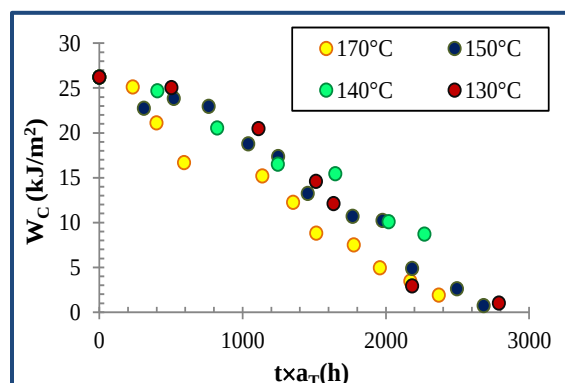


Figure 28. Courbe d'équivalence temps-température appliquée à l'énergie de déformation critique W_c de l'élastomère EPDM industriel.

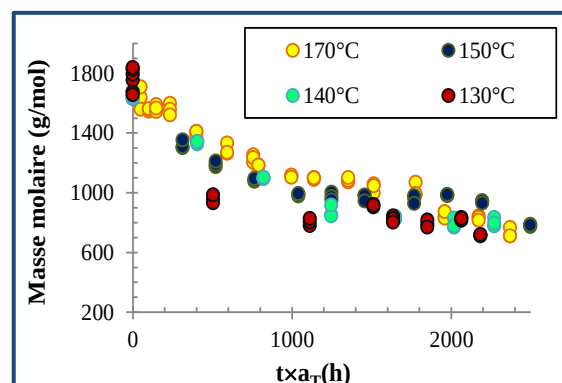


Figure 29. Courbe d'équivalence temps-température appliquée au paramètre chimique M_c de l'élastomère EPDM industriel.

II.7. Prédiction des propriétés à la rupture

II.7.1. Objectif de la prédiction

L'objectif de la caractérisation de la stabilité d'un matériau à long terme est, in fine, de prédire sa durée de vie, c'est-à-dire de pouvoir estimer le temps critique au-delà duquel le matériau n'est plus en capacité de supporter les conditions de chargement pour lequel il a été conçu (thermique, mécanique, etc.). Pour y répondre, il suffit de connaître les changements des propriétés des matériaux résultant de l'exposition prolongée à des températures de service

élevées, de façon à s'assurer que le matériau présente les propriétés minimales requises en service.

En pratique, l'établissement de cette relation nécessite le suivi de la variation d'une propriété P (de nature mécanique, chimique, électrique, etc.) du matériau en fonction du temps d'exposition pour diverses valeurs de contrainte appliquée (température, déformation, etc.), ce qui permet de tracer la courbe des variations $P = f(t)$.

Le choix d'une valeur limite de cette propriété P_0 , au-delà de laquelle le matériau n'est plus apte à remplir la fonction à laquelle il est destiné, permet de déterminer le temps t pour lequel cette limite est atteinte. Nous nommerons ce temps « durée de vie ». En pratique, nous choisissons souvent comme critère de fin de vie, une valeur égale à 50% de la valeur initiale pour les propriétés électriques et mécaniques [29].

II.7.2. Hypothèses et méthodologie

Dans cette partie, nous envisageons de construire un critère de prédiction basé sur la mécanique de la rupture. La méthodologie suivie repose sur le concept de défaut intrinsèque qui se base sur l'idée qu'une structure n'est jamais parfaite et qu'elle contient des défauts ou hétérogénéités dès sa mise en service (une agrégation de particules de renforcement, généralement de noirs de carbone, des vides, ou des défauts dus au procédé d'élaboration ou de mise en œuvre des pièces, des défauts de surface créés lors du fonctionnement ou lors d'opérations de maintenance ou de contrôle, etc.). Ces défauts pré-existants peuvent servir d'amorces de rupture lors d'une sollicitation d'une éprouvette. Par conséquent, la résistance mécanique du matériau est fonction de la taille du défaut intrinsèque [30-32].

L'approche du défaut intrinsèque est utilisée afin de prédire la rupture d'éprouvettes d'élastomère non fissurées en supposant que ce sont les défauts intrinsèques qui constituent un milieu de concentration de contraintes et induisent par propagation la rupture du matériau au même titre que les fissures. Cette approche a été utilisée avec succès pour prédire la rupture sous chargement biaxial d'élastomères de type NR et SBR [33]. Connaissant la valeur critique de J , et en faisant l'hypothèse que la rupture d'une éprouvette sans fissure est due à un défaut intrinsèque, il est possible de calculer la taille de ce défaut.

Dans l'étude citée [33], une généralisation de l'expression de J a été proposée afin de prendre en compte la biaxialité du chargement. Cette relation s'écrit sous la forme généralisée suivante :

$$J = 2 \lambda_{\epsilon q}^{\gamma} g(\lambda_{\epsilon q}) W a_{th} \quad \text{Équation 58}$$

où a_{th} représente la taille du défaut intrinsèque, γ est un exposant dépendant de la biaxialité (égal à l'unité en traction uniaxiale), W est la densité d'énergie de déformation et g est une fonction polynomiale dépendant de la déformation équivalente $\lambda_{\epsilon q}$, qui peut s'écrire sous la forme suivante [33] :

$$g(\lambda_{\epsilon q}) = 0,255 + \frac{2,937}{(\lambda_{\epsilon q})^2} - \frac{2,888}{(\lambda_{\epsilon q})^4} + \frac{2,507}{(\lambda_{\epsilon q})^6} \quad \text{Équation 59}$$

En utilisant la valeur de l'énergie de déchirement du matériau vierge ($J_c = 66 \text{ kJ/m}^2$) et connaissant la valeur de l'élongation à rupture d'une éprouvette de traction dans les mêmes conditions, nous avons pu calculer la taille du défaut intrinsèque de longueur ($2a$) que nous avons trouvé égal à 0,55 mm.

La dégradation du comportement macroscopique du matériau est une conséquence directe de la modification de la microstructure du matériau. Dans ce travail, nous faisons l'hypothèse que le paramètre prépondérant qui gouverne les propriétés mécaniques et leur dégradation est la masse molaire des chaînes élastiquement actives (M_c). Ainsi, suivre l'évolution de cette propriété avec le temps d'exposition permettrait de connaître l'évolution des propriétés mécaniques.

Comme le montre la Figure 29, l'évolution de la masse molaire peut être approximée par une fonction exponentielle de la forme:

$$M_c = M_{c1} + a_1 e^{a_2 t a_T} \quad \text{Équation 60}$$

où les paramètres M_{c1} , a_1 et a_2 sont obtenus par régression aux moindres carrés (ici $M_{c1} = 600 \text{ g/mol}$, $a_1 = 1100 \text{ g/mol}$, $a_2 = 0,00095 \text{ h}^{-1}$).

Comme précisé antérieurement, nous décrivons les évolutions des propriétés mécaniques en fonction de la masse molaire M_c . Ainsi, dans les Figures 30 et 31, nous présentons l'évolution des paramètres du modèle d'Ogden en fonction de ce paramètre structural M_c .

Rappelons que la densité de l'énergie de déformation d'Ogden de premier ordre s'écrit :

$$W = \frac{\mu}{\alpha} (\lambda_1^{\alpha} + \lambda_2^{\alpha} + \lambda_3^{\alpha} - 3) \quad \text{Équation 61}$$

Les paramètres μ et α sont déterminés à partir des essais de traction uniaxiale.

Dans le cas où $\alpha = 2$, l'équation (61) est réduite à la densité d'énergie de déformation caractéristique du modèle Néo-Hookéen :

$$W = \frac{\mu}{2}(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) = C_1(I_1 - 3) \quad \text{Équation 62}$$

Dans le cas d'un réseau parfait, le paramètre C_1 est lié à la densité de réticulation du réseau via la relation de l'élasticité caoutchoutique [34]. Dans le cas de la théorie du réseau affine, la relation s'écrit :

$$C_1 = \frac{1}{2} \nu RT = \frac{1}{2} nkT \quad \text{Équation 63}$$

où ν est la concentration des chaînes élastiquement actives, T est la température absolue et R est la constante des gaz parfaits.

Cette approche peut être améliorée en prenant en considération la fluctuation des nœuds de réticulation dans le réseau fantôme dans lequel le paramètre C_1 s'exprime par :

$$C_1 = \frac{1}{2} \nu RT \left(1 - \frac{2}{f}\right) \quad \text{Équation 64}$$

où f est la fonctionnalité du réseau macromoléculaire, généralement égale à 3 ou 4.

Nous remarquons, sur la Figure 30, que le module calculé est compris entre celui d'un réseau de fonctionnalité (f) égale à 4 et celui de fonctionnalité (f) égale à 3. Ce résultat est important pour la suite de l'étude, car nous pouvons envisager d'exprimer le module comme étant celui correspondant à un réseau parfait en première approximation.

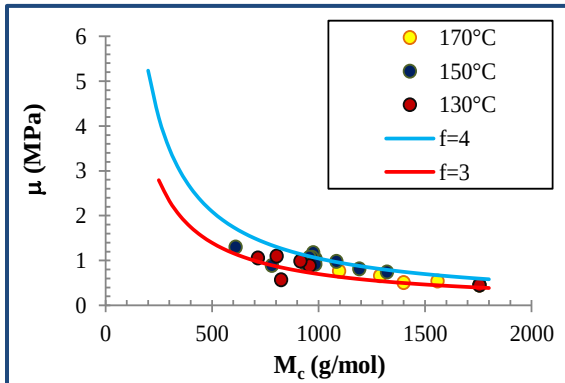


Figure 30. Evolution du module de cisaillement μ en fonction du paramètre M_c de l'élastomère EPDM industriel.

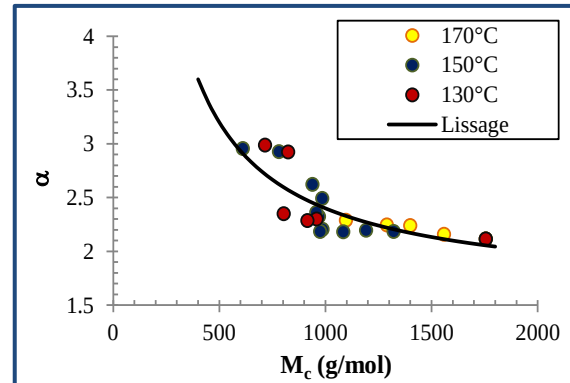


Figure 31. Evolution de l'exposant α du modèle d'Ogden en fonction du paramètre M_c de l'élastomère EPDM industriel.

Si nous regardons maintenant l'évolution de l'exposant α , celui-ci varie de manière inversement proportionnelle à la racine carrée de la masse molaire, avec des valeurs proches de 2 lorsque M_c est supérieur à 700 g/mol (Figure 31). Cela veut dire que le comportement du matériau peut être décrit, en première approximation, par le modèle gaussien du réseau parfait affine.

La Figure 32 montre l'évolution de l'énergie de déchirement en fonction de la masse molaire M_c .

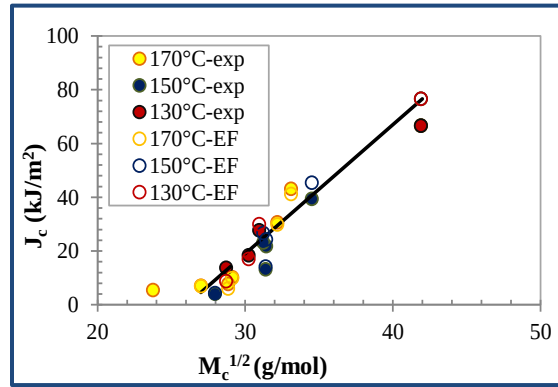


Figure 32. Evolution de l'intégrale J en fonction du paramètre M_c de l'élastomère EPDM industriel.

Plusieurs études ont montré que cette caractéristique au seuil de non fissuration en fatigue est une fonction de la racine de la masse molaire M_c [35]. Nos résultats montrent cette même évolution et l'énergie de déchirement peut s'écrire sous la forme :

$$J_c = a\sqrt{M_c} - \sqrt{M_{c0}} \quad \text{Équation 65}$$

avec $a = 4,8$ et $M_{c0} = 678$ g/mol.

II.7.3. Résumé de la méthode de prédiction basée sur le défaut intrinsèque

• Données d'entrée

- 1) En premier lieu, nous déterminons l'énergie d'activation en utilisant les données sur la masse molaire. Nous connaissons ainsi l'évolution de M_c en fonction du temps réduit $t \times a_T$ (équation (60)).
- 2) Ensuite, nous exprimons l'équation de J_c en fonction de M_c (équation 65).
- 3) Enfin le modèle du réseau parfait est utilisé pour suivre l'évolution du comportement mécanique. Celui-ci dépend directement de la masse molaire via le module de cisaillement C_1 (équation 62).

• Méthodologie

- 1) Tout d'abord, nous calculons la taille du défaut intrinsèque à partir de l'énergie de déchirement du matériau vierge et de la courbe de traction uniaxiale sous les mêmes conditions.
- 2) Pour une valeur de M_c donnée, nous connaissons celle de J_c grâce à l'équation (65). Nous connaissons donc également la densité d'énergie de déformation correspondante (W_c), puisque cette dernière est elle-même reliée à M_c par l'équation (62).
- 3) Connaissant la taille du défaut intrinsèque, nous pouvons, en résolvant l'équation non-linéaire (58), déterminer λ_{eq} et donc λ en traction uniaxiale en utilisant l'équation (44).
- 4) Comme M_c est reliée au temps réduit ($t \times a_T$), nous pouvons donc construire une courbe de l'élongation à rupture en fonction du temps réduit.

II.7.4. Résultats de la prédiction

• Déformations à rupture

Les résultats obtenus pour les élongations à rupture sont montrés dans la Figure 33. Nous constatons que les déformations estimées sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux.

Or, la déformation que subit la protection externe des jonctions lors de l'expansion sur les câbles électriques correspond à une élongation λ de 2,5. Ainsi, en se basant sur la Figure 33, nous pouvons déduire que la durée de vie de l'EPDM industriel dans des conditions de vieillissement isothermes à 70°C est estimée à 54 ans.

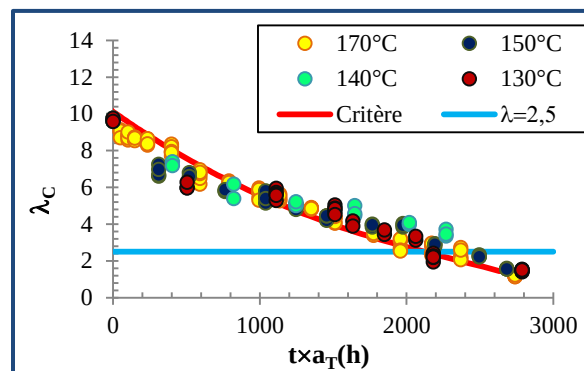


Figure 33. Comparaison des valeurs critiques de l'élongation obtenues expérimentalement et par simulation numérique de l'élastomère EPDM.

- **Contraintes à rupture**

Connaissant la déformation à rupture, il est possible de dériver la contrainte à rupture à partir du modèle de comportement. En effet la contrainte en traction uniaxiale s'écrit sous la forme :

$$\sigma = \nu RT \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad \text{Équation 66}$$

Les résultats obtenus pour les contraintes à rupture sont montrées sur la Figure 34.

Nous constatons que dans ce cas, les prédictions constituent plutôt une borne inférieure, les estimations étant légèrement conservatives (ce qui va dans le sens de la sécurité). Ce résultat est dû à l'approximation du comportement par celui du réseau parfait.

Dans le cas des protections externes des jonctions, celles-ci sont sollicitées en traction lors du montage. Si nous connaissons la contrainte liée au montage, et que nous supposons que le comportement est réversible à chaque instant, il est possible de suivre son évolution au cours du vieillissement et ainsi estimer la durée de vie (point d'intersection entre la contrainte subie par le matériau et la contrainte à rupture) comme le montre la Figure 34.

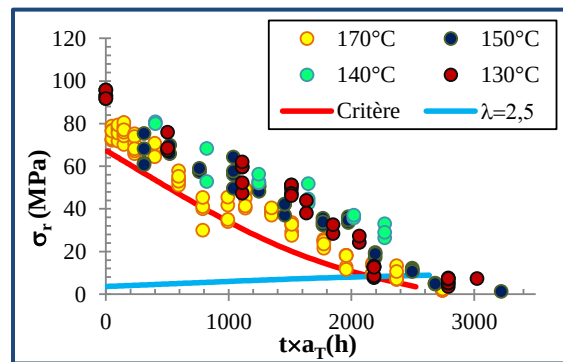


Figure 34. Détermination de la durée de vie de l'élastomère EPDM industriel pour une elongation de 2,5 en se basant sur la contrainte de rupture.

Ainsi, la durée de vie du matériau industriel dans des conditions de vieillissement isothermes à 70°C est estimée également à 54 ans.

- **Densité d'énergie de déformation à rupture**

Comme pour les contraintes, nous pouvons également construire une courbe d'évolution de la densité d'énergie de déformation à rupture (des éprouvettes non fissurées) en fonction du temps réduit en utilisant le modèle Néo-Hookéen du réseau parfait et à partir des elongations critiques estimées précédemment. Les résultats obtenus sont illustrés par la Figure 35. Là encore,

les estimations sont légèrement conservatives (dû sans doute à l'approximation Néo-Hookéenne).

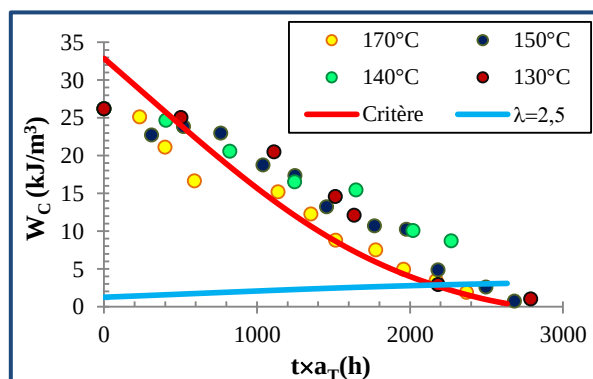


Figure 35. Détermination de la durée de vie de l'élastomère EPDM industriel pour une elongation de 2,5 en se basant sur la densité d'énergie de déformation à rupture.

De même que pour les contraintes, l'évolution de la densité d'énergie de déformation pour la jonction soumise à une elongation initiale constante peut être calculée, ce qui permet également d'estimer la durée de vie. En se basant sur ce critère de rupture, nous estimons la durée de vie à 56 ans.

II.7.5. Conclusion partielle sur le critère basé sur le défaut intrinsèque

L'objectif de cette partie de l'étude était d'établir un critère de fin de vie en se basant sur la mécanique de la rupture. Pour ce faire, nous avons déterminé expérimentalement l'évolution des propriétés mécaniques à la rupture (ϵ_r , σ_r , W_c et J_c) à partir des essais de vieillissement accéléré. Ensuite, nous avons appliqué le principe d'équivalence temps-température sur chacune des propriétés étudiées. Les résultats obtenus montrent que l'ensemble des propriétés mécaniques présente la même énergie d'activation.

Pour tenir compte de l'effet de la microstructure dans le comportement du matériau, nous avons choisi la masse molaire des chaînes élastiquement actives (M_c) comme étant l'indicateur de dégradation du réseau macromoléculaire. L'élaboration de la courbe maîtresse de ce paramètre chimique, nous a donné la même valeur d'énergie d'activation que celle des propriétés mécaniques.

Pour décrire le comportement mécanique de l'élastomère EPDM industriel, nous nous sommes basés sur deux types de modèles : l'un phénoménologique (modèle d'Ogden) et l'autre statistique (modèle Néo-Hookéen).

En se basant sur le concept du défaut intrinsèque et en ayant comme données d'entrée l'évolution de l'énergie de déchirement et la masse molaire des chaînes élastiquement actives, nous pouvons estimer l'élongation critique pour toute condition de vieillissement en se basant sur l'équivalence temps-température. Ainsi, une courbe maîtresse de l'élongation à rupture en fonction du temps réduit peut être construite permettant d'élaborer un critère de fin de vie. Sur la base de ces élongations estimées, nous pouvons calculer, à partir des lois de comportements, les contraintes et densités d'énergie de déformation, et ainsi élaborer deux autres courbes maîtresses pour ces grandeurs, qui peuvent être également choisies comme indicateur de durée de vie. Ces trois critères de rupture permettent de donner une estimation de la durée de vie du matériau industriel de l'ordre de 55 ans dans des conditions de vieillissement isothermes à 70°C pour une pré-déformation nominale d'environ 150%. Dans la deuxième partie de ce travail, nous étudierons l'effet de la déformation sur le comportement mécanique de l'EPDM industriel.

III. Effet du vieillissement thermique sur le comportement viscoélastique en grandes déformations

Dans cette partie, nous cherchons à modéliser le comportement visco-hyperélastique de l'élastomère EPDM industriel en prenant en compte les effets du vieillissement thermique. Sur la base d'essais mécaniques spécifiques, nous proposons un modèle de comportement physiquement fondé pour représenter la réponse mécanique macroscopique du matériau dans le cadre de la thermomécanique non-linéaire des milieux continus. Les conséquences d'un vieillissement thermique sur le comportement mécanique en fonction du temps sont mises en évidence à partir d'essais de relaxation de contraintes. Ces essais sont effectués à la fois à température ambiante après vieillissement thermique et en température afin d'estimer les couplages mis en jeu. La construction du modèle de comportement est effectuée en deux étapes. Dans un premier temps, les équations constitutives sont développées en transformations finies pour une déformation tridimensionnelle arbitraire. Ces équations mettent en jeu des paramètres liés au réseau macromoléculaire et à la viscosité, et qui sont traités comme des constantes pour chaque temps de vieillissement. Dans un deuxième temps, la cinétique d'évolution de ces paramètres est évaluée expérimentalement et introduite dans le modèle de comportement afin de le rendre à même de prédire les évolutions du comportement mécanique en cours de vieillissement. Les cinétiques matériaux sont évaluées sur la base d'une approche hybride

chimique-mécanique. La cinétique d'altération du réseau macromoléculaire est ainsi déduite de l'évolution de la densité de réticulation déterminée en utilisant des mesures de gonflement. La cinétique d'évolution de la viscosité est identifiée à partir d'essais de multi-relaxations sur des cycles de charge-décharge.

III.1. Observations expérimentales

Le matériau utilisé est identique à celui utilisé pour la détermination des propriétés mécaniques ultimes, c'est-à-dire l'élastomère EPDM industriel. Contrairement aux essais de détermination des propriétés ultimes, nous avons ici mesuré les déformations au moyen d'un dispositif Appolor de mesures sans contact. En effet, dans ce cas, la déformation maximale que nous avons imposée permettait l'utilisation de cette instrumentation. Le système est capable de maintenir constante la vitesse de déformation vraie locale au cours de l'essai par régulation de la vitesse de la traverse de la machine d'essai [36]. Les essais ont été effectués sur des éprouvettes haltères, dont la géométrie a déjà été présentée précédemment, à l'aide d'une machine d'essai électromécanique de type Instron-5800 disposant d'une enceinte thermique. La configuration de référence pour la déformation correspond à l'équilibre thermique sans contrainte de l'échantillon.

III.1.1. Comportement mécanique du matériau vierge

Les différents phénomènes observés dans le comportement viscoélastique en grandes déformations du matériau vierge sont présentés et discutés. La Figure 36 présente, à titre d'exemple, la réponse mécanique en multi-relaxations du matériau vierge obtenue à température ambiante et pour différentes vitesses de déformation. Rappelons que cet essai consiste à imposer des étapes de relaxation de contrainte à différents niveaux de déformation (40%, 70% et 100%), dans un cycle de chargement-déchargement. La même vitesse de déformation vraie a été imposée en charge et en décharge. Chaque période de relaxation, pendant laquelle la déformation est maintenue constante, dure 1 heure.

La Figure 36 permet d'estimer quantitativement la dissipation d'énergie (hystérésis), la déformation rémanente (c'est-à-dire la déformation pour laquelle la contrainte est nulle après déchargement) et les effets de la vitesse de déformation. Lorsque cette dernière augmente, la rigidité du matériau ainsi que la dissipation croissent. Il semble que les effets de la vitesse soient différents en charge et en décharge. En effet, la contrainte augmente non linéairement avec

l'augmentation de la vitesse de déformation en charge, alors qu'en décharge nous ne constatons pas d'effet notable. Par ailleurs, l'évolution de la contrainte pendant les phases de relaxation est beaucoup plus marquée en charge qu'en décharge. Notons également que, pour ces périodes de relaxation, la contrainte diminue en phase de chargement, alors qu'elle augmente en phase de déchargement. Au cours de la relaxation, ces contraintes tendent asymptotiquement vers une valeur seuil si le temps d'attente est suffisamment long. Cette valeur seuil semble cependant être indépendante de la vitesse de déformation appliquée et peut être interprétée comme une contrainte d'équilibre indépendante du temps. L'enveloppe de ces valeurs seuils constitue donc la courbe contrainte-déformation d'équilibre. L'écart par rapport à cet état d'équilibre est fonction du temps et correspond à la partie visqueuse de la réponse globale. Le comportement dépendant du temps peut donc être considéré, dans une première approche, comme étant le résultat de deux contributions, permettant d'exprimer la contrainte macroscopique résultante comme la somme d'une composante d'équilibre (indépendante du temps) et d'une contrainte visqueuse (dépendante du temps). Cette dernière trouve son origine à l'échelle moléculaire dans la rétraction des chaînes pendantes.

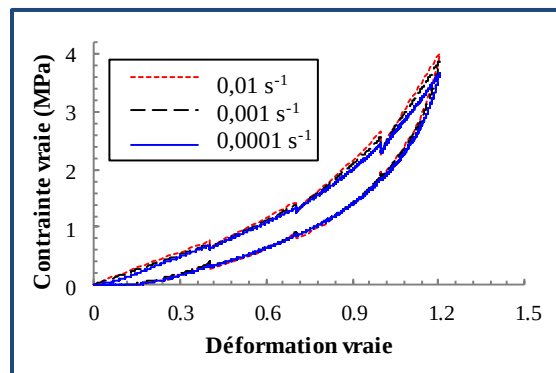


Figure 36. Réponse mécanique en multi-relaxations à différentes vitesses de déformation et à température ambiante de l'élastomère EPDM industriel.

La réponse mécanique en grandes déformations sous chargement cyclique de l'EPDM vierge est également analysée. L'éprouvette est étirée à température ambiante jusqu'à une déformation vraie maximale de 1,2 à une vitesse de déformation vraie de 0,001 s⁻¹, puis déchargée jusqu'à une contrainte nulle à la même vitesse de déformation.

Comme le montre la Figure 37, un adoucissement de la contrainte est observé après le premier cycle. Ce phénomène, attribué à un réarrangement du réseau de chaînes, est caractéristique de l'effet Mullins [37-39]. Une différence substantielle entre chemins de chargement, de

déchargement et de rechargement illustre à nouveau le caractère viscoélastique du matériau de l'étude. La déformation rémanente ainsi que la plus forte dissipation d'énergie, caractérisée par la boucle d'hystérésis, apparaissent au premier cycle. La dissipation d'énergie décroît ensuite et les boucles d'hystérésis semblent être répétitives après un certain nombre de cycles, la réponse du matériau atteignant un état stabilisé.

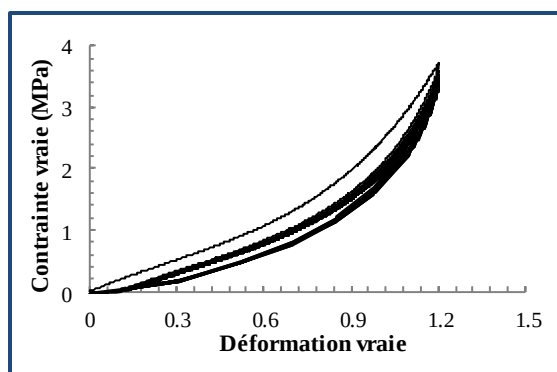


Figure 37. Réponse mécanique sous chargement cyclique à température ambiante de l'élastomère EPDM industriel.

Afin d'évaluer les effets de la température sur la réponse mécanique du matériau d'étude, des essais de charge-décharge ont été menés pour différentes températures. La Figure 38 présente les courbes contrainte-déformation sur un cycle de charge-décharge pour différentes températures variant de 23°C à 170°C. Dans ces essais isothermes, les échantillons sont soumis à un chargement continu monotone jusqu'à une déformation vraie de 1,2 sous une vitesse de déformation vraie constante de $0,001 \text{ s}^{-1}$, puis à un déchargement continu jusqu'à contrainte nulle sous la même vitesse de déformation vraie.

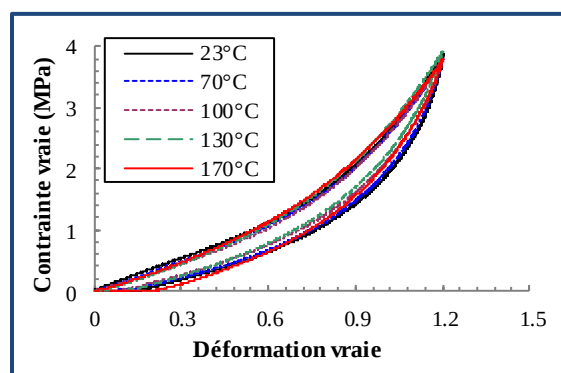


Figure 38. Réponse mécanique en charge-décharge à différentes températures de l'élastomère EPDM industriel.

Nous pouvons observer que la zone d'hystérésis diminue avec l'augmentation de la température d'essai. Ce comportement peut être attribué à la dépendance de la viscosité vis-à-vis de la température.

Il faut préciser que les essais de multi-relaxations n'ont pas été réalisés à des températures élevées en raison des effets de relaxation chimique. La courbe de déchargement semble plus sensible à la température que celle de chargement. Une augmentation de la contrainte d'équilibre avec l'augmentation du niveau de température peut être déduite, ce qui peut s'expliquer par l'élasticité entropique [6]. Par conséquent, la contrainte globale est le résultat de deux effets antagonistes compétitifs : l'augmentation de la contrainte d'équilibre et la diminution de la contrainte visqueuse avec la température.

III.1.2. Vieillessement thermique

Comme nous l'avons déjà signalé, le comportement mécanique ainsi que son évolution durant le vieillissement sont étudiés selon deux procédures expérimentales complémentaires. La première consiste à travailler sur le matériau vieilli à différentes températures et différents temps de vieillissement. Cette procédure est celle que nous avons déjà utilisée pour suivre l'évolution des propriétés ultimes. La deuxième procédure consiste à suivre l'évolution du comportement en température par le biais d'essais de relaxation, qui vont donc induire un couplage thermomécanique.

III.1.2.1. Matériaux préalablement vieillis

La procédure de vieillissement a déjà été décrite précédemment. Pour chaque condition de vieillissement, les échantillons ont été soumis à des essais de multi-relaxations. Tous les essais mécaniques ont été effectués à température ambiante et à une vitesse de déformation vraie constante de $0,001 \text{ s}^{-1}$. La durée des temps de maintien pendant les relaxations en charge-décharge est de 1 heure. Pour chaque condition de vieillissement, cinq essais ont été réalisés. Une très bonne reproductibilité des mesures a été observée. Les Figures 39 à 42 montrent les réponses mécaniques en multi-relaxations obtenues pour différentes températures et temps de vieillissement. Nous pouvons observer que le vieillissement thermique affecte de manière significative le comportement dissipatif du matériau au regard de la boucle d'hystérésis qui croît avec le temps d'exposition et ce, quelle que soit la température de vieillissement. Nous constatons également une augmentation significative de la contrainte visqueuse.

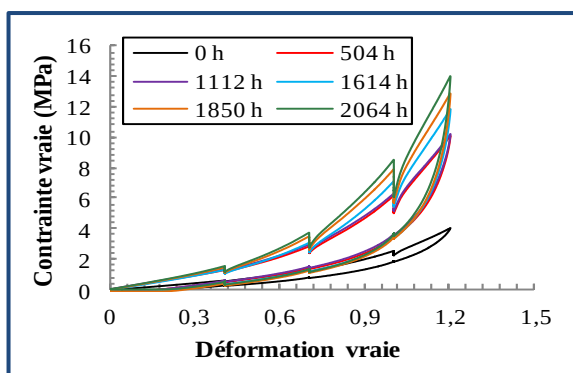


Figure 39. Réponse mécanique en multi-relaxations de l'élastomère EPDM industriel vieilli à 130°C pendant différentes durées d'exposition.

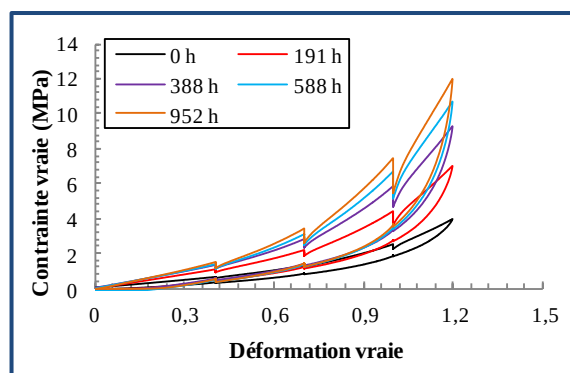


Figure 40. Réponse mécanique en multi-relaxations de l'élastomère EPDM industriel vieilli à 140°C pendant différentes durées d'exposition.

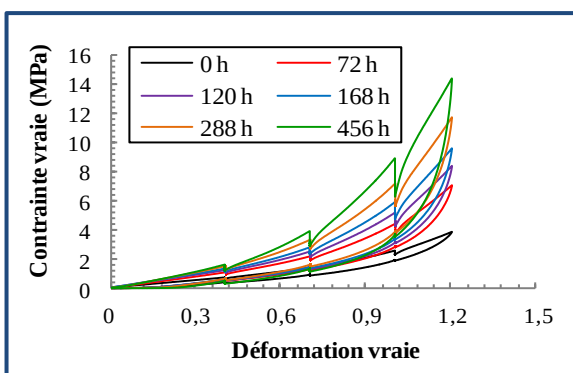


Figure 41. Réponse mécanique en multi-relaxations de l'élastomère EPDM industriel vieilli à 150°C pendant différentes durées d'exposition.

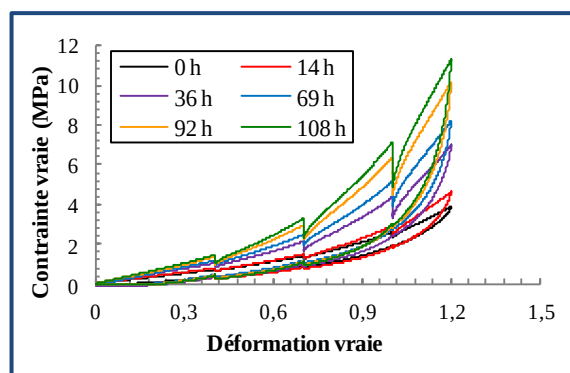


Figure 42. Réponse mécanique en multi-relaxations de l'élastomère EPDM vieilli industriel à 170°C pendant différentes durées d'exposition.

La relaxation de contrainte semble également être très influencée par le vieillissement thermique, cette influence étant beaucoup plus prononcée en charge qu'en décharge. L'influence du vieillissement thermique est également constatée sur l'évolution de la contrainte d'équilibre où nous observons une augmentation de la rigidité lorsque la durée d'exposition augmente.

L'effet du vieillissement sur le comportement cyclique en grandes déformations est présenté aux Figures 43 à 48 pour différentes températures et temps de vieillissement. Une comparaison avec la courbe de référence du matériau vierge est systématiquement faite. Tous les essais mécaniques ont été effectués à température ambiante et à une vitesse de déformation vraie constante de $0,001 \text{ s}^{-1}$.

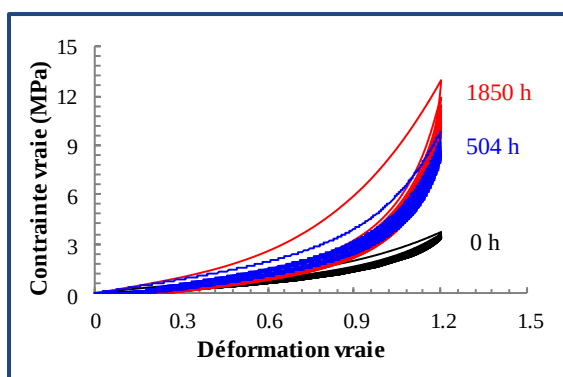


Figure 43. Réponse mécanique sous chargement cyclique de l'élastomère EPDM industriel vieilli à 130°C.

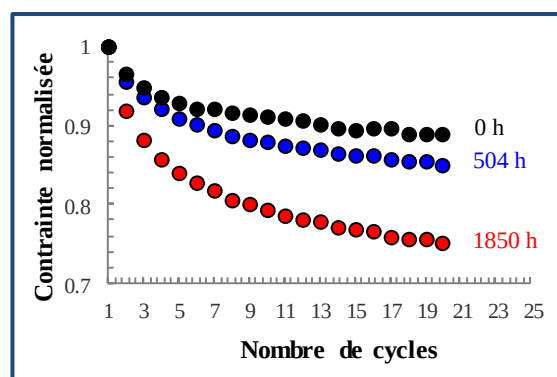


Figure 44. Contrainte maximale normalisée en fonction du nombre de cycles de l'élastomère EPDM industriel vieilli à 130°C.

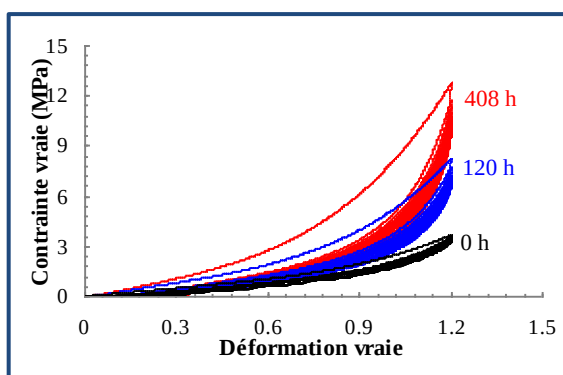


Figure 45. Réponse mécanique sous chargement cyclique de l'élastomère EPDM industriel vieilli à 150°C.

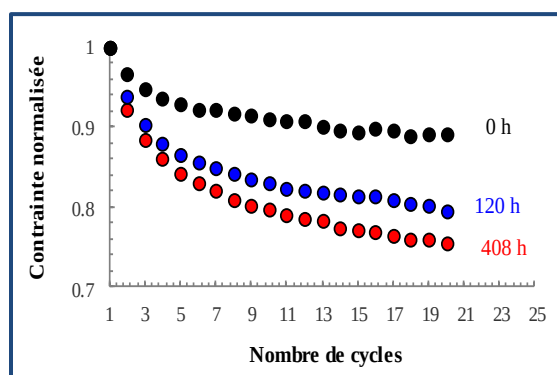


Figure 46. Contrainte maximale normalisée en fonction du nombre de cycles de l'élastomère EPDM industriel vieilli à 150°C.

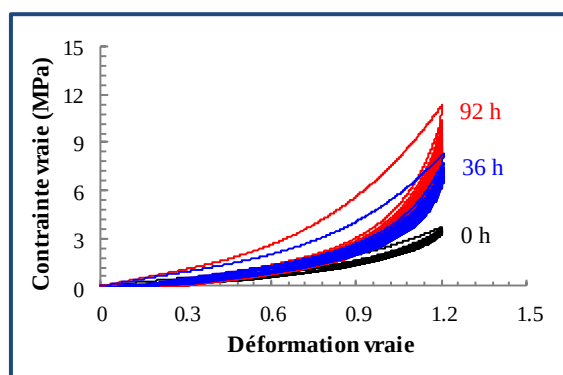


Figure 47. Réponse mécanique sous chargement cyclique de l'élastomère EPDM industriel vieilli à 170°C.

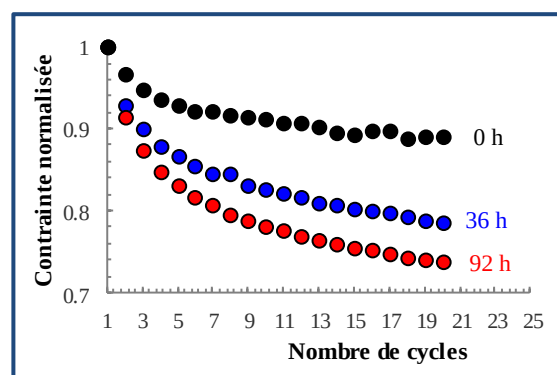


Figure 48. Contrainte maximale normalisée en fonction du nombre de cycles de l'élastomère EPDM industriel vieilli à 170°C.

Nous pouvons observer que, pour toutes les températures de vieillissement, la transition entre le premier et le second cycle, caractéristique de l'effet Mullins, augmente avec le temps d'exposition. Les boucles d'hystérésis au premier cycle, mais aussi dans les cycles suivants, augmentent fortement avec le temps de vieillissement. Par ailleurs, comme le montrent les Figures 45, 47 et 49, l'adoucissement cyclique est fortement influencé par le vieillissement. Le nombre de cycles nécessaire pour que la réponse matériau atteigne l'état stabilisé augmente avec le temps d'exposition.

III.1.2.2. Vieillissement thermique sous déformation imposée

Il s'agit d'essais de relaxation en température. Les essais sont effectués dans une enceinte thermique ventilée montée sur une machine électromécanique Instron-5800. Les échantillons sont soumis à un chargement à vitesse de déformation constante de $0,001 \text{ s}^{-1}$ jusqu'à la déformation imposée. Une fois la déformation requise atteinte, celle-ci est maintenue constante et l'évolution de la contrainte en fonction du temps est enregistrée.

La Figure 49 montre un exemple de la réponse obtenue lors de la phase de chargement pour trois valeurs de déformation imposée (40%, 70% et 100%) à 170°C .

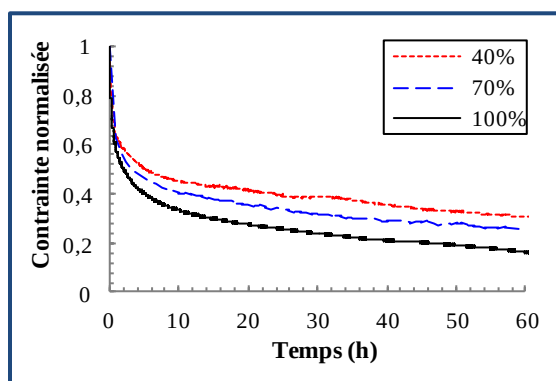


Figure 49. Réponse mécanique de l'élastomère EPDM industriel lors d'une relaxation à 170°C pour différentes déformations imposées pendant la phase de chargement.

Alors qu'une relaxation à température ambiante est de nature purement viscoélastique (et donc entièrement réversible) et mène à un état stabilisé, la contrainte à 170°C diminue de manière drastique pour atteindre des valeurs semblant tendre vers zéro. A cette température élevée, une déformation rémanente importante a été observée à l'issue de l'essai de relaxation. La Figure 50 présente, à titre d'exemple, l'évolution de la déformation rémanente avec le temps d'exposition pour une déformation imposée de 100%. L'origine de cette déformation rémanente peut être

attribuée à la conséquence d'un nouvel état d'équilibre du réseau moléculaire lorsque l'éprouvette n'est plus sollicitée mécaniquement [40, 41].

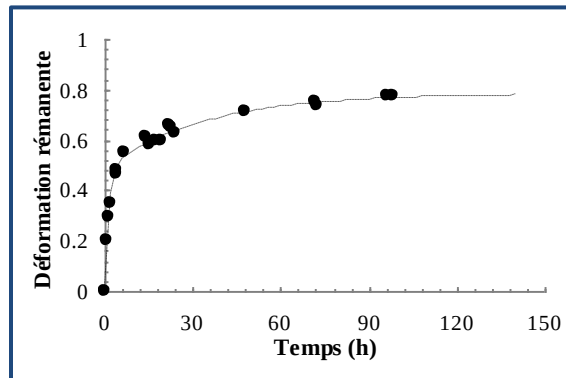


Figure 50. Evolution de la déformation rémanente vraie de l'élastomère EPDM industriel après relaxation à 170°C et une déformation vraie imposée de 100%.

Des essais de relaxation à haute température effectués lors de la phase de déchargement montrent aussi des réponses mécaniques qui diffèrent de celles attendues lors d'une réponse viscoélastique. En effet, alors qu'à température ambiante une anti-relaxation est observée, la contrainte à haute température diminue de manière drastique, tout comme lors de la phase de chargement. La Figure 51 montre un exemple de la réponse obtenue lors de la phase de déchargement pour trois valeurs de déformation imposée (40%, 70% et 100%) à 170 °C.

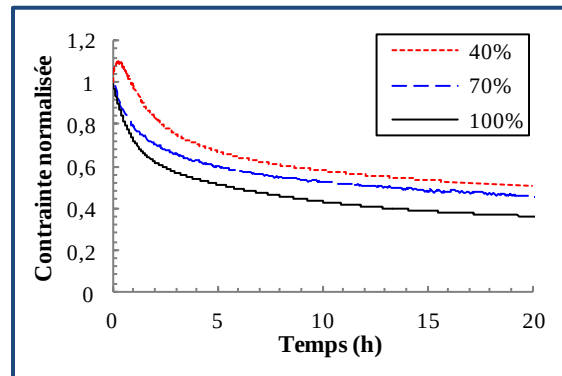


Figure 51. Réponse mécanique de l'élastomère EPDM industriel lors d'une relaxation à 170°C pour différentes déformations imposées pendant la phase de déchargement.

La température a un effet important sur la chute de contrainte comme le montre la Figure 52. De la même manière que les critères définis à partir des propriétés ultimes, il est possible d'extraire un critère (empirique) de diminution de la contrainte à partir des données expérimentales de la Figure 52, en utilisant le principe d'équivalence temps-température.

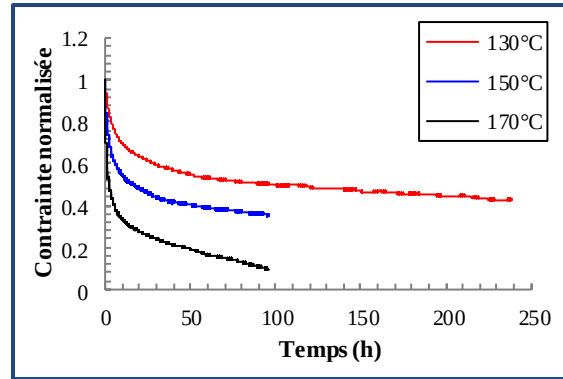


Figure 52. Réponse mécanique de l'élastomère EPDM industriel lors d'une relaxation pendant la phase de chargement pour différentes températures.

III.2. Modélisation du comportement mécanique

La construction du modèle de comportement se fait dans le cadre de la thermomécanique non-linéaire des milieux continus. Pour rendre compte des grandes déformations non linéaires, de la dépendance vis-à-vis du temps et du caractère dissipatif du comportement, il est nécessaire de s'appuyer sur la viscoélasticité non linéaire en grandes déformations. En effet, les précédents résultats expérimentaux que nous avons exposés montrent toute la complexité des phénomènes à intégrer pour rendre compte de la réponse mécanique de ce type de matériau et des effets du vieillissement thermique. Afin de les décrire de manière suffisamment robuste, le modèle doit prendre en compte les effets du vieillissement thermique en lien avec les effets dissipatifs et les modifications structurales thermiquement induites.

Pour résumer, la contrainte macroscopique dans le matériau sera décrite comme étant la somme de deux contributions : l'une dite d'équilibre et indépendante du temps, l'autre visqueuse. Afin d'illustrer nos propos, le modèle de comportement proposé peut être schématisé selon la représentation donnée dans la Figure 53. Ce modèle rhéologique schématique, bien qu'il soit uniaxial, peut se généraliser pour obtenir un modèle tridimensionnel. Comme le montre clairement la figure, c'est un modèle en parallèle dont l'une des branches permet de décrire le comportement indépendant du temps avec un ressort non linéaire. La deuxième branche, de Maxwell, composée d'un amortisseur en série avec un ressort non linéaire, permet de rendre compte des effets visqueux.

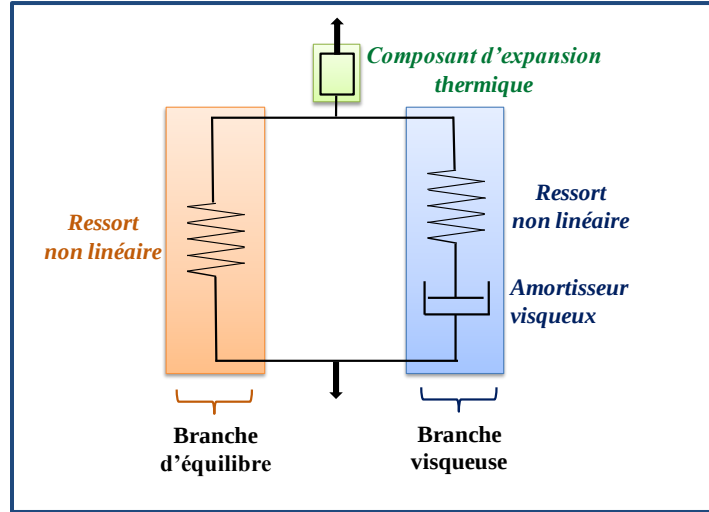


Figure 53. Représentation schématic du modèle thermomécanique.

III.2.1. Cinématique en grandes déformations

Comme nous l'avons déjà indiqué, la cinématique que nous utilisons sera écrite en grandes déformations. La dilatation thermique et les effets dissipatifs sont pris en compte en utilisant la décomposition multiplicative du tenseur gradient de déformation. Comme le schématise la Figure 54, cette décomposition nécessite d'utiliser, entre l'état initial et l'état actuel, une configuration intermédiaire (dite relaxée) supposée libre de contrainte [42, 43].

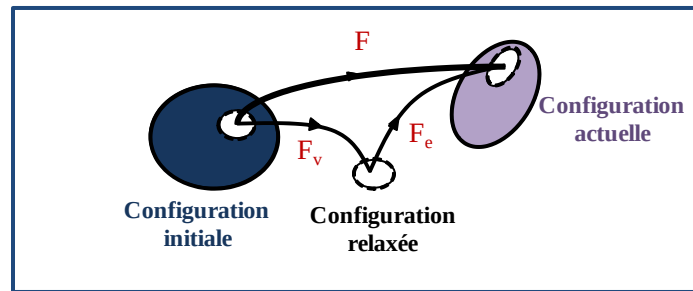


Figure 54. Représentation schématic de la décomposition de la déformation.

Le gradient de déformation $\mathbf{F}$ se décompose en une partie thermique $\mathbf{F}_\theta$ et une partie mécanique $\mathbf{F}_M$ de la manière suivante :

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_\theta \mathbf{F}_M \quad \text{Équation 67}$$

où $\mathbf{F}_\theta$ correspond à la dilatation thermique libre de contrainte et $\mathbf{F}_M$ à la déformation isotherme induite par la sollicitation mécanique qui, dans la branche de Maxwell, se décompose également

de manière multiplicative en une composante élastique $\mathbf{F}_e$ (correspondant au ressort non linéaire) et une composante visqueuse $\mathbf{F}_v$ (correspondant à l'amortisseur) :

$$\mathbf{F}_M = \mathbf{F}_e \mathbf{F}_v \quad \text{Équation 68}$$

Le schéma parallèle utilisé impose que les gradients de déformation dans chacune des branches soient égaux. De plus, en utilisant l'hypothèse d'incompressibilité, nous pouvons écrire que :

$$\det \mathbf{F}_M = \det \mathbf{F}_e = \det \mathbf{F}_v = 1 \quad \text{Équation 69}$$

En introduisant le gradient $\mathbf{L} = \nabla \mathbf{v} = \dot{\mathbf{F}} \mathbf{F}^{-1}$ de la vitesse $\mathbf{v} = \dot{\mathbf{x}} \mathbf{x}^{-1}$, que nous pouvons décomposer de manière additive, en une partie thermique, élastique et visqueuse, à savoir :

$$\mathbf{L} = \mathbf{L}_\theta + \mathbf{L}_e + \mathbf{L}_v \quad \text{Équation 70}$$

Nous pouvons exprimer les dérivées temporelles des différentes composantes du gradient de déformation de la manière suivante :

$$\dot{\mathbf{F}}_\theta = \mathbf{L}_\theta \mathbf{F}_\theta \quad \text{Équation 71}$$

$$\dot{\mathbf{F}}_e = \mathbf{L}_e \mathbf{F}_e \quad \text{Équation 72}$$

$$\dot{\mathbf{F}}_v = \mathbf{L}_v \mathbf{F}_v \quad \text{Équation 73}$$

La partie visqueuse $\mathbf{L}_v$ du gradient de vitesse s'exprime en outre, de la façon suivante :

$$\mathbf{L}_v = \mathbf{D}_v + \mathbf{W}_v \quad \text{Équation 74}$$

où $\mathbf{D}_v$ est le taux de déformation visqueuse (partie symétrique de $\mathbf{L}_v$) et $\mathbf{W}_v$ est le spin visqueux (partie antisymétrique de $\mathbf{L}_v$) :

$$\mathbf{D}_v = \frac{1}{2} (\mathbf{L}_v + \mathbf{L}_v^T) \quad \text{Équation 75}$$

$$\mathbf{W}_v = \frac{1}{2} (\mathbf{L}_v - \mathbf{L}_v^T) \quad \text{Équation 76}$$

En faisant l'hypothèse d'un écoulement irrotationnel (ce qui revient à considérer que la partie antisymétrique est nulle : $\mathbf{W}_v = 0$), la composante visqueuse $\mathbf{F}_v$ du gradient de déformation peut s'obtenir par intégration de l'équation suivante :

$$\dot{\mathbf{F}}_v = \mathbf{D}_v \mathbf{F}_v \quad \text{Équation 77}$$

où le tenseur $\mathbf{D}_v$ doit être constitutivement prescrit. Une fois la composante visqueuse obtenue, la composante élastique $\mathbf{F}_e$ se calcule aisément à partir de l'équation (68).

La partie thermique $\mathbf{F}_\theta$ du gradient de déformation doit être constitutivement prescrite. Cette composante, dans le cas isotrope, s'exprime de la façon suivante :

$$\mathbf{F}_\theta = [1 + \alpha(\theta - \theta_0)]^{1/3} \mathbf{I} \quad \text{Équation 78}$$

où α est le coefficient de dilatation thermique, θ est la température absolue, θ_0 est la température de référence et $\mathbf{I}$ est le tenseur identité.

III.2.2. Équations de comportement

Nous allons maintenant détailler l'ossature générale du modèle. Comme déjà souligné, l'hypothèse de base est la décomposition additive du tenseur des contraintes de Cauchy en une composante d'équilibre $\boldsymbol{\sigma}_{eq}$ et une composante visqueuse $\boldsymbol{\sigma}_{ov}$:

$$\boldsymbol{\sigma}_M = \boldsymbol{\sigma}_{eq} + \boldsymbol{\sigma}_{ov} - p\mathbf{I} \quad \text{Équation 79}$$

où p est la pression hydrostatique, inconnue du problème imposée par la condition d'incompressibilité et que l'on peut déterminer à partir des conditions aux limites.

III.2.2.1. Réponse mécanique à l'équilibre

Le modèle utilisé pour prédire le comportement non linéaire à l'équilibre est le modèle à huit chaînes développé par Arruda et Boyce [12]. Afin de rendre compte de la limite d'extensibilité des chaînes moléculaires et du durcissement drastique observé pour les grandes déformations, le modèle utilise la fonction inverse $\mathcal{L}^{-1}$ de la fonction de Langevin. Celui-ci comporte en outre deux paramètres liés au réseau macromoléculaire : la densité volumique moyenne de chaînes n et le nombre moyen de liaisons rigides connectées par chaîne N .

La contrainte d'équilibre s'exprime ainsi de la façon suivante :

$$\boldsymbol{\sigma}_{eq} = \frac{nkT}{3} \frac{\sqrt{N}}{\bar{\lambda}_e} \mathcal{L}^{-1}(\bar{\lambda}_e / \sqrt{N}) \left[\mathbf{B}_e - (\bar{\lambda}_e)^2 \mathbf{I} \right] \quad \text{Équation 80}$$

où le terme nkT est le module caoutchoutique C_r qui est proportionnel à la température afin de rendre compte de l'élasticité entropique (k est la constante de Boltzmann et θ la température absolue) et $\sqrt{N}$ est la limite d'extensibilité des chaînes. Le terme $\bar{\lambda}_e$, qui représente l'élongation d'une chaîne dans le réseau à huit chaînes, s'écrit :

$$\bar{\lambda}_e = \lambda_{eq} = \left[\frac{1}{3} \text{trace}(\mathbf{B}_e) \right]^{1/2} \quad \text{Équation 81}$$

où $\mathbf{B}_e$ est le tenseur de Cauchy-Green gauche élastique :

$$\mathbf{B}_e = \mathbf{F}_e \mathbf{F}_e^T \quad \text{Équation 82}$$

La fonction Langevin inverse $\mathcal{L}^{-1}$ peut être estimée à partir de l'approximation de Padé [44]:

$$\mathcal{L}^{-1}(x) = x \frac{3-x^2}{1-x^2} \quad \text{Équation 83}$$

III.2.2.2. Contribution visqueuse

Cette contribution visqueuse permet de reproduire la déviation, dépendante du temps, de la réponse à l'équilibre en simulant le processus de relaxation moléculaire et est, rappelons-le, schématisée par l'élément de Maxwell dans lequel l'amortisseur visqueux dépend non linéairement de la vitesse de déformation et de la déformation. Le gradient de déformation élastique $\mathbf{F}_e$ contrôle l'évolution de la contrainte visqueuse $\boldsymbol{\sigma}_{ov}$, sa dépendance vis-à-vis du temps étant exprimée par la décomposition multiplication du gradient de déformation mécanique en parties élastique et inélastique. Le tenseur de contrainte (de Cauchy) visqueux $\boldsymbol{\sigma}_{ov}$ est donné par une formulation Néo-Hookéenne :

$$\boldsymbol{\sigma}_{ov} = 2C_{ov} \mathbf{B}_e \quad \text{Équation 84}$$

où C_{ov} est un paramètre matériau.

Notons que lorsque le paramètre d'extensibilité limite des chaînes tend vers l'infini dans la relation (80), celle-ci dégénère en relation contrainte-déformation Néo-Hookéenne (84).

La loi d'évolution pour le taux de déformation visqueuse a la forme générale suivante :

$$\mathbf{D}_v = \dot{\gamma}_v \mathbf{N} \quad \text{Équation 85}$$

où $\dot{\gamma}_v$ est la vitesse de déformation inélastique cumulée qui doit être constitutivement prescrite et qui prend la forme générale suivante :

$$\dot{\gamma}_v = [\text{trace}(\mathbf{D}_v \mathbf{D}_v)]^{1/2} \quad \text{Équation 86}$$

et $\mathbf{N}$ est le tenseur de direction de $\mathbf{D}_v$:

$$\mathbf{N} = \frac{\boldsymbol{\sigma}'_{ov}}{\sqrt{2}\tau_{ov}} \quad \text{Équation 87}$$

où $\boldsymbol{\sigma}'_{ov}$ est la contrainte de Cauchy déviatorique et τ_{ov} est la contrainte équivalente visqueuse :

$$\boldsymbol{\sigma}'_{ov} = \boldsymbol{\sigma}_{ov} - \frac{1}{3} \text{trace}(\boldsymbol{\sigma}_{ov}) \mathbf{I} \quad \text{Équation 88}$$

$$\tau_{ov} = \left[\frac{1}{2} \text{trace}(\boldsymbol{\sigma}'_{ov} \boldsymbol{\sigma}'_{ov}) \right]^{1/2} \quad \text{Équation 89}$$

Le caractère fortement non linéaire de la viscosité, observé expérimentalement sur le matériau d'étude, doit être pris en compte. L'effet de la contrainte sur le taux de déformation inélastique peut être décrit par une loi exponentielle ou une loi en puissance, fonction de la contrainte équivalente [45]. La loi en puissance de Bergstrom-Boyce [46] est adoptée ici pour représenter la viscosité non linéaire. La vitesse de déformation inélastique cumulée $\dot{\gamma}_v$ de Bergstrom-Boyce est une fonction non linéaire de la température T , de l'étirement visqueux $\mathbf{F}_v$ et de la contrainte équivalente visqueuse τ_{ov} . En se basant sur nos observations expérimentales, une légère modification de la loi en puissance de Bergstrom-Boyce est apportée en distinguant les phases de chargement et de déchargement. En chargement, son expression est donnée par :

$$\dot{\gamma}_v = \frac{C_c}{(\bar{\lambda}_v - 1)^{d_c}} \tau_{ov}^{m_c} \quad \text{Équation 90}$$

et en déchargement :

$$\dot{\gamma}_v = \frac{C_d}{(\bar{\lambda}_v - 1)^{d_d}} \tau_{ov}^{m_d} \quad \text{Équation 91}$$

Les termes c , d et m sont des paramètres matériaux de viscosité (les indices c et d indiquent respectivement les chemins de chargement et de déchargement) qui déterminent le taux de relaxation menant à l'état d'équilibre, et le terme $\bar{\lambda}_v$ est donné par :

$$\bar{\lambda}_v = \left(\frac{1}{3} \text{trace} \mathbf{B}_v \right)^{1/2} \quad \text{Équation 92}$$

où $\mathbf{B}_v$ est le tenseur de Cauchy-Green gauche inélastique :

$$\mathbf{B}_v = \mathbf{F}_v \mathbf{F}_v^T \quad \text{Équation 93}$$

Une dépendance vis-à-vis de la température de la constante visqueuse c peut être introduite en utilisant une forme usuelle pour les processus d'écoulement thermiquement activés :

$$c = \eta \exp \left(- \frac{\kappa}{R\theta} \right) \quad \text{Équation 94}$$

où η et κ sont des constantes matériaux phénoménologiques, et R est la constante universelle des gaz.

Le système d'équations différentielles du premier ordre est intégré numériquement en utilisant l'approximation d'Euler implicite. Pour empêcher l'instabilité numérique due à la singularité des relations (90) et (91) au début du chargement mécanique où $\bar{\lambda}_v = 1$, un coefficient de perturbation $\kappa = 0,01$ est ajouté à $\bar{\lambda}_v$ pendant nos simulations.

III.2.3. Cinétiques et paramètres matériaux

Nous allons maintenant construire les cinétiques matériaux et déterminer les paramètres matériaux afin de décrire les tendances générales de la réponse mécanique du matériau d'étude.

III.2.3.1. Paramètres du matériau vierge

Afin de déterminer les paramètres matériaux, les équations constitutives sont réduites sous la forme uniaxiale. Les composantes du tenseur de contraintes mécaniques $\boldsymbol{\sigma}_M$ sont exprimées comme suit :

$$\sigma_{11} > 0 \text{ et } \sigma_{ij} = 0 \text{ pour toutes les autres composantes} \quad \text{Équation 95}$$

La partie mécanique du gradient de déformations est de la forme suivante :

$$\mathbf{F}_M(t) = \text{diag}(\lambda_M(t), \lambda_M^{-1/2}(t), \lambda_M^{-1/2}(t)) \quad \text{Équation 96}$$

où l'élongation $\lambda_M(t)$ est une fonction du temps correspondant aux processus réalisés expérimentalement.

Afin de décrire la partie thermique du gradient de déformations, la valeur numérique du coefficient d'expansion thermique α doit être spécifiée. Elle est prise égale à $7 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

En raison de la structure du modèle mécanique, les paramètres matériaux des branches d'équilibre et de viscosité peuvent être identifiés séparément.

La procédure d'identification commence avec la partie d'équilibre. Désignons, respectivement, par N_0 et n_0 les valeurs des segments de chaînes et de densité de chaînes dans le matériau vierge. En considérant que le dénominateur de l'approximation de Padé donné par l'équation (83) est nul (ce qui revient à considérer que la contrainte d'équilibre tend vers l'infini), une relation naturelle peut être obtenue pour calculer le nombre moyen N_0 de liens rigides connectés dans une chaîne :

$$N_0 = \frac{1}{3} \left(\lambda_{\text{lim}}^2 + \frac{2}{\lambda_{\text{lim}}} \right) \quad \text{Équation 97}$$

où λ_{lim} est la limite d'extensibilité estimée expérimentalement en définissant une asymptote verticale au durcissement structural drastique de la courbe contrainte-déformation d'équilibre. La densité de chaînes moyenne n_0 est estimée en utilisant le durcissement initial $C_r = n_0 kT$ de la courbe contrainte-déformation à l'équilibre. Cette méthodologie assure l'unicité des valeurs numériques de ces deux propriétés du réseau moléculaire.

Une fois ces paramètres du réseau connus, l'identification continue par la partie visqueuse du modèle de comportement. Le paramètre matériau C_{ov} est déterminé en utilisant la pente instantanée de la décharge de la réponse contrainte-déformation du matériau. Notons que, dans le cas de l'inélasticité combinée aux grandes déformations, l'identification des paramètres n'est pas triviale. Elle se complique par l'interdépendance de certains paramètres. En effet, en raison de la structure du modèle, les paramètres visqueux ne peuvent être identifiés séparément. Ces paramètres ont fait l'objet d'une procédure d'optimisation basée sur la minimisation des différences entre résultats du modèle de comportement et données expérimentales.

Le résultat du modèle de comportement pour l'EPDM vierge sollicité en multi-relaxations est présenté à la Figure 55 pour différentes vitesses de déformation et peut être comparé

qualitativement aux résultats expérimentaux de la Figure 37. Une comparaison quantitative est donnée aux Figures 56 à 58.

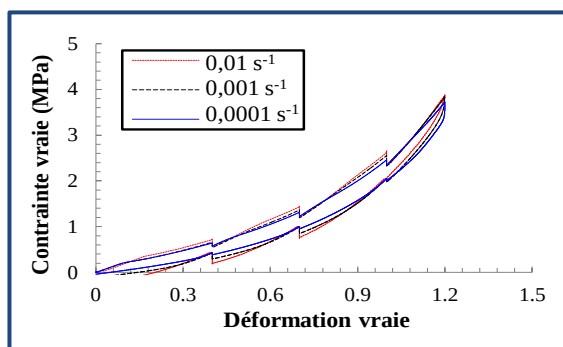


Figure 55. Résultats du modèle pour l'élastomère EPDM industriel sollicité en multi-relaxations à température ambiante et à différentes vitesses de déformation.

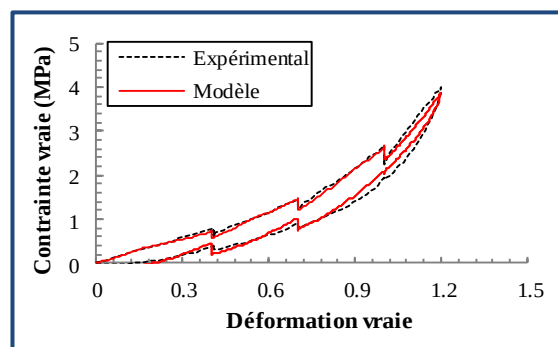


Figure 56. Comparaison entre modèle et expérience pour l'élastomère EPDM industriel sollicité en multi-relaxations à température ambiante et à $0,01 \text{ s}^{-1}$.

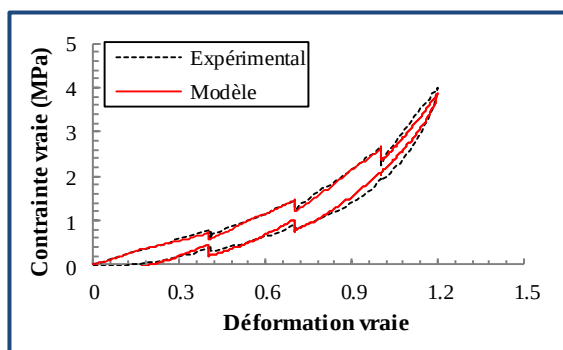


Figure 57. Comparaison entre modèle et expérience pour l'élastomère EPDM industriel sollicité en multi-relaxations à température ambiante et à $0,001 \text{ s}^{-1}$.

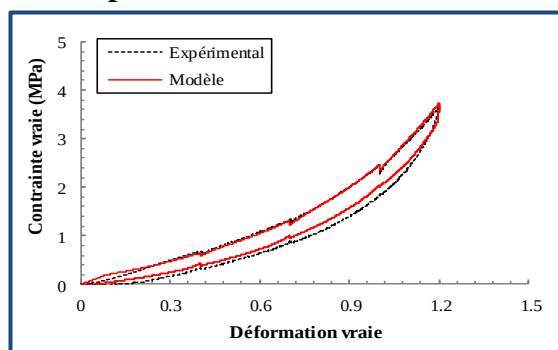


Figure 58. Comparaison entre modèle et expérience pour l'élastomère EPDM industriel sollicité en multi-relaxations à température ambiante et à $0,0001 \text{ s}^{-1}$.

Le modèle de comportement est capable de reproduire de manière très satisfaisante les différentes caractéristiques de la réponse mécanique du matériau vierge en incluant la réponse dissipative (hystérésis), la déformation rémanente, les phases de relaxation aussi bien en charge qu'en décharge, ainsi que les effets de la vitesse de déformation.

Afin de simuler l'augmentation, observée expérimentalement, de la réticulation (provoquant une diminution du nombre moyen de monomères dans une chaîne et parallèlement une augmentation de la densité de chaînes) et des effets dissipatifs en fonction du temps de vieillissement, des cinétiques d'altération du réseau macromoléculaire et des caractéristiques visqueuses sont proposées puis couplées au modèle de comportement.

III.2.3.2. Cinétique d'altération du réseau

La cinétique d'altération du réseau macromoléculaire est déduite de l'évolution de la densité de réticulation déterminée en utilisant les mesures de gonflement. Le nombre de liens rigides N connectés dans une chaîne et la densité de chaînes n étant affectés par l'altération du réseau macromoléculaire, nous choisissons de les exprimer comme suit :

$$N = N(t_v) \quad \text{Équation 98}$$

$$n = n(t_v) \quad \text{Équation 99}$$

où t_v est le temps de vieillissement.

En raison du réarrangement du réseau, la longueur moyenne des chaînes suit une fonction décroissante avec le temps de vieillissement. En parallèle, le nombre moyen de chaînes par unité de volume croît. En tenant compte de la loi de conservation de la masse qui impose que le nombre total de monomères par unité de volume reste constant, le nombre de liens rigides N connectés dans une chaîne et la densité de chaînes n doivent évoluer tels que :

$$Nn = N_0n_0 \quad \text{Équation 100}$$

où N_0 et n_0 sont les valeurs pour le matériau vierge. Cette condition implique que les quelques chaînes transformées en chaînes pendantes sont négligées.

Les Figures 59 à 62 donnent l'évolution de la densité de chaînes n et du nombre de liens rigides N obtenues pour différentes températures et temps de vieillissement.

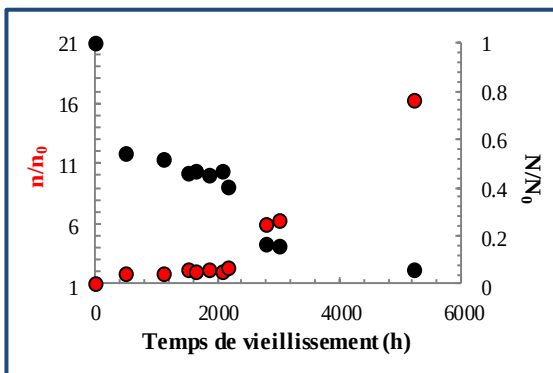


Figure 59. Cinétique de la densité de chaînes n et du nombre de liens rigides N de l'élastomère EPDM industriel à 130°C.

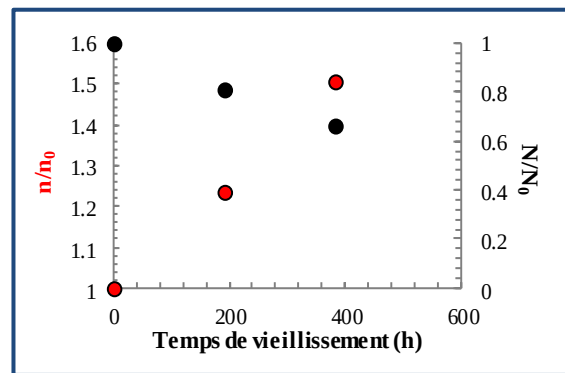


Figure 60. Cinétique de la densité de chaînes n et du nombre de liens rigides N de l'élastomère EPDM industriel à 140°C.

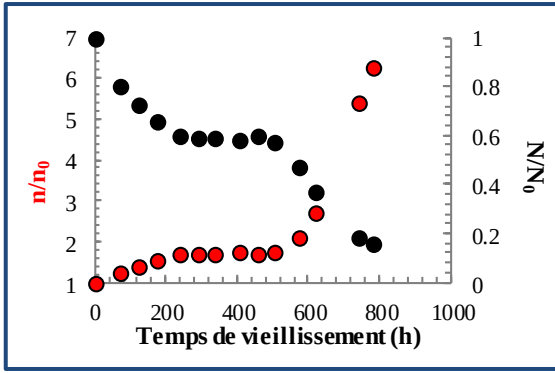


Figure 61. Cinétique de la densité de chaînes n et du nombre de liens rigides N de l'élastomère EPDM industriel à 150°C.

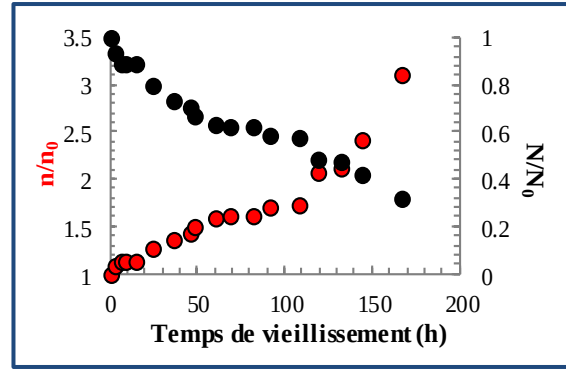


Figure 62. Cinétique de la densité de chaînes n et du nombre de liens rigides N de l'élastomère EPDM industriel à 170°C.

En se basant sur l'approche Arrhenienne, les courbes maîtresses d'équivalence temps-température sont présentées aux Figures 63 et 64.

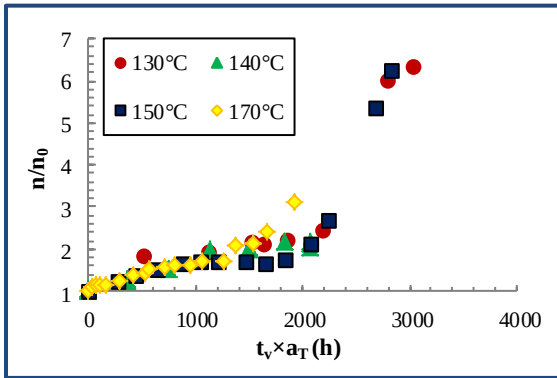


Figure 63. Courbe maîtresse d'équivalence temps-température de la cinétique de la densité de chaînes n de l'élastomère EPDM industriel.

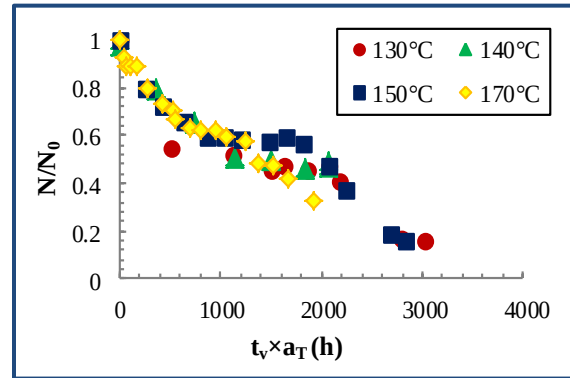


Figure 64. Courbe maîtresse d'équivalence temps-température de la cinétique du nombre de liens rigides N de l'élastomère EPDM industriel.

III.2.3.3. Cinétique de la viscosité matériau

La cinétique de la viscosité est évaluée sur la base des données expérimentales de multi-relaxations montrées aux Figures 39 à 42. Les paramètres matériaux de la contribution visqueuse du modèle de comportement sont traités comme des constantes pour chaque temps de vieillissement. La cinétique d'évolution de ces paramètres est présentée aux Figures 65 à 68. Chaque paramètre χ est représenté par une équation de la forme :

$$\chi = \alpha + \beta \exp(-\gamma t_v) \quad \text{Équation 101}$$

où α , β et γ sont des constantes à identifier expérimentalement.

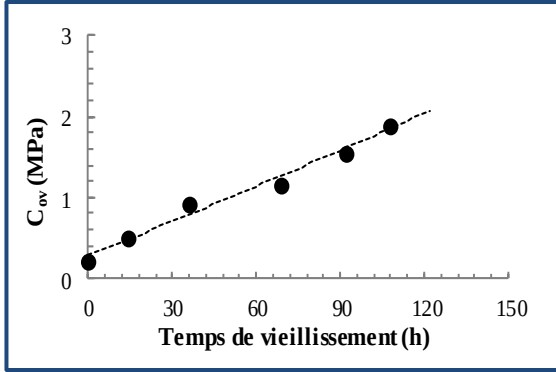


Figure 65. Cinétique du paramètre C_{ov} à 170°C ($\alpha = -15,14$ MPa, $\beta = 15,42$ MPa et $\gamma = -0,0009$) de l'élastomère EPDM industriel.

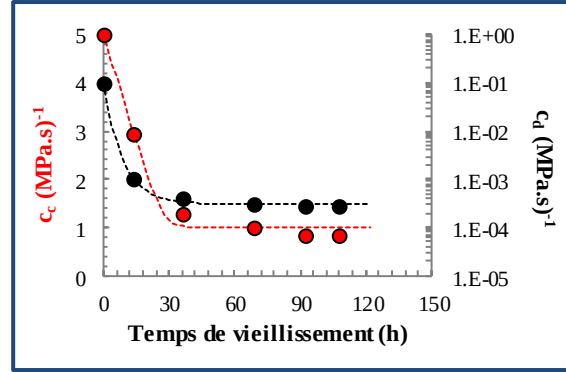


Figure 66. Cinétique des paramètres de viscosité c_c et c_d à 170°C ($\alpha = 0,0001$ MPa, $\beta = 1,0$ MPa et $\gamma = 0,33$ pour c_c ; $\alpha = 1,48$ MPa, $\beta = 2,51$ MPa et $\gamma = 0,11$ pour c_d) de l'élastomère EPDM industriel.

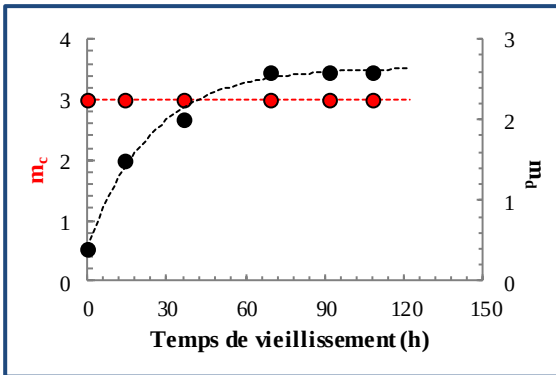


Figure 67. Cinétique des paramètres de viscosité m_c et m_d à 170°C ($\alpha = 3,0$ MPa, $\beta = 0$ MPa et $\gamma = 0$ pour m_c ; $\alpha = 2,64$ MPa, $\beta = -2,22$ MPa et $\gamma = 0,04$ pour m_d) de l'élastomère EPDM industriel.

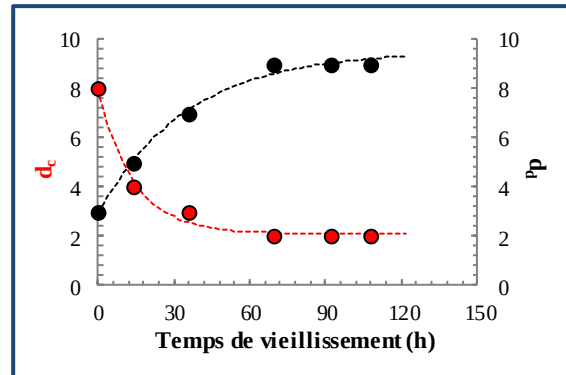


Figure 68. Cinétique des paramètres de viscosité d_c et d_d à 170°C ($\alpha = 2,07$ MPa, $\beta = 5,87$ MPa et $\gamma = 0,07$ pour d_c ; $\alpha = 9,52$ MPa, $\beta = -6,58$ MPa et $\gamma = 0,028$ pour d_d) de l'élastomère EPDM industriel.

III.2.3.4. Comparaison entre modèle et expérience

Les cinétiques matériaux sont introduites dans le modèle de comportement afin de rendre à même de prédire les évolutions du comportement mécanique en cours de vieillissement. Les Figures 69 à 72 présentent, en comparaison avec des données expérimentales obtenues après différents temps de vieillissement à 170°C, des simulations réalisées avec le modèle de comportement couplé aux cinétiques matériaux, en multi-relaxations avec un cycle de charge-décharge.

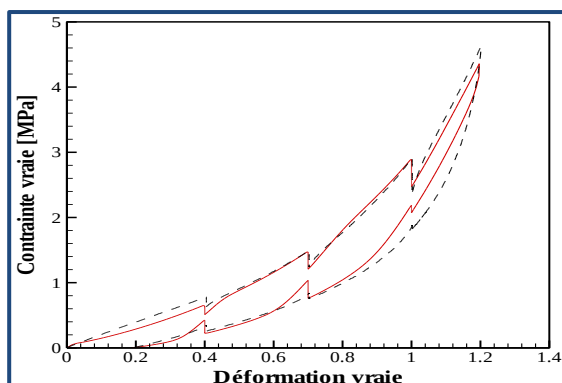


Figure 69. Comparaison modèle-expérience pour un temps de vieillissement de 14 h de l'élastomère EPDM industriel.

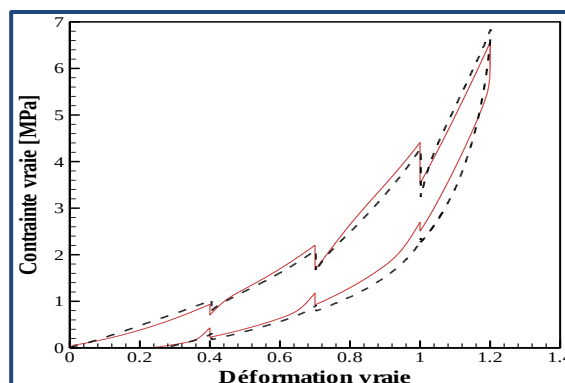


Figure 70. Comparaison modèle-expérience pour un temps de vieillissement de 36 h de l'élastomère EPDM industriel.

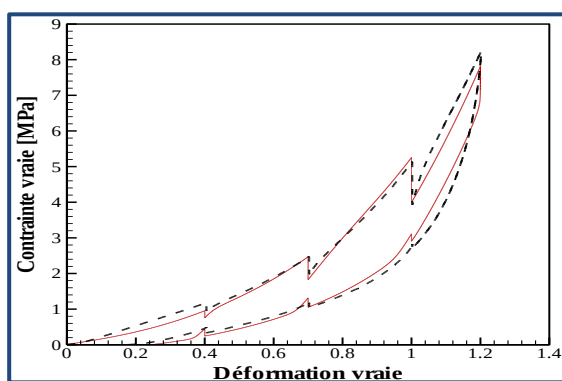


Figure 71. Comparaison modèle-expérience pour un temps de vieillissement de 69 h de l'élastomère EPDM industriel.

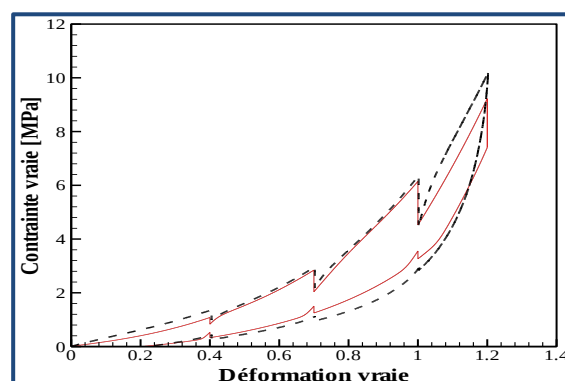


Figure 72. Comparaison modèle-expérience pour un temps de vieillissement de 92 h de l'élastomère EPDM industriel.

III.3. Conclusion partielle sur le modèle de comportement

Dans cette partie, nous avons analysé, sur le plan expérimental et de la modélisation, les effets du vieillissement thermique sur la réponse viscoélastique en grandes déformations de l'élastomère EPDM industriel. Les observations expérimentales démontrent que le vieillissement thermique affecte de manière significative la réponse du matériau à l'équilibre (c'est-à-dire l'état dans lequel se trouve le matériau après la relaxation des contraintes à long terme), la contribution visqueuse de la réponse du matériau (c'est-à-dire l'écart avec cet état d'équilibre) et l'amplitude de l'hystérésis (en d'autres termes, les effets dissipatifs). Un modèle de comportement a été élaboré pour décrire la réponse viscoélastique en grandes déformations de l'élastomère EPDM industriel et a été couplé aux cinétiques matériaux déduites expérimentalement. Ce modèle présente un réel sens physique. Les cinétiques matériaux ont été évaluées sur la base d'une approche hybride chimique-mécanique utilisant les résultats des mesures de gonflement et des

essais de multi-relaxations. Le modèle de comportement ainsi élaboré est en bon accord avec les données expérimentales et semble être un outil prometteur pour représenter la réponse de l'élastomère EPDM industriel dans des conditions de vieillissement plus complexes, par exemple un cyclage thermique. Il serait pertinent par la suite de coupler les développements déjà réalisés à des équations de diffusion afin de tenir compte d'un gradient de l'altération de la microstructure en fonction de l'épaisseur.

Références

1. Chaboche, J.L., Lemaitre, J., *Mécanique des matériaux solides*. Dunod ed. 2001.
2. Mooney, M., *A theory of large elastic deformation*. Journal of Applied Physics, 1940. **11**(9): p. 582-592.
3. Ogden, R.W., *Large Deformation Isotropic Elasticity - On the Correlation Theory and Experiment for Incompressible Rubberlike Solids*. Proceedings the Royal of society, 1972. **326**: p. 565 - 584.
4. Treloar, L.R.G., *Stress-strain data for vulcanized rubber under various types of deformation*. Transactions of the Faraday Society, 1944. **40**(0): p. 59-70.
5. Rivlin, R.S., *Large elastic deformations of isotropic materials*. Philosophical Transactions of the Royal Society, 1948. **A241**: p. 459-525.
6. Treloar, L.R.G., *The Physics of Rubber Elasticity*. 1975, Oxford: G. B. Clarendon Press.
7. Treloar, L.R.G., *The elasticity of a network of long chain molecules (I and II)*. Transactions of the Faraday Society, 1943. **39**(0): p. 36-64, 241-246.
8. Kuhn, W., Grun, F., *Beziehungen zwischen elastischen konstanten und dehnungsdoppelbrechung hochelastischer stoffe*. Kolloid-Zeitschrift, 1942. **101**(3): p. 248-271.
9. James, H.M., Guth, E., *Theory of the Elastic Properties of Rubber*. The Journal of Chemical Physics, 1943. **11**(10): p. 455-481.
10. Marckmann, G., Verron, E., Gornet, L., Chagnon, G., Charrier, P., Fort, P., *A theory of network alteration for the Mullins effect*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2002. **50**(9): p. 2011-2028.
11. Flory, P.J., *Network Structure and the Elastic Properties of Vulcanized Rubber*. Chemical Reviews, 1944. **35**(1): p. 51-75.
12. Arruda, E.M., Boyce, M.C., *A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1993. **41**(2): p. 389-412.
13. Wu, P.D., Van der Giessen, E., *On improved network models for rubber elasticity and their applications to orientation hardening in glassy polymers*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1993. **41**(3): p. 427-456.
14. Griffith, A.A., *The phenomenon of rupture and flow in solids*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A, 1920. **221**: p. 163-198.
15. Irwin, G.R. *Relation of stresses near a crack to the crack extension force*. in *9th international congress on Applied Mechanics*. 1956. Brussels.
16. Cherepanov, G.P., *Cracks in solids*. International Journal of Solids and Structures, 1968. **4**(4): p. 811-831.
17. Rice, J.R., *A path independent integral and the approximate analysis of strain concentration by notches and cracks*. Journal of Applied Mechanics of Materials, 1968. **35**(2): p. 379-386.
18. Rivlin, R.S., Thomas, A. G., *Rupture of rubber. I. Characteristic energy for tearing*. Journal of polymer Science, 1953. **10**(3): p. 291-318.
19. Greensmith, H.W., *Rupture of rubber. X. The change in stored energy on making a small cut in a test piece held in simple extension*. Journal of Applied Polymer Science, 1963. **7**(3): p. 993-1002.
20. Lindley, P.B., *Energy for crack growth in model rubber components*. The Journal of Strain Analysis for Engineering Design, 1972. **7**(2): p. 132-140.
21. Lake, G.J., *Application of fracture mechanics to failure in rubber articles, with particular reference to groove cracking in tyres*, in *Yield, Deformation and Fracture of Polymers*. 1970: Cambridge.

22. Treloar, L.R.G., *Viscoelastic properties of polymers*. British Polymer Journal, 1971. **3**(1): p. 50.
23. Ha-Anh, T., Vu-Khanh, T., *Prediction of mechanical properties of polychloroprene during thermo-oxidative aging*. Polymer Testing, 2005. **24**(6): p. 775-780.
24. Woo, C.S., Park, H.S. , *Useful lifetime prediction of rubber component*. Engineering Failure Analysis, 2011. **18**(7): p. 1645-1651.
25. Gillen, K.T., Bernstein, R., Clough, R. L., Celina, M., *Lifetime predictions for semi-crystalline cable insulation materials: I. Mechanical properties and oxygen consumption measurements on EPR materials*. Polymer Degradation and Stability, 2006. **91**(9): p. 2146-2156.
26. Williams, M.L., Landel, R.F., Ferry., J.D., *The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids*. Journal of the American Chemical Society, 1955. **77**(14): p. 3701-3707.
27. Ferry, J.D., *Viscoelastic Properties of Polymers*. British Polymer Journal. 1970, New York.: John Wiley & Sons, Ltd.
28. Balachandran Nair, A., Kurian, P., Joseph, R., *Effect of aluminium hydroxide, chlorinated polyethylene, decabromo biphenyl oxide and expanded graphite on thermal, mechanical and sorption properties of oil-extended ethylene-propylene-diene terpolymer rubber*. Materials & Design, 2012. **40**(0): p. 80-89.
29. Menguy, C., *Mesure des caractéristiques des matériaux isolants solides*, in *Technique de l'ingénieur*. 1997, Editions T.I.
30. Roland, C.M., Smith, C. R., *Defect Accumulation in Rubber*. Rubber Chemistry and Technology, 1985. **58**(4): p. 806-814.
31. Bueche, F., *The tensile strength of elastomers according to current theories*. Rubber Chemistry and Technology, 1959. **32**(5): p. 1269-1285.
32. Choi, I.S., Roland, C. M., *Intrinsic defects and the failure properties of cis-1,4-polyisoprenes*. Rubber Chemistry and Technology, 1996. **69**(4): p. 591-599.
33. Nait-Abdelaziz, M., Zairi, F., Qu, Z., Hamdi, A., Nait-Hocine, N., *J integral as a fracture criterion of rubber-like materials using the intrinsic defect concept*. Mechanics of Materials, 2012. **53**(0): p. 80-90.
34. Flory, P.J., *Principles of Polymer Chemistry*. Press, Ithaca ed. 1953, NY, USA: Cornell University Press.
35. Gent, A.N., Hung, W. J., Tse, M. F., *Swelling of constrained rubber layers: effect on free energy of detachment*. Rubber Chemistry and Technology, 2001. **74**(1): p. 89-99.
36. G'sell, C., Hiver, J.M., Dahoun, A., *Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension, and its interrelation with necking*. International Journal of Solids and Structures, 2002. **39**: p. 3857-3872.
37. Mullins, L., *Effect of stretching on the properties of rubber*. Rubber Chemistry Technology, 1948. **21**(2): p. 281-300.
38. Mullins, L., *Softening of rubber by deformation*. Rubber Chemistry Technology, 1969. **42**: p. 339-362.
39. Mullins, L., *Theoretical model for elastic behaviour of filler-reinforced vulcanized rubbers*. Rubber Chemistry Technology, 1957. **30**(2): p. 555-571.
40. Tobolsky, A.V., Prettyman, I.B., Dillon, J.H., *Stress relaxation of natural and synthetic rubber stocks*. Rubber Chemistry and Technology, 1944. **17**(3): p. 551-575.
41. Tobolsky, A.V., *Stress relaxation studies of the viscoelastic properties of polymers*. Rubber Chemistry and Technology, 1957. **30**(2): p. 427-448.

42. Lee, E.H., *Elastic-plastic deformation at finite strains*. Journal of Applied Mechanics of Materials, 1969. **36**: p. 1-6.
43. Sidoroff, F., *Un modèle viscoélastique non linéaire avec configuration intermédiaire*. Journal de Mécanique, 1974. **13**: p. 679-713.
44. Cohen, A., *A Padé approximant to the inverse Langevin function*. Rheologica Acta 1991. **30**(3): p. 270-273.
45. Zaïri, F., Woznica, K., Naït-Abdelaziz, M., *Phenomenological nonlinear modelling of glassy polymers*. Comptes Rendus Mecanique, 2005. **333**(4): p. 359-364.
46. Bergstrom, J.S., Boyce, M.C., *Constitutive modeling of the large strain time-dependent behavior of elastomers*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1998. **46**: p. 931-954.

Conclusions et perspectives

Les travaux de thèse ont porté sur la prédiction du comportement à long terme d'une protection externe en matrice EPDM (éthylène-propylène-diène monomère) d'une jonction rétractable à froid (RF) servant à raccorder les câbles électriques de moyenne tension d'ERDF. L'objectif visé était de prédire la durée de vie de cette protection externe en service.

- Dans un premier chapitre bibliographique, nous avons présenté la composition chimique des formulations d'élastomère les plus courantes (réticulées au soufre ou au peroxyde) ainsi que leur comportement macroscopique (en particulier leurs propriétés mécaniques). Différents types de vieillissements ont également été présentés. Notre intérêt s'est porté sur le processus de thermo-oxydation et ses conséquences sur la microstructure et le comportement macroscopique des élastomères. Généralement, les travaux de recherche dans le domaine du vieillissement des polymères ne s'intéressent qu'à un seul aspect du problème : le vieillissement thermique, mécanique ou électrique. L'originalité de cette étude est de s'appuyer sur l'ensemble des données recueillies dans la littérature pour ensuite proposer un nouvel outil de simulation numérique couplant les effets chimiques, thermiques et mécaniques, dans le but de prédire au final le comportement à long terme de la protection externe. Pour cette raison, le travail de cette thèse est le fruit d'une collaboration entre deux laboratoires de recherche : l'un spécialiste de l'analyse et la modélisation cinétique du vieillissement chimique (PIMM, Arts et Métiers ParisTech), et l'autre spécialiste de la modélisation mécanique des polymères (LML, Université Lille 1 Sciences et Technologies).

- Au cours de cette thèse, nous avons étudié des formulations d'EPDM de complexité croissante pour identifier tour à tour le mécanisme d'oxydation des chaînes EPDM, la stabilité thermique (réversion/post-vulcanisation) et l'effet stabilisant des ponts inter-chaînes soufrés, l'effet stabilisant du TMQ (Tri-Méthyl-Quinoléine) et l'effet renforçant des charges. L'ensemble de ces matériaux et leur caractérisation initiale ont été présentés dans le deuxième chapitre.

- Dans le troisième chapitre, nous avons étudié les effets du vieillissement thermique sur la structure moléculaire et macromoléculaire de l'élastomère EPDM industriel. Il est apparu que les charges réactives (noirs de carbone) n'ont pratiquement aucun effet stabilisant contre l'oxydation de la matrice EPDM. Un mécanisme d'oxydation des chaînes EPDM a été proposé et complété pour prendre en compte l'effet stabilisant des structures soufrées et du TMQ, mais aussi les réactions de réversion/post-vulcanisation des ponts inter-chaînes soufrés. Un modèle de

vieillessement thermique général de la matrice EPDM a été dérivé de ce mécanisme. Pour valider ce modèle et identifier ses principaux paramètres, nous avons réalisé des essais de vieillissement thermique dans l'air et sous vide à haute température (entre 70 et 200 C) sur les différents matériaux de l'étude. Les évolutions des concentrations des produits chimiques (macromoléculaires et volatils) ont été suivies par spectrométrie infrarouge et analyse thermogravimétrique. Les nombres d'actes de réticulation et de coupures de chaînes ont été déterminés par chromatographie d'exclusion stérique (CES dans le cas de la gomme EPDM), essais de gonflement et analyse thermomécanique dynamique (DMTA dans le cas des matrices EPDM vulcanisées et de l'élastomère EPDM industriel). Il est apparu que dans le cas de la gomme pure, le mécanisme de dégradation prédominant est la coupure des chaînes EPDM, alors que dans le cas des matrices EPDM vulcanisées et de l'élastomère EPDM industriel, le mécanisme de dégradation prédominant est la réticulation. Cette dernière conduit à une augmentation de la concentration en chaînes élastiquement actives et donc, à une diminution de la masse molaire M_c .

Au final, cette analyse sur les conséquences de la thermo-oxydation dans les formulations d'EPDM modèles et industrielle nous a permis de mettre en lumière la contribution des principaux additifs.

Le modèle cinétique a permis de vérifier l'hypothèse mécanistique de départ selon laquelle l'oxydation se propageait préférentiellement sur les sites m thyliniques ($-CH_2$). Il a aussi permis de déterminer, par méthode inverse, les constantes de vitesse des réactions d'addition des radicaux alkyles et peroxydes sur les doubles liaisons d'ENB, qui sont en partie responsables de la réticulation de la matrice EPDM pendant son vieillissement thermique. Ces deux constantes sont proches de celles obtenues dans la littérature pour d'autres polydiènes, par exemple le polyisoprène. Mais, nous avons aussi montré que les structures soufrées s'oxydent et se réorganisent pour contribuer à la réticulation de la matrice EPDM. L'ensemble des résultats de simulation numérique est en bon accord avec les données expérimentales.

A l'issue de cette partie, l'évolution de la masse molaire des chaînes élastiquement actives (M_c) de la matrice EPDM a pu être déterminée et choisie comme indicateur de la dégradation de l'élastomère EPDM industriel. M_c est le paramètre clé de cette étude puisqu'il s'agit du paramètre d'entrée du modèle mécanique établi au chapitre suivant.

• Dans le quatrième chapitre, nous avons étudié l'effet du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques de l'élastomère EPDM industriel. Nous avons eu recours principalement aux essais de traction monotone et de multi-relaxations. En premier lieu, nous avons essayé d'établir un critère de fin de vie en se basant sur les concepts de la mécanique de la rupture. Pour ce faire, nous avons déterminé expérimentalement l'évolution des propriétés mécaniques ultimes (ε_r , σ_r , W_c et J_c) dans l'air et sous vide à haute température (entre 70 et 200°C). En se basant sur le concept du défaut intrinsèque et en considérant, comme données d'entrée, l'évolution de l'énergie de déchirement et la masse molaire entre nœuds de réticulation (calculée par le modèle cinétique), nous pouvons estimer l'allongement critique pour toutes les conditions de vieillissement étudiées à partir d'une équivalence temps-température basée sur la loi d'Arrhenius.

Ainsi, que ce soit pour l'allongement ou les contraintes à la rupture ou encore les densités d'énergie de déformation, une courbe maîtresse peut être construite en fonction d'un temps réduit. Sans l'introduction d'un coefficient de sécurité supplémentaire, ces trois critères de rupture permettent de donner une estimation de durée de vie du matériau industriel de l'ordre de 55 ans à 70°C dans l'air (sans cyclage thermique) pour une pré-déformation (nominale) de la protection externe en EPDM d'environ 150% (déformation réelle subie par la jonction en service).

En raison de l'expansion des jonctions, dans la deuxième partie de cette étude sur le comportement mécanique, nous nous sommes intéressés à l'interface câble/jonction. Ainsi, nous avons étudié la relaxation viscoélastique des contraintes mécaniques de l'élastomère EPDM industriel après vieillissement. L'objectif était de construire un modèle thermomécanique en grandes déformations pour prédire le comportement viscoélastique à long terme du matériau et donc la relaxation des contraintes, mais aussi d'évaluer l'impact du vieillissement thermique sur la perte de pression au niveau de la liaison câble/jonction. Une modélisation de type hyper-viscoélastique, intégrant des paramètres pertinents (cinétique de M_c) émanant de la microstructure du matériau, a été établie. Pour valider ce modèle et identifier ses principaux paramètres, nous avons réalisé des essais de multi-relaxations sur un cycle charge-décharge sur l'élastomère EPDM industriel ayant subi, au préalable, un vieillissement accéléré à haute température (typiquement au-dessus de 130°C). A partir d'une équivalence temps-

température, ce modèle peut être extrapolé aux températures de fonctionnement des jonctions pour déterminer la cinétique de la relaxation des contraintes. Pour approcher au mieux les conditions réelles en service, nous avons également étudié le vieillissement chimique sous déformation imposée en réalisant des essais de relaxation à haute température (entre 70 et 170°C) dans l'air. A l'issue de cette dernière partie, nous avons établi un modèle de prédiction du comportement mécanique prenant en compte le vieillissement. Il est important de souligner que dans cette approche mécanique, nous avons intégré de manière pertinente le paramètre M_c . Au terme de cette étude mécanique, nous avons construit un modèle thermomécanique capable de prédire le comportement mécanique du matériau industriel au cours de son vieillissement thermique.

Ainsi, la retombée majeure et innovante de cette thèse est la proposition d'un nouvel outil de simulation numérique, couplant les effets chimiques, thermiques et mécaniques. Cette étude pluridisciplinaire a permis ainsi de relier les modifications de la structure moléculaire et macromoléculaire de la matrice EPDM (M_c) à l'évolution du comportement macroscopique (ε_r , σ_r).

Malgré son apparent succès, l'outil numérique mis au point dans ce travail de thèse peut être encore amélioré. Les différentes pistes d'améliorations sont exposées ci-dessous.

- Une partie des résultats expérimentaux obtenue au cours de cette thèse sur la thermo-oxydation de la matrice EPDM n'a pas été simulée. Nous avons proposé une série d'équations différentielles pour prendre en compte l'effet stabilisant des structures soufrées et du TMQ, mais aussi les réactions de réversion/post-vulcanisation des ponts inter-chaînes soufrés. L'intégration de ces équations différentielles dans le modèle cinétique et la comparaison des simulations avec les données expérimentales s'impose comme une perspective évidente pour la partie chimie. Elle nous permettra d'aboutir à une meilleure compréhension des mécanismes de dégradation thermo-oxydatifs de l'élastomère EPDM industriel et une meilleure estimation de sa durée de vie.

- L'indicateur de dégradation du réseau EPDM est la masse molaire des chaînes élastiquement actives. Il s'agit du paramètre d'entrée du modèle mécanique. Si dans le cas d'une matrice EPDM vulcanisée non chargée, ce paramètre présente un réel sens physique, en revanche, sa définition est moins évidente dans le cas de la matrice chargée.

En effet, dans ce cas, les charges renforçantes (noirs de carbone et silicates d'aluminium) sont probablement liées chimiquement (liaisons fortes covalentes) ou physiquement (liaisons plus faibles secondaires : Van der Waals, hydrogène, etc.) à la matrice élastomérique. Elles participent ainsi au réseau macromoléculaire et contribuent aux valeurs apparentes de M_c déterminées par les essais de gonflement (liaisons fortes covalentes uniquement) et traction uniaxiale (liaisons fortes covalentes et liaisons plus faibles secondaires).

Ainsi, M_c serait une valeur moyenne des masses molaires des chaînes élastiquement actives du réseau EPDM matriciel et des interphases charge/matrice.

Pour l'instant, la valeur apparente de M_c a été introduite avec succès dans le modèle mécanique macroscopique pour prédire les propriétés globales de l'élastomère EPDM industriel sans regarder localement la propagation de l'endommagement.

Mais, si l'on souhaitait prédire l'amorçage et la propagation de l'endommagement dans les zones les plus vulnérables du matériau (soit dans la matrice, soit aux interphases charge/matrice), il faudrait alors se tourner plutôt vers une approche micromécanique qui intégrerait les trois phases du matériau : la matrice EPDM (en première approche, de même structure que la matrice pure), les interphases charge/matrice et les charges.

Il faudrait alors renseigner avec les valeurs respectives de M_c , les lois de comportement choisies pour décrire la matrice EPDM et les interphases charge/matrice.

Il faudrait également mettre en place des expériences pour déterminer ces deux grandeurs.

- Pour valider un tel modèle comportant un nombre plus important de paramètres ajustables, il serait alors indispensable d'étudier, au préalable, le comportement de la matrice EPDM vulcanisée non chargée, avant de s'attaquer à l'étude du comportement de l'élastomère EPDM industriel.

- Par ailleurs, il serait également intéressant de poursuivre sur deux aspects :
 - Enrichir le modèle visco-hyperélastique en le couplant à un critère d'endommagement continu. Par ce biais, nous aurons ainsi à notre disposition un modèle complet qui pourra être utilisé pour estimer la durée de vie des jonctions. Un tel modèle pourrait être implanté dans un code éléments finis afin de simuler les conditions réelles d'utilisation (en particulier les variations de températures). Le modèle pourrait également être couplé avec des équations de diffusion afin de tenir compte d'un gradient de l'altération de la microstructure en fonction de l'épaisseur.

- La notion de défaut intrinsèque a été introduite de manière intuitive. Il serait intéressant de rechercher le lien entre ce défaut virtuel et la microstructure réelle.

Bien que l'étude se soit focalisée sur la protection externe en matrice EPDM, les approches développées au cours de cette thèse pourraient être élargies à d'autres types de protections externes et inclure le corps électrique.

Annexe technique

Câbles et accessoires de raccordement utilisés à ERDF

I. Les câbles HTA¹

A l'origine, EDF utilisait pour son réseau souterrain moyenne tension (HTA) des câbles isolés au papier imprégné (CPI). Ils sont constitués de diverses couches comme le montre la Figure 1.

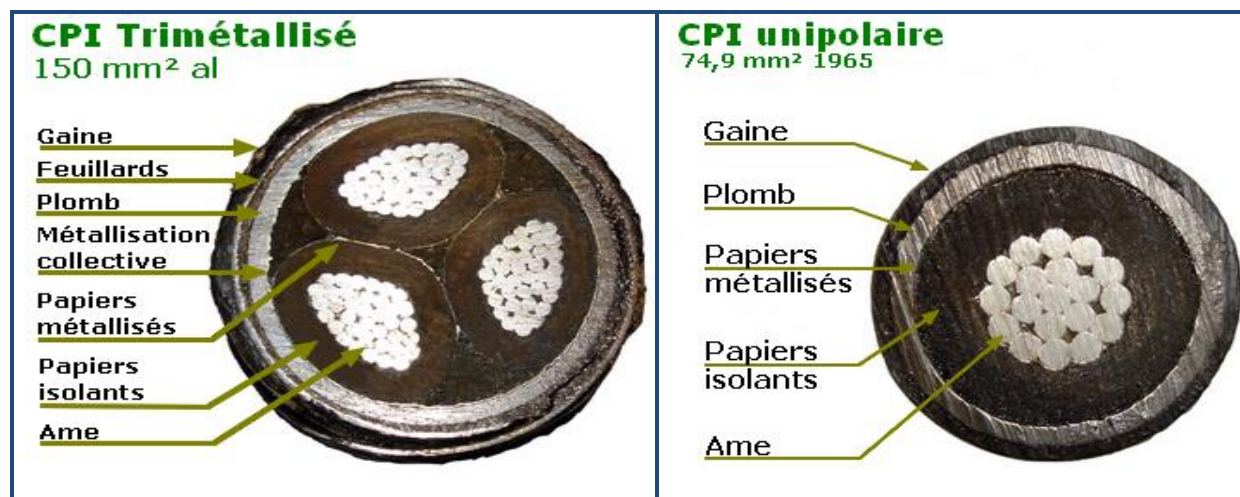


Figure 1. Câbles isolés au papier imprégné HTA.

Cette technologie est toujours présente sur le réseau ERDF et certaine liaisons ont presque 80 ans. Elle a toutefois été remplacée par des câbles à isolation synthétique (CIS) dans les années 1975. Les premières liaisons ont environ 40 ans. Les câbles CIS sont également constitués de diverses couches comme le montre la Figure 2 :

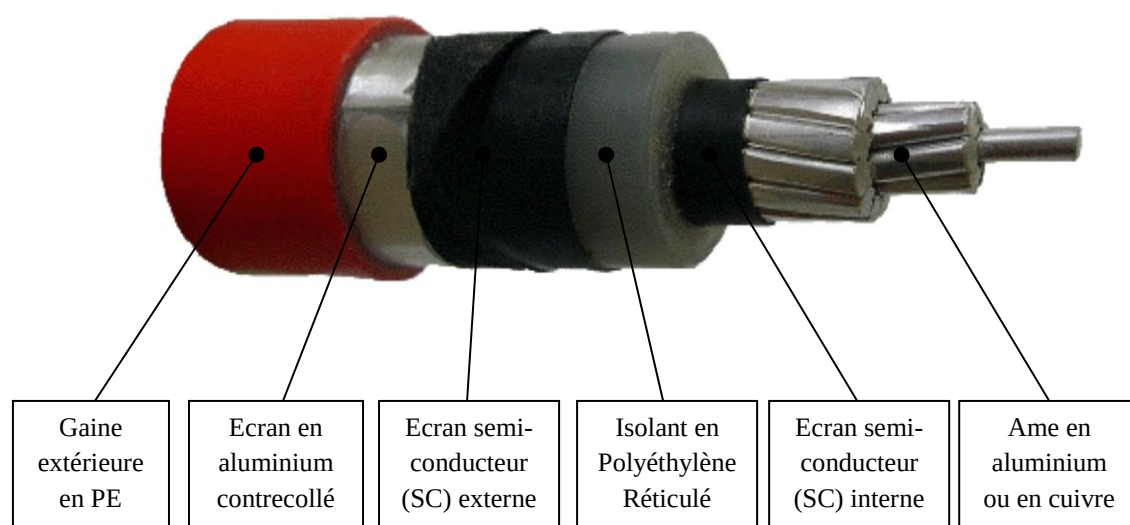


Figure 2. Câble synthétique HTA.

¹ HTA : moyenne tension, généralement 12 kV (entre phase et terre) pour le réseau ERDF.

- **Gaine extérieure** : la gaine extérieure est une protection mécanique du câble. Elle contribue également à l'étanchéité radiale. Aujourd'hui en PE, elle était en PVC jusqu'au début des années 2000.
- **Ecran en aluminium** : il est contre-collé à la gaine externe et contribue à l'étanchéité radiale du câble. Il assure également la protection des tiers et le retour des courants de défaut vers la source.
- **Ecran SC externe** : l'écran semi-conducteur externe est une couche qui permet de maîtriser de manière uniforme le champ électrique dans le câble.
- **Isolant** : l'isolant en PR assure l'isolation électrique et la dissipation thermique du câble.
- **Ecran SC interne** : l'écran semi-conducteur interne est une couche qui permet de maîtriser de manière uniforme le champ électrique dans le câble.
- **Ame** : pour ERDF, elle est câblée, en aluminium ou en cuivre, et assure le transit du courant.

II. Les Accessoires HTA

I.1. Familles

ERDF utilise actuellement 6 familles d'accessoires pour raccorder les câbles HTA, soit entre eux, soit sur des appareillages, soit sur des ouvrages aériens :

- **Jonction** : raccordement entre câble de même nature,
- **Transition** : raccordement entre un câble isolé au papier imprégné et un câble à isolation synthétique,
- **Dérivation** : raccordement d'un câble sur un câble déjà installé,
- **Extrémité** : raccordement d'un câble sur des matériels ou appareillage,
- **Connecteur séparable** : raccordement d'un câble sur des matériels ou appareillage,
- **Bout perdu** : isolation de l'extrémité d'un câble restant sous tension.

I.2. Technologies

I.2.1 La technologie "Rubané"

Cette technologie est utilisée depuis l'origine des liaisons. Elle consiste à reconstituer les couches isolantes et semi-conductrices du câble par des rubans synthétiques en EPR² (auparavant en papier). L'écran est reconstitué par un tricot en cuivre étamé. La protection externe est assurée par de la résine qui forme une coque autour de l'accessoire. Cette technologie est principalement utilisée pour la réalisation des transitions (Figure 3) et des bouts perdus pour câbles isolés au papier imprégné.



Figure 3. Photographie d'une transition en cours de fabrication.

I.2.2. La technologie "thermo-rétractable"

Depuis 1975, date d'arrivée des CIS, d'autres technologies ont vu le jour : Le thermo-rétractable (TH) est arrivé dans les années 80 (Figure 4).



Figure 4. Photographie d'une transition thermo-rétractable en cours de réalisation.

² EPR : Ethylène – Propylène - Rubber

Les constituants sont des tubes de diverses épaisseurs qui se rétractent sur les câbles sous la chaleur d'une flamme. Cette technique requiert une bonne expérience de l'opérateur car il faut chauffer suffisamment pour bien rétreindre les composants sans pour autant les brûler.

I.2.3 La technologie "Rétractable à Froid"

La dernière technologie arrivée sur les réseaux est le **rétractable à froid** (RF) depuis 1995 environ. Cette technologie est la plus utilisée aujourd'hui, principalement pour les jonctions, dérivations et bouts perdus pour CIS et également pour les transitions.

Les composants se présentent sous forme de tubes en matériaux synthétiques pré-expansés sur des supports. Les composants sur leurs tubes supports sont préalablement mis en attente sur les câbles (Figure 5). Puis, après préparation et raccordement des âmes de câble, les supports sont retirés et les tubes se rétractent sur les câbles à la température ambiante.



Figure 5. Photographie d'un kit de jonction rétractable à froid.

Les matériaux utilisés sont principalement l'EPDM (pour la protection extérieure et le corps électrique) et la silicone (corps électrique) (Figure 6).

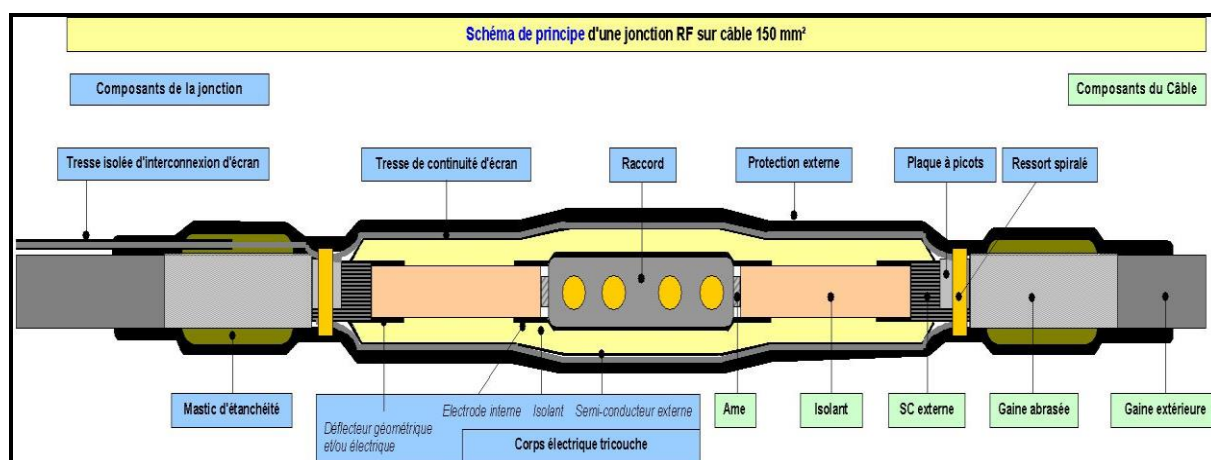


Figure 6. Schéma en coupe d'une jonction rétractable à froid.

I.3. Conditions d'utilisation des accessoires

- La température maximale sur l'âme des CIS, en service, est fixée à 90°C.
- La profondeur d'enfouissement dans le sol est de l'ordre de 0,8 à 1 m.
- La température du milieu est donc celle du sol à cette profondeur, si on se place à l'infini. Mais à proximité directe des accessoires, la température est légèrement plus élevée du fait de la dissipation thermique.
- La température de surface externe des jonctions est comprise entre 60 et 75°C (températures mesurées à la suite d'essais).

Modélisation du vieillissement thermique et mécanique des protections externes en EPDM de jonctions rétractables à froid

RESUME : L'objectif de cette thèse est l'étude des conséquences de la thermo-oxydation sur la structure chimique et le comportement mécanique d'un Ethylène Propylène Diène Monomère (EPDM). Afin de déterminer les modifications à différentes échelles structurales, quatre formulations modèles sont étudiées : la gomme pure, les matrices vulcanisées stabilisée et non stabilisée et l'élastomère industriel. L'ensemble des échantillons est vieilli entre 70 et 200°C dans l'air ou sous vide puis caractérisé par divers outils analytiques. La thermogravimétrie donne accès aux variations de masse résultant de l'incorporation de l'oxygène et l'émission de composés volatils. L'analyse infrarouge permet de suivre les évolutions des espèces chimiques. Les essais de gonflement, de chromatographie et de spectrométrie mécanique permettent de calculer les nombres de coupures de chaînes et d'actes de réticulation à chaque instant. Sur la base de ces résultats, un modèle cinétique général de thermo-oxydation de la matrice EPDM est proposé et en partie validé. Les conséquences du vieillissement thermique sur le comportement mécanique de l'élastomère industriel sont mises en évidence par des essais de traction uniaxiale et de multi-relaxations à température ambiante. L'impact du vieillissement thermique sur les propriétés ultimes et, les réponses à l'équilibre et hors équilibre est examiné. Un critère prédictif de rupture basé sur la mécanique de la rupture est proposé. Enfin, le couplage vieillissement thermique-contrainte mécanique est étudié par des essais de relaxation de contraintes continues entre 130 et 170°C dans l'air. Les modifications de la microstructure pendant le vieillissement thermique sont intégrées dans les équations constitutives du modèle mécanique macroscopique afin de proposer un outil de prédiction du comportement à long terme de l'élastomère industriel. La simulation numérique montre une bonne adéquation avec les résultats expérimentaux.

Mots clés : Elastomère EPDM, thermo-oxydation, modifications moléculaires et macromoléculaires, mécanique de la rupture, réponse viscoélastique aux grandes déformations, couplage chimie-mécanique.

Modelling of thermal and mechanical ageings of the external protection of a cold shrinkable junction made of EPDM rubber

ABSTRACT: The aim of this work is to study the consequences of the thermal oxidation on the chemical structure and mechanical behavior of an Ethylene-Propylene-Diene Monomer (EPDM). In order to determine the structural changes at different scales, four model formulations have been considered: free additive gum, stabilized and unstabilized vulcanized matrix and industrial rubber. All samples were aged between 70 and 200°C in air or vacuum and characterized by several analytical tools. Thermogravimetry gives access to weight variations due to oxygen grafting and volatile compounds release. Infrared analysis is used to follow chemical species evolutions. Swelling tests, chromatographic and mechanical spectrometry tests allow calculating the number of chain scission and cross-linking events at any time. Based on these results, a general kinetic model is proposed and partially validated for EPDM matrix thermal oxidation. The consequences of thermal ageing on the mechanical behavior of the industrial rubber are pointed out by monotonic tensile and multi-step stress relaxation tests at room temperature. The impact of thermal ageing on ultimate properties and, equilibrium and non-equilibrium response are examined. A predictive failure criterion based on fracture mechanics approach is proposed. Finally, the coupling between thermal ageing and mechanical stress is studied by continuous stress relaxation tests between 130 and 170°C in air. The microstructural modifications during thermal ageing are introduced into the constitutive equations of the macroscopic mechanical model in order to propose a predictive tool of the long time behavior of the industrial rubber. The numerical simulation is in good agreement with experimental results.

Keywords: EPDM rubber, thermal oxidation, molecular and macromolecular changes, large strain viscoelastic response, fracture mechanics, chemo-mechanical coupling.