

# Etude de la diffusion de l'eau dans une jonction HTA

Maxime Lacuve

► **To cite this version:**

Maxime Lacuve. Etude de la diffusion de l'eau dans une jonction HTA. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2019. Français. NNT : 2019ENAM0008 . tel-02148340

**HAL Id: tel-02148340**

**<https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-02148340>**

Submitted on 5 Jun 2019

**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 : Science 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*

**Maxime LACUVE**

le 18 Mars 2019

## ETUDE DE LA DIFFUSION DE L'EAU DANS LES JONCTIONS HTA

Directeur de thèse : **Xavier COLIN**  
Co-direction de la thèse : **Lionel FLANDIN**  
Co-encadrement de la thèse : **Petru NOTINGHER**

### Jury

**M. Stéphane MARAIS**, Professeur, PBS, Université de Rouen  
**Mme Sophie DUQUESNE**, Professeur, UMET, Université Lille 1  
**Mme Edith PEUVREL-DISDIER**, Chargé de recherche, Cemef  
**Mme Alba MARCELLAN**, Maitre de conférences, SIMM, ESPCI  
**M. Xavier COLIN**, Professeur, PIMM, Arts et Métiers ParisTech  
**M. Lionel FLANDIN**, Professeur, LEPMI, Université Savoie Mont-Blanc  
**M. Petru NOTINGHER**, Professeur, IES, Université de Montpellier 2  
**M. Christophe TOURCHER**, Ingénieur de recherche, LME, EDF R&D  
**Mme Lara PERRIN**, Maitre de conférences, LEPMI, Université Savoie Mont-Blanc

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Invité

THÈSE







*On fait la science avec des faits, comme on fait une maison avec des pierres : mais une accumulation de faits n'est pas plus une science qu'un tas de pierres n'est une maison.*

*(H. Poincaré)*

*Il n'existe que deux choses infinies, l'univers et la bêtise humaine... mais pour l'univers, je n'ai pas de certitude absolue.*

*(A. Einstein)*



## Remerciements

---

Même si cette section représentera certainement tes premiers pas dans ce manuscrit (et peut-être les derniers à la fin de ces quelques pages très personnelles), la rédaction de cette partie signifie surtout la fin d'une aventure humaine extraordinaire qu'a représenté pour moi la thèse.

Pour commencer, mes premières phrases vont pour mon jury de thèse. Ce dernier a été présidé par M. Stéphane Marais que je remercie pour avoir accepté ce rôle et la discussion scientifique particulièrement intéressante et riche sur les notions de diffusion ; mes deux rapporteurs, Mme. Sophie Duquesne et Mme. Edith Peuvrel-Disdier, pour avoir lu avec une très grande précision mon manuscrit qui ont menés la discussion sur des points de détails importants concernant les résultats ou bien le raisonnement suivi durant cette thèse. Enfin je termine par mon examinatrice, Mme. Alba Marcellan, pour avoir pris du temps pour préparer ma soutenance ainsi que mon comité de suivi de thèse. Tu as commencé mon initiation au monde des polymères et je suis particulièrement heureux que tu aies bouclé mon cursus académique. Ensuite je souhaite remercier l'équipe encadrante de cette thèse pour son travail remarquable (Xavier Colin : Directeur de thèse, Lionel Flandin : Co-directeur de thèse, Petru Notingher : Co-encadrant de thèse, Lara Perrin : encadrante académique, Mouna Ben-Hassine, Christophe Tourcher : encadrants industriels).

Je remercie EDF de m'avoir fait confiance pour réaliser cette thèse CIFRE. Tout d'abord, je remercie Philippe Baraton pour m'avoir recruté au sein de son équipe dans le département LME et son successeur, Elie Durcik, qui a accepté de suivre mon travail. Je remercie Adrien Resmond pour m'avoir intégré à son projet et donc le financement de ce travail. Enfin je remercie l'ensemble des collègues de l'équipe M24 pour les bons moments lors de ma présence sur site (et notamment nos repas du midi). J'ai un remerciement particulier pour Nassif Berrabah, mon premier co-bureau que j'avais toujours plaisir à retrouver et Christophe Moreau, mon premier voisin de bureau pour son oreille attentive lors de mes venues.

Merci ! Je ne trouve pas de mot aussi fort pour transcrire et rendre à l'ensemble des membres du laboratoire PIMM ce que j'ai reçu durant cette thèse. C'est un endroit qui m'a permis de grandir, m'exprimer, m'engager et m'investir sur les plans scientifiques, professionnels et personnels.

Tout d'abord, je souhaite remercier l'équipe Polymère et Composite dans son ensemble pour son accueil. Je vais commencer par l'ex-équipe TEMPO et notamment son personnel technique : Gaëlle, encore merci pour avoir été aussi patiente avec moi lors des nombreuses fois où je suis venu frapper à ta porte ; Isabelle, un très grand merci pour la confiance que tu m'as accordé et enfin Paulo, pour ta bienveillance durant ma période au laboratoire. Ensuite, il est très important pour moi de remercier Bruno Fayolle et Emmanuel Richaud, les deux autres professeurs en vieillissement. Nous avons vécu tellement de choses ensemble, aussi bien lors de nos nombreuses discussions scientifiques (ou pas), des soirées mémorables, des moments fantastiques en Sicile et au Japon lors de



nos conférences, etc. Le manuscrit est déjà suffisamment long comme ça et j'espère que la lecture de ces quelques lignes suffira à entretenir les souvenirs. L'histoire n'est pas terminée pour autant ! Enfin, parler de TEMPO m'amène obligatoirement à avoir une pensée pour feu son fondateur M. Verdu, disparu quelques mois avant ma soutenance. Lors de mon PFE, c'est la lecture d'article écrit par votre équipe qui m'a donné envie d'apporter ma pierre à l'étude du vieillissement des matériaux polymères au sein du PIMM.

Ensuite, ma curiosité a été largement rassasiée grâce aux nombreuses rencontres avec les autres équipes du laboratoire aussi bien sur l'étude des métaux, la simulation numérique ou l'interaction laser/matière. Par souci de synthèse, je souhaite particulièrement remercier Pierre Gilormini, pour ton accueil en Halle Manet ainsi que nos discussions scientifiques ou rugbystiques, et Morgan Dal pour m'avoir initié aux méthodes de simulation par éléments finis.

Pour terminer concernant le laboratoire, il est impossible pour moi de compter les repas partagés, les restaurants découverts, les cafés dégustés ou encore les nombreux bars fréquentés autour de l'école. Le bien-être au travail est une notion fondamentale qui se cultive chaque jour mais si fragile. Ainsi, j'y associe les très nombreux non-permanents que j'ai côtoyés durant cette thèse (il faut se lancer dans le piège de la liste et essayer de n'oublier personne). Concernant les post-docs, je pense à Armando (le péruvien), Romain (mon landais distingué), Quentin (le sage), Tiphaine (l'adoratrice du Ti Punch) et Pierre (la force tranquille). Pour les stagiaires, j'ai une pensée particulière pour l'équipe infernale Astrid (Mme. Epoxy), Louis et Anis (M. Composites) et enfin Henri (M. Epoxy et standardiste au bureau). Enfin, la population la plus importante est évidemment constituée de mes compagnons de galère. On commencera par les plus anciens avec la « Team 3A » : Estève (ma râleuse préférée), Emilie (Origin c'est la vie quand même !) et Adrien (le couteau suisse de l'extrusion) ; Sebastian (le plus résistant des cobureau), Justine (la présidente), Zaïd (le mauvais perdant), Maxime (l'infatigable optimiste), Nicolas (le lillois d'EDF), Yan et Jing (mes chinoises), Alexandre (le fugitif), Frédéric (l'équipier, l'adversaire et le collègue), Gabriel (le cachanais trop absent), Antoine-Emmanuel (le baron du Coq), Corentin (le breton amateur de whisky), Antoine B. (le breton un peu désorienté en ville), Hajar (la princesse ou PPDM).

Evidemment, Eeva (ma parisienne de banlieue) et Clément (le tas de fumier si proche de Batman), votre soutien perpétuel a été un véritable bol d'air frais pour moi. Je n'aurais jamais assez de place pour écrire ce que je pense de vous (mais est-ce vraiment nécessaire...). Vous avez accompagné chaque journée de travail, chaque chapitre de ce manuscrit et presque tous les moments de mon aventure au PIMM. Bravo ! Et enfin un petit mot pour les petits derniers arrivés qui ont encore quelques années devant eux (Agathe, Camille, Marine, Khaoula, les Alexis, Romain, etc.). Bon courage à tous !

Pour continuer la série, je voudrais remercier mes amis pour votre soutien depuis le départ : Clément et Noémi (mes PCens), Pierre (M. RMN), Hakim (presque 10 ans), l'Aspique (mes Krotales et les Bourikots), Mathilde, Doriane, Marine, Benjamin, Etienne, Vincent et Clément (les chimistes), Francis (M. Caillou). Enfin, un remerciement spécial pour toi Louis, presque 5 ans déjà de collocation, toutes mes félicitations !

Enfin, je termine évidemment par ma famille (grands-parents, oncles, tantes, cousins, parents et petit frère) pour tous ce que vous m'avez apportés. Même si vous avez évidemment tous compris lors de ma soutenance, je ne suis pas sûr d'avoir réussi à répondre à vos questions : « Mais tu fais quoi exactement dans ton laboratoire ? Mais Pourquoi ? » et je ne suis pas sûr non plus que la réponse soit dans les quelques 250 pages suivantes... Merci d'être toujours là pour moi.

Bon courage à toi lecteur dans la poursuite de ta plongée dans ce manuscrit en espérant que tu puisses y trouver des réponses à tes questions !



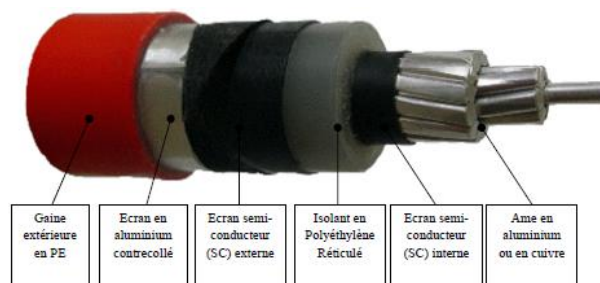
## Introduction générale

---

Le réseau français de transport et de distribution d'électricité s'étend sur environ 1 400 000 km (soit environ 35 fois le périmètre terrestre). Sans rentrer dans les détails techniques, ce réseau est divisé en trois catégories en fonction de la tension d'utilisation. Le réseau de transport est constitué de câbles dont la tension d'utilisation est supérieure à 50kV, on parle de réseau haute tension « HTB ». Le réseau de distribution est constitué d'un réseau moyenne tension « HTA », dont la tension est comprise entre 1 et 50 kV (généralement 20 kV), et d'un réseau basse tension « BT », dont la tension est inférieure à 1 kV (généralement 240 V entre phase et neutre). Ces différents réseaux sont connectés entre eux par des transformateurs pour faciliter l'acheminement de l'électricité.

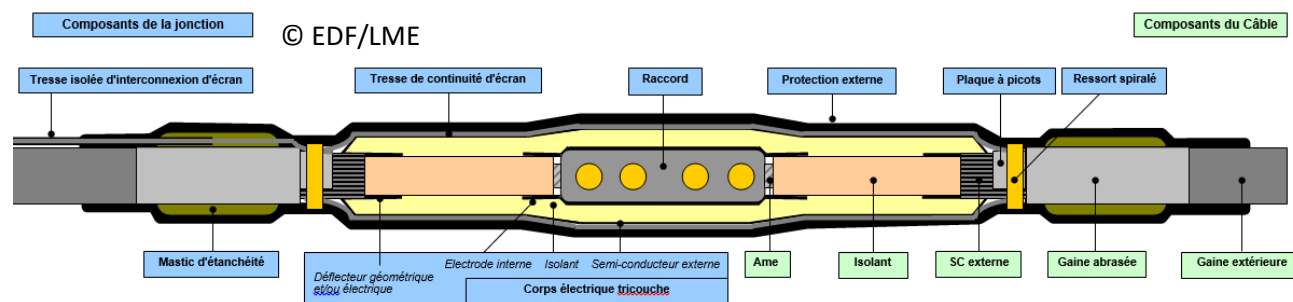
Historiquement, le réseau français de distribution d'électricité était principalement aérien car le coup d'exploitation était moindre, la localisation des défauts et les interventions étaient facilitées. En revanche, il présentait de nombreux inconvénients comme : l'impact visuel des lignes sur le paysage et une sensibilité importante aux aléas environnementaux comme, par exemple : la chute d'arbres, le gel et la foudre. L'une des solutions retenues est l'enfouissement du réseau qui non seulement réduit la pollution visuelle, mais augmente significativement la fiabilité du réseau. En revanche, les coups d'achat et d'installation sont plus importants. Ainsi, l'enfouissement de la totalité du réseau est un processus long et couteux.

Pour permettre son enfouissement, il est nécessaire d'isoler électriquement le conducteur électrique et de le protéger des multiples agressions de l'environnement souterrain (animaux, insectes, terre et cailloux, acidité du sol, humidité, etc.). Pour cela, l'âme du câble est recouverte d'une architecture protectrice composée de plusieurs couches successives, à commencer par une gaine externe en polymère. A titre d'exemple, l'architecture d'un câble HTA est représentée sur la figure ci-dessous. Chaque couche possède une fonction bien particulière.



Une couche nous intéresse en particulier, c'est l'écran en aluminium contrecollé sous la gaine extérieure. Cette fine couche métallique a pour but d'empêcher la diffusion radiale de l'eau de l'environnement extérieur à travers les différentes couches en polymère vers l'âme du câble.

Pour assurer la continuité entre les différentes portions de câbles, il existe une multitude d'accessoires qui peuvent être installés sur le réseau. Elle a pour but d'assurer la continuité électrique entre deux extrémités de câbles. Pour cela, il est nécessaire de mettre à nu les deux extrémités de câbles puis d'installer un raccord métallique afin de relier entre-elles les deux âmes. Pour assurer la protection du raccord et reconstituer les différentes couches des câbles, une architecture polymère composée de différents composants et similaire à celle du câble, est sur les extrémités de câbles. La figure ci-dessous présente une représentation schématique d'une coupe de jonction utilisée sur le réseau HTA (en bleu, les composants de la jonction et verts ceux du câble).



La principale différence que l'on observe entre l'architecture protectrice du câble et la jonction est cette feuille en aluminium. En effet, cette barrière physique qui empêche la diffusion radiale de l'eau de l'environnement extérieur jusqu'à l'âme du câble est absente dans la jonction.

Ainsi, on arrive à l'introduction du sujet de cette thèse qui est l'étude de la diffusion radiale de l'eau dans une jonction HTA et son impact sur la durabilité du réseau de distribution d'électricité.

Une jonction est constituée de plusieurs couches de matériaux polymères et notamment de l'EPDM (un terpolymère à base d'unités éthylène, propylène et diène) connu pour sa grande hydrophobicité. Même si l'affinité de polymère avec l'eau est très faible, la diffusion d'eau dans ce genre de matériau n'est pas nulle. De plus, ce polymère est très sensible à la thermo-oxydation. Cette réaction chimique va provoquer l'apparition et l'accumulation de produits d'oxydation modérément (carbonyles) et très polaires (hydroxyles) dans la matrice EPDM. Ces produits vont établir de fortes interactions avec les molécules d'eau et ainsi, augmenter l'affinité de la matrice EPDM avec l'eau pendant l'utilisation en service de l'accessoire. On craint que l'eau absorbée diffuse jusqu'à l'âme des câbles pour provoquer un court-circuit sur le réseau et, dans le pire des cas, une coupure de courant chez le client.

Ainsi, les verrous scientifiques de cette étude sont nombreux comme :

- La compréhension des mécanismes d'absorption d'eau dans des matériaux hydrophobes.
- L'influence des adjuvants de formulation (en particulier des charges) sur les propriétés de transports d'eau.
- L'impact du vieillissement oxydant sur les propriétés de transport d'eau.

- L'établissement des relations structure/propriété correspondantes.

Pour essayer d'apporter des réponses aux nombreux verrous scientifiques et enjeux industriels qui se posent, ce manuscrit se décompose en quatre chapitres :

- Le premier chapitre est une description de l'état de l'art sur les vieillissements thermiques et humides des EPDM d'une part, et les conséquences de l'oxydation sur l'absorption d'eau dans les EPDM d'autre part, pour pouvoir ensuite présenter la démarche scientifique qui a été entreprise durant cette thèse dans le but de compléter la littérature.
- Le second chapitre est consacré à la présentation de l'ensemble des matériaux de l'étude, des techniques d'analyse de la structure des EPDM avant et après vieillissement thermique et humide, ainsi que des conditions de vieillissement choisies.
- Le troisième chapitre est focalisé sur l'analyse multi-échelle du vieillissement thermique des différents matériaux EPDM.
- Le quatrième chapitre est dédié à l'analyse et la modélisation cinétique du vieillissement humide, ainsi que de l'analyse de l'impact de l'oxydation sur l'absorption d'eau dans les différents matériaux EPDM.

Chapitre 1 : Bibliographie.....	15
Chapitre 2 : Matériaux et méthodes .....	73
Chapitre 3 : Vieillissement thermo-oxydant.....	111
Chapitre 4 : Vieillissement humide.....	185
Conclusion générale et Perspectives .....	257
Annexes.....	261



# Chapitre 1 : Bibliographie

---

Introduction .....	17
I. L'élastomère : un polymère élastique .....	18
1. Définition et caractéristiques .....	18
a. Relation microstructure-température .....	18
b. Ethylène Propylène Diène Monomères (EPDM) .....	19
2. Système de réticulation .....	19
a. Création et topologie du réseau .....	19
b. Réticulation au soufre (ou vulcanisation) .....	20
i. Principe .....	20
ii. Formulation .....	21
iii. Cinétique de réversion .....	23
c. Réticulation au peroxyde .....	25
3. Formulations industrielles .....	26
a. Ajout des charges .....	27
i. Le noir de carbone .....	27
ii. Les charges minérales .....	28
iii. Interactions charge-élastomère .....	29
b. Ajout des autres additifs .....	29
i. Les huiles de formulation .....	29
ii. Les antioxydants .....	30
II. Vieillessement thermique des EPDM .....	31
1. Approche multi-échelle du vieillissement .....	32
a. Echelle macroscopique .....	32
b. Echelle macromoléculaire .....	33
c. Echelle moléculaire .....	34
2. Mécanisme du vieillissement thermo-oxydant des EPDM .....	36
3. Prédiction de la durée de vie .....	38
a. Méthode « arrhenienne » .....	38
b. Méthode d'équivalence temps-température .....	41
c. Modélisation cinétique du vieillissement thermo-oxydant .....	42
III. Vieillessement humide .....	43
1. Sorption d'humidité .....	44
a. Phase transitoire .....	44
i. Modèle de Fick .....	44



ii.	Modèle de Carter-Kibler .....	46
b.	Phase stationnaire .....	49
i.	Absence d'interaction entre l'eau et la matrice.....	49
$\alpha$ .	Modèle de Henry .....	49
$\beta$ .	Modèle de Shen & Springer .....	50
$\chi$ .	Modèle de Parks .....	50
ii.	Présence d'interactions entre l'eau et la matrice .....	51
$\alpha$ .	Modèle de Langmuir.....	51
$\beta$ .	Modèle de BET.....	52
$\chi$ .	Modèle de GAB.....	53
$\delta$ .	Modèle d'ENSIC .....	53
2.	Influence de l'eau sur les propriétés d'un polymère .....	53
a.	Plastification et gonflement .....	54
b.	Eau libre/eau liée.....	56
3.	Simulation et couplage induit par la sorption d'eau .....	58
a.	Simulation par dynamique moléculaire .....	59
b.	Simulation par éléments finis .....	59
i.	Simulation dans un câble électrique.....	59
ii.	Simulation des contraintes hygro-thermo-mécaniques.....	60
4.	Influence du vieillissement thermique sur la sorption d'eau.....	60
a.	Approche moléculaire de la sorption d'eau .....	60
b.	Application au cas des matrices hydrophobes.....	61
c.	Réaction chimique en présence d'eau .....	62
	Conclusions .....	64
	Références Bibliographiques.....	65
	Démarche scientifique .....	70

## Introduction

Les « matières polymères » regroupent une large famille de matériaux, que l'on classe usuellement en thermoplastiques, caoutchoucs, thermodurcissable, etc. Ils sont connus depuis longtemps par les hommes sans savoir qu'ils les utilisaient à travers les matières naturelles comme le bois, le caoutchouc de l'hévéa, le cuir, la laine, etc. Au début du XX<sup>ème</sup> siècle, les notions de « macromolécules » et produits dérivés du carbone apparaissent. Evidemment, cela conduira à élever le pétrole (matière première fossile non renouvelable) au rang de matière stratégique de premier plan à partir de 1910. Dès lors, commence l'ère de la pétrochimie : raffinage du carburant, matière de synthèse, textile, etc. Lors de la seconde guerre mondiale, les Etats-Unis ont manqué d'approvisionnement en caoutchouc naturel, en provenance majoritairement d'Asie du Sud-Est, et ont donc décidé d'investir largement dans des programmes de recherche visant à trouver des substituts, ce qui a accéléré le développement des polymères de synthèse.

Les polymères se décomposent en trois grandes familles :

- Les polymères dits « thermoplastiques », que l'on peut mouler sous forme d'objets à partir d'une certaine température et qui, une fois refroidis, gardent leur forme. La mise en forme est réversible en chauffant la matière à nouveau. Les thermoplastiques sont donc recyclables.
- Les polymères dits « thermodurcissables » qui sont également mis en forme en chauffant, mais la température engendre la création de liaisons chimiques covalentes (liaisons de fortes énergies) dans le matériau, qui ne peuvent pas être détruites sans affecter les autres liaisons covalentes du réseau macromoléculaire en chauffant à nouveau. Ainsi, le recyclage des thermodurcissables est très compliqué.
- On peut trouver une troisième famille que l'on nomme les « élastomères » comme contraction des mots élastiques et polymères. Ce sont des macromolécules qui sont réticulées chimiquement, mais constitués par de grands segments de chaîne entre deux nœuds de réticulation successifs. Il en résulte une élasticité particulière (entropique) et des possibilités d'allongement uniques, au-delà de 300%. Certains élastomères ont des squelettes carbonés comme l'EPDM (Ethylène-Propylène-Diène Monomère), mais d'autres contiennent des éléments non-organiques comme le Silicium. Notre étude concerne L'EPDM.

# I. L'élastomère : un polymère élastique

## 1. Définition et caractéristiques

### a. Relation microstructure-température

La microstructure des polymères est assez complexe et l'on peut distinguer deux catégories (voir Figure I-1 et Figure I-2) :

- Une phase amorphe, où l'ordre n'est que local et statistiquement relié à une probabilité de présence préférentielle des macromolécules. Si les chaînes polymères sont suffisamment longues, on peut observer des enchevêtrements.
- Une phase cristalline, où il est possible de déterminer un ordre à grande échelle devant la distance interatomique.



Figure I-1 : schéma d'une structure semi-cristalline [1]

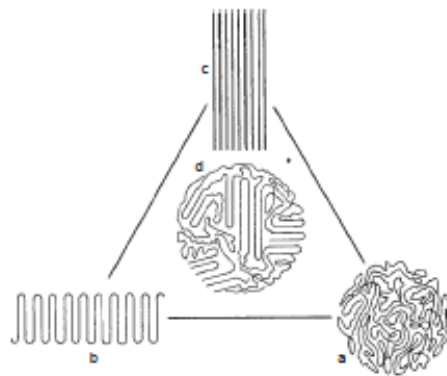


Figure I-2 : schéma d'une structure a) amorphe, b) micellaire, c) de chaînes étirées à l'équilibre et d) d'une structure semi-cristalline dans un polymère [1]

Pour les élastomères, les phases cristallines en faibles fractions volumiques assurent la résistance mécanique, alors que les phases amorphes, très mobiles, permettent les grandes déformations. Deux températures caractéristiques sont identifiables dans les polymères :

- La température de transition vitreuse (notée  $T_v$  en français ou  $T_g$  en anglais). Elle ne caractérise pas une température de changement de phase (comme la température de fusion ou d'ébullition). Malgré la réduction importante du module d'Young associée, le matériau reste, dans la plupart des cas, à l'état solide. A l'échelle moléculaire, on caractérise cette transition vitreuse par une perte des liaisons inter chaînes et une mobilité accrue des chaînes polymères de la phase amorphe. Ceci explique la diminution de module.
- La température de fusion (notée  $T_f$  en français ou  $T_m$  en anglais). Cette température peut être assimilée à une transition thermodynamique du premier ordre ; on peut d'ailleurs mesurer la chaleur latente associée. Le matériau perd l'essentiel de sa tenue mécanique avec la fusion des zones cristallines. Le glissement des chaînes les unes par rapports aux autres est possible et permet l'écoulement du matériau.

## b. Ethylène Propylène Diène Monomères (EPDM)

Les EPDM sont des terpolymères synthétiques obtenus par polymérisation en une seule étape entre l'éthylène, le propylène et un diène en présence d'un catalyseur de type Ziegler-Natta pour obtenir la structure rapportée sur la Figure I-3. A l'issue de la synthèse, la matière est à l'état de « gomme ».

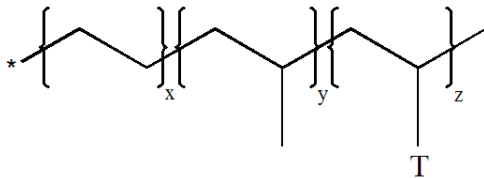


Figure I-3 : structure d'un EPDM avec x le pourcentage d'éthylène, y le pourcentage de propylène et z le pourcentage en diène T

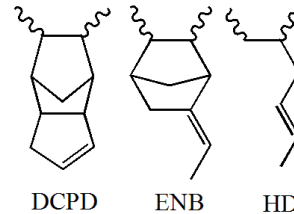


Figure I-4 : structure des diènes les plus usités

Il existe une multitude de grades commerciaux que l'on peut différencier par :

- Le poids moléculaire et l'indice de polydispersité.
- Le rapport (massique ou molaire) entre les unités éthylène et propylène (pourcentage d'éthylène compris entre 40-75 wt%).
- Le taux de diène (entre 0,5 et 10 wt%).
- La nature chimique du diène : DCDP (dicyclopentadiène), ENB (5-éthylène-2-norbornène) et HD (1,4-hexadiène) dont les formules développées sont rapportées sur la Figure I-4.

La gomme est une matière relativement malléable, qu'il est possible de mettre en forme. La nature chimique de la gomme conditionne sa mise en œuvre, mais les propriétés d'élasticité exceptionnelles résultent toujours de la réticulation.

## 2. Système de réticulation

### a. Création et topologie du réseau

La réticulation consiste à créer des liaisons chimiques covalentes entre les chaînes en plus des nœuds de réticulation physique (dus à l'enchevêtrement des chaînes entre elles dans une conformation de pelote statistique).

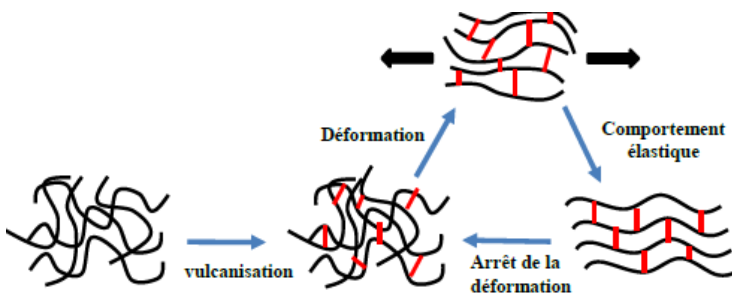
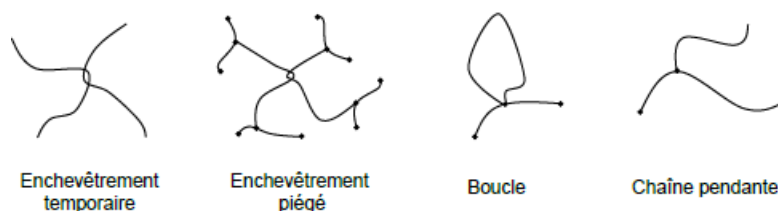


Figure I-5 : représentation schématique du comportement mécanique des élastomères [2]



Figure I-6 : représentation schématique d'un réseau idéal [3]

La réticulation contrôle les propriétés élastiques des élastomères (voir Figure I-5). En première approximation, le réseau formé à l'issue de la réticulation est supposé idéal (voir Figure I-6), c'est-à-dire que la masse molaire entre deux nœuds de réticulation successifs est constante, que toutes les chaînes sont liées à leurs extrémités à un nœud de réticulation, que les nœuds de réticulation ne modifient pas la conformation des chaînes et que la déformation du réseau se fait sans variation de volume (comme pour les liquides).



**Figure I-7 : représentation schématique de quelques exemples de défaut dans les élastomères réticulés [3]**

Des écarts à cette situation idéale sont toujours présents dans le réseau (voir les exemples de défauts rapportés dans la Figure I-7). On distingue alors trois grandes catégories de chaînes dans un élastomère réticulé :

- Les chaînes élastiquement actives : ces chaînes sont liées à leurs deux extrémités à des nœuds de réticulation et participent aux propriétés élastiques du matériau.
- Les chaînes pendantes : ces chaînes ne sont liées au réseau que par une seule extrémité mais ne participent pas aux propriétés élastiques.
- Les chaînes libres : ces chaînes sont déconnectées du réseau mais peuvent être piégées dans le réseau à cause des enchevêtrements.

Si les taux de chaînes élastiquement actives et de chaînes libres sont facilement accessibles (par exemple, par mesure de gonflement et de fraction soluble), la Résonance Magnétique Nucléaire est l'une des rares techniques qui permet de donner une proportion de chaînes pendantes dans les réseaux élastomères [3].

Pour réaliser la réticulation du matériau, trois conditions doivent être réunies :

- Apport d'énergie externe (température, rayonnement etc.).
- Existence ou création de sites réactifs sur les chaînes macromoléculaires.
- Présence d'un agent de réticulation qui assurera le lien inter-chaînes.

Ainsi, le taux de réticulation (aussi appelé densité de réticulation) correspond au nombre de ponts inter-chaînes par unité de volume. Ce taux pilote les propriétés mécaniques des petites déformations jusqu'à la rupture [4] [5].

## b. Réticulation au soufre (ou vulcanisation)

### i. Principe

La réticulation au soufre, plus connue sous le nom de vulcanisation, est la méthode de réticulation la plus courante. En 1839, Charles Goodyear a probablement inventé le concept de traitement thermique d'un élastomère. Il a montré son influence bénéfique sur la résistance mécanique, l'élasticité et l'évolution des propriétés physiques et mécaniques

avec la température d'un élastomère [2]. Ce procédé a toutefois été breveté en 1843 à Londres par Thomas Hancock.

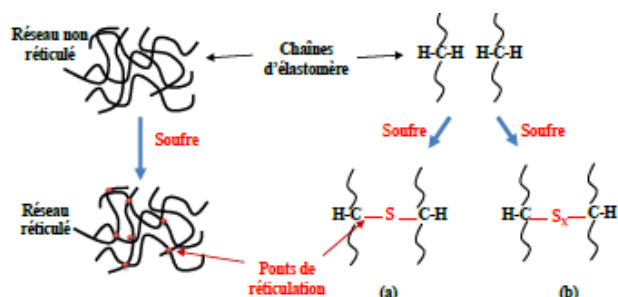


Figure I-8 : formation de ponts inter-chaînes a) mono- et b) polysulfures [2]

Liaison	Energie de liaison (kJ/mol)
C-H	413
C-C	348
C-Br	288
C-S	272
S-S	257

Tableau I-1 : énergie de quelques liaisons chimiques courantes

Le soufre présente en effet de nombreux avantages. Il est relativement peu coûteux, facile à manipuler (malgré une odeur assez forte) et l'énergie de la liaison C-S est suffisante pour assurer la tenue mécanique des élastomères pour une large gamme d'applications (voir Tableau I-1), y compris en conditions environnementales extrêmes. Bien que le procédé de vulcanisation date de 200 ans, les mécanismes exacts ne sont pas encore totalement élucidés. Pour certains, la réticulation résulterait d'un mécanisme de type anionique [6], alors que pour d'autres, elle serait plutôt radicalaire [7]. L'une des raisons de cette incertitude est le grand nombre de produits intermédiaires impliqués. De plus, l'ajout du seul soufre dans la gomme n'engendre de réticulation que sur des temps très longs et à des températures trop élevées pour la matrice élastomère (dégradation prématurée et perte de temps pour l'industriel). Des additifs sont nécessaires pour réduire le temps et la température de réticulation.

## ii. Formulation

Différents agents et accélérateurs de vulcanisation (voir Tableau I-2) sont connus pour favoriser la réticulation.

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

Tableau I-2: composition classique du système de vulcanisation d'un EPDM [2]

Les élastomères vulcanisés sont classés en trois grandes catégories selon le rapport entre le taux d'accélérateur de vulcanisation et la quantité de soufre incorporée : conventionnel, semi-efficace ou efficace (voir Tableau I-3).

Type	Sulfur (S, phr)	Accelerator (A, phr)	A/S ratio
Conventional	2.0–3.5	1.2–0.4	0.1–0.6
Semi-EV	1.0–1.7	2.5–1.2	0.7–2.5
EV	0.4–0.8	5.0–2.0	2.5–12

Tableau I-3 : différents systèmes de vulcanisation au soufre d'un élastomère [8]

Les trois systèmes engendrent des structures et des propriétés différentes (voir Tableau I-4). En particulier, le taux de ponts mono-soufrés varie de manière très importante d'un système de vulcanisation à l'autre.

La formation de ponts mono-soufrés est logiquement favorisée lorsque la quantité de soufre est très inférieure à la quantité d'accélérateur.

	Conventional	Semi-EV	EV
Poly- and disulfidic crosslinks (%)	95	50	20
Monosulfidic crosslinks (%)	5	50	80
Cyclic sulfide concentration	high	medium	low
Low-temperature crystallization resistance	high	medium	low
Heat-aging resistance	low	medium	high
Reversion resistance	low	medium	high
Compression set, 22 h at 70°C (%)	30	20	10

Tableau I-4 : structures et propriétés des différents systèmes vulcanisés [8]

Lorsque la quantité d'accélérateur dépasse la solubilité dans la gomme pure, il y a une migration importante des additifs en surface des pièces élastomères. Lorsque la quantité de soufre est trop importante par rapport à la quantité d'accélérateur, on forme de nombreux cycles et ponts poly-soufrés qui sont instables en température (mécanisme de réversion détaillé par la suite). Ainsi, une étape de post-vulcanisation permet d'éliminer les traces restantes d'additifs et de convertir les cycles et ponts poly-soufrés en ponts di- et mono-soufrés.

A noter que le rôle du zinc est primordial dans le mécanisme de vulcanisation, comme représenté schématiquement sur la Figure I-9.

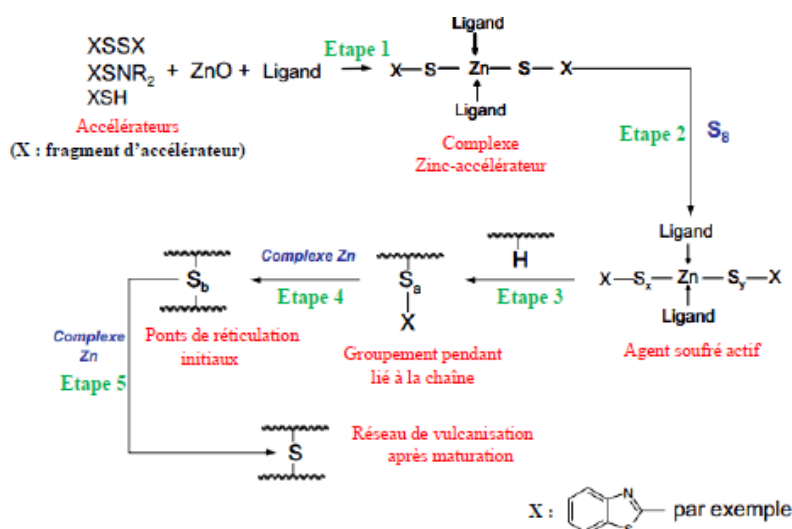


Figure I-9 : influence du zinc dans le mécanisme de vulcanisation [2]

### iii. Cinétique du mécanisme de réversion

Pour déterminer la température et le temps de mise en forme du mélange cru, une étude rhéologique est systématiquement réalisée [9]. La Figure I-10 montre l'évolution du couple (en dN.m) en fonction du temps de cuisson pour trois mélanges crus différents. Le phénomène de réversion se caractérise par une diminution forte du couple et donc une valeur maximale (cas du mélange 2 sur la Figure I-10). Lorsque le mélange est susceptible de subir une réversion, la température de mise en forme est primordiale. En effet, en général, cette réaction se déclenche lorsque la température de cuisson est supérieure à 150°C (voir Figure I-11). Lorsque la température de cuisson est plus faible, le mélange est dans un état métastable avec de nombreux cycles et ponts polysoufrés. Lorsque l'on réalise une post-vulcanisation à une température supérieure à 150°C, la réversion est bien visible (voir Figure I-12).

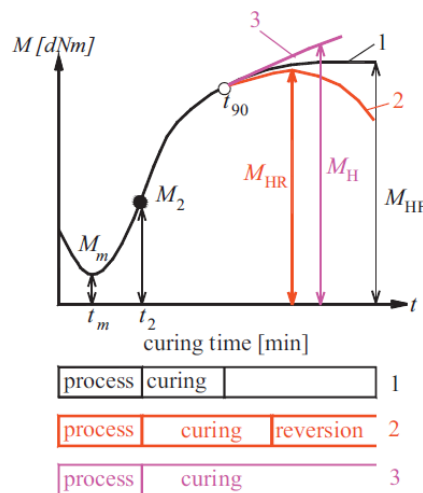


Figure I-10 : rhéogramme typique pour trois formulations d'élastomère différentes [10]

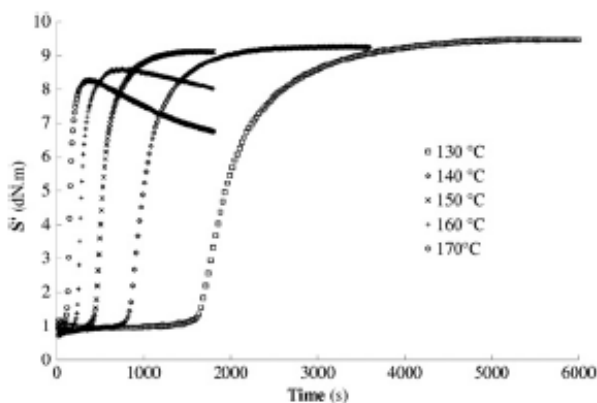


Figure I-11 : couple en fonction du temps de cuisson à différentes températures [11]

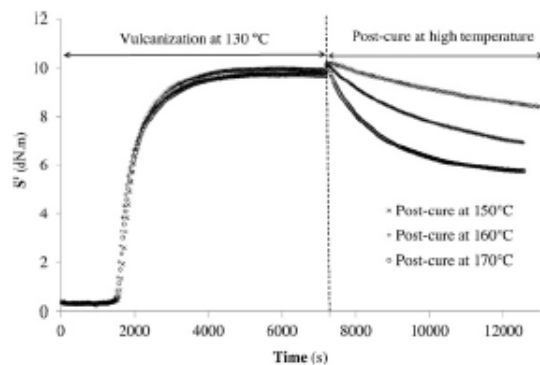


Figure I-12 : mise en évidence de la réversion à 3 températures après cuisson à 130°C [11]

La modélisation de la cinétique de réversion est difficile car le mécanisme chimique est mal connu, à l'instar de celui de vulcanisation.

D'un point de vue plus macroscopique en revanche, des premiers modèles cinétiques décomposent la phase d'induction, de celle de cuisson puis de réversion [12], [13]. Colin



et al. ont développé dès 2007 un modèle cinétique simplifié pour décrire les conséquences des réactions de maturation/réversion dans le polyisoprène.

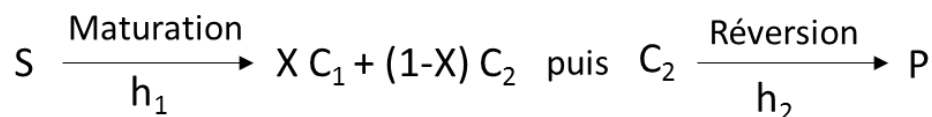


Figure I-13 : mécanisme de maturation et réversion d'après Colin et al. [14]

avec S : soufre disponible pour former un pont interchaîne de réticulation ; C<sub>1</sub> : pont soufré stable (i.e. mono ou bi-soufré) formé durant la maturation (constante h<sub>1</sub>) ; C<sub>2</sub> : pont soufré instable (i.e. poly-soufré) formé durant la maturation (constante h<sub>2</sub>) ; X : coefficient de partition indépendant de la température et P : produit stable issu de la réaction de réversion.

La réaction de réversion est supposée irréversible et le soufre qui en est issu ne participe pas à un nouvel acte de réticulation.

Leroy et al. en 2013 ont proposé un modèle proche dérivé du modèle semi-empirique de Han [11]. Ils postulent le mécanisme suivant (voir Figure I-14) :

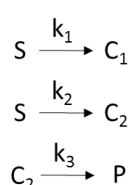


Figure I-14 : mécanismes de vulcanisation et de réversion [11]

Avec k<sub>1</sub> : constante de formation des ponts soufrés stables (i.e. mono ou bi-soufrés) ; k<sub>2</sub> : constante de formation des ponts soufrés instables (i.e. poly-soufrés) et k<sub>3</sub> : constante de réversion. Pour affiner leur prédiction, ils utilisent une loi d'ordre 2 pour rendre compte de l'autocatalyse de la réaction de vulcanisation.

Milani [15] développe un modèle plus riche pour décrire tous les ponts poly-soufrés caractérisés par spectrométries IR, UV, RMN, Raman etc. Il réfute la plus grande stabilité thermique des ponts mono et bi-soufrés par rapport aux ponts poly-soufrés, avançant que l'écart entre les énergies de liaisons C-S-C et S-S n'est pas assez important. En revanche, les ponts poly-soufrés sont beaucoup plus sensibles à des réactions de maturation. Il propose alors le mécanisme suivant :

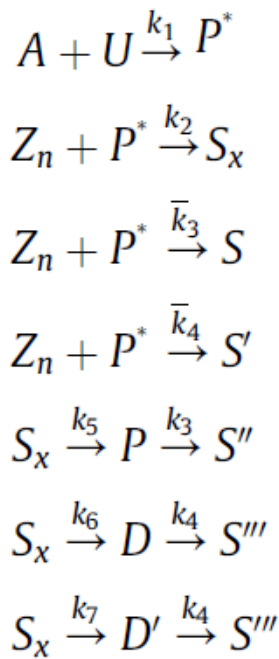


Figure I-15 : mécanismes de vulcanisation, réversion et maturation selon Milani [15]

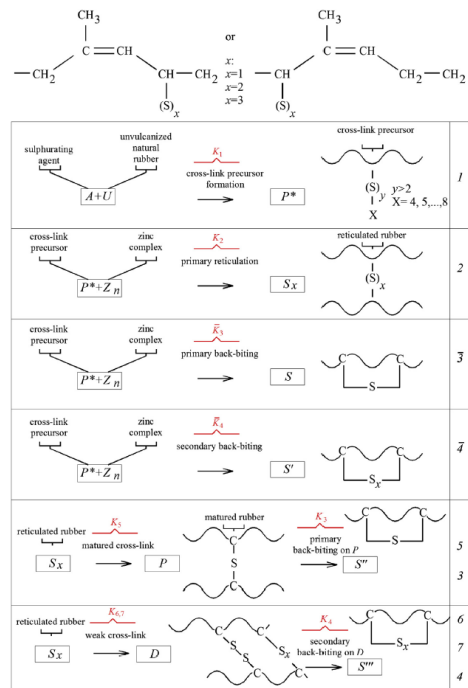


Figure I-16 : représentation schématique de l'ensemble des réactions de vulcanisation, réversion et maturation durant la vulcanisation d'un NR [15]

avec A : agent de vulcanisation ; U : mélange cru non vulcanisé ; P\* : agent précurseur de réticulation ; Zn : complexe de zinc ; S<sub>x</sub> : polymère non mûri avec des ponts poly-soufrés ; S et S' (ou S'' et S''') : polymère non réticulé après destruction des ponts soufrés ; P\* : précurseur de réticulation ou élastomère réticulé pendant maturation ; P : élastomère réticulé après maturation ; D et D' : résidus de chaîne non vulcanisée après une multitude de ruptures de ponts poly-soufrés

### c. Réticulation au peroxyde

Le principal avantage d'une réticulation au peroxyde est son faible coût, sa facilité de mise en œuvre et une formulation plus simple. En effet, dans le cas de l'EPDM, le matériau est uniquement constitué d'atomes de carbone et d'hydrogène, ce qui facilite la compréhension des mécanismes (de réticulation et de vieillissement). De plus, il n'y a pas d'atomes de soufre et donc pas de réactions de réversion et maturation. Cela a permis de définir un mécanisme de réticulation général. Ce dernier est rapporté ci-dessous dans le cas d'un EPDM ayant l'ENB comme diène.

L'attaque radicalaire sera favorisée si l'énergie de dissociation de la liaison C-H considérée est faible. Partant de ce constat, le mécanisme de réticulation de la Figure I-17 a été proposé. Cependant, la cinétique de réticulation n'est pas uniquement gouvernée par la réactivité des liaisons C-H, elle est aussi liée à leur concentration. A titre d'exemple, augmenter le taux d'ENB permet d'augmenter le taux de réticulation, mais le taux de conversion de la double liaison reste toujours inférieur à 50% pour 5 phr de peroxyde [16]. Il existe donc d'autres réactions de réticulation impliquant en particulier les liaisons C-H secondaires [17].

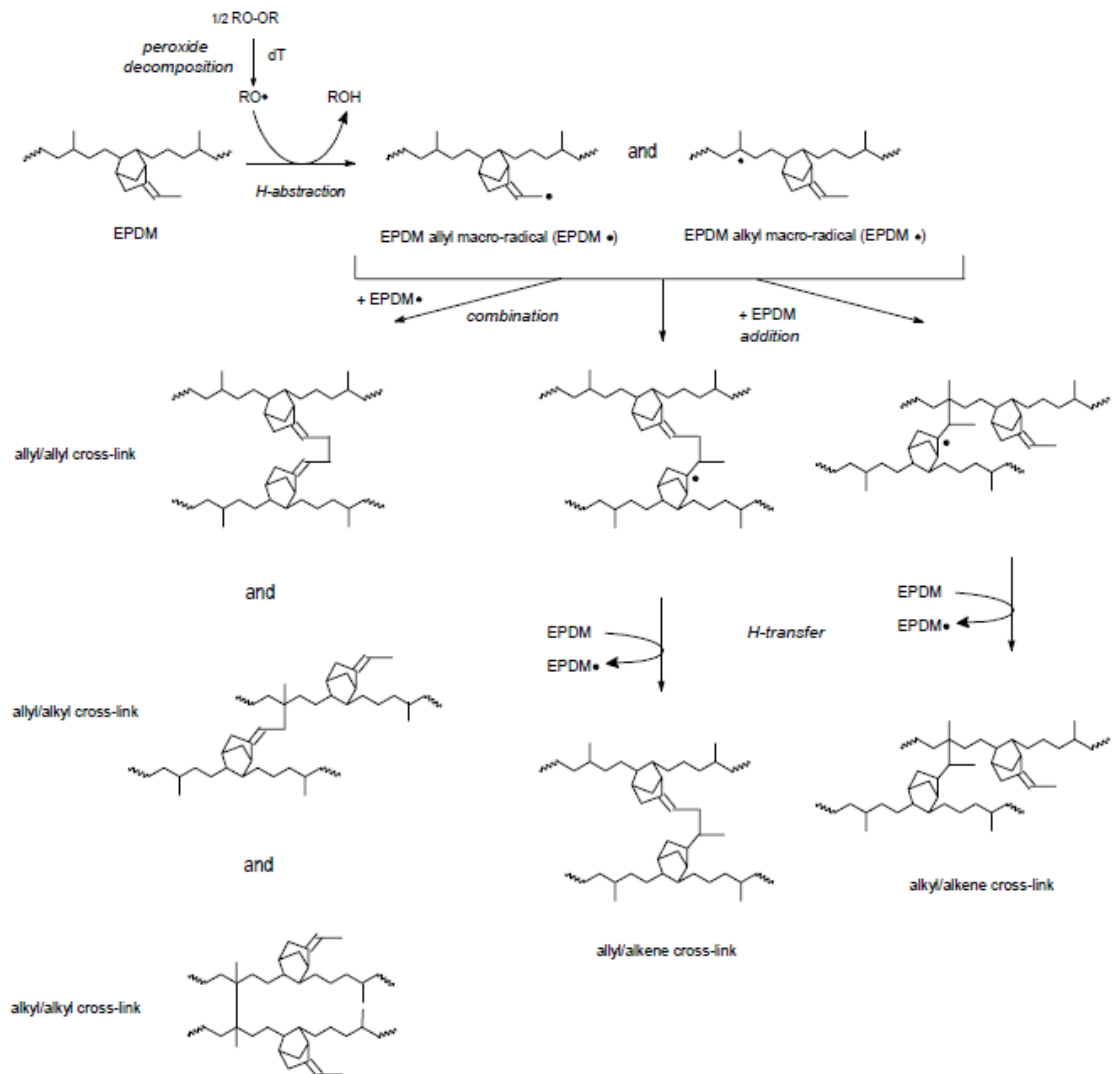


Figure I-17 : mécanisme de réticulation au peroxyde d'un EPDM ayant l'ENB comme diène [18]

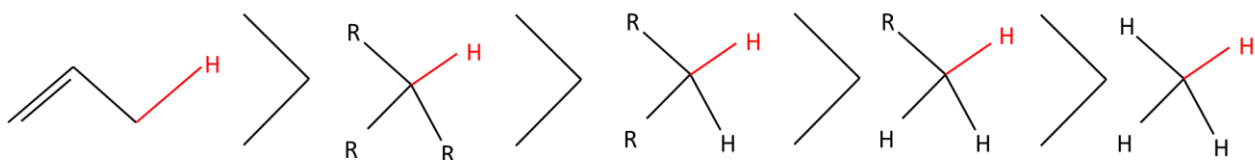


Figure I-18 : sensibilité à l'attaque radicalaire des liaisons C-H en fonction du degré de substitution de l'atome de carbone

### 3. Formulations industrielles

La formulation industrielle consiste à ajouter une série de charges et d'additifs pour obtenir les propriétés macroscopiques nécessaires à l'application. La formulation est dans la plupart des cas très empirique et reste malheureusement bien souvent un secret de fabrication. On trouve toutefois quelques informations sur les charges couramment usitées dans les EPDM industriels.

## a. Ajout des charges

Le mot « charge » peut être défini comme toute espèce solide (non fusible, non soluble) incorporée dans la matrice. Les caractéristiques physiques des charges sont la surface spécifique, la granulométrie et le taux massique ou volumique.

On peut classer les charges en deux grandes catégories : les charges dites « renforçantes », qui participent à améliorer les propriétés d'usage (propriétés mécaniques etc.) et les charges dites « non renforçantes », qui sont ajoutées uniquement au cours de la mise en forme pour diminuer le coût ou ajuster la viscosité du mélange.

### i. Le noir de carbone

Le noir de carbone est l'une des charges les plus utilisées dans les élastomères. Elle est produite à partir de la décomposition thermique ou la combustion incomplète de gaz naturel ou d'hydrocarbure lourd. Il existe environ 35 grades différents de noir de carbone. Grâce à sa structure chimique (voir Figure I-19) et spatiale (voir Figure I-20), le noir de carbone est un matériau conducteur qui modifie fortement les propriétés électriques et diélectriques des polymères.

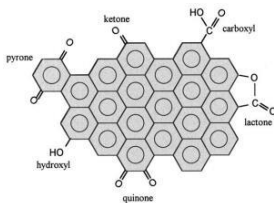


Figure I-19 : structure chimique du noir de carbone

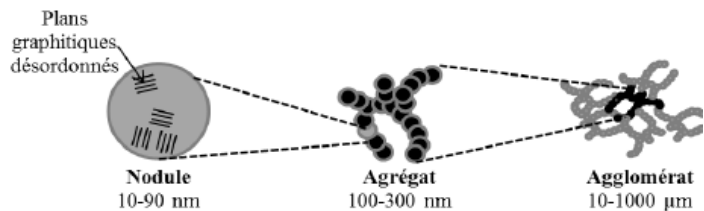


Figure I-20 : représentation de la structure multi-échelles du noir de carbone

La forte conjugaison du noir de carbone permet, par exemple, au matériau initialement isolant de devenir semi-conducteur en assurant le passage des électrons via un réseau percolant de noirs de carbone. Ce réseau 3D est formé d'agrégats de taille infinie (voir Figure I-21). Macroscopiquement, on caractérise ce changement d'état par une réduction sensible de la résistivité volumique.

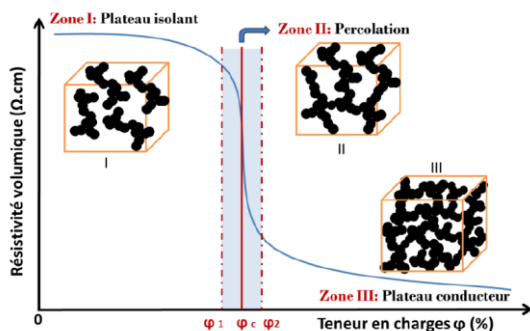


Figure I-21 : représentation du phénomène de percolation [19]

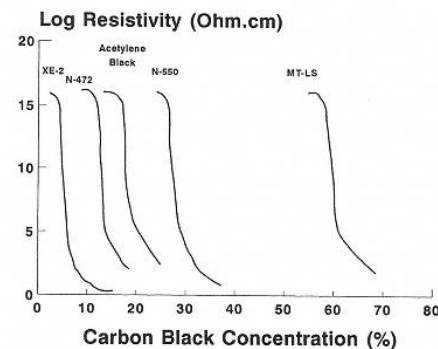


Figure I-22 : influence du type de noir carbone sur le seuil de percolation [20]

La nature du noir de carbone est très importante car la concentration nécessaire pour obtenir une percolation dans le matériau varie de manière ostensible (voir Figure I-22). Le noir de carbone est également un bon stabilisant thermique et au rayonnement UV. En effet, les cycles aromatiques absorbent le rayonnement UV et captent les radicaux grâce à la présence de nombreuses insaturations. L'ajout des fonctions phénols en surface renforcent son pouvoir antioxydant à haute température.

## ii. Les charges minérales

Les charges minérales (ou inorganiques) regroupent quasiment toutes les charges autres que le noir de carbone. Les charges minérales les plus classiquement utilisées sont le carbonate de calcium, les silicates, les zincates et les oxydes de titane. Les matériaux polymères sont majoritairement isolants. Voici quelques exemples de résistivité pour des matrices polymères non renforcées [21] :

Matrice	Résistivité ( $\Omega.cm$ )	Permittivité relative
Epoxy	$10^{12}-10^{14}$	3,5-6
Polyethylene	$>10^{15}$	2,3
Polypropylene	$>10^{15}$	2,2-2,6
Polystyrene	$>10^{16}$	2,5-2,65
Polychlorure de vinyl	$10^{12}-10^{16}$	3,2-4
Polytetrafluoroethylene	$10^{18}$	2
Silicone	$>10^{12}$	3,5

Tableau I-5 : résistivités et permittivités relatives de polymères non chargés

Les charges minérales sont des charges majoritairement isolantes :

Nature de la charge	Résistivité ( $\Omega.cm$ )	Permittivité relative
Oxide d'aluminium	$10^{14}-10^{22}$	9-9,5
Carbonate de calcium	$10^{10}$	6,1-8,5
Silice	$10^{17}-10^{18}$	3,78
Oxide de titane (rutile)	$3-9 \times 10^3$	114
Kaolin		1,3-2,6

Tableau I-6 : résistivités et permittivités relatives de charges

Les dérivés de silice sont de plus en plus utilisés mais leur incorporation dans la matrice n'est pas aisée. Ainsi, la fonctionnalisation de surface est prépondérante pour incorporer efficacement la silice dans l'EPDM. Cette phase d'ensimage des charges augmente de manière significative les propriétés mécaniques des composites [3] [17] [22] [23].

### iii. Interactions charge-élastomère

La compréhension des interactions charge-élastomère est fondamentale pour comprendre les propriétés macroscopiques (et notamment mécaniques). En effet, les études sur l'effet Payne (associé à une chute du module d'Young en fonction du taux de déformation et une augmentation de  $\tan \delta$ ) et l'effet Mullins (déformation rémanente du matériau après une déformation suffisamment importante que l'on attribue à une rupture des liaisons charge-matrice) sont nombreuses [24] [25]. L'organisation de la matière autour de la charge gouverne l'interaction de la matrice avec les charges. L'épaisseur de la zone d'interaction (ou interphase) est de l'ordre du nm. A titre d'exemple, Litvinov [26] a montré qu'il existe une zone comprise entre 0,7 et 3 nm autour du noir de carbone pour laquelle la mobilité macromoléculaire est considérablement ralentie (voir Figure I-23). L'épaisseur de cette zone, dite de « bound rubber » a été mesurée dans de nombreux polymères, elle induit un gradient de  $T_g$  autour des particules [27]. Il est à noter que les interactions matrice/charge affectent également et de façon significative les propriétés électriques des élastomères, selon des mécanismes encore peu compris.

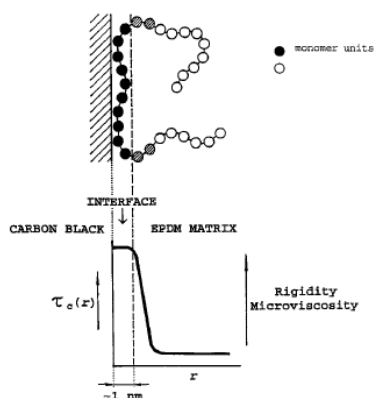


Figure I-23 : schéma de l'organisation de l'interphase noir de carbone-EPDM [26]

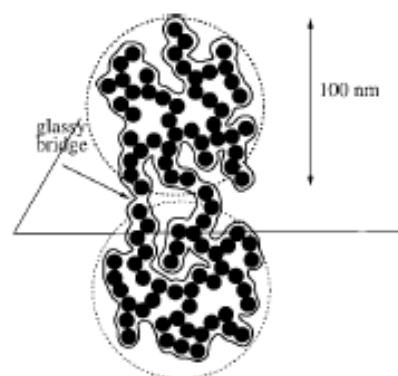


Figure I-24 : organisation de la zone vitreuse autour des charges [28]

#### b. Ajout des autres additifs

On qualifie d'« autres additifs » toute espèce solide ou liquide ajoutée à la matrice polymère et qui se dégrade par pyrolyse comme la matrice organique. On y trouve notamment les antioxydants (dont le rôle est de retarder la dégradation chimique de la matrice), et les huiles de formulation qui facilitent la mise en œuvre des matériaux.

##### i. Les huiles de formulation

Les huiles de formulation sont ajoutées au mélange cru pour diminuer sa viscosité, faciliter sa mise en forme et obtenir, *in fine*, un matériau plus homogène. Il existe plusieurs types d'huile comme les huiles paraffiniques, naphthaléniques et aromatiques [29]. Les plus utilisées sont les huiles paraffiniques car leur toxicité est la moins importante. Les huiles paraffiniques sont constituées de chaînes hydrocarbonées saturées (alcane) de faible longueur et présentent donc une viscosité faible [30]. Pour caractériser les huiles dans un

élastomère, on procède couramment à leur extraction par un montage soxhlet avec un solvant adéquat selon la norme ASTM D 297-93. Dans le cas des huiles paraffiniques, l'acétone est un bon solvant puis la distillation permet de séparer l'acétone de l'huile pour remonter au pourcentage relatif d'huile restant à l'issue de la mise en œuvre [30]. Les chaînes d'alcane de faible longueur sont très sensibles à la dégradation chimique et à l'évaporation. On obtient ainsi une dégradation de ces huiles sous diazote entre 200°C et 350°C lors d'une rampe en température à 10°C/min dans une ATG. Ainsi, Pistor [30] a mis en évidence la présence de 30 wt% d'huiles paraffiniques dans un EPDM (voir Figure I-25).

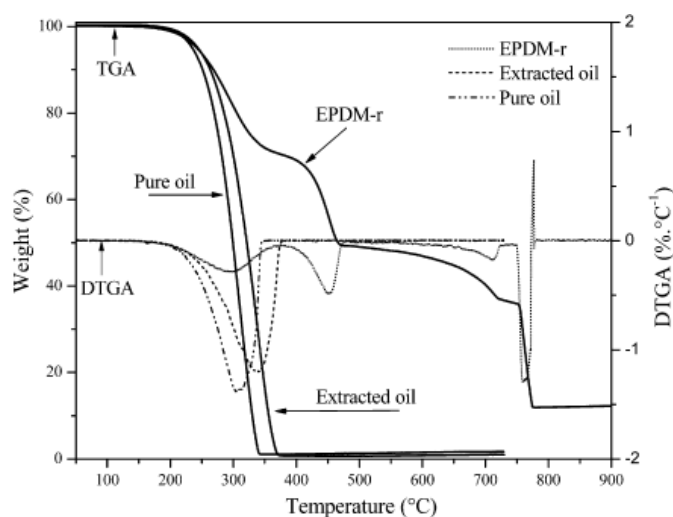


Figure I-25 : thermogramme ATG à 10°C/min sous N<sub>2</sub> jusqu'à 500°C puis sous O<sub>2</sub> jusqu'à 900°C d'un EPDM vulcanisé. Zone de dégradation des huiles paraffiniques [30]

La matrice EPDM (vulcanisée ou non) se dégrade entre 400°C et 500°C, ce qui permet de récolter un résidu constitué uniquement de charges.

## ii. Les antioxydants

Pour améliorer la durabilité des élastomères, on utilise trois grandes familles d'antioxydant. Leur rôle est de bloquer le processus de dégradation thermique.

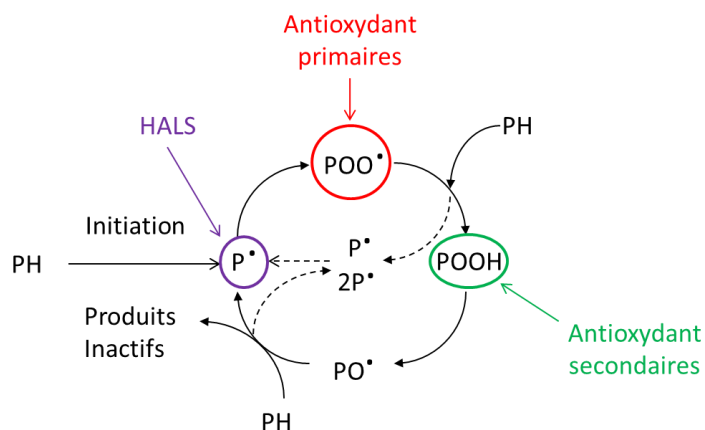


Figure I-26 : action des différentes familles d'antioxydant sur le mécanisme d'oxydation en boucle fermée [2]

Chaque famille agit à un stade différent du mécanisme d'oxydation en boucle fermée (voir Figure I-26). Ainsi, la formulation consiste à mélanger plusieurs types d'antioxydants dans des proportions adéquates pour obtenir un effet protecteur optimal (ou de synergie), à savoir :

- Les piègeurs de radicaux alkyles (principalement des amines encombrées ou HALS), qui ont pour objectif de capturer les radicaux alkyles avant qu'ils réagissent avec l'oxygène pour former des radicaux peroxydes, donc de ralentir la propagation de l'oxydation ;
- Les antioxydants primaires (principalement les phénols encombrés, les amines aromatiques secondaires et le noir de carbone), qui ont pour objectif de capturer les radicaux peroxydes, donc de bloquer la propagation de l'oxydation ;
- Les antioxydants secondaires (principalement des thioesters ou des phosphites organiques), ayant pour objectif de décomposer par voie non radicalaire les hydroperoxydes qui sont les principaux amorceurs, donc de bloquer l'amorçage de l'oxydation.

Trois paramètres déterminent l'efficacité de l'antioxydant :

- Sa solubilité (ou concentration maximale) dans la matrice polymère ;
- Sa perte physique par diffusion et évaporation, ou par lessivage par l'eau ;
- Sa consommation chimique par la réaction de stabilisation.

## II. Vieillessement thermique des EPDM

Le vieillissement des matériaux polymères représente un enjeu majeur car il existe une multitude de facteurs environnementaux qui impactent leurs propriétés. On peut citer, en particulier, les radiations UV et ionisantes ( [3], [22], [31], [17] ), l'ozone [32], les agents chimiques acides ou basiques ( [33], [34]) et bien évidemment la température couplée avec l'oxygène ( [2], [17], [35], [36], [23]).

La thermo-oxydation est, de loin, le mode de vieillissement le plus étudié dans la littérature. Elle se compose de :

- Un processus physique qui se caractérise par un transfert de masse : perte physique des différents additifs de la matrice, absorption d'humidité etc. On peut également avoir un phénomène de relaxation structurale, qui consiste en une réorganisation des chaînes macromoléculaires si le matériau est dans un état métastable à l'issue de sa mise en forme.
- L'oxydation, qui se caractérise par une altération irréversible de la matrice polymère à travers l'addition d'oxygène sur les chaînes pour former les fonctions oxydées, ainsi que par des mécanismes de coupure de chaînes et de réticulation.

La caractérisation de la durabilité des élastomères est extrêmement importante pour les applications industrielles. Si la formulation initiale est empiriquement définie en fonction des propriétés souhaitées, la durée de vie en service extrêmement difficile à estimer, que ce soit par des modèles ou de manière expérimentale. L'objectif de cette partie est de faire un état de l'art succinct sur l'influence de la température et de l'oxygène sur les propriétés macroscopiques des EPDM. On expliquera d'abord l'approche multi-échelles que



l'on entreprend classiquement pour comprendre les mécanismes de vieillissement, puis nous ferons un état des lieux des modèles de prédiction de durée de vie.

## 1. Approche multi-échelle du vieillissement

Pour ne pas se limiter à une étude purement empirique du vieillissement, l'approche multi-échelle permet de faire le lien entre les propriétés macroscopiques et les modifications structurales/chimiques qui ont lieu aux échelles inférieures durant le vieillissement. Une compréhension des modifications à l'échelle de l'unité monomère ou de la macromolécule permet de rendre compte de l'évolution des propriétés macroscopiques.

Ainsi, on commencera par évoquer l'évolution des propriétés macroscopiques avec le vieillissement, puis on passera à l'échelle macromoléculaire et on conclura par l'échelle moléculaire.

### a. Echelle macroscopique

Les propriétés macroscopiques rassemblent l'ensemble des propriétés qui caractérisent le matériau à l'échelle de l'utilisation des objets finis, typiquement le centimètre dans notre cas. D'un point de vue pratique, la bibliographie présente souvent des propriétés mécaniques en fonction du temps.

L'allongement à rupture, la contrainte à rupture, ou le module d'Young sont utilisés comme des marqueurs du vieillissement (voir Figure I-27 et Figure I-28 par exemple).

Il est également possible de suivre l'évolution d'autres propriétés plus spécifiques de l'application comme la coloration, la perte de masse ou les propriétés diélectriques (pour le XLPE [37] et pour les époxydes [38] [39]). L'étude des propriétés macroscopiques seules n'est toutefois pas suffisante pour expliquer les mécanismes de vieillissement.

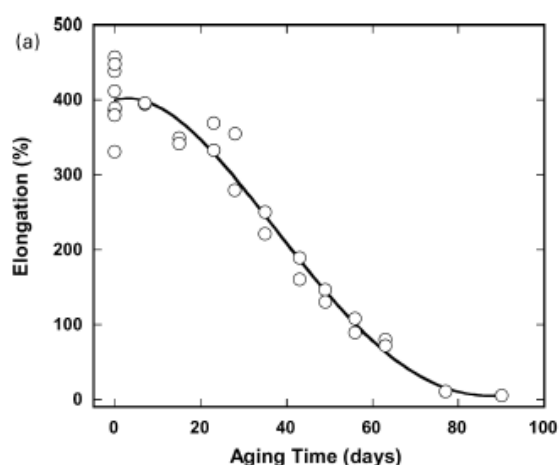


Figure I-27 : évolution de l'allongement à rupture d'un EPDM réticulé au peroxyde au cours du vieillissement à 140°C dans l'air [40]

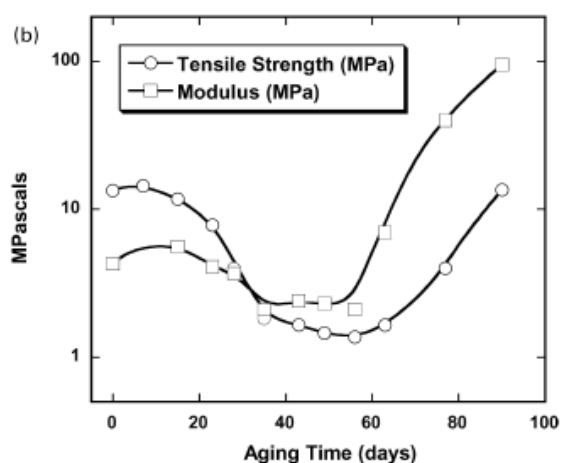


Figure I-28 : évolution de la contrainte à rupture et du module élastique d'un EPDM réticulé au peroxyde au cours du vieillissement à 140°C dans l'air [40]

## b. Echelle macromoléculaire

L'échelle de la macromolécule est intéressante à étudier dans les élastomères car les nœuds de réticulation ainsi que les zones cristallines pilotent les propriétés mécaniques des élastomères. Ainsi, une évolution de la densité de nœuds de réticulation (ou de la masse molaire entre deux nœuds de réticulation successifs) modifie les propriétés mécaniques aux petites et aux grandes déformations.

Deux mécanismes de vieillissement peuvent être quantifiés à l'échelle macromoléculaire :

- Le mécanisme de coupure de chaînes. Si la coupure de chaîne a lieu sur une chaîne pendante, on ne modifie pas la densité de réticulation, mais on augmente le taux d'extractibles dans la matrice (si le fragment coupé est suffisamment petit pour diffuser en dehors du réseau). Si la coupure a lieu sur une chaîne élastiquement active, cela induit deux chaînes pendantes. La multiplication du nombre de coupures entraîne donc une diminution de la concentration de chaînes élastiquement actives et une augmentation de la concentration en extractibles.
- Le mécanisme de réticulation. Il y a formation de nouvelles liaisons chimiques covalentes entre chaînes. Elle peut causer une diminution de la masse molaire entre nœuds de réticulation, une rigidification de la matrice, et une augmentation de Tg.

Assink [40] montre que le mécanisme de vieillissement à 140°C dans l'air d'un EPDM réticulé au peroxyde commence par une période d'induction ( $\approx 20$ h), puis une phase de coupures de chaînes qu'il caractérise par une augmentation du taux d'extractibles (entre 20h et 40h avec la diminution du taux de gel) et enfin une phase de réticulation avec une diminution du taux d'extractibles (au-delà de 40h avec l'augmentation du taux de gel) (voir Figure I-29). La caractérisation par RMN faite par Pubellier [3] sur un EPDM réticulé au peroxyde montre l'évolution relative du taux de chaînes élastiquement actives, du taux de chaînes pendantes et du taux d'extractibles à 130°C dans l'air (voir Figure I-30).

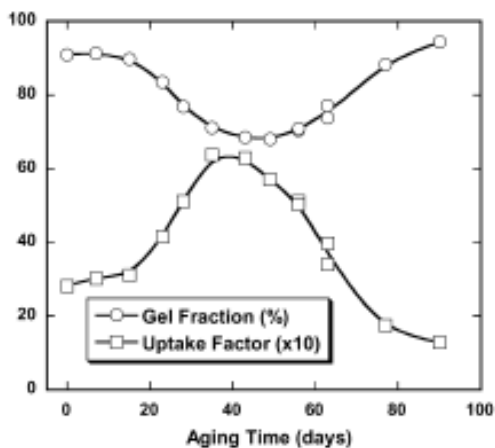


Figure I-29 : évolution du taux d'extractibles pour un EPDM réticulé au peroxyde au cours du vieillissement à 140°C dans l'air [40]

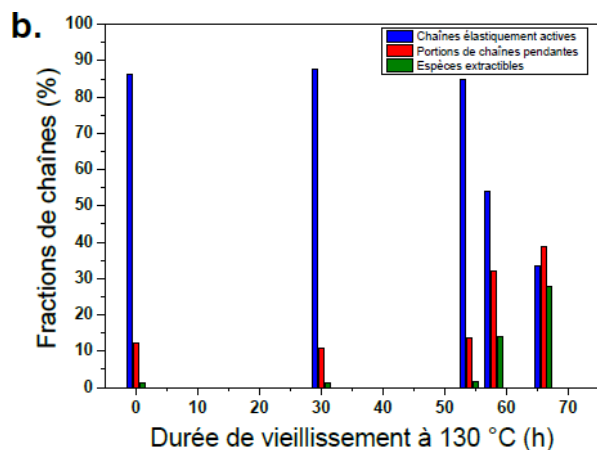


Figure I-30 : évolution du taux d'extractibles pour un EPDM réticulé au peroxyde au cours du vieillissement à 130°C dans l'air [3]

Il met clairement en évidence une période d'induction ( $\approx 55$ h), puis une phase de coupures de chaîne au-delà et jusqu'à 70h (temps de vieillissement maximal étudié). On observe

ainsi une forte diminution de la concentration en chaînes élastiquement actives, une augmentation du taux d'extractibles et du taux de chaînes pendantes. Il n'est pas possible de confirmer le mécanisme de réticulation mis en évidence par Assink après cette phase de coupures de chaînes.

Concernant les EPDM réticulés au soufre, la période d'induction est toujours présente, mais la phase suivante est un mécanisme de réticulation prédominant, comme le montrent Ben Hassine [2] et Delor-Jestin [36]. On observe une augmentation de la concentration en chaîne élastiquement active déterminé par gonflement et traction (voir Figure I-31).

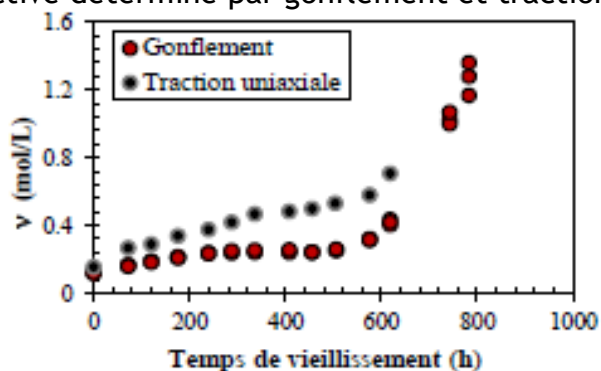


Figure I-31 : évolution de la concentration en chaînes élastiquement actives pour un EPDM réticulé au soufre au cours du vieillissement à 150°C dans l'air [2]

Le système de vulcanisation est donc important pour identifier le mécanisme de vieillissement qui prédomine à l'échelle macromoléculaire. Il est également possible de suivre l'évolution de la masse volumique ou de la température de transition vitreuse pour obtenir des informations à l'échelle du réseau macromoléculaire.

Cette échelle ne permet cependant pas de caractériser toutes les modifications chimiques qui affectent les chaînes polymères au cours du vieillissement.

### c. Echelle moléculaire

L'oxygène présent dans l'air est un gaz oxydant et sa réaction avec les chaînes polymères durant le vieillissement provoque des modifications chimiques importantes. En effet, l'incorporation des atomes d'oxygène sur les chaînes va provoquer l'apparition de nouvelles fonctions chimiques.

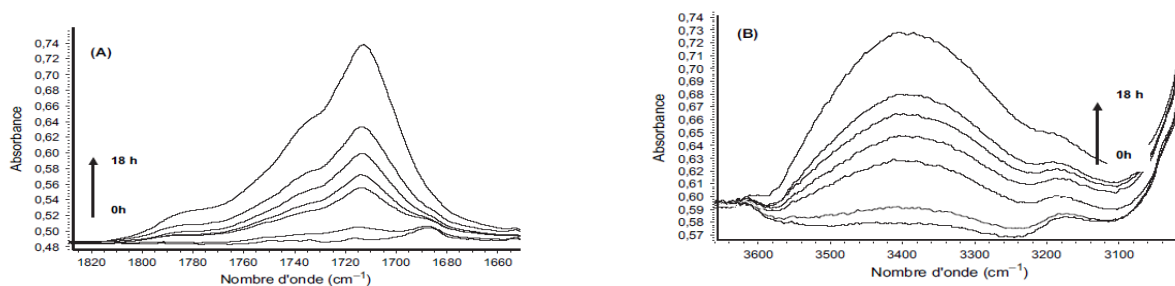
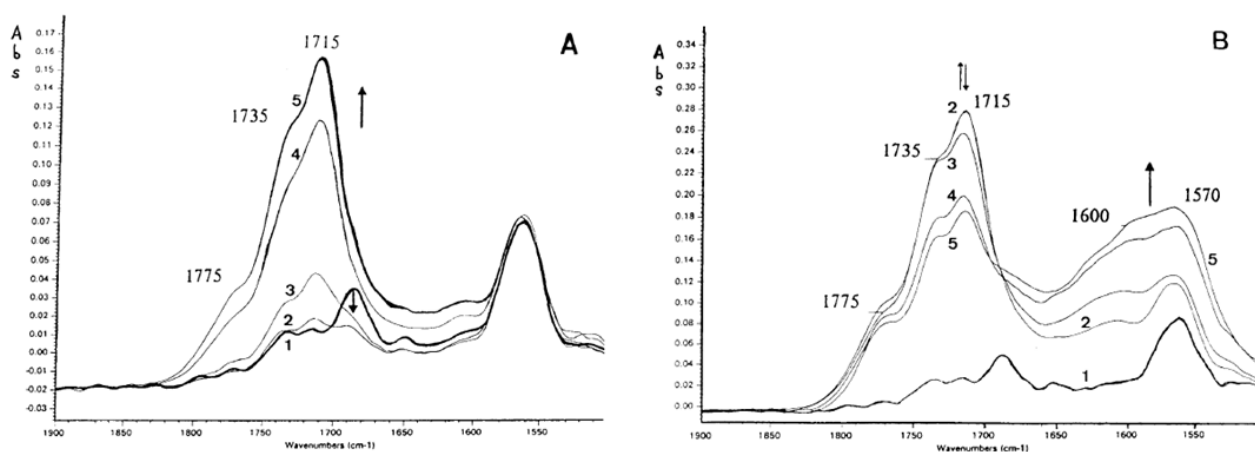


Figure I-32 : évolution du spectre IRTF pour un EPDM pur non réticulé de 100µm d'épaisseur à 120°C dans l'air : A) région des carbonyles et B) région des hydroxyles [91]

La Figure I-32 montre l'évolution des signaux IRTF dans la région des carbonyles et dans la région des hydroxyles pour un EPDM pur non réticulé vieilli à 120°C dans l'air.

On observe l'apparition d'une bande IR très large entre 3000 et 3600  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique des espèces hydroxyles : alcools à 3400  $\text{cm}^{-1}$ , hydroperoxydes isolés à 3550  $\text{cm}^{-1}$  et hydroperoxydes liés à 3410  $\text{cm}^{-1}$ . La région des carbonyles subit aussi d'importantes modifications, avec un massif large entre 1650  $\text{cm}^{-1}$  et 1820  $\text{cm}^{-1}$ . On peut identifier un pic principal à 1715  $\text{cm}^{-1}$  ainsi que deux épaulements à 1735  $\text{cm}^{-1}$  et 1775  $\text{cm}^{-1}$ . Toutes les fonctions chimiques appartiennent à la famille des carbonyles (cétones, aldéhydes, acides carboxyliques, esters, anhydrides etc.). Les coefficients d'extinction molaire de ces différentes fonctions chimiques ont été récapitulés par Tireau [42].

La Figure I-33 montre l'évolution du spectre ATR-FTIR d'un EPDM formulé et réticulé au peroxyde au cours de son vieillissement à 100°C dans l'air. On observe l'apparition des mêmes pics caractéristiques (voir Figure I-33 A) et une augmentation du pic à 1580  $\text{cm}^{-1}$  après 45h de vieillissement. Ce dernier pic est attribué à la conversion des acides carboxyliques en carboxylates par le ZnO qui deviennent ainsi les produits majoritaires avec le vieillissement [31] [42]. Rappelons que l'oxyde de zinc est l'activateur de réticulation le plus usité pour la vulcanisation au soufre ou au peroxyde. L'ATR est une technique expérimentale très utilisée car il est difficile d'obtenir des films d'EPDM formulés très fins (<100  $\mu\text{m}$ ) pouvant être analysés en transmission.



**Figure I-33 : évolution du spectre ATR d'un EPDM chargé et réticulé au peroxyde au cours du vieillissement 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] [31]**

Pour identifier la nature exacte des fonctions chimiques formées durant le vieillissement, la dérivation chimique est l'une des méthodes que l'on peut employer. Il s'agit d'exposer un échantillon dans une atmosphère saturée avec un gaz spécifique qui réagira avec certaines fonctions chimiques que l'on cherche à identifier. Ces réactions sont le plus souvent irréversibles.

Voici quelques exemples de dérivation chimique classiquement effectuées :

- L'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) permet d'identifier les fonctions acides carboxyliques (réaction acido/basique), esters et chlorures d'acyle (réaction de transamidification) [43] [45]. La Figure I-34 montre la différence des spectres ATR avant et après traitement  $\text{NH}_3$  d'une matrice EPDM préalablement vieillie dans l'air. Ainsi, on observe les modifications induites dans la zone des carbonyles. Les bandes à 1685  $\text{cm}^{-1}$  et 1695  $\text{cm}^{-1}$  sont respectivement attribuées aux acides carboxyliques insaturés et saturés.

Ainsi, la proportion des acides carboxyliques formés peut représenter jusqu'à 50% des carbonyles formés durant le vieillissement [43].

- Le tétrafluorure de soufre ( $\text{SF}_4$ ) est un gaz très corrosif qui réagit avec les acides carboxyliques, alcools et hydroperoxydes notamment [43] [45].
- Le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) est un gaz moins nocif que le  $\text{SF}_4$  et réagit sélectivement avec les hydroperoxydes pour former des hydrosulfates [45].

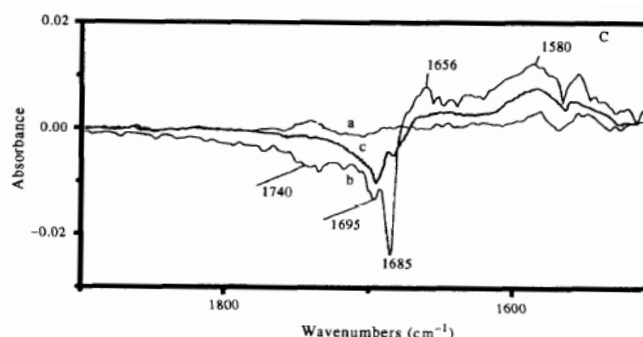


Figure I-34 : différence des spectres ATR-IRTF avant et après traitement  $\text{NH}_3$  pour un EPDM-ENB préalablement vieilli à  $80\text{ }^\circ\text{C}$  dans l'air a) 0h, b) 27h, c) 66h [43]

## 2. Mécanisme du vieillissement thermo-oxydant des EPDM

L'identification des différentes espèces chimiques et de l'évolution de la masse molaire entre deux nœuds de réticulation consécutifs permet ainsi d'identifier le mécanisme de thermo-oxydation pour la matrice EPDM.

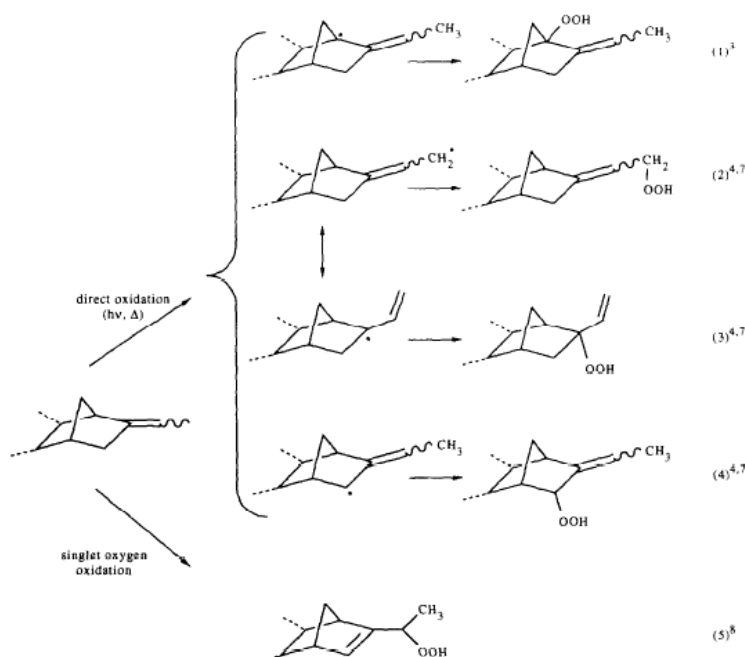


Figure I-35 : formation des hydroperoxydes au cours de l'oxydation des unités ENB de l'EPDM [43]

Les hydrogènes en position allylique sont les plus labiles et donc les plus sensibles à la thermo-oxydation. Ainsi, l'incorporation des atomes d'oxygène conduit à la formation

d'hydroperoxydes sans diminuer la quantité de doubles liaisons, tel que montré par Delor-Jestin [43] (voir Figure I-35).

Les unités polypropylène (R=CH<sub>3</sub>) et polyéthylène (R=H) sont également des lieux possibles de thermo-oxydation. Rappelons que la stabilité des liaisons C-H a été présentée sur la Figure I-18. On obtient également la formation d'hydroperoxydes (voir Figure I-36) de manière analogue au polypropylène [47] [48] et au polyéthylène [45] [49]. C'est une espèce importante dans le processus de dégradation.

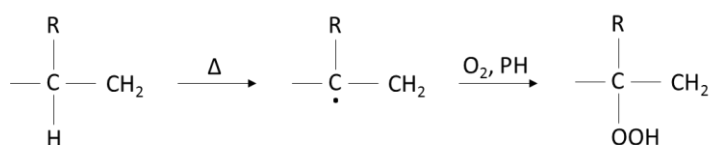


Figure I-36 : mécanisme de formation des hydroperoxydes dans un PE (R=H) ou un PP (R=CH<sub>3</sub>)

En effet, l'accumulation des hydroperoxydes dans la matrice polymère est caractérisée par l'augmentation des bandes IR dans la région des hydroxyles (voir Figure I-32). La décomposition d'un hydroperoxyde (voir Figure I-37) va engendrer une série de réactions dans une boucle fermée pour conduire à des espèces carbonylées et, dans certains cas, à des coupures de chaînes. Lorsque l'EPDM est réticulé au peroxyde, il n'y a pas d'ajout d'espèces chimiques à la formulation (excepté le ZnO), donc le mécanisme de dégradation est assez semblable. En revanche, l'ajout de soufre va provoquer une modification du mécanisme de vieillissement. Outre le mécanisme de réversion qui peut être vu comme un mécanisme de vieillissement, les atomes de soufre peuvent aussi subir des modifications chimiques, par exemple décomposer un hydroperoxyde par voie non radicalaire, ce qui va se traduire par l'oxydation du soufre et la destruction d'un nœud de réticulation (voir Figure I-38).

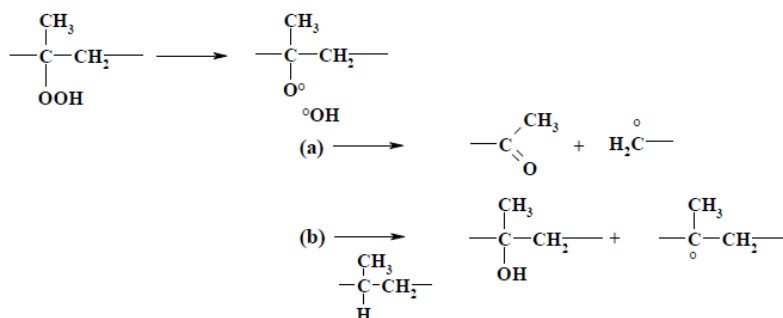


Figure I-37 : schéma de décomposition d'un hydroperoxyde conduisant à une coupure de chaîne et la formation d'une fonction cétone (cas a) ou d'un alcool (cas b)

On retrouve ainsi le pouvoir stabilisant des antioxydants secondaires (Figure I-26), qui provoquent la décomposition des hydroperoxydes et ralentissent ainsi leur accumulation dans la matrice polymère. L'atome de soufre a la capacité d'être hypervalent, ce qui augmente considérablement le nombre d'espèces chimiques que l'on peut former (et ne pas forcément observer de coupure de chaîne puisque sa valence n'est pas limitée à 4 atomes).

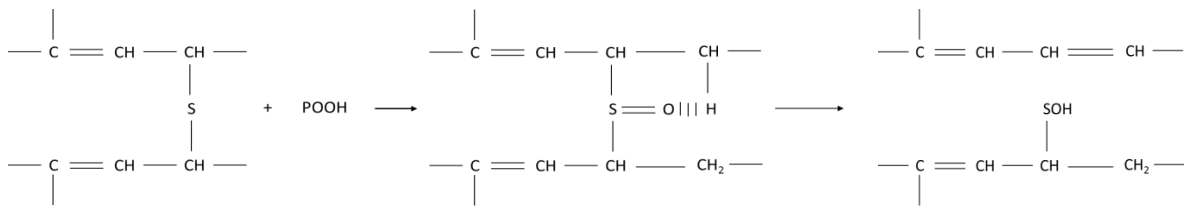


Figure I-38 : réduction d'un POOH par un pont monosoufré conduisant à la destruction d'un nœud de réticulation [50]

Ainsi, Ben Hassine a postulé la séquence réactionnelle suivante de réduction des hydroperoxydes par les atomes de soufre (voir Figure I-39).

Outre la compréhension du phénomène de vieillissement, la connaissance des intermédiaires clés durant les différentes étapes est un atout majeur pour pouvoir prédire la durabilité des matériaux polymères.

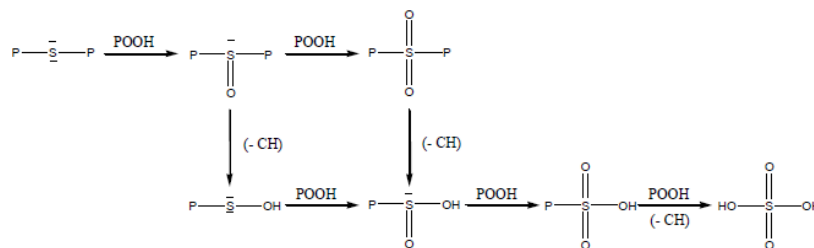


Figure I-39 : séquence réactionnelle de réduction des hydroperoxydes par les ponts soufrés [2]

### 3. Prédiction de la durée de vie

La finalité de toute étude de durabilité est de prédire la durée de vie de la pièce en service. Si l'approche scientifique utilisée est capitalisable, alors le modèle de prédiction de la durée de vie peut aussi être utilisé pour faire la maintenance préventive, sélectionner la formulation adéquate et dimensionner la pièce en fonction des conditions environnementales. Le principe de la prédiction de durée de vie consiste, dans un premier temps, à réaliser une série de vieillissements accélérés à des températures supérieures à la température de service, et à déterminer la durée de vie dans ces conditions. Par la suite, la durée de vie à la température de service est extrapolée à l'aide de modèles mis au point sur des bases empiriques, phénoménologiques ou physiques. Des méthodes d'extrapolation telle que la méthode « arrhenienne » ou la méthode d'équivalence temps-température (préconisées dans la norme NF ISO 11346 [50]) sont souvent utilisées lorsque la température est considérée comme le principal facteur de dégradation. Il s'agit de méthodes empiriques ou phénoménologiques, à l'encontre de la modélisation cinétique du processus de vieillissement, qui a l'avantage d'être capitalisable.

#### a. Méthode « arrhenienne »

La méthode arrhenienne est la première approche classiquement utilisée pour étudier l'impact de la température sur la cinétique d'un mécanisme physique ou chimique. En effet, la loi d'Arrhenius s'écrit :

$$t_F(T) = A * e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Avec A : coefficient pré-exponentiel  
 E<sub>a</sub> : énergie d'activation (en J/mol)  
 R : constante des gaz parfaits (en J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>)  
 T : température absolue (en K)

On réalise une campagne de vieillissements accélérés à différentes températures supérieures à la température de service et on suit l'évolution au cours du temps d'une propriété (physico-chimique ou mécanique) importante pour l'application. On obtient ainsi plusieurs courbes d'évolution de cette propriété (notée PM sur Figure I-40) avec le temps de vieillissement. Il faut ensuite déterminer un critère de fin de vie pour pouvoir tracer la courbe d'Arrhenius de la durée de vie en fonction des différentes températures investiguées. Très classiquement, il est d'usage de prendre comme critère de fin de vie le temps correspondant à la perte de 50% de la valeur initiale de la propriété PM (très souvent l'allongement à la rupture).

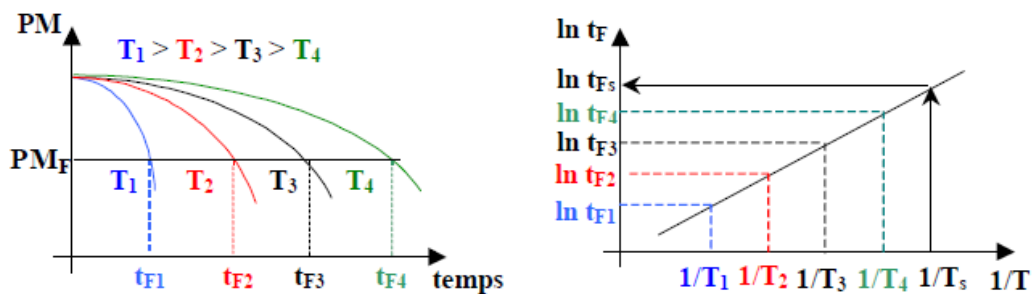


Figure I-40 : principe de l'extrapolation arrhenienne [47]

Une fois la droite d'Arrhenius tracée, on détermine les paramètres (A et E<sub>a</sub>) de la loi d'Arrhenius puis on estime le temps qu'il faut attendre pour atteindre le critère de fin de vie à la température de service.

Cette approche présente plusieurs limitations détaillées dans la littérature :

- Le choix du critère de fin de vie : les paramètres de la droite d'Arrhenius obtenues dépendent fortement de la propriété choisie (voir Figure I-41). Ainsi, il est important de bien étudier la propriété limitante pour l'application considérée.

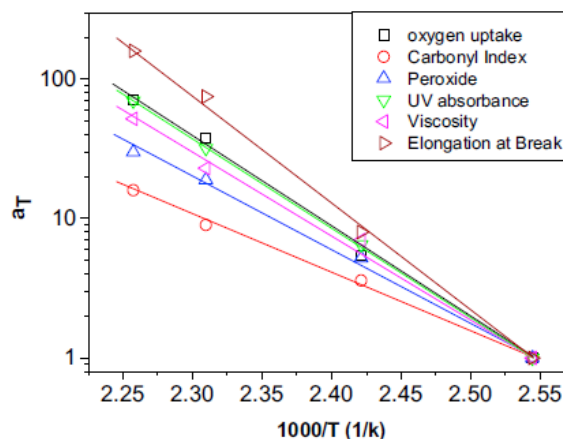


Figure I-41 : évolution de la loi d'Arrhenius en fonction de la température pour différentes propriétés dans le PA6 [51]



- La valeur du critère de fin de vie : le critère matériau définit par 50% de perte par rapport à la valeur initiale est une valeur purement arbitraire. Pour de nombreuses applications, à 50% de perte, la pièce conserve encore des propriétés suffisantes pour continuer à être utilisée. On surdimensionne ainsi les pièces volontairement et on choisit des critères de fin de vie volontairement pénalisants pour ne pas avoir de surprises par la suite, ce qui induit des coûts supplémentaires qui peuvent être très importants.
- La validité de l'extrapolation avec la loi d'Arrhenius : pour pouvoir extrapoler les résultats obtenus avec une loi d'Arrhenius, on considère que le mécanisme de vieillissement est inchangé sur toute la gamme de températures étudiée. Autrement dit, la température ne fait qu'accélérer la cinétique de dégradation, le vieillissement accéléré étant bien représentatif du vieillissement naturel, ce qui est très souvent inexact. Par exemple, sur la Figure I-46, on observe que la limite de validité de la loi d'Arrhenius est réduite à un intervalle compris entre 100°C et 150°C. Ainsi, lorsque le vieillissement est réalisé en dehors de cette gamme, les prédictions de durée de vie réalisées avec une loi d'Arrhenius sont erronées. La Figure I-42 montre aussi clairement une évolution non arrhénienne du temps d'induction à l'oxydation en fonction de la température de vieillissement pour un polybutadiène.

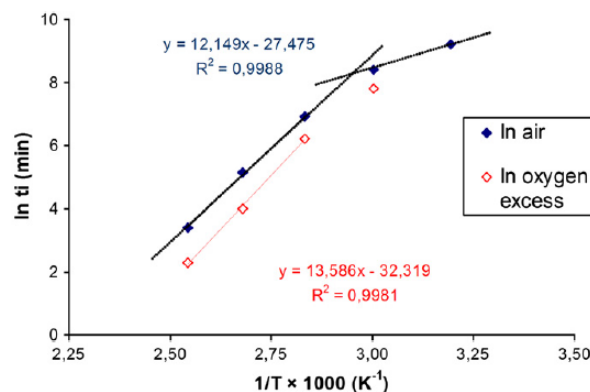


Figure I-42 : évolution du temps d'induction à l'oxydation en fonction de la température de vieillissement du polybutadiène [52]

On peut expliquer ce comportement non linéaire par la multiplicité des réactions chimiques mises en jeu et décrites dans la partie II.2. En effet, la loi d'Arrhenius est utilisée en cinétique chimique pour un acte chimique élémentaire. Malheureusement, l'oxydation est caractérisée par une réaction en chaîne qui se compose de plusieurs étapes élémentaires ayant chacune leur propre énergie d'activation. Même si leurs constantes de vitesse diffèrent de plusieurs ordres de grandeur, la probabilité qu'une seule étape limite toutes les autres est assez faible. De plus, supposons que la contribution de chaque étape sur la durée de vie obéit à une loi d'Arrhenius. La somme de plusieurs exponentielles ne peut pas être simplifiée en une seule exponentielle, ce qui conduit au final à la divergence des prédictions du modèle d'Arrhenius.

Pour résumer, la méthode « arrhénienne » peut être considérée comme fiable sur un intervalle de températures plus ou moins grand en fonction du matériau étudié.

## b. Méthode d'équivalence temps-température

Le principe d'équivalence temps-température est de définir une température de référence (noté  $T_{ref.}$ ), qui est généralement la température de vieillissement accélérée la plus basse de la campagne d'essais (111 °C sur la Figure I-43). On superpose l'ensemble des données expérimentales obtenues aux différentes températures de vieillissement accéléré sur les données expérimentales obtenues à  $T_{ref}$  grâce à l'utilisation d'un facteur de glissement (noté  $a_T$ ) :  $t_{T \rightarrow T_{ref}} = a_{T \rightarrow T_{ref}} * t_T$ . On obtient ainsi une courbe maîtresse (voir Figure I-44).

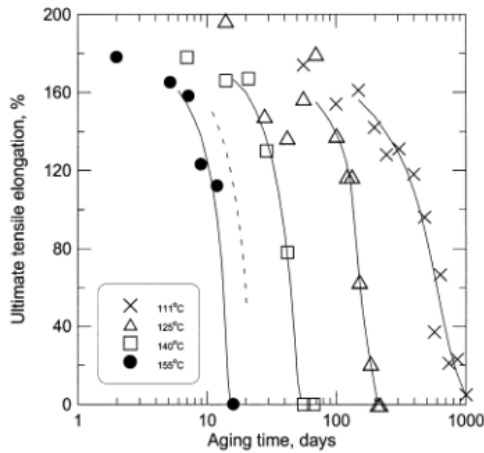


Figure I-43 : évolution de l'allongement à rupture d'un EPDM à 4 températures de vieillissement dans l'air [53]

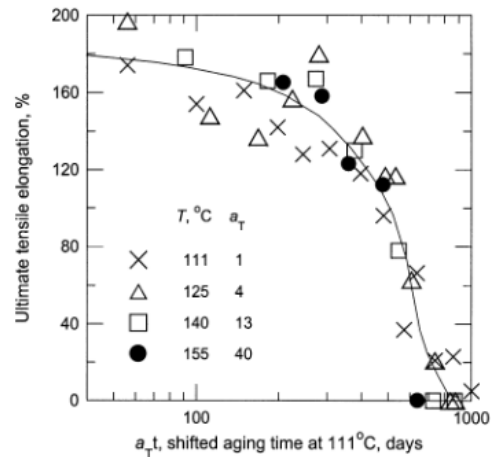


Figure I-44 : courbe maîtresse obtenue par translation des courbes de la Figure I-43 à  $T_{ref.} = 111^\circ\text{C}$  [53]

Par définition, le coefficient de glissement pour la température de référence est égal à 1. La Figure I-45 montre l'évolution de ce coefficient avec la température. Les trois propriétés étudiées semblent suivre la même tendance ; en revanche, un comportement non arrhénien sur toute la gamme de température est encore visible.

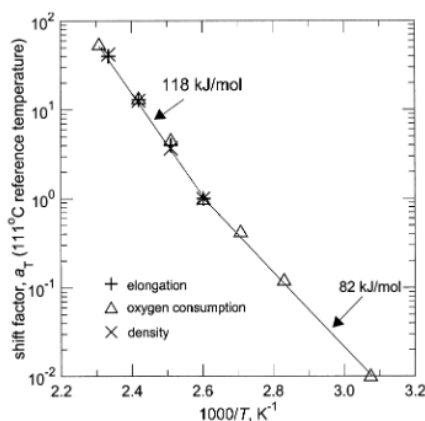


Figure I-45 : évolution du coefficient de glissement défini pour trois propriétés en fonction de la température de vieillissement dans l'air d'un EPDM [53]

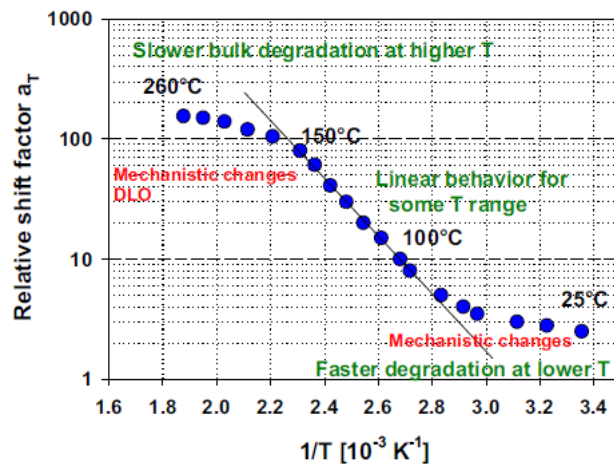


Figure I-46 : évolution du coefficient de glissement avec la température [54]

Celina [54] montre que cette approche empirique manipule plus de données et est donc plus robuste, mais le caractère non arrhénien du processus de dégradation est toujours présent car, selon lui, les mécanismes de dégradation ne sont pas tous identiques sur la gamme de températures concernées (voir Figure I-46).

### c. Modélisation cinétique du vieillissement thermo-oxydant

Si l'approche empirique de Celina a permis de mettre en évidence l'existence de deux droites d'Arrhenius sur la gamme de températures investiguée [55], ce changement de comportement n'est pas expliqué pour autant. L'approche cinétique développée par Verdu au laboratoire PIMM permet de modéliser la dégradation thermique à partir de l'ensemble des actes élémentaires du processus de dégradation [56]. La Figure I-47 récapitule le mécanisme de vieillissement thermique des EPDM réticulés [2] [17]. On associe à chaque acte élémentaire une constante de réaction (notée  $k_i$ ). Elles obéissent toutes donc à une loi d'Arrhénius. Il est à noter que les constantes  $k_{8i}$  sont propres aux EPDM réticulés au soufre.

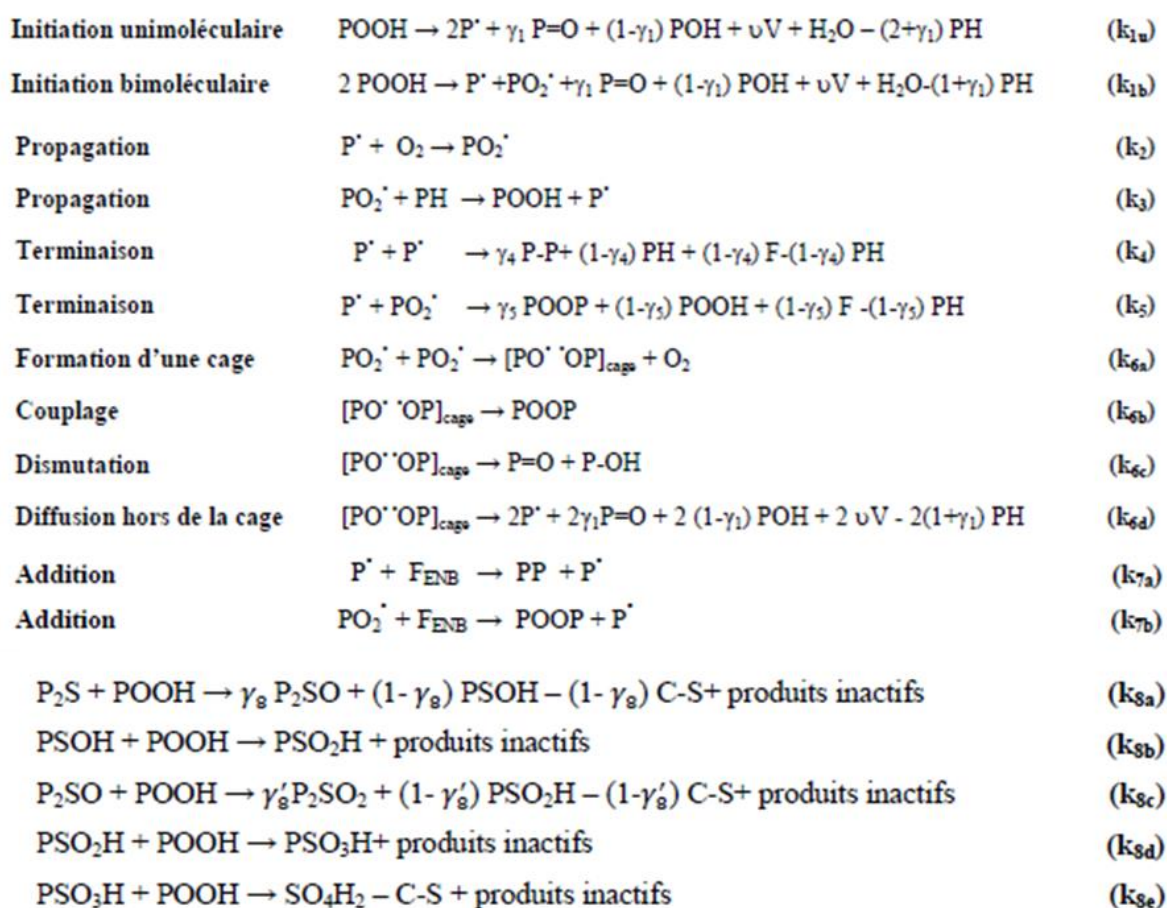


Figure I-47 : mécanisme de thermo-oxydation d'un EPDM-ENB réticulé au soufre [2]

La résolution du système d'équations différentielles issu de ce mécanisme revient à identifier les différentes constantes de vitesse par méthode inverse. Ainsi, on cherche à interpoler les résultats expérimentaux obtenus grâce à l'analyse multi techniques et multi-

échelle [57]. L'influence de la température est calculée sur chaque acte élémentaire (grâce à la loi d'Arrhenius), ce qui permet de rendre fidèlement compte de cette influence sur le mécanisme de vieillissement global. La résolution du système d'équations différentielles est uniquement numérique, car il n'existe pas de solution analytique. La détermination du jeu de constantes  $k_i$  permet ainsi de rendre fidèlement compte des modifications induites par le vieillissement de l'EPDM depuis l'échelle moléculaire (par exemple, la concentration en carbonyles en Figure I-48) jusqu'à l'échelle macroscopique (par exemple, les variations de masse en Figure I-49).

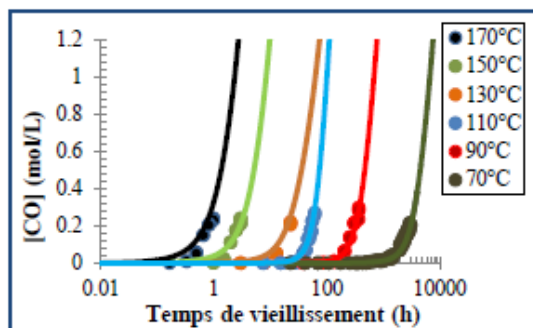


Figure I-48 : évolution de la concentration en carbonyles d'un EPDM pur au cours de son vieillissement entre 70°C et 170°C dans l'air (points expérimentaux) et sa modélisation cinétique (traits pleins) [2]

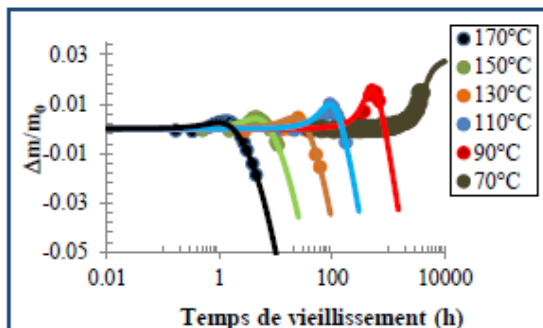


Figure I-49 : évolution des variations de masse pour un EPDM pur au cours de son vieillissement entre 70°C et 170°C dans l'air (points expérimentaux) et sa modélisation cinétique (traits pleins) [2]

### III. Vieillessement humide

L'humidité est un facteur souvent négligé dans les études de durabilité. Cependant, les matériaux polymères sont en permanence soumis à l'humidité de l'air ou du sol, et sont même parfois en immersion dans l'eau. On définit l'activité de l'eau de la façon suivante :

$$a = \frac{\% \text{ Humidité relative}}{100} = \frac{p_{\text{eau}}(T)}{p_{\text{sat}}(T)}$$

avec  $p_{\text{eau}}(T)$  pression partielle en eau dans l'air à la température  $T$  (en Pa) et  $p_{\text{sat}}(T)$  pression de vapeur saturante à  $T$  (en Pa). Lorsqu'un matériau est immergé dans l'eau, on définit  $a = 1$ .

Pour des raisons de clarté, on parlera d'absorption ou de sorption lorsque l'eau pénètre dans le matériau, de désorption lorsque l'eau en sort.

L'objet de ce paragraphe est donc de faire l'état de l'art sur la diffusion (i.e. facilité de pénétration dans la matrice) et la solubilité d'eau (i.e. la quantité maximale que peut absorber le matériau) dans les polymères, mais aussi de l'impact de leur structure chimique sur ces deux phénomènes, en particulier de l'impact d'un vieillissement chimique comme l'oxydation. Comme la sorption d'eau des EPDM est très faiblement documentée dans la littérature, on s'inspirera des résultats obtenus sur d'autres polymères pour faire cet état de l'art.

## 4. Sorption d'humidité

Dès qu'un matériau se retrouve en contact avec l'humidité de l'air ou est immergé dans l'eau, le gradient de concentration d'eau entre la surface et l'intérieur provoque la diffusion de l'eau dans l'échantillon.

Le phénomène de sorption d'humidité se décompose en deux phases distinctes :

- Une phase transitoire (encadrée en vert sur la Figure I-50) qui rend compte de la diffusion d'eau jusqu'à saturation complète de l'échantillon. Durant cette phase, on peut déterminer le coefficient de diffusion de l'eau dans le matériau dans les conditions d'humidité et de température fixées par l'expérimentateur. L'eau pénètre dans le matériau selon des mécanismes qui peuvent varier en fonction de la structure chimique de la matrice polymère et de sa densité de réticulation. En effet, si on représente la matrice polymère comme un « filet de pêche », plus la maille est petite plus le « poisson » aura du mal à passer entre les mailles du filet (influence de la densité de réticulation) ; si on décide d'ajouter des appâts en surface du filet de pêche, le poisson aura tendance à s'accrocher au filet (influence des fonctions chimiques sur la matrice polymère).
- Une phase d'équilibre thermodynamique (encadrée en orange sur la Figure I-50) est atteinte lorsque la quantité maximale d'eau est atteinte en tout point de l'épaisseur de l'échantillon (plateau à saturation). Durant cette phase, on peut déterminer la solubilité d'eau dans le matériau dans les conditions d'humidité et de température fixées par l'expérimentateur. Pour continuer sur la métaphore, cette phase correspond à la quantité maximale (ou à l'équilibre) de poissons piégés dans le filet.

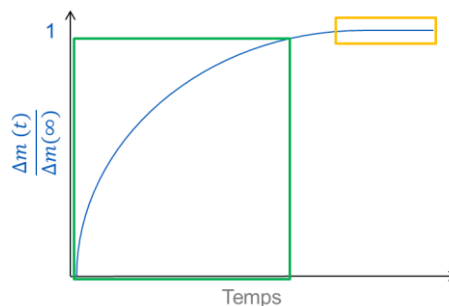


Figure I-50 : allure schématique d'une courbe de sorption dans un matériau polymère avec  $\Delta m(t)$  : quantité d'eau dans le matériau à l'instant  $t$  et  $\Delta m(\infty)$  : quantité d'eau à l'équilibre

### a. Phase transitoire

Pour rendre compte de la phase dynamique du processus de sorption, il existe plusieurs modèles et notamment les modèles de Fick et celui de Carter-Kibler [58].

#### i. Modèle de Fick

Le modèle de Fick est à la fois le plus ancien, le plus simple et le plus utilisé des modèles de diffusion. Il fut découvert empiriquement par Fick en 1855 et mis en équation ensuite par Einstein en 1905 grâce à ses travaux sur la loi stochastique. Bien que mis initialement en évidence pour des molécules gazeuses, ce modèle s'applique bien pour la diffusion de

petites molécules dans les polymères. La première loi de Fick énonce que « le flux de diffusion est proportionnel au gradient de concentration ». Ce phénomène physique est décrit par l'équation suivante :

$$\vec{J}_A = -D_{AB} * \vec{\nabla}(C_A) \quad (\text{Eq.1})$$

avec  $\vec{J}_A$  : flux de matière A à travers B,  $D_{AB}$  : coefficient de diffusion de A dans B et enfin l'opérateur « nabla »  $\vec{\nabla}(C_A)$  : qui exprime le gradient de concentration de A dans B. Pour la diffusion d'une molécule d'eau (d'une taille environ de  $10^{-10}$  m) dans les polymères, la taille de l'objet diffusant est infiniment petite devant celle du matériau. On peut alors travailler en coordonnées cartésiennes et considérer la profondeur du matériau que l'on notera z comme seule direction de pénétration de l'eau. La première loi de Fick devient alors unidirectionnelle :

$$J_{A,z} = -D_{AB} * \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad (\text{Eq.2})$$

D'après la seconde loi de Fick, la variation de concentration de la particule A dans un volume du milieu B au cours du temps ne peut être due qu'à la diffusion de la particule A hors de ce volume. Ainsi, on retrouve le théorème d'Ostrogradsky :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \text{div}(\vec{J}_A) = 0 \quad (\text{Eq.3})$$

En supposant que la diffusion est unidirectionnelle, on obtient ainsi :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{\partial J_{A,z}}{\partial z} = 0 \quad (\text{Eq.4})$$

En dérivant donc l'équation 2 par rapport à la direction de diffusion z et en remplaçant dans l'équation 4, on obtient l'équation classique de diffusion unidirectionnelle en coordonnées cartésiennes :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} * \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \quad (\text{Eq.5})$$

Cette équation de diffusion est très largement connue et similaire à la loi dite de Fourier pour la température. Le coefficient  $D_{AB}$  que l'on appelle coefficient de diffusion renseigne donc sur la facilité de mouvement au hasard d'une particule de A dans le milieu B.

Pour connaître les solutions exactes en fonction des conditions aux limites, on peut se référer par exemple à la thèse de Durier [60].

Crank [60] propose la solution analytique à cette équation de Fick unidirectionnelle (lorsque les deux faces de B sont exposées à A) :

$$\Delta m_t = \Delta m_\infty * \left[ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} * \exp\left(-\frac{D(2n+1)^2\pi^2 t}{e^2}\right) \right] \quad (\text{Eq.6})$$

avec  $\Delta m_t$  : masse de A absorbée à l'instant t,  $\Delta m_\infty$  : masse de A à l'équilibre, D : coefficient de diffusion (en mm<sup>2</sup>/sec) et e : épaisseur de l'échantillon (en mm).

En effectuant un développement limité de l'Eq. 6, on peut montrer que le coefficient de diffusion peut être déduit de la tangente à l'origine comme on peut le voir sur la Figure I-51 :

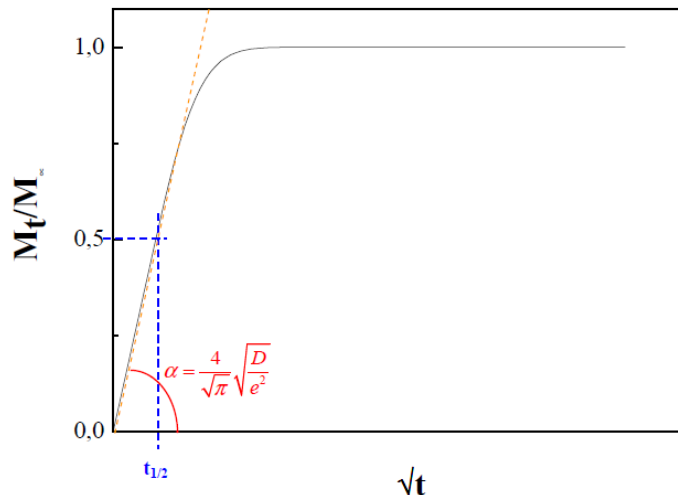


Figure I-51 : courbe de diffusion de type Fick [62]

L'évolution du coefficient de diffusion avec la température suit la loi d'Arrhenius [62] [63]. Ce modèle est le plus utilisé tant pour les études expérimentales que pour les approches plus théoriques. Cependant, les hypothèses de validité suivantes doivent être vérifiées :

- **Diffusion unidirectionnelle** (on néglige, par exemple, les effets de bord qui peuvent avoir lieu sur les échantillons s'ils ne sont pas correctement dimensionnés).
- **Aucune interaction chimique** entre les molécules diffusantes et le milieu diffusant. En effet, le modèle initial fut postulé pour des milieux gazeux, où la seule interaction présente est l'interaction physique de choc entre les molécules (c'est-à-dire dans le cas d'une diffusion élastique).

Cette seconde hypothèse est difficilement acceptable pour une vapeur dans un milieu solide. La molécule diffusante étudiée ici sera l'eau (molécule polaire), qui présente des interactions physico-chimiques avec les fonctions polaires des chaînes carbonées. Bien que le modèle de Fick domine très largement dans le traitement des données expérimentales de diffusion, on s'intéresse aussi à d'autres approches qui envisagent des interactions plus marquées, comme celle de Carter-Kibler [58].

## ii. Modèle de Carter-Kibler

Ce modèle fut proposé en 1978 par Carter-Kibler pour essayer d'expliquer des déviations à la loi de Fick. Les auteurs envisagent deux « types » de molécules à l'intérieur de

l'échantillon : une fraction dite « mobile/libre » ou « fickienne », et une fraction dite « liée » à la matrice polymère.

Comme le font remarquer Durier [60], Marque [62] ou Popineau [64], cette théorie est relativement complexe, on va donc s'intéresser uniquement à la formulation de cette équation et des solutions analytiques intéressantes pour notre étude.

Ainsi, deux « catégories » de molécules d'eau sont en interaction plus ou moins forte avec la matrice polymère :

- L'eau libre, avec  $n(t)$  : nombre de molécules « mobiles » à l'instant  $t$ , et  $\gamma$  (en  $s^{-1}$ ) la probabilité d'une molécule initialement libre de passer à l'état « lié » ;
- L'eau liée, avec  $N(t)$  : nombre de molécules « liées » à l'instant  $t$ , et  $\beta$  (en  $s^{-1}$ ) la probabilité d'une molécule initialement liée de passer à l'état « libre ».

A l'équilibre thermodynamique, on vérifie l'égalité suivante :

$$\gamma.n_{\infty} = \beta.N_{\infty} \quad (\text{Eq.7})$$

Ainsi, en tenant compte des deux populations de molécules d'eau, on obtient le couple d'équations suivantes (diffusion uniquement suivant l'axe  $z$ ) :

$$D * \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} = \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial N}{\partial t} \quad (\text{Eq.8})$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \gamma n - \beta N \quad (\text{Eq.9})$$

Pour la suite, l'épaisseur de l'échantillon sera  $e=2\delta$  et les surfaces seront aux positions  $z=\pm\delta$ . Ainsi, dans le cas où le matériau est exposé à la même humidité relative sur ses deux faces, on obtient les conditions aux limites suivantes :

$$N(z,0)=0 \text{ et } n(z,0)=0 \text{ pour } |z| < \delta \text{ et } n(\delta,t)=n_{\infty} \text{ et } n(-\delta,t)=n_{\infty} \text{ quel que soit } t.$$

On obtient ainsi la masse de A à l'équilibre qui va diffuser dans B est :

$$m_{\infty} = \frac{100 * M_{eau}}{N_A * \rho} (n_{\infty} + N_{\infty}) \quad (\text{Eq.10})$$

avec  $M_{eau}$  : masse molaire de l'eau ( $18 \text{ g.mol}^{-1}$ ),  $N_A$  : nombre d'Avogadro ( $6,02*10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) et  $\rho$  : masse volumique du polymère sec (en  $\text{g.dm}^{-3}$ )

En supposant que les temps caractéristiques des interactions de l'eau avec la matrice sont très grands devant son temps de diffusion dans la matrice (i.e.  $(t_{\beta} = 1/\beta, t_{\gamma} = 1/\gamma) \gg t_D = 1/D$ ), on obtient que la quantité d'eau globale dans le matériau à l'instant  $t$  s'écrit (Eq. 11) :



$$m_t = m_\infty \left[ \frac{\beta}{\beta + \gamma} e^{-\gamma t} \left[ 1 - \frac{8}{\pi^2} * \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n + 1)^2} \exp\left(-\frac{D(2n + 1)^2 \pi^2 t}{e^2}\right) \right] + \frac{\beta}{\beta + \gamma} * (e^{-\beta t} - e^{-\gamma t}) + 1 - e^{-\beta t} \right]$$

Chaque population d'eau à l'instant t se décrit par les équations suivantes :

$$m_{libre}(t) = m_\infty \frac{\beta}{\gamma + \beta} \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} e^{-kt} \right\} \quad (\text{Eq.12})$$

$$m_{liée}(t) = m_\infty \frac{\gamma \beta}{\gamma + \beta} e^{-\beta t} \left\{ \frac{1}{\beta} (e^{\beta t} - 1) - \frac{8}{\pi^2 k} (e^{-kt} - 1) \right\} \quad (\text{Eq.13})$$

avec  $k = \pi^2 D / e^2$ .

La Figure I-52 montre l'évolution de la sorption d'eau à 35°C/100 %RH dans une matrice époxy et sa modélisation par la loi de Carter-Kibler.

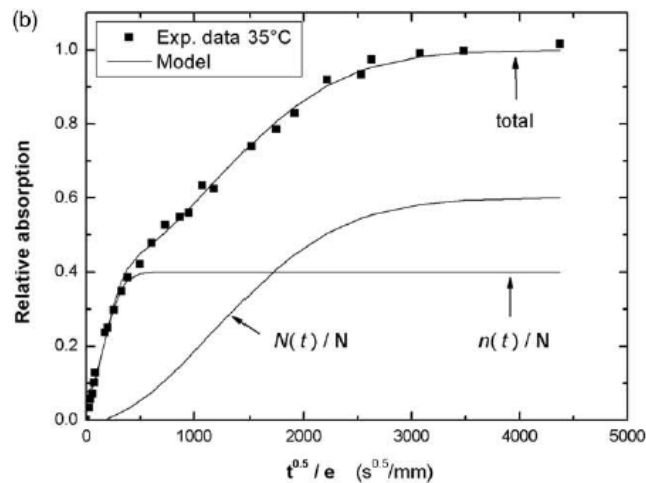


Figure I-52 : courbe de sorption d'eau dans une matrice epoxy à 35°C dans 100 %RH et sa modélisation par la loi de Carter-Kibler [64]

Ainsi, Popineau [64] postule que la diffusion de l'eau dans ce type de matériau se fait en 4 étapes successives :

- 1) Dès le début, les molécules, qui ont une forte interaction avec le matériau, diffusent de façon libre (on retrouve l'approche de Fick).
- 2) Au bout d'un certain temps, les sites qui interagissent avec l'eau sont saturés, on atteint « l'état de quasi-équilibre ».
- 3) L'eau continue toutefois de s'introduire dans la matrice et remplit les microcavités pour former des clusters d'eau (qui ont peu d'interaction avec la matrice polymère).
- 4) On atteint l'équilibre final quand toutes les microcavités sont remplies d'eau.

Outre l'hypothèse simplificatrice précédente, ce modèle pose d'autres questions :

- Que signifie « eau liée » ? On suppose que les liaisons hydrogène (caractérisées par une énergie de liaison de 10 kJ/mol) sont impliquées dans la liaison à la matrice

plutôt que des liaisons de types Van Der Waals (ordre de grandeur : 1 kJ/mol). Mais l'eau peut former des liaisons hydrogène de différentes natures (voir Figure I-53).

- On suppose que l'eau n'engendre aucune déformation (gonflement) ou modification chimique (hydrolyse) de la matrice.

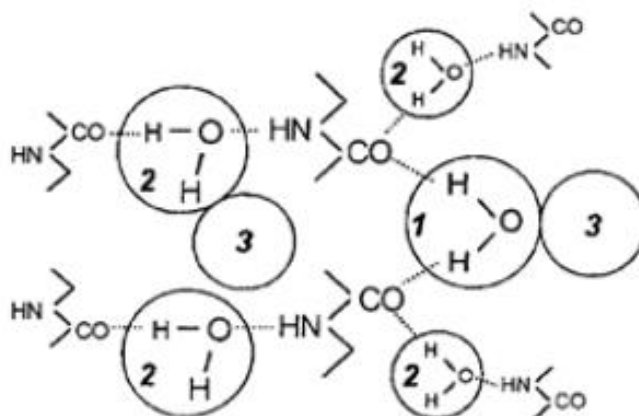


Figure I-53 : interactions de l'eau avec un polyamide : 1) molécules d'eau fortement liées, 2) molécules d'eau faiblement liées et 3) agrégats d'eau [66]

## b. Phase stationnaire

Les études sur l'évolution de la masse d'eau à l'équilibre avec l'humidité relative ou la température sont relativement abondantes dans la littérature. On trouve donc presque autant de modèles que d'auteurs. On va se contenter de limiter l'étude aux modèles qui ont un minimum de paramètres ajustables et qui présentent un certain sens physique. Pour essayer de clarifier les choses, les modèles sont rangés en deux catégories : les modèles qui ne prennent pas en compte les interactions entre l'eau et la matrice (à mettre en face d'une diffusion élastique par exemple) et les modèles qui en tiennent compte (à mettre en face du modèle de Carter/Kibler).

### i. Absence d'interaction entre l'eau et la matrice

On suppose que l'eau diffuse dans la matrice à travers le volume libre du matériau. En effet, les chaînes macromoléculaires, de par leur conformation, ne peuvent pas remplir l'ensemble de l'espace qu'elles occupent. Les groupements latéraux portés par les chaînes ne se tordent pas. Ainsi, le vide entre les chaînes peut permettre à l'eau de se frayer un chemin à travers la matrice. On identifie trois grands modèles appartenant à cette catégorie : le modèle de Henry, le modèle de Shen & Springer et le modèle de Parks.

#### α. Modèle de Henry

La Loi de Henry a été formulée par William Henry en 1803. Comme pour la loi de Fick, elle fut découverte pour les gaz, puis appliquée par extension aux polymères. Ainsi, Henry formula : « A température constante et à l'équilibre, la quantité de gaz dissout dans un liquide est proportionnelle à la pression qu'exerce ce gaz sur le liquide ».

Autrement dit, à l'équilibre, la concentration  $C_\infty$  est une fonction linéaire de la pression de vapeur d'eau  $p_e$  (en équilibre au-dessus de la solution d'eau) et de la solubilité  $S$  :

$$C_\infty = S \cdot p_e \quad (\text{Eq.14})$$

On peut ainsi exprimer la constante de Henry par l'équation :

$$\Delta m_\infty = C_\infty * m_0 * \frac{M_{eau}}{\rho_{pol.}} = H \cdot a \quad (\text{Eq.15})$$

avec  $\Delta m_\infty$  : la masse d'eau à l'équilibre,  $m_0$  : masse initiale du polymère à l'état sec,  $M_{eau}$  : masse molaire de l'eau (18 g/mol) et  $\rho_{pol.}$  : masse volumique du polymère,  $H$  : constante de Henry (en g d'eau/g polymère) et  $a$  : l'activité en eau.

### β. Modèle de Shen & Springer

Le modèle de Shen & Springer permet de rendre compte du phénomène d'agrégation des molécules d'eau pour former des clusters dans la matrice polymère. Il s'écrit sous la forme d'une loi puissance [66].

$$\frac{\Delta m_\infty}{m_0} = B * a^n \quad (\text{Eq.16})$$

avec  $B$  : paramètre expérimental et  $n$  : coefficient décrivant la taille relative des clusters.

### χ. Modèle de Parks

Parks [67] a eu l'idée d'associer les deux modèles et de donner un sens physique au paramètre  $B$ . La formation d'agrégats est vue comme une réaction chimique avec une constante d'équilibre  $K$  (Eq. 17). On peut donc identifier une phase linéaire et une phase d'agrégation suivant une loi puissance de l'activité (Eq. 18 et Eq. 19).

$$n \text{ H}_2\text{O} = (\text{H}_2\text{O})_n ; K = \frac{n * [(\text{H}_2\text{O})_n]}{[\text{H}_2\text{O}]^n} \quad (\text{Eq.17})$$

$$C_\infty = S * a + K * S^n * \frac{a^n}{n} \quad (\text{Eq.18})$$

$$\Delta m_\infty = H * a + K' * H^n * \frac{a^n}{n} \quad (\text{Eq. 19})$$

Les allures des trois modèles considérés sont présentées sur la Figure I-54.

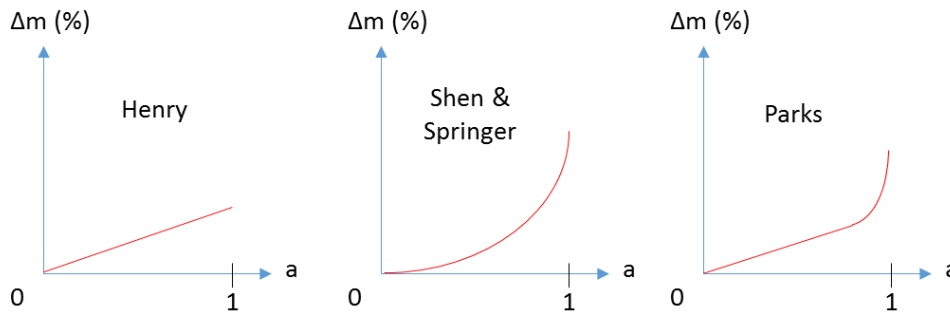


Figure I-54 : allures des modèles de sorption de Henry, Shen & Springer et Parks

ii. Présence d'interactions entre l'eau et la matrice

Si la diffusion élastique a du sens pour un gaz, les interactions entre l'eau et la matrice solide méritent d'être considérées. En effet, on peut supposer que l'eau migre dans la matrice à travers le volume libre et trouve des sites d'attache préférentiels à l'intérieur de l'échantillon (conformation de chaîne particulière, interaction avec une fonction chimique hydrophile, etc.). Ainsi, la diffusion de l'eau se fait par propagation de site en site au moyen du volume libre. Lorsque la quantité d'eau dépasse une valeur critique, des clusters se forment autour des molécules d'eau déjà liées à la matrice. Ces clusters sont donc formés par addition de couches d'eau successives.

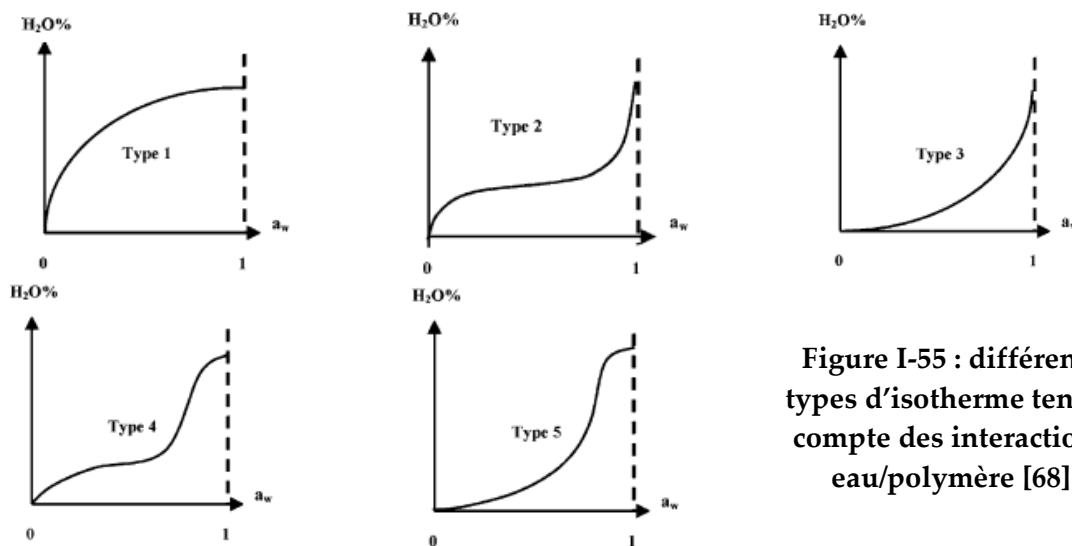


Figure I-55 : différents types d'isotherme tenant compte des interactions eau/polymère [68]

Les modèles tenant compte de ces interactions sont classés en cinq grandes catégories (voir Figure I-55). On présentera ici seulement les modèles décrivant les 3 premiers types d'isotherme : ils dérivent soit de la théorie de Langmuir (isothermes de type 1 et 2), soit de la théorie de Flory-Huggins (isotherme de type 3).

α. Modèle de Langmuir

Hopfenberg et Stannet [69] modifient en 1973 le modèle de Henry en s'appuyant sur la théorie de Langmuir. En effet, dans notre système fluide/solide, la présence de l'interface

est évidemment importante. L'absorption des molécules d'eau peut passer par l'adsorption à la surface du matériau solide. Il y a ensuite compétition entre diffusion dans le matériau et désorption. On obtient donc l'équation suivante :

$$\Delta m = \frac{C_L \cdot a}{1 + C_L \cdot a} \quad (\text{Eq.20})$$

avec  $C_L$  : constante d'interaction entre l'eau et la matrice.

Avec ce modèle, il est impossible de rendre compte de la formation d'agrégats dans la matrice. On réduit donc la sorption du matériau uniquement à un phénomène d'adsorption des molécules d'eau.

### β. Modèle de BET

Brunner, Emmer et Teller (BET en abrégé) ont proposé un raffinement du modèle de Langmuir en tenant compte de la formation d'un édifice multimoléculaire en surface des molécules déjà absorbées dans la matrice [71]. En effet, l'apparition de couches successives peut engendrer la formation de clusters dans la matrice comme sur la Figure I-56.

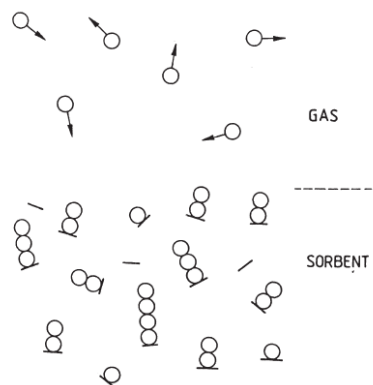


Figure I-56 : représentation schématique du système d'édifice multicouches d'un modèle de type BET [71]

D'un point de vue mathématique, ils ont ajouté une contribution de la loi de Raoult :

$$\Delta m = \frac{C_L \cdot a}{1 + C_L \cdot a} + \frac{W_n \cdot a}{1 - a} = \frac{W_n * C_B * a}{(1 - a) * [1 + (C_B - 1) * a]} \quad (\text{Eq.21})$$

avec  $C_B = C_L + 1$  : constante d'interaction de BET,  $W_n$  : quantité d'eau premièrement liée à la matrice (en g d'eau/g de polymère).

Les limites de ce modèle sont les suivantes :

- La convergence est possible sur l'intervalle d'activité [0,05-0,45] [68].
- La croissance des édifices multicouches est unidirectionnelle.
- Il n'y a pas de différence entre les interactions eau/eau et eau/polymère.

## χ. Modèle de GAB

Guggenheim [72], Anderson [73] et De Boer [74] ont travaillé de manière indépendante et ont convergé vers un raffinement du modèle de BET (donnant l'acronyme GAB aux résultats de leurs travaux). Le modèle de BET ne rend pas compte de la stabilité relative des clusters que l'on forme. Ainsi, ils ont postulé le modèle suivant :

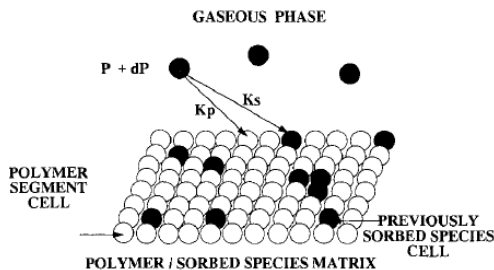
$$\Delta m = \frac{W_n * C_G * k * a}{(1 - k * a) * [1 + (C_G - 1) * k * a]} \quad (\text{Eq.22})$$

avec  $C_G$  : constante d'interaction de GAB,  $W_n$  : quantité d'eau premièrement liée à la matrice (en g d'eau/g de polymère) et  $k$  : paramètre de condensabilité des seconde, troisième etc. couches d'eau sur la première couche d'eau liée à la matrice. BET est donc un cas particulier de GAB avec  $k = 1$ .

Il existe encore beaucoup de modèles dérivant du modèle de Langmuir, mais ces modèles sont avant tout des modèles numériques avec une multitude de paramètres qui n'ont, pour la plupart, aucun sens physique (et pour certains donnent une mauvaise corrélation avec les données expérimentales) [71].

## δ. Modèle d'ENSIC

Le modèle d'ENSIC [75] (pour « Engaged Species Induced Clustering ») découle lui de la théorie de Flory-Huggins [76] [77]. La molécule d'eau est suffisamment petite pour diffuser correctement dans le matériau et la fraction volumique d'eau (notée  $\phi$ ) est définie par l'équation suivante (Eq. 23) :



$$\phi = \Delta m * d_{pol.} = \frac{\exp((k_s - k_p) * a) - 1}{(k_s - k_p) / k_p}$$

avec  $d_{pol.}$  : densité du polymère,  $k_p$  : constante d'interaction eau/polymère et  $k_s$  : constante d'interaction eau couche  $i$  / eau absorbée couche  $(i-1)$

Figure I-57 : représentation schématique du modèle d'ENSIC [75]

La modèle de Langmuir présente une allure de type 1 sur la Figure I-55, alors que BET et GAB ont plutôt une allure de type 2 et ENSIC a une allure de type 3.

## 5. Influence de l'eau sur les propriétés d'un polymère

L'impact de l'eau sur les propriétés d'un EPDM (matériau très hydrophobe) est très mal documenté dans la littérature. En effet, les quantités d'eau absorbée à l'état initial sont très faibles et sont le plus souvent négligées. C'est la raison pour laquelle on s'intéresse à des matériaux plus hydrophiles comme les PA ou l'EVOH. Ainsi, dans les paragraphes qui

suivent, sera tour à tour détaillée l'influence de l'eau sur les propriétés macroscopiques, les techniques expérimentales pour identifier les populations d'eau libre/eau liée et enfin, les simulations pour rendre compte des contraintes hydromécaniques induites par la présence d'eau.

### a. Plastification et gonflement

La diffusion d'eau dans les polymères engendre une modification de leurs propriétés physiques. En effet, l'eau engendre une décohésion des chaînes de polymère qui étaient initialement liées entre elles par des liaisons faibles (de type Van Der Waals ou liaison hydrogène) comme on peut le voir sur la Figure I-58.

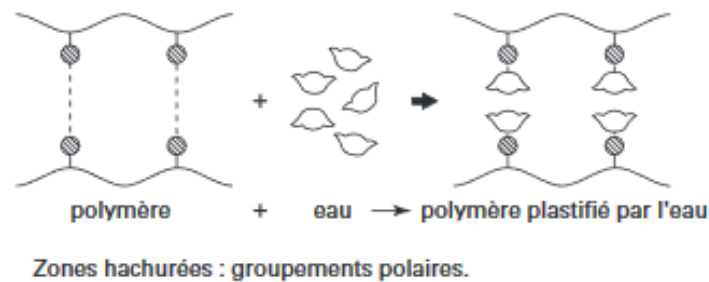


Figure I-58 : représentation schématique de la modification des interactions inter-chaînes (de type Van Der Waals ou hydrogène) induite par la sorption d'eau [78]

Il est important de mentionner que la diffusion d'eau se fait uniquement dans les zones amorphes (l'eau ne pénètre pas dans les zones cristallines). Ainsi, la solubilité d'eau  $S$  dans un polymère semi-cristallin s'écrit :

$$S = S_a \cdot (1 - \chi_c) \quad (\text{Eq.24})$$

avec  $S_a$  : solubilité dans la phase amorphe et  $\chi_c$  : taux de cristallinité

Lorsque la quantité d'eau est suffisamment importante, les chaînes de polymère se retrouvent séparées les unes des autres par une ou plusieurs molécules d'eau, ce qui provoque une augmentation de la mobilité moléculaire.

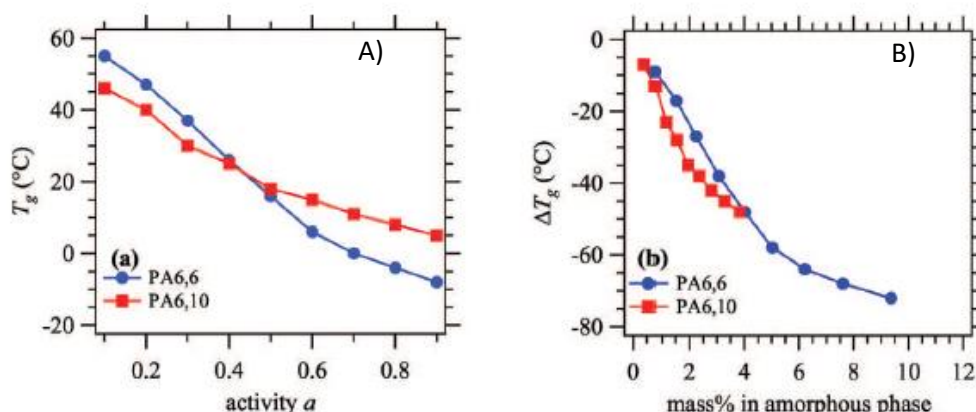


Figure I-59 : évolution de la  $T_g$  mesurée par DSC pour un PA6,6 et un PA6,10 en fonction de l'activité de l'eau (A) et de la masse d'eau à l'équilibre dans la phase amorphe (B) [79]

On identifie cette augmentation de mobilité par la diminution de la température de transition vitreuse (voir Figure I-59) et une augmentation de l'allongement à rupture du polymère (voir Figure I-60).

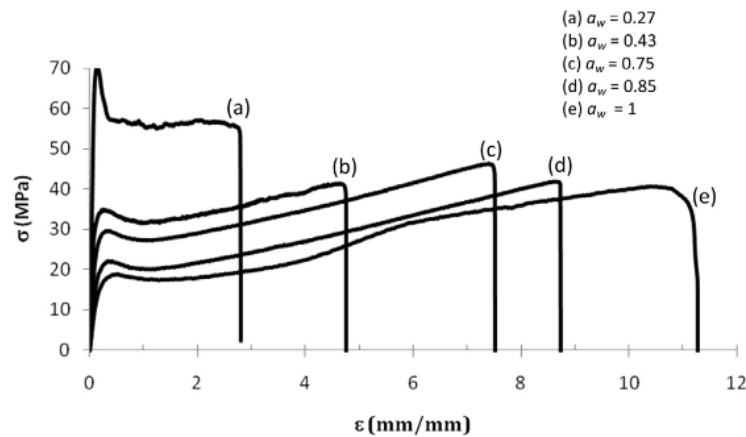


Figure I-60 : évolution des courbes de traction uni-axiale pour un EVOH 32% (en fonction alcool) saturé en eau en fonction de l'activité de l'eau [80]

Lorsque l'addition d'eau est suffisamment importante, un phénomène de gonflement peut aussi se produire. Dans ce cas, la pression hydrostatique de l'eau présente à l'intérieur de la matrice est suffisante pour s'opposer à la pression de cohésion de la matière induite par les liaisons inter-chaînes et les enchevêtrements. Ainsi, l'eau qui continue de pénétrer dans l'échantillon et engendre une modification de son volume. Il faut donc une certaine concentration en eau pour observer le phénomène de gonflement. La Figure I-61 montre l'évolution du rayon moyen des cavités formant le volume libre en fonction de l'humidité relative pour différents polyamides aromatiques. On observe que, pour une humidité inférieure à 70 %HR, l'eau pénètre dans le matériau, mais remplit le volume libre disponible. Au-delà de 70 %HR, le volume libre augmente en raison de la formation de clusters d'eau dans le matériau (qui passe à l'état caoutchoutique).

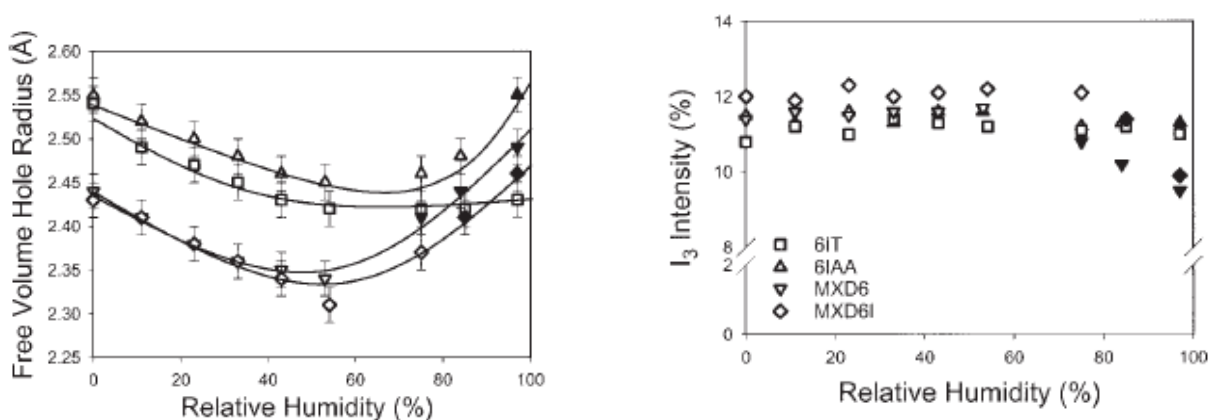


Figure I-61 : évolution du rayon moyen du volume libre déterminé par spectroscopie de l'annihilation des positions (PALS) avec l'humidité relative pour différents polyamides aromatiques (les symboles pleins représentent les matériaux qui sont passés à l'état caoutchoutique) [81]



## b. Eau libre/eau liée

La discrimination eau libre/eau liée est un vrai challenge expérimental. En effet, sonder la matière à des échelles aussi petites n'est pas chose facile. La RMN sur des matrices époxy préalablement saturées en eau a permis de mettre en évidence deux familles d'eau au cours de la phase de désorption (voir Figure I-62). Lors des premiers temps de séchage (à la même température que la phase de sorption), l'eau dite « faiblement liée » (cas (a) sur la Figure I-63) ressort de la matrice et la masse de l'échantillon atteint un plateau intermédiaire. Pour retirer les dernières molécules d'eau à la matrice, il faut augmenter la température de désorption. Cette seconde population d'eau est dite « fortement liée » (cas (b) sur la Figure I-63).

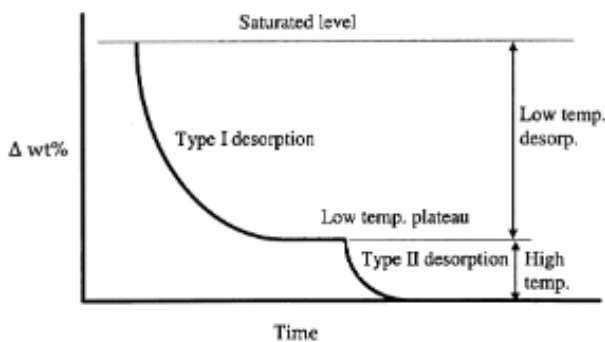


Figure I-62 : représentation schématique du processus de désorption de l'eau libre/eau liée dans une matrice époxy [82]

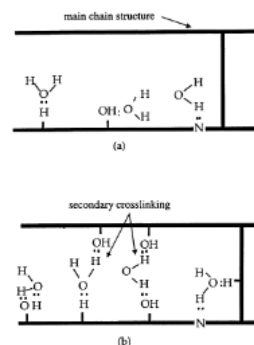


Figure I-63 : représentation schématique a) eau faiblement liée et b) eau fortement liée dans un polymère [82]

Ainsi, le processus de sorption n'est pas parfaitement réversible puisqu'il faut une température de désorption plus importante pour sécher totalement le matériau. Il en résulte que l'énergie d'activation des deux processus est bien différente (voir Figure I-64).

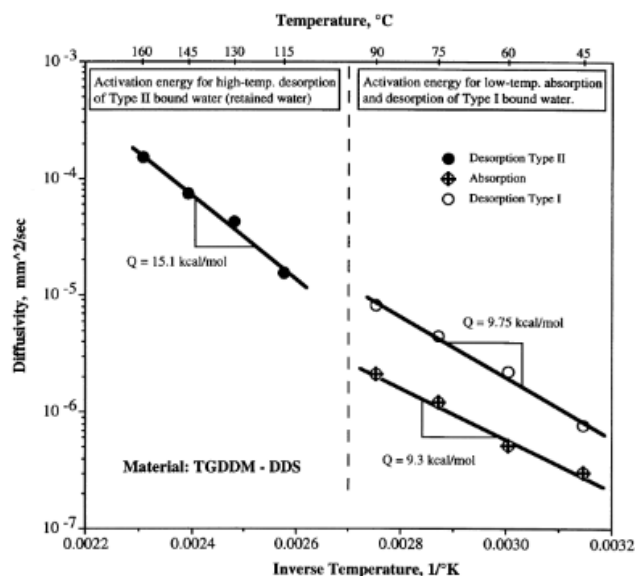


Figure I-64 : lois d'Arrhenius des deux processus de désorption pour une matrice époxy de type TGDDM+DDS [82]

L'étude de la cristallisation de l'eau dans les polymères saturés en eau permet de mettre évidence trois populations différentes :

- L'eau fortement liée que l'on ne peut pas cristalliser.
- L'eau faiblement liée que l'on peut cristalliser à une température plus basse que 0°C (pic de fusion en rouge autour de -5°C sur la Figure I-65)
- L'eau libre qui cristallise à 0°C (pic de fusion en bleu sur la Figure I-65).

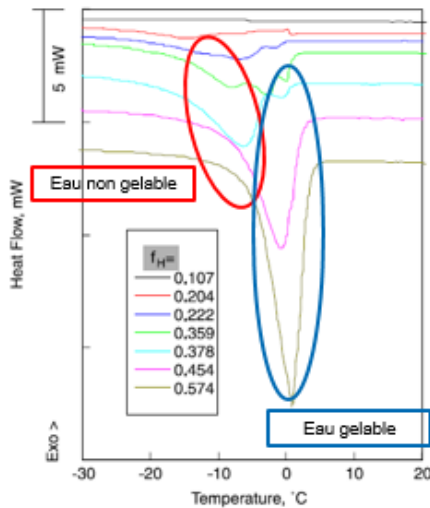


Figure I-65 : thermogramme de PVA saturé par différentes concentrations d'eau. Bleu : eau libre cristallisée ; Rouge : eau liée cristallisée [83]

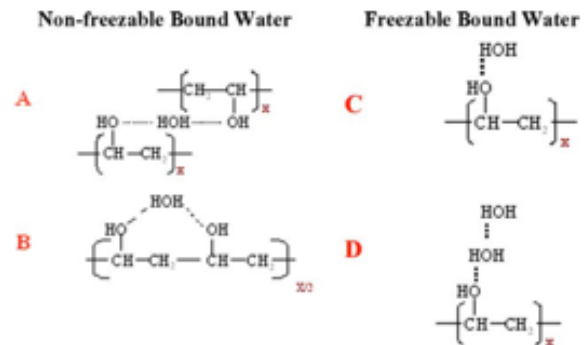


Figure I-66 : représentation schématique des différentes populations d'eau non cristallisable (cas A et cas B) et cristallisable à plus basse température (cas C et cas D) dans un PVA [83]

Pour pouvoir cristalliser, l'eau doit pouvoir être en contact avec plusieurs molécules d'eau voisines. Une molécule d'eau doublement liée à la matrice polymère (cas A et cas B sur la Figure I-66) ne peut donc pas cristalliser. Les premières molécules d'eau qui s'accrochent sur une molécule d'eau préalablement liée à la matrice peuvent former des cristaux (cas C et cas D sur la Figure I-66). Le point de fusion de ces cristaux est plus faible car la mobilité des molécules d'eau est contrainte par la liaison à la matrice polymère. Ainsi, l'énergie qu'il faut fournir pour fondre le cristal est suffisante pour une température inférieure à 0°C. En revanche, un cluster d'eau (c'est-à-dire un ensemble de molécules d'eau qui ne sont plus impactées par la liaison à la chaîne PVA) fond à 0°C et conserve donc ses propriétés massiques.

La Figure I-67 montre l'évolution de l'enthalpie de fusion de l'eau liée à la matrice polymère et de l'eau libre en fonction du taux de saturation en humidité. Ils définissent le taux de saturation comme le rapport entre la quantité d'eau introduite dans la matrice par la solubilité maximale. On observe que l'eau va préférentiellement se lier aux molécules d'eau préalablement liées aux chaînes de PVA pour ensuite former des clusters d'eau. La Figure I-68 récapitule la formation de ces trois populations d'eau dans le diagramme de phase du PVA saturé en eau.

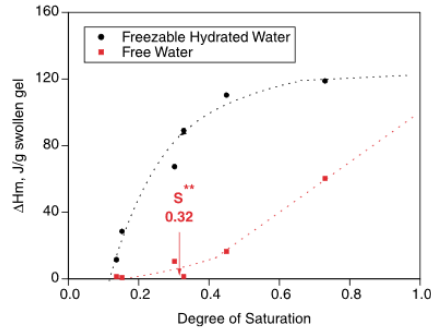


Figure I-67 : évolution de l'enthalpie de l'eau liée et de l'eau libre cristallisée avec le taux de saturation en humidité [83]

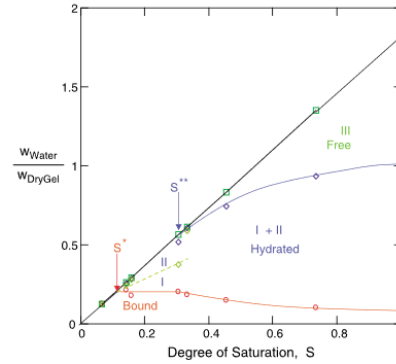


Figure I-68 : diagramme de phase du PVA saturé en eau [83]

Des mesures par spectrométrie infrarouge ont permis de mettre en évidence ces trois populations d'eau à partir de l'analyse de la bande d'absorption IR des hydroxyles entre 2800 et 3600  $\text{cm}^{-1}$  (voir Figure I-69). L'eau libre est caractérisée par un nombre d'onde autour de 3500  $\text{cm}^{-1}$  (cercle vert), l'eau modérément liée par un nombre d'onde autour de 3200  $\text{cm}^{-1}$  (cercle rouge) et l'eau fortement liée par un nombre d'onde autour de 3000  $\text{cm}^{-1}$  (cercle bleu).

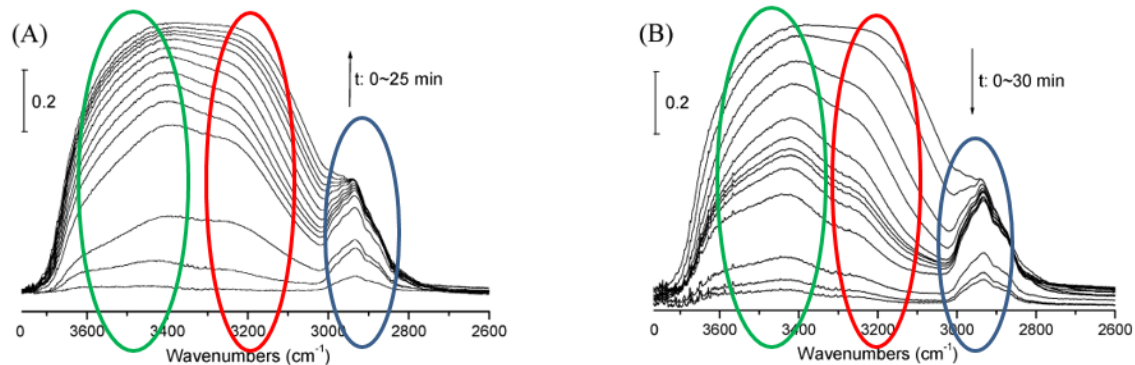


Figure I-69 : évolution du spectre ATR/FTIR au cours des étapes de sorption (A) et de désorption d'eau (B). Zoom de la zone des hydroxyles pour un copolymère d'acrylonitrile et de vinylpyrrolidone. Bleu : eau fortement liée ; Rouge : eau moyennement liée ; Vert : eau libre/faiblement liée. [84]

## 6. Simulation et couplage induit par la sorption d'eau

La simulation numérique est une piste pour essayer de répondre aux interrogations que l'expérience aura du mal à lever et tester les différentes hypothèses émises. On peut simuler la diffusion de l'eau dans la matrice polymère, observer son arrangement autour des groupes hydrophiles, etc. On peut également réaliser des simulations pour rendre compte des contraintes hydrostatiques dans la matrice polymère ou encore modéliser par éléments finis la diffusion d'eau dans une structure complexe, par exemple un câble électrique. Ces différents points seront rapidement décrits dans les paragraphes qui suivent, car ils ne seront pas abordés dans cette thèse. Cependant, ils permettent de mieux cerner la valorisation possible des travaux faisant l'objet du mémoire.

### a. Simulation par dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire permet de réaliser une étude fondamentale sur la répartition des molécules d'eau dans une matrice polymère. Elle permet d'accéder au nombre de molécules d'eau regroupées en cluster, au pourcentage d'occupation des groupes polaires de la matrice, au nombre de liaisons entre les molécules d'eau, etc. [62] [85]. La dynamique moléculaire est actuellement limitée par les coûts de calcul qui sont très importants. Ainsi, la représentation d'une chaîne de polymère se fait dans une boîte de calcul de géométrie cubique de dimension 50 Å (voir Figure I-70). D'après la Figure I-71, dans une matrice polyimide de type Kapton, les clusters d'eau sont généralement de taille modeste (moins de 5 molécules d'eau par cluster).

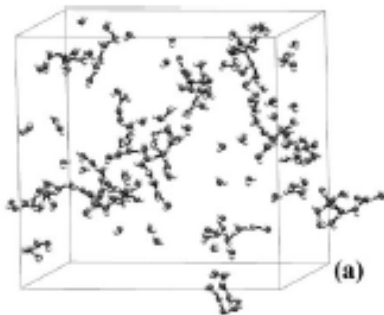


Figure I-70 : simulation par dynamique moléculaire de la répartition des molécules d'eau dans une matrice Kapton [86]

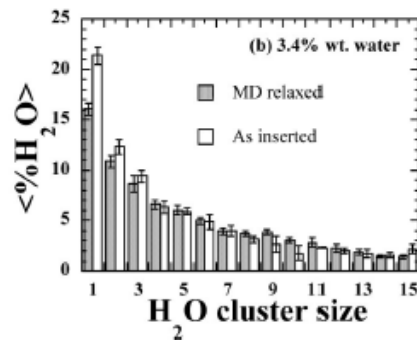


Figure I-71 : distribution de la taille des clusters d'eau dans une matrice Kapton ayant absorbée 3,4 wt% d'eau à 373K [86]

### b. Simulation par éléments finis

La méthode des éléments finis est couramment utilisée pour simuler la diffusion de l'eau dans les matériaux polymères. En effet, il est ainsi possible de simuler la diffusion de l'eau dans une structure complexe et multicouches mais également de simuler l'influence des contraintes hydrostatiques induites par la sorption d'eau.

#### i. Simulation dans un câble électrique

Grâce à l'utilisation des logiciels de simulation par éléments finis, on peut simuler la répartition des contraintes thermiques dans les différentes couches d'un câble électrique en connaissant les paramètres de la loi de Fourier pour chaque couche. On sait que la température de l'âme (perte par effet Joule) ne dépasse pas 90°C pour notre application. Ainsi, on vérifie que la température maximale atteinte en surface du câble ne dépasse pas les 70°C. Une équipe norvégienne [87] a simulé la pénétration de l'eau dans un câble électrique (voir son architecture en Figure I-72). Pour cela, il faut connaître au minimum les coefficients de diffusion et de solubilité d'eau dans chaque couche du câble (et leur dépendance avec la température si l'on veut raffiner l'étude).

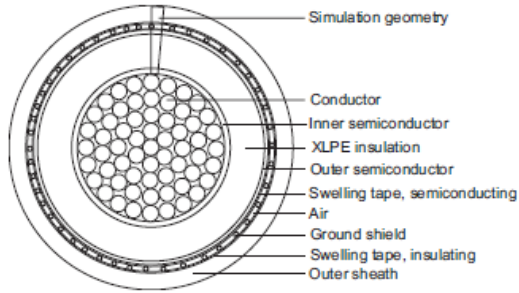


Figure I-72 : représentation schématique d'un câble [87]

Material	$D$ [m <sup>2</sup> /s]	$S$ [kg/(m <sup>3</sup> Pa)]
XLPE [4]	$8.25 \cdot 10^{-11}$	$9.16 \cdot 10^{-6}$
SC [8]	$2.43 \cdot 10^{-12}$	$1.80 \cdot 10^{-3}$
Air [10]	$2.62 \cdot 10^{-5}$	$7.16 \cdot 10^{-6}$
Sheath1 [7]	$1.75 \cdot 10^{-12}$	$1.02 \cdot 10^{-4}$
Sheath2 [8]	$1.26 \cdot 10^{-12}$	$1.12 \cdot 10^{-4}$

Figure I-73 : valeurs des coefficients de transport d'eau utilisées pour la simulation numérique [87]

## ii. Simulation des contraintes hydro-thermo-mécaniques

Si l'on connaît les conséquences de l'absorption d'eau sur les propriétés mécaniques, il est possible de simuler l'évolution des contraintes dans la matrice d'un matériau composite [88]. La simulation permet également de remonter à l'effet d'un chargement mécanique extérieur sur la diffusion d'eau [89]. L'évolution du coefficient de diffusion d'eau au cours de la phase transitoire de sorption [90] [91].

## 7. Influence du vieillissement thermique sur la sorption d'eau

La partie II a mis en évidence des modifications importantes de la densité de réticulation et l'apparition de fonctions chimiques hydrophiles avec le vieillissement thermique. On peut ainsi s'intéresser à l'évolution de la solubilité et du coefficient de diffusion d'eau en fonction d'un marqueur de vieillissement pour pouvoir établir une relation structure/propriété.

### a. Approche moléculaire de la sorption d'eau

Van Krevelen définit un modèle d'additivité molaire pour les différentes fonctions chimiques (voir Figure I-74). Ainsi, la somme des contributions de chaque fonction permet d'estimer la concentration d'eau à l'équilibre dans le polymère. Cette dernière est déterminée de la façon suivante :

$$[eau] = \frac{\sum(i \cdot n_i) \cdot 18}{M_{UM}} * (1 - \chi_c) \quad (\text{Eq.25})$$

Avec  $i$  : paramètre d'interaction de la fonction  $i$ ;  $n_i$  : nombre de fonctions  $i$  dans l'unité monomère ;  $M_{UM}$  : masse de l'unité monomère et  $\chi_c$  : taux de cristallinité.

Pour Marque [62], l'additivité molaire ne peut pas être quantitative. En effet, la structure d'un polymère est complexe et l'environnement chimique d'une fonction varie dans le matériau à cause de sa conformation en pelote. Cependant cette approche permet de donner une valeur qualitative de la quantité d'eau qui sera absorbée.




Group	Relative humidity				
	0.3	0.5	0.7	0.9	1.0
-CH <sub>3</sub>	(1.5 × 10 <sup>-5</sup> )	(2.5 × 10 <sup>-5</sup> )	(3.3 × 10 <sup>-5</sup> )	(4.5 × 10 <sup>-5</sup> )	(5 × 10 <sup>-5</sup> )
-CH <sub>2</sub> -					
-CH<					
	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005
>C=O	0.025	0.055	(0.11)	(0.20)	(0.3)
	0.025	0.05	0.075	0.14	0.2
-O-	0.006	0.01	0.02	0.06	0.1
-OH	0.35	0.5	0.75	1.5	2
-NH <sub>2</sub>	0.35	0.5	0.75	(1.5)	(2)
-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>			2.8	5.3	
-COOH	0.2	0.3	0.6	1.0	1.3
-COO <sup>-</sup>	1.1	2.1	4.2		
	0.35	0.5	0.75	1.5	2
-Cl	0.003	0.006	0.015	0.06	(0.1)
-CN	0.015	0.02	0.065	0.22	(0.3)

Figure I-74 : quantité molaire d'eau absorbée (en mole/mole) par les différentes fonctions chimiques dans différentes humidités relatives à 25°C [1]

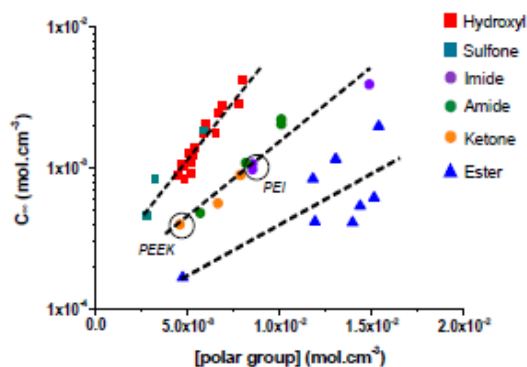


Figure I-75 : évolution de la concentration à l'équilibre à 25°C dans 100 %HR en fonction de la concentration en groupes polaires dans différentes familles de polymères [93]

D'après Courvoisier [93], la concentration d'eau à l'équilibre ne serait pas une fonction linéaire de la concentration en groupes polaires, mais varierait plutôt selon une loi exponentielle :

$$C_{\infty} = A * \exp(B * [Polar\ group]) \quad (\text{Eq.26})$$

avec A et B deux constantes qui dépendent du groupe polaire. A est un paramètre qui semble être indépendant de la structure chimique ( $A \approx (1,25 \pm 0,4) * 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ ). En revanche, B est proportionnel au paramètre de solubilité élémentaire  $\delta$  du groupe polaire considéré ( $B \approx (7 \pm 1) * \delta$ ).

La Figure I-75 montre que la concentration d'eau à l'équilibre est étroitement liée à la concentration et à la nature de la fonction polaire présente sur la chaîne polymère.

#### b. Application au cas des matrices hydrophobes

Les matrices hydrophobes (comme le PE ou l'EPDM) deviennent de plus en plus sensibles à l'humidité avec le vieillissement oxydant. En 1957, Mc Call est l'un des rares à avoir étudié la diffusion de l'eau dans le polyéthylène et essayé de comprendre l'influence de la pré-oxydation de ce polymère sur la prise en eau [93]. D'après les auteurs, les équations d'évolution de la solubilité et du coefficient de diffusion d'eau seraient :

$$S = 7,5 \cdot 10^7 \cdot \exp^{-10500/RT} \cdot f([O], T)$$

$$D^{-1} = 0,35 \cdot \exp^{7500/RT} \cdot f([O], T)$$

$$f([O], T) = 6,1 \cdot 10^{-8} \cdot [O] \cdot \exp^{7500/RT} + \exp^{1500/RT}$$

$$D \times S = 21 \cdot 10^7 \cdot \exp^{-18000/RT}$$

Figure I-76 : modèle de McCall pour un PE basse densité [93]

avec  $S$  : solubilité de l'eau (en g/g de PE),  $[O]$  : concentration en liaisons oxygénées dans le polymère déterminée par analyse d'activation des neutrons (en g/g de PE),  $D$  : coefficient de diffusion de l'eau (en  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ),  $T$  : température absolue (en K) et  $R$  : constante des gaz parfaits (en  $\text{cal}.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

Il est à noter que la valeur  $10500 \text{ cal}.\text{mol}^{-1}$  correspond à la chaleur de vaporisation de l'eau et la valeur  $1500 \text{ cal}.\text{mol}^{-1}$  correspond à l'enthalpie de piégeage de l'eau dans la matrice PE. La perméabilité de l'eau (produit de  $D$  par  $S$ ) est indépendante de la concentration en oxygène.

A noter qu'à ma connaissance, il n'a pas encore été établi de corrélation physico-chimique entre la sorption d'humidité et un marqueur de vieillissement dans les EPDM.

### c. Réaction chimique en présence d'eau

La présence d'eau dans la matrice peut aussi engendrer une réaction d'hydrolyse.

L'hydrolyse est une réaction chimique qui cause la rupture d'une liaison covalente par addition d'une molécule d'eau. A titre d'exemple, parmi les fonctions chimiques sensibles à l'hydrolyse, on peut citer les fonctions amide et ester dont les réactions sont décrites Figure I-77.

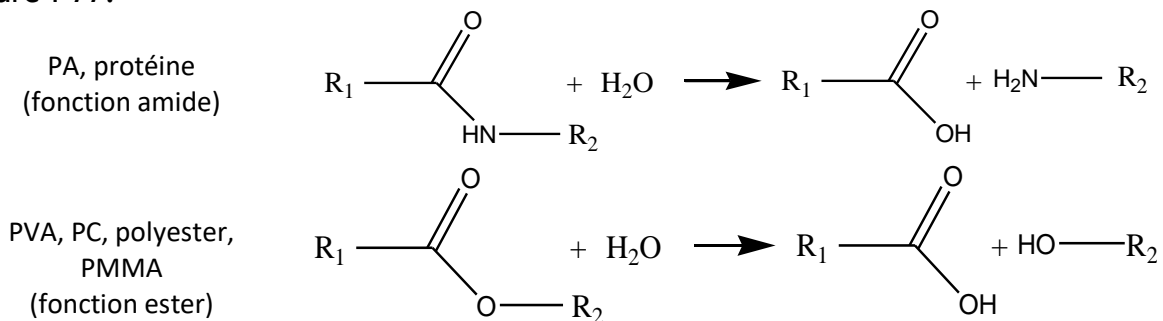


Figure I-77 : exemples de réactions d'hydrolyse : cas des fonctions amides et esters

Pour les thermoplastiques cités ci-dessus, l'hydrolyse provoque un raccourcissement de la longueur de chaîne. Heureusement, la réaction d'hydrolyse est en équilibre avec la réaction inverse de condensation. Si les extrémités de chaîne formées par l'hydrolyse se trouvent dans une sphère de coordination, la liaison peut se reformer par coordination (voir Figure I-78). Par contre, quand les deux extrémités ne sont plus dans la sphère de coordination, il y a très peu de chance que la liaison se reforme. C'est l'accumulation de ces ruptures de chaîne qui engendre la perte des propriétés mécaniques.

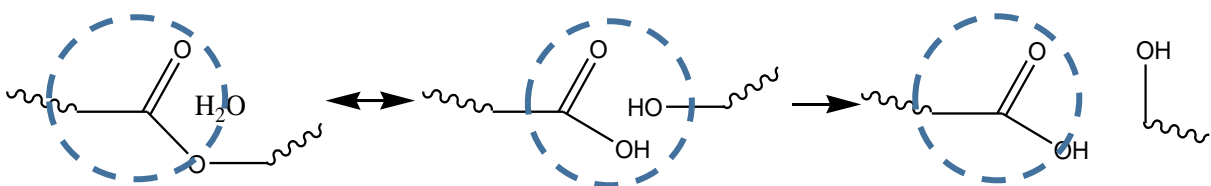
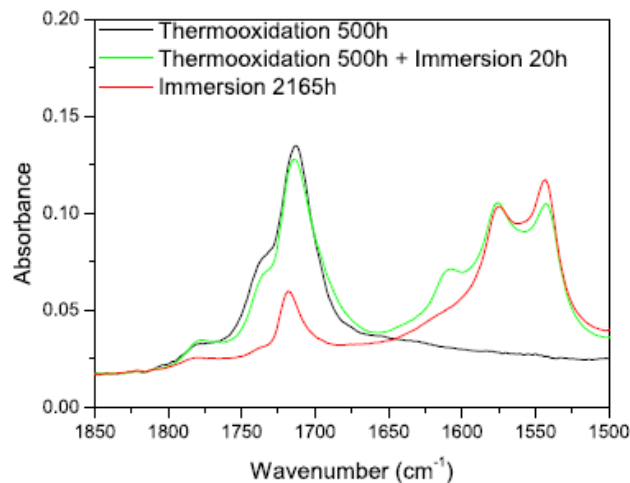


Figure I-78 : mécanisme de dégradation par hydrolyse et sphère de coordination

Dans le cas du vieillissement thermique, des fonctions ester sont formées dans la chaîne. Ainsi, l'hydrolyse de ces fonctions provoque une coupure de chaîne et la formation de fonctions acide/alcool. Perthué et al. ont étudié le vieillissement de PE réticulé chargé d'ATH (trioxyde d'aluminium hydraté) [94]. Le vieillissement à 90°C dans l'air (courbe noire) montre l'apparition d'un massif dans la zone IR des carbonyles entre 1650 cm<sup>-1</sup> et 1800 cm<sup>-1</sup>. L'immersion supplémentaire du matériau vieilli pendant 20h dans l'eau à 90°C provoque l'apparition d'un massif entre 1500cm<sup>-1</sup>-1650cm<sup>-1</sup>, ainsi qu'une légère diminution du massif entre 1650 cm<sup>-1</sup> et 1800 cm<sup>-1</sup> (courbe verte). Ainsi, les auteurs montrent la formation de carboxylates dans la zone entre 1500cm<sup>-1</sup>-1650cm<sup>-1</sup> qui sont issus de l'hydrolyse des fonctions esters, de la transformation des acides carboxyliques en carboxylates par réaction acido/basique.

Pour confirmer cela, le même matériau a été vieilli 2165 h en immersion dans l'eau à 90°C (courbe rouge). On observe un massif important entre 1500 cm<sup>-1</sup> et 1650 cm<sup>-1</sup> et une bande d'absorption plus petite à 1740 cm<sup>-1</sup>. Cette différence sur ce dernier massif montre bien que les mécanismes de dégradation dans l'eau et dans l'air ne sont pas identiques. Ces différences sont encore méconnues à ce jour.



**Figure I-79 : évolution du spectre IR après un vieillissement de 500h dans l'air à 90°C (courbe noire), 500h dans l'air puis 20h dans l'eau à 90°C (courbe verte), et 2165h dans l'eau à 90°C (courbe rouge) d'un film de XLPE [94]**



## Conclusions

Les élastomères (et en particulier les EPDM) sont une classe de matériaux particuliers dont il faut connaître la matrice et le système de réticulation. L'EPDM est un ter-polymère composé d'éthylène, de propylène et d'un diène choisi pour faciliter la réaction de réticulation au soufre ou au peroxyde. L'étude de la composition chimique est complexe en raison de la grande quantité de réactions possibles dues à la multiplicité des espèces présentes. La formulation ajoute encore plus de difficulté à la compréhension des mécanismes de mise en forme. Si la matrice EPDM est très hydrophobe, sa formulation avec des charges hydrophiles (comme le noir de carbone) peut provoquer des modifications importantes de comportement. Les difficultés expérimentales à caractériser la présence d'eau dans les matériaux hydrophobes expliquent très probablement le faible nombre de travaux sur la sorption d'eau pour ce type de matériau.

Ainsi, si l'on ne veut pas réduire l'étude de la durabilité de ce matériau à une approche empirique, il est important d'identifier les mécanismes mis en jeu pour pouvoir prédire au mieux le comportement et la durée de vie de ces matériaux formulés. Le vieillissement thermo-oxydant va provoquer l'apparition de fonctions oxydées (donc hydrophiles), qui vont établir de fortes interactions avec les molécules d'eau présentes dans l'environnement.

Il existe de nombreux travaux sur la modélisation de la sorption d'humidité des matériaux vierges. En revanche, l'influence du vieillissement sur les propriétés de sorption est beaucoup moins bien documentée (pour l'ensemble des matériaux polymères). Ainsi, la sorption d'humidité est souvent négligée dans les études de vieillissement thermique accéléré, puisqu'il est difficile de caractériser les mécanismes de dégradation lorsque des réactions sont couplées.

À la suite de cet état de l'art, il a été possible de définir la démarche scientifique suivie durant cette étude. Celle-ci est présentée juste après les références bibliographiques.

## Références Bibliographiques

- [1] D. V. Krevelen et K. Nijenhuis, *Properties of polymers*, 2009.
- [2] M. B. Hassine, PhD thesis : Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid, 2013.
- [3] P. Pubellier, PhD thesis : Influences de charges micrométriques sur le vieillissement de composites à matrice polymère, 2017.
- [4] S. Dupres, PhD thesis : Dynamique, déformations locales et irréversibilités dans des élastomères renforcés par du noir de carbone, 2006.
- [5] G. Krauss, «Reinforcement of elastomers by carbon black,» *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 51, pp. 297-321, 1978.
- [6] L. Bateman, R. Glazebrook et C. Moore, «The reaction of sulfur and sulfur compounds with olefinic substances part XII.,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 1, pp. 257-266, 1959.
- [7] P. Ghosh, S. Katare, P. Patkar, K. Walker, J. Caruthers et V. Venkatasubramanian, «Sulfur vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations : reaction mechanisms to a rational kinetic model,» *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 76, pp. 592-693, 2003.
- [8] M. Akiba et A. Hashim, «Vulcanization and crosslinking in elastomers,» *Prog. Polym. Sci.*, vol. 22, pp. 475-521, 1997.
- [9] A. S. D5289, «Standard Test Methode for Vulcanization Rubber and Thermoplastic Elastomers,» *Annual Book*, 2002.
- [10] G. Milani et F. Milani, «Optimization of extrusion production lines for EPDM rubber vulcanized with sulphur,» *Computers and Chemical Engineering*, vol. 43, pp. 173-190, 2012.
- [11] E. Leroy, A. Souid et R. Deterre, «A continous kinetic model of rubber vulcanization predicting induction and reversion,» *Polymer Testing*, vol. 32, pp. 575-582, 2013.
- [12] A. Coran, *Science and Technology of Rubber*, New-York: Academic Press, 1978.
- [13] R. Ding et A. Leonov, «A kinetic model for sulfur accelerated vulcanization of a natural rubber compound,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 61, 1996.
- [14] X. Colin, L. Audouin et J. Verdu, «Kinetic modelling of the thermal oxidation of polyisoprene elastomers. Part 3 : Oxidation induced changes of elastics properties,» *Poly. Deg. Stab.*, vol. 92, pp. 906-914, 2007.
- [15] G. Milani, E. Leroy, F. Milani et R. Deterre, «Mechanistic modeling of reversion phenomenon in sulphur cured naturak rubber vulcanization kinetics,» *Polymer Testing*, vol. 32, pp. 1052-1063, 2013.
- [16] R. Orza, P. Magusin, V. Litvinov, M. Duin et M. Michels, «Solid-State 1H NMR study on chemical cross-links, chain entanglements, and network heterogeneity in peroxide-cured EPDM rubbers,» *Macromolecules*, vol. 40, pp. 8999-9008, 2007.
- [17] A. Shabani, PhD thesis : Thermal and Radiochemical Ageing of Neat and ATH Filled EPDM : Establishment of structure/property relationships, 2013.
- [18] R. Orza, Investigation of peroxide crosslinking of EPDM rubber bysolid-state NMR, Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven DOI: 10.6100/IR637815, 2008.
- [19] M. Hassar, PhD thesis : Influence des nano-charges de noir de carbone sur le comportement mécanique de matériaux composites, 2013.
- [20] N. Probst, J. Donnet, R. Bansal et M. Wang, Chap. 8 ; *Carbon black science and technology*, CRC Press, 1993.
- [21] G. Wypych, *Handbook of Fillers 2nd Edition*, ChemTec Publishing, 2000.
- [22] E. Planes, PhD thesis : Influence des charges sur l'évolution des propriétés mécaniques des EPDM chargés lors de leur vieillissement par irradiation, 2008.

- [23] C. Kartout, PhD thesis : Vieillissement thermo-oxydant et rupture d'un EPDM, 2016.
- [24] J. Ramier, PhD thesis : Comportement mécanique d'élastomères chargés, Influence de l'adhésion charge-polymère, Influence de la morphologie, 2004.
- [25] J. Diani, B. Fayolle et P. Gilormini, «A review on the Mullin's effect,» *European Polym. J.*, pp. 601-612, 2009.
- [26] V. Litvinov et P. Steeman, «EPDM-Carbon Black interactions and the reinforcement mechanisms, as studied by low-resolution 1H NMR,» *Macromolecules*, vol. 32, pp. 8476-8490, 1999.
- [27] J. Berriot, H. Montes, F. Lequeux, D. Long et P. Sotta, «Evidence for the shift of the glass transition near the particles in silica-filled elastomers,» *Macromolecules*, vol. 35, pp. 9756-9762, 2002.
- [28] S. Merabia, P. Sotta et D. Long, «A microscopic model for reinforcement and the nonlinear behavior of filled elastomers and thermoplastics elastomers (Payne and Mullins effects),» *Macromolecules*, vol. 41, pp. 8252-8266, 2008.
- [29] A. Bownick et H. Stephens, Handbook of Elastomers, 2001.
- [30] V. Pistor, «Thermal Characterization of oil extracted from ethylene-propylene-diene terpolymer residues (EPDM-r),» *Thermochimica Acta*, vol. 510, pp. 93-96, 2010.
- [31] F. Delor-Jestin, J. Lacoste, N. Barrois-Oudin, C. Cardinet et J. Lemaire, «Photo-, thermal and natural ageing of EPDM rubber used in automotive applications,» *Polym. Deg. Stab.*, vol. 67, pp. 469-477, 2000.
- [32] M. Giurginca, T. Zaharescu et A. Meghea, «Degradation of ethylene-propylene elastomers in the presence of ozone,» *Polym. Deg. Stab.*, vol. 50, pp. 45-48, 1995.
- [33] S. Mitra, A. Ghanbari-Siahkali, P. Kingshott, S. Hvilsted et K. Almdal, «Surface characterisation of EPDM rubber upon exposure to aqueous acidic solution,» *Applied Surface Science*, vol. 252, pp. 6280-6288, 2006.
- [34] S. Mitra, A. Ghanbari-Siahkali, P. Kingshott, H. Rehmeier, H. Abidgaard et K. Almdal, «Chemical degradation of crosslinked EPDM rubber in an acidic environment. Part I : Effect on accelerated sulphur crosslinks,» *Polymer Degradations and Stability*, vol. 91, pp. 69-80, 2006.
- [35] J. Tan, Y. Chao, H. Wang, J. Gong et J. V. Zee, «Chemical and mechanical stability of EPDM in a PEM fuel cell environment,» *Polymer Degradation and Stability*, vol. 94, pp. 2072-2078, 2009.
- [36] F. Delor-Jestin, PhD thesis : Comportement thermique et photochimique à long terme d'élastomères pour applications dans le secteur automobile, 1996.
- [37] Y. Mecheri, L. Boukezzi, A. Boubakeur et M. Lallouani, «Dielectric and mechanical behavior of cross-linked polyethylene under thermal aging,» *IEEE Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 2000.
- [38] E. Ernault, PhD thesis : Thermo-oxydation de réseaux époxy/amine, 2016.
- [39] L. Vouyovitch, L. Flandin, J. Bessedé et N. Alberola, «Evolution of microstructure and dielectric behavior of epoxy based insulator-insulator composites over long period of time,» *J. Ap. Pol. Sci.*, vol. 100, pp. 3454-3464, 2006.
- [40] R. Assink, K. Gillen et B. Sanderson, «Monitoring the degradation of a thermally aged EPDM terpolymer by 1H NMR relaxation measurements of solvent swelled samples,» *Polymer*, vol. 43, pp. 1349-1355, 2002.
- [41] A. Kumar, S. Commereuc et V. Verney, «Ageing of elastomers : a molecular approach based on rheological characterization,» *Pol. Deg. Stab.*, vol. 85, pp. 751-757, 2004.
- [42] J. Tireau, PhD thesis : Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à hauban, 2011.
- [43] F. Delor, J. Lacoste, J. Lemaire, N. Barrois-Oudin et C. Cardinet, «Photo- and thermal ageing of polychloroprene : effect of carbon black and crosslinking,» *Polym. Deg. Stab.*, vol. 53, pp. 361-369, 1996.
- [44] F. Delor, G. Teissedre, M. Baba et J. Lacoste, «Ageing of EPDM-2. Role of hydroperoxides in photo- and thermo-oxidation,» *Polym. Deg. Stab.*, Vols. %1 sur %2321-331, n° %160, p. 60, 1998.

- [45] M. D. Cruz, PhD thesis : Approche multi-échelle du vieillissement thermo-oxydatif du PE utilisé dans les applications de génie civil et BTP, 2015.
- [46] B. Mailhot, N. Jarroux et J. Gardette, «Comparative analysis of the photo-oxidation of polystyrene and poly(alpha-methylstyrene),» *Polym. Deg. Stab.*, vol. 68, pp. 321-326, 2000.
- [47] E. Richaud, PhD thesis : Durabilité des géotextiles en Polypropylène, 2006.
- [48] A. François-Heude, PhD thesis : Kinetic modeling of the polypropylene photothermal oxidation, 2014.
- [49] I. MKacher, PhD thesis : Vieillesse thermique des gaines PE et PVC de câbles électriques, 2013.
- [50] T. Colclough, J. Cunneen et G. Higgins, «Oxidative aging of natural rubber vulcanizates. Part III. Crosslinks scission in monosulfidic networks,» *J. App. Pol. Sci.*, vol. 12, pp. 295-307, 1968.
- [51] NFISO11346, Rubber, Vulcanized or Thermoplastic-Estimation of Life-time and Maximum Temperature of use, 2006.
- [52] W. Dong et P. Gijsman, «Influence of temperature on the thermo-oxidative degradation of polyamide 6 films,» *Polym. Deg. Stab.*, vol. 95, pp. 1054-1062, 2010.
- [53] M. Coquillat, J. Verdu, X. Colin, L. Audouin et R. Nevière, «Thermal oxidation of polybutadiene. Part 1 : Effect of temperature, oxygen pressure and sample thickness on the thermal oxidation of hydroxyl-terminated polybutadiene,» *Polym. Deg. Stab.*, vol. 92, pp. 1326-1333, 2007.
- [54] K. Gillen et M. Celina, «The wear-out approach for predicting the remaining lifetime of materials,» *Polym. Deg. Stab.*, vol. 71, pp. 15-30, 2001.
- [55] M. Celina, «Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction,» *Polym. Deg. Stab.*, vol. 98, pp. 2419-2429, 2013.
- [56] M. Celina, K. Gillen et R. Assink, «Accelerated aging and life time prediction : review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes,» *Polym. Deg. Stab.*, vol. 90, pp. 395-404, 2005.
- [57] J. Verdu, *Oxydative ageing of polymers*, John Wiley & Sons, 2012.
- [58] X. Colin, L. Audouin et J. Verdu, «Determination of thermal oxidation rate constants by an inverse method. Application to PE,» *Polym. Deg. Stab.*, vol. 86, pp. 309-321, 2004.
- [59] H. G. Carter et K. Kibler, «Langmuir-type model for anomalous moisture diffusion in composite resins,» *J. Compo. Mat.*, 1978.
- [60] A. L. Durier, PhD thesis : Contribution à l'étude de l'interaction contraintes-diffusion dans les polymères, 2008.
- [61] J. Crank, *The mathematics of diffusion* p.48, Oxford: Oxford University Press, 1975.
- [62] G. Marque, PhD thesis : Absorption de l'eau par les polymères, 2009.
- [63] M. Deroiné, A. L. Duigou, Y. Corre, P. L. Gac, P. Davies et G. C. S. Bruzaud, «Accelerated ageing and lifetime prediction of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in distilled water,» *Polymer Testing*, Vols. %1 sur %270-78, p. 39, 2014.
- [64] V. Krongauz, S. Bennett et M. Ling, «Kinetics of water vapor diffusion in resins,» *J. Therm. Anal. Calorim*, vol. 125, pp. 231-243, 2016.
- [65] S. Popineau, C. Rondeau-Mouro, C. Sulpice-Gaillet et M. Shanahan, «Free/bound water absorption in an epoxy adhesive,» *Polymer*, vol. 46, pp. 10733-10740, 2005.
- [66] C. E. Mazry, PhD thesis : Durabilité de produits innovants de robinetterie en polyamide 6,6, 2013.
- [67] C. Shen et G. Springer, «Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials,» *J. Comp. Mat.*, vol. 10, pp. 2-20, 1976.
- [68] G. Parks, *Transport Principles-Solution, diffusion and permeation in polymer membranes* (pp. 57-107), D. Reidel Publishing Company, 1986.
- [69] S. Basu et A. Mujumdar, «Models for sorption isotherms for foods : a review,» *Drying Technology*, vol. 24, pp. 917-930, 2006.
- [70] H. Hopfenberg et V. Stannett, *The physics glassy of polymers*, R.N. Haward, 1973.

- [71] S. Brunauer, P. Emmett et E. Teller, «Adsorption of Gases in Multimolecular Layers,» *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 309-319, 1938.
- [72] C. V. D. Berg, «Development of BET Like models for sorption of water on foods, theory and relevance,» chez *Properties of Water in Foods*, 1985, pp. 119-131.
- [73] E. Guggenheim, *Applications of Statistical Mechanics*, Oxford: Clarendon Press, 1966.
- [74] R. Anderson, «Modifications of the Brunauer, Emmet and Teller Equation,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 68, pp. 686-691, 1946.
- [75] J. D. Boer, *The Dynamical Character of Adsorption*, Oxford: Clarendon Press, 1953.
- [76] E. Favre, Q. Nguyen, R. Clément et J. Néel, «The engaged species induced clustering (ENSIC) model : a unified mechanistic approach of sorption phenomena in polymers,» *J. Mem. Sci.*, pp. 227-236, 1996.
- [77] P. Flory, «Thermodynamics of high polymer solutions,» *J. Chem. Phys.*, vol. 10, 1942.
- [78] M. Huggins, «Solutions of Long Chain Compounds,» *J. Chem. Phys.*, vol. 9, n° 1440, 1941.
- [79] J. Verdu, «Action de l'eau sur les plastiques,» *Techniques de l'ingénieur*, 2016.
- [80] F. Preda, A. Alégria, A. Bocahut, L. Fillot, D. Long et P. Sotta, «Investigation of water diffusion mechanisms in relation to polymer relaxations in polyamides,» *Macromolecules*, vol. 48, pp. 5730-5741, 2015.
- [81] A. Blanchard, F. Gouanvé et E. Espuche, «Effect of humidity on mechanical, thermal and barrier properties of EVOH films,» *J. Mem. Sci.*, vol. 540, pp. 1-9, 2017.
- [82] Y. Hu, S. Mehta, D. Schiraldi, A. Hiltner et E. Baer, «Effect of Water Sorption on Oxygen-Barrier Properties of Aromatic Polyamides,» *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 43, pp. 1365-1381, 2005.
- [83] J. Zhou et J. Lucas, «Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I : the nature of water in epoxy,» *Polymer*, vol. 40, pp. 5505-5512, 1999.
- [84] W. Li, F. Xue et R. Cheng, «States of water in partially swollen poly(vinyl alcohol) hydrogels,» *Polymer*, vol. 46, pp. 12026-12031, 2005.
- [85] L. Wan, X. Huang et Z. Xu, «Diffusion and structure of water in polymers containing N-Vinyl-2-Pyrrolidone,» *J. Phys. Chem. Part : B*, vol. 111, pp. 922-928, 2007.
- [86] S. Goudeau, M. Charlot, C. Vergelati et F. Müller-Plathe, «Atomistic simulation of the water influence on the local structure of polyamide 6,6,» *Macromolecules*, vol. 37, pp. 8072-8081, 2004.
- [87] G. Marque, S. Neyertz, J. Verdu, V. Prunier et D. Brown, «Molecular Dynamics Simulation Study of Water in Amorphous Kapton,» *Macromol.*, vol. 41, pp. 3349-3362, 2008.
- [88] S. Helleso, V. Henoen et S. Hvidsten, «Simulation of Water Diffusion in Polymeric Cables Using Finite Element Methods,» *IEEE Electrical Insulation*, 2008.
- [89] T. Peret, A. Clement, S. Freour et F. Jacquemin, «Numérique transient hydro-elastic analyses of reinforced Fickian and non Fickian polymers,» *Composite Structures*, vol. 116, pp. 395-403, 2014.
- [90] T. Peret, A. Clement, S. Freour et F. Jacquemin, «Effect of mechanical states on water diffusion based on the free volume theory,» *Composites Part B*, vol. 118, pp. 54-66, 2017.
- [91] D. Gueribiz, F. Jacquemin et S. Fréour, «A moisture diffusion coupled model for composite materials,» *European Journal of Mechanics A/Solids*, vol. 42, pp. 81-89, 2013.
- [92] S. Joannès, L. Mazé et A. Bunsell, «A simple method for modelling the concentration-dependent water sorption in reinforced polymeric materials,» *Composites : Part B*, vol. 57, pp. 219-227, 2014.
- [93] E. Courvoisier, PhD thesis : Analyse et modélisation cinétique du vieillissement thermique des matrices PEI et PEEK et ses conséquences sur l'absorption d'eau, 2017.
- [94] D. McCall, J. Ambrose et V. Lanza, «Diffusion in Ethylene Polymers. II. Desorption of Water,» *Journal of Polymer Science*, vol. 26, pp. 163-169, 1957.

- [95] A. Perthué, P. Bussière, M. Baba, J. Larche, J. Gardette et S. Therias, «Correlation between water uptake and loss of the insulating properties of PE/ATH composites used in cables applications,» *Polym. Deg. Stab.*, vol. 127, pp. 79-87, 2016.

## Démarche scientifique

Ce paragraphe a pour objectif de présenter la démarche scientifique développée durant la thèse pour répondre à la problématique industrielle de la pénétration de l'eau dans les accessoires du réseau électrique HTA sous-terrain.

Les jonctions sont des accessoires du réseau constituées de plusieurs couches d'élastomère qui protège l'âme du câble de son environnement extérieur. Chaque couche présente une formulation spécifique confidentielle, ainsi qu'une fonction et des propriétés électriques différentes.

L'incertitude sur la formulation pourrait nous contraindre à envisager les matériaux constitutifs comme des « boîtes noires » et engager des travaux sur la durabilité de l'ensemble. Cette méthode n'est toutefois pas très intéressante et ne permettrait pas de s'adapter à une évolution technologique des câbles, à une modification de formulation/architecture dans l'accessoire, et c'est toute l'étude qu'il faut recommencer. Nous avons au contraire choisi d'utiliser une approche déductive et capitalisable.

Par exemple, comprendre la sorption d'humidité dans ces matériaux complexes, nécessite de connaître leurs compositions : nature de la matrice et du système de réticulation, densité de réticulation, nature des charges, des huiles, et leurs fractions volumiques respectives. Ces paramètres n'ont cependant pas tous la même importance sur les propriétés de sorption. Chaque couche sera donc étudiée de manière indépendante avec toutes ses spécificités. Nos travaux montrent que deux paramètres contrôlent principalement les différents mécanismes de sorption :

- la nature de la matrice et du système de réticulation.
- la nature et le taux de charges utilisé dans la formulation.

Afin d'éliminer l'effet de la matrice, un seul EPDM est étudié, identifié par Ben Hassine dans sa thèse [2] comme étant celui utilisé pour ce type d'accessoire. En revanche, deux systèmes de réticulation différents ont été étudiés :

- un système réticulé au peroxyde (5 phr) qui permet d'avoir un élastomère contenant uniquement des liaisons carbone-hydrogène.
- deux systèmes réticulés au soufre (1,2 phr et 4 phr) qui permettent de voir l'influence des atomes de soufre et de la densité de réticulation.

Ces matériaux dits « modèles » doivent permettre de comprendre les mécanismes de vieillissement grâce à une étude multi-techniques et multi-échelles. Les échantillons seront d'abord vieillis en atmosphère sèche puis, par la suite, vieillis en atmosphère humide pour déterminer les propriétés de sorption d'eau des matériaux en fonction de l'avancement du vieillissement thermique. Cette étude devrait permettre d'identifier des relations structure/propriété entre un marqueur de vieillissement pertinent et les propriétés de transport de l'eau (i.e. coefficient de diffusion et solubilité de l'eau) pour chaque couche de l'accessoire.

Pour comprendre l'influence des charges sans avoir accès aux charges seules utilisées initialement, une identification des charges présentes dans les couches sera entreprise (6 EPDM industriels différents) sans avoir la certitude que les résultats soient validés par le fabricant. Une analyse multi-échelles du vieillissement permettra de valider les marqueurs

de vieillissement identifiés sur les matériaux modèles. Concernant la sorption d'humidité, les charges seules obtenues après pyrolyse de la matrice seront caractérisées. On pourra ainsi vérifier que la loi des mélanges s'applique dans ce cas, c'est-à-dire que les propriétés de sorption du composite relèvent d'une simple addition des propriétés de la matrice et des charges. En supposant que les charges et l'interface charge/matrice ne sont pas modifiées par le vieillissement, il sera intéressant d'implémenter la relation structure/propriété (identifiée sur la matrice seule) dans la loi des mélanges du composite pour la confronter aux expériences faites sur les différents composites.

Ainsi, lorsque le comportement de chaque couche aura été modélisé individuellement en vieillissement et en sorption d'eau, on pourra supposer que la structure multicouche se comporte comme une addition des différentes couches et l'on pourra simuler le comportement de la jonction par un code éléments finis par exemple.

La Figure I-80 représente la démarche scientifique suivie durant la thèse.

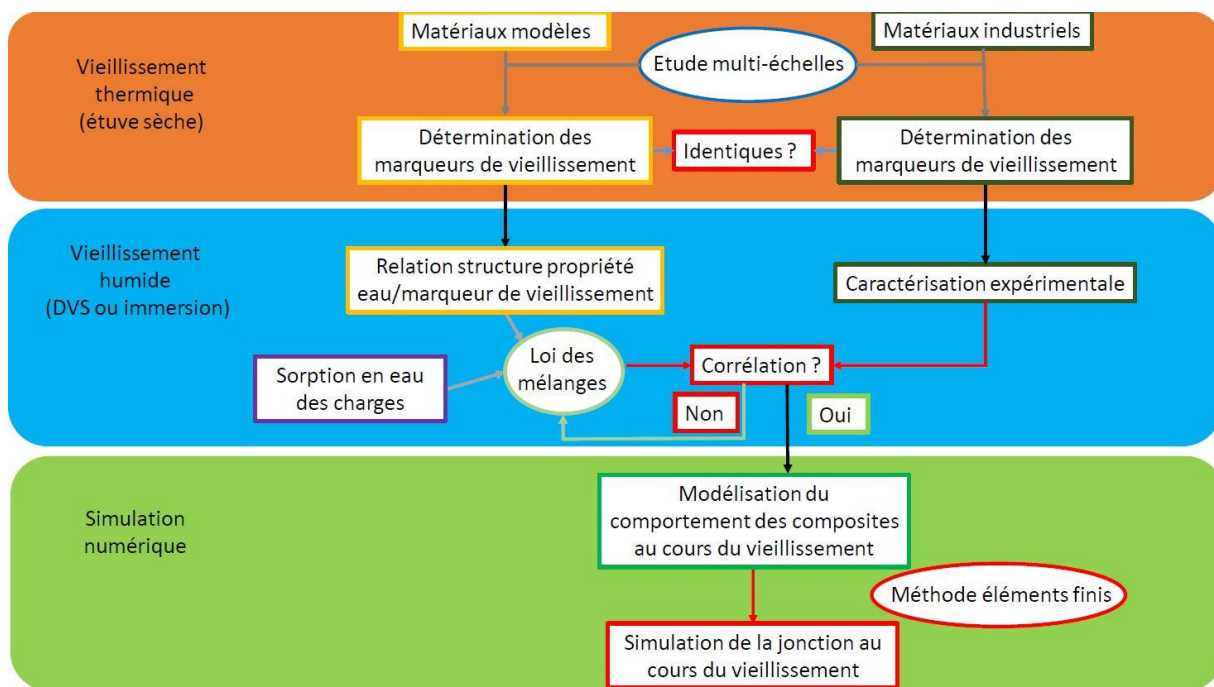


Figure I-80 : représentation schématique de la démarche scientifique





## Chapitre 2 : Matériaux et méthodes

---

### Introduction

I.	Techniques expérimentales.....	75
1.	Interaction température/matière.....	75
a.	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	75
i.	Transition vitreuse ( $T_g$ ).....	75
ii.	Phase inconnue .....	76
iii.	Décomposition des hydroperoxydes .....	77
iv.	Méthode de dosage des antioxydants (TIO) .....	77
b.	Variation de masse .....	78
c.	Analyse thermogravimétrique (ATG).....	78
2.	Interaction rayonnement/matière .....	79
a.	Interaction avec la lumière blanche (macroscope).....	79
b.	Interaction avec un rayonnement infrarouge (IRTF).....	80
i.	Détermination des bandes d'absorption IR de la matrice EPDM .....	80
ii.	Quantification du vieillissement thermique .....	81
iii.	Détermination de la nature chimique des charges .....	81
iv.	Noir de carbone et diffusion anormale .....	82
c.	Interaction avec des électrons (MEB).....	83
3.	Interaction gaz ou liquide/matière .....	84
a.	Densitométrie.....	84
b.	Gonflement .....	84
c.	Dérivation chimique .....	85
d.	Sorption d'eau .....	86
i.	Etude en immersion .....	86
ii.	Etude avec une enceinte DVS .....	86
iii.	Modélisation de la sorption .....	88
II.	Présentation des matériaux .....	88
1.	Matériaux modèles.....	88
a.	Formulation et nomenclature.....	88
b.	Mise en forme .....	89
c.	Propriétés initiales des EPDM modèles .....	90
i.	Caractérisation thermique.....	90
ii.	Caractérisation Infra-rouge.....	91
iii.	Caractérisation par gonflement .....	94

iv.	Caractérisation visuelle.....	95
2.	Matériaux industriels.....	96
a.	Nomenclature.....	96
b.	Mise en forme des échantillons.....	97
c.	Composition des différents EPDM industriels .....	97
i.	Caractérisation par ATG.....	97
ii.	Caractérisation par MEB-EDS.....	99
iii.	Caractérisation par spectrométrie IRTF .....	103
α.	Caractérisation des résidus après pyrolyse sous O <sub>2</sub> .....	103
β.	Caractérisation des charges dans les films initiaux .....	104
iv.	Caractérisation par DSC .....	106
α.	Quantité d'antioxydants .....	106
β.	Propriétés thermiques .....	106
d.	Récapitulatif de la composition des matériaux industriels .....	107
III.	Conditions de vieillissement.....	107
1.	Vieillissement thermique en étuve sèche sous air.....	108
2.	Vieillissement humide .....	108

Références Bibliographiques

## Introduction

Ce chapitre a pour objectifs de présenter les appareils et protocoles utilisés pour l'acquisition des données expérimentales. Lorsque ce sera nécessaire, quelques notions théoriques associées seront également décrites. Dans un second temps, les différents matériaux étudiés à l'état initial seront présentés. Pour finir, les différentes conditions de vieillissement accéléré seront présentées.

## I. Techniques expérimentales

Les différentes techniques expérimentales utilisées peuvent être classées en trois catégories, selon les vecteurs utilisés pour analyser les polymères, qui sont :

- la température ;
- un rayonnement ;
- des gaz ou des liquides.

### 1. Interaction température/matière

#### a. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (notée DSC pour Differential Scanning Calorimetry) est une technique d'analyse thermique couramment utilisée dans le domaine des matériaux polymères pour étudier leur microstructure et leur stabilité thermique. Cette technique repose sur la mesure d'une différence de flux thermique entre une capsule en aluminium vide, qui sert de référence, et une capsule en aluminium contenant environ 10 mg de matière. Les capsules sont placées dans un four pour appliquer une rampe de température à l'échantillon. Les mesures ont été réalisées avec des appareils DSC Q1000 (tests sous azote), Q10 et Q20 (tests sous oxygène) de la marque TA Instrument®, les résultats étant traités avec le logiciel TA Universal Analysis®.

#### i. Transition vitreuse ( $T_g$ )

La température de transition vitreuse (notée  $T_g$ ) caractérise le passage du matériau de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Cette propriété physique est un processus réversible en tout point et donne accès à des informations sur la mobilité macromoléculaire.

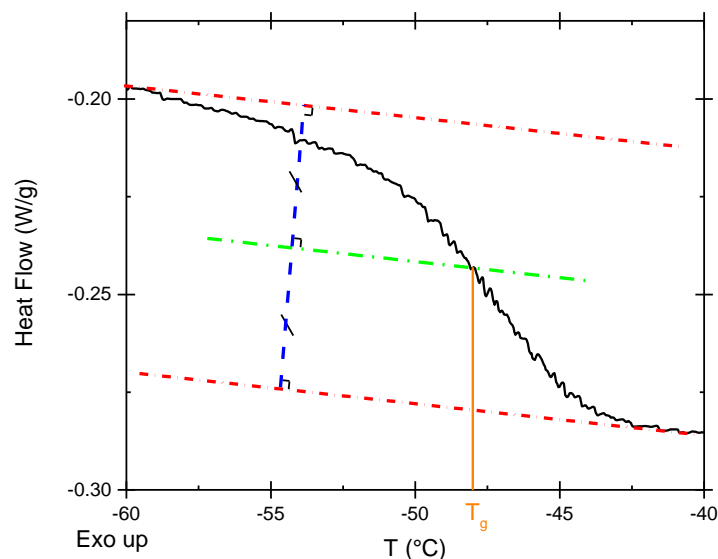
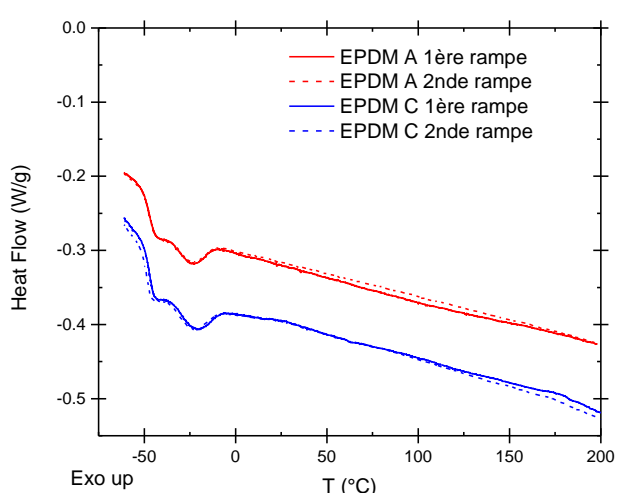


Figure II-1 : détermination de la  $T_g$  par la méthode des tangentes

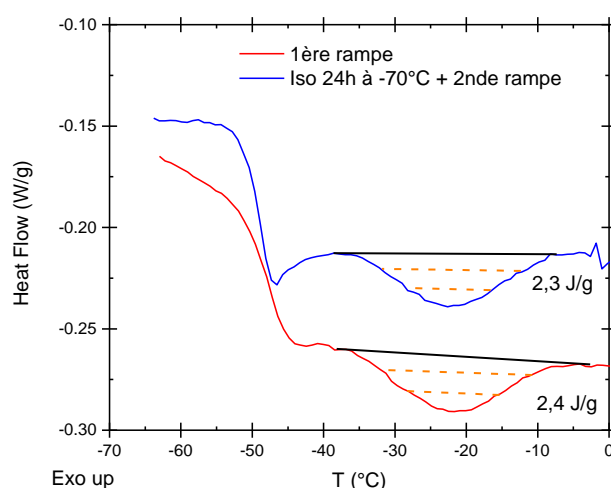
Expérimentalement, la transition vitreuse conduit à un saut de capacité calorifique et est déterminée graphiquement, par exemple par la méthode des tangentes (voir Figure II-1). L'ensemble des résultats a été obtenu sous azote (atmosphère contrôlée) avec deux rampes de température successives à 10 °C/min entre -70 °C et 200 °C.

## ii. Phase inconnue

La Figure II-2 montre deux courbes DSC de deux EPDM modèles, réticulés l'un au soufre (EPDM A courbe rouge) et l'autre au peroxyde (EPDM C courbe bleue). Ces matériaux seront présentés dans la partie suivante. Si la Tg est clairement indentifiable, on observe en outre un pic endothermique et réversible autour de -25 °C. Ce dernier est de faible intensité et clairement identifiable sur les deux matériaux (voir Figure II-3).



**Figure II-2 : thermogramme DSC à 10°C/min sous azote d'un EPDM réticulé au soufre (en rouge) et d'un EPDM réticulé au peroxyde (en bleu) (1<sup>ère</sup> rampe : trait plein et 2<sup>nde</sup> rampe : pointillés)**



**Figure II-3 : détermination graphique de l'enthalpie du pic endotherme inconnu (T>Tg)**

Ce pic additionnel n'est pas présenté dans la littérature sur les EPDM. Si certains EPDM sont semi-cristallins, la fusion de leurs zones cristallines est plutôt attendue autour de 50 °C. Ce pic supplémentaire ne correspond probablement pas à un phénomène de vieillissement physique, puisque l'enthalpie associée est inchangée après 24h de vieillissement à -70 °C in situ. Le vieillissement physique est caractérisé par l'apparition d'un pic de vieillissement physique juste après la Tg sur la Figure II-3 (endotherme entre -50 °C et -45 °C).

On verra par la suite que l'évolution de l'enthalpie de l'endotherme de la phase inconnue est un marqueur intéressant pour suivre le vieillissement thermique des EPDM modèles et industriels.

### iii. Décomposition des hydroperoxydes

La décomposition des hydroperoxydes est une réaction irréversible (contrairement à la transition vitreuse). Dans le cas d'une réticulation au peroxyde, cette décomposition se caractérise par un pic exothermique très large entre 140°C et 190°C, avec un maximum centré vers 170°C (voir Figure II-4) [1], [2], [3]. L'aire du pic associé (notée  $\Delta H_d$ ) permet d'estimer de la concentration d'hydroperoxydes résiduelle :

$$[\text{Hydroperoxyde}] = \frac{\Delta H_d}{\Delta H_t}$$

avec  $\Delta H_t$  : enthalpie de décomposition d'une mole d'hydroperoxydes (-331 kJ [3]).

La réticulation au soufre conduit, en revanche, à un pic endothermique dissymétrique très large entre 50°C-200°C, avec un maximum centré vers 150°C (voir Figure II-5). Le soufre est un agent de stabilisation qui décompose les hydroperoxydes par voie non radicalaire durant le processus de vieillissement (cf. Chapitre 1). Le pic obtenu pourrait donc correspondre à la décomposition des hydroperoxydes par le soufre par élévation de la température dans la DSC. On trouvera dans l'Annexe A un calcul de thermochimie qui vise à présenter le passage d'une réaction exothermique à une réaction endothermique.

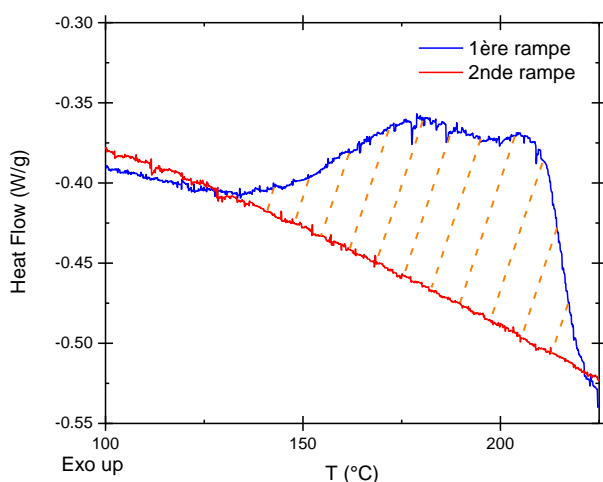


Figure II-4 : pic de décomposition des hydroperoxydes dans un EPDM réticulé au peroxyde

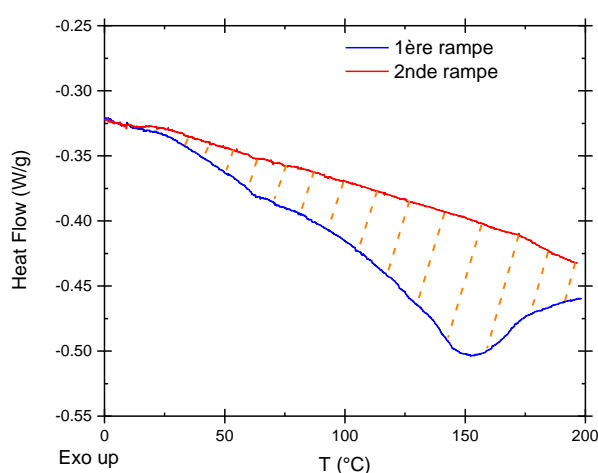


Figure II-5 : pic de décomposition des hydroperoxydes dans un EPDM réticulé au soufre

### iv. Méthode de dosage des antioxydants (TIO)

Contrairement aux mesures classiques de DSC (sous  $N_2$ ), la détermination du Temps d'Induction à l'Oxydation (noté TIO) doit être réalisée sous atmosphère oxydant ( $O_2$ ). Cette méthode expérimentale permet d'accélérer l'oxydation et de doser approximativement la quantité résiduelle d'antioxydants présente dans le matériau. Sauf indication contraire, les mesures de TIO ont été conduites à 190°C sous oxygène pur, en capsule ouverte (voir Figure II-6).

Il est possible de déterminer une concentration relative en antioxydants grâce à la relation suivante :

$$TIO = TIO_0 + K * [AH]$$

avec  $TIO_0$  : mesure du TIO de la matrice pure (1 min à 190°C pour un EPDM),  $K$  : constante de proportionnalité et  $[AH]$  : concentration en antioxydants (mol/L).

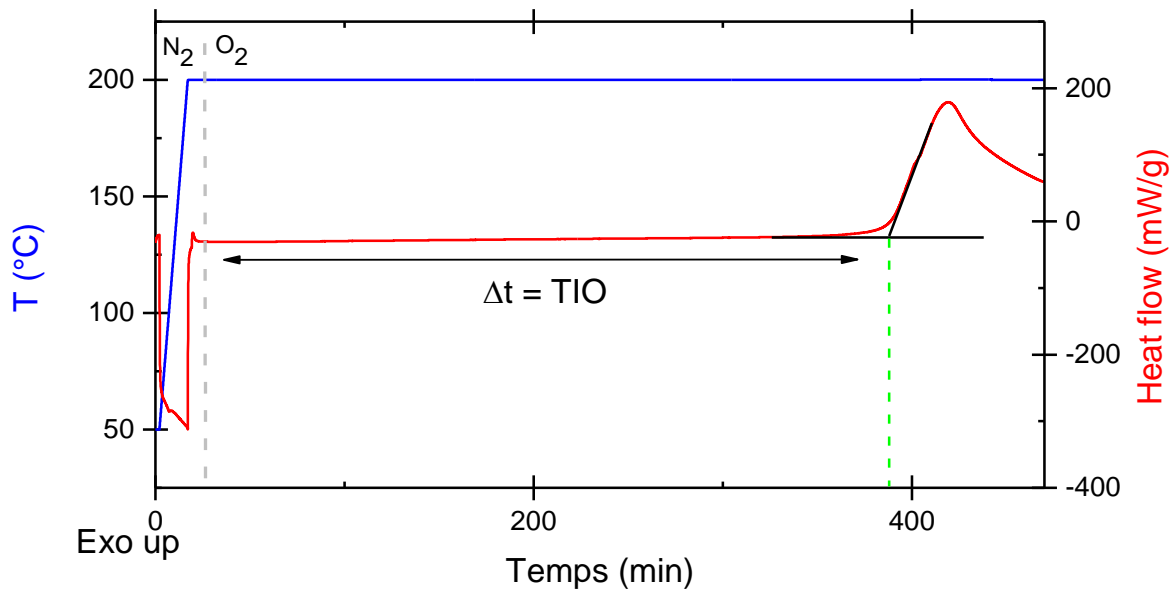


Figure II-6 : détermination graphique du TIO

#### b. Variation de masse

La variation de masse de l'échantillon est un marqueur macroscopique classique de vieillissement. On utilise des pesées successives en fonction du temps et on normalise la variation de masse à celle de l'échantillon initial :

$$\Delta m = \frac{m(t) - m_0}{m_0} * 100$$

avec  $m(t)$  : masse de l'échantillon à l'instant  $t$  et  $m_0$  : masse initiale de l'échantillon sec. La valeur de  $\Delta m$  peut être négative (perte de masse) ou positive (gain de masse) selon le mécanisme de dégradation du matériau.

#### c. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique de caractérisation qui permet de suivre la résistance thermique des matériaux sous atmosphère neutre (azote) ou oxydante (oxygène). La connaissance des mécanismes de dégradation permet parfois, pour certaines formulations industrielles, de quantifier le pourcentage massique des constituants du matériau. La masse de l'échantillon est mesurée à l'aide d'une microbalance de précision, celui-ci étant soumis à une rampe de température de 10°C/min (sauf indication contraire). Les mesures ont été réalisées avec un instrument ATG Q500 de la marque TA Instruments®. La Figure II-7 montre l'exemple de la dégradation sous  $N_2$  d'une matrice EPDM non chargée.

On observe une dégradation autour de 450°C, conforme aux valeurs décrite dans la littérature [4]. Par ATG, il est également possible de déterminer le taux de charges résiduel pour l'ensemble des additifs qui restent stables en température (voir Figure II-8). On peut également changer de gaz durant l'essai pour utiliser l'oxygène et dégrader l'ensemble des matières organiques (comme le noir de carbone qui ne se dégrade pas sous azote dans notre cas).

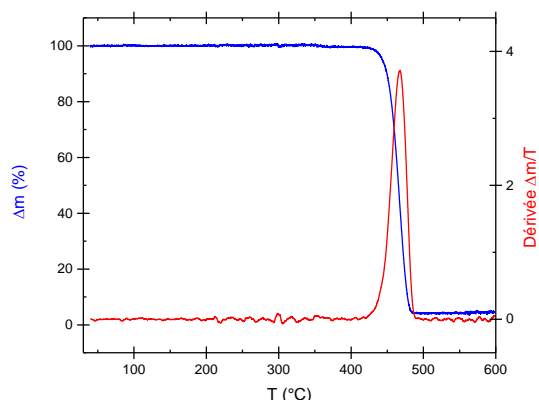


Figure II-7 : thermogramme ATG à 5°C/min sous N<sub>2</sub> jusqu'à 600°C d'une gomme EPDM pure (courbe bleue) et sa dérivée par rapport à la température (courbe rouge)

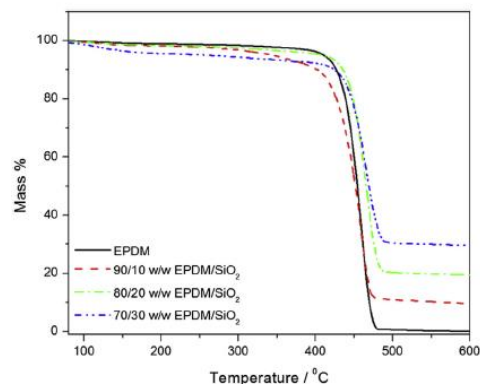


Figure II-8 : thermogramme ATG à 10°C/min sous N<sub>2</sub> jusqu'à 600°C d'une matrice EPDM contenant différents taux de silice [4]

## 2. Interaction rayonnement/matière

Les interactions bien maîtrisées entre la matière et le rayonnement permettent de caractériser les matériaux et de les sonder à différentes échelles de matériau. On peut étudier la réponse d'un matériau soumis à un rayonnement impliquant des photons (visible ou infrarouge) ou des électrons.

### a. Interaction avec la lumière blanche (macroscopie)

Un microscope binoculaire de la marque Leyca® équipé d'une caméra MC171 HD couleur (grossissement : x7,5 à x 60 , 5 Mpixel, résolution : 2,35 μm, taille des images : 2592\*1944 pixels) a été utilisé pour faire des clichés des échantillons. Selon le matériau étudié, les conditions d'exposition à la lumière blanche ont été ajustées de la manière suivante : Temps d'exposition : 30-40 ms ; Gain : 4,0 x ; Saturation : 91,00 et Gamma : 0,55. Les images obtenues sont traitées avec le logiciel « Image J » pour obtenir la couleur moyenne d'un échantillon selon la classification RVB. Les couleurs du spectre visible peuvent être décomposées en une composante rouge, une verte et une bleue (chaque composante est caractérisée par une échelle absolue comprise entre 0 et 255). Le niveau de gris correspond à la moyenne géométrique des trois valeurs obtenues pour chacune des trois couleurs : Rouge, Verte et Bleue.



## b. Interaction avec un rayonnement infrarouge (IRTF)

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (notée IRTF) est une technique qui permet de sonder les liaisons chimiques du matériau. Lorsque l'énergie du rayonnement correspond à l'énergie de résonance d'une fonction chimique, une absorption conduit à un pic caractéristique de la liaison étudiée. L'analyse des spectres IR permet d'attribuer les bandes d'absorption caractéristiques du matériau grâce à une série de tables d'attribution accessibles dans la littérature. Il existe deux techniques d'analyse distinctes :

- L'analyse en transmission : si les échantillons sont suffisamment fins, il est possible d'étudier la transmission du faisceau infrarouge à travers l'épaisseur de l'échantillon pour réaliser des mesures quantitatives. En effet, grâce à la loi de Beer-Lambert, il est possible de remonter aux concentrations des fonctions ciblées.
- L'analyse en réflexion (notée ATR) : lorsque les échantillons sont trop épais (c'est-à-dire qu'il y a saturation du signal en transmission) ou opaque, il est possible d'étudier l'influence du rayonnement infrarouge en surface du matériau (sur une profondeur d'environ 15  $\mu\text{m}$ ). Cette technique n'est donc pas quantitative, bien qu'elle conduit aux mêmes allures de spectre que la transmission.

Toutes les mesures ont été faites en micro-ATR avec un cristal de diamant transparent à l'IR entre  $500\text{ cm}^{-1}$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectromètre Frontier® de chez PerkinElmer® (résolution de  $1\text{ cm}^{-1}$  et 16 scans). Les spectres IR ont été analysés avec le logiciel Spectrum. Les spectres IR obtenus sont systématiquement retracés sur la même ligne de base avant d'être analysés.

### i. Détermination des bandes d'absorption IR de la matrice EPDM

La Figure II-9 montre un spectre IR d'une matrice EPDM non chargée avant réticulation (Nordel 4520, matériau modèle qui sera décrit par la suite) et l'attribution des différentes bandes d'absorption caractéristiques.

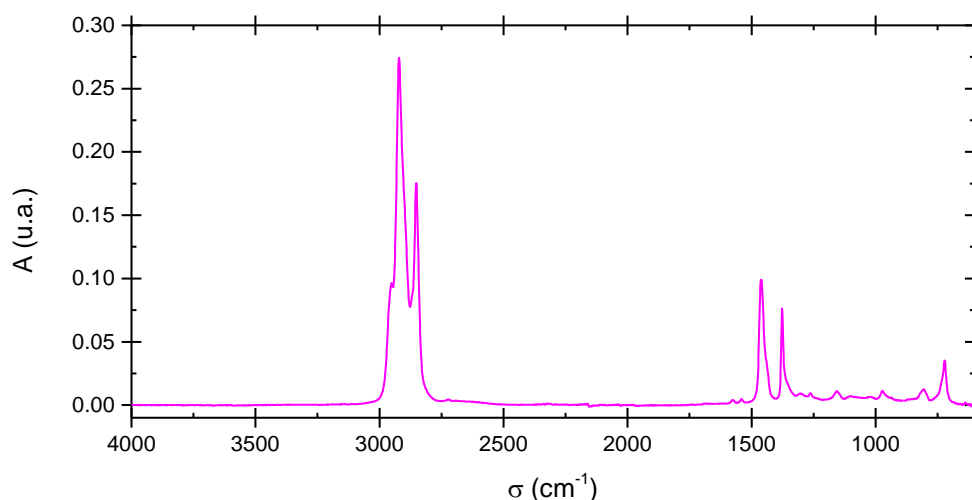


Figure II-9 : spectre ATR d'une gomme EPDM pure (Nordel IP4520)

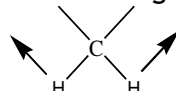
Nature de la liaison	Type de vibration	Nombre d'onde extrait de la littérature [5], [6]	Nombre d'onde obtenu expérimentalement
CH <sub>3</sub>	Elongation antisymétrique	2960 cm <sup>-1</sup>	2954 cm <sup>-1</sup>
	Elongation symétrique	2870 cm <sup>-1</sup>	2871 cm <sup>-1</sup>
CH <sub>2</sub>	Elongation antisymétrique	2925 cm <sup>-1</sup>	2922 cm <sup>-1</sup>
	Elongation symétrique	2850 cm <sup>-1</sup>	2850 cm <sup>-1</sup>
CH		2890 cm <sup>-1</sup>	2896 cm <sup>-1</sup>
CH <sub>2</sub>	Déformation angulaire 	1459 cm <sup>-1</sup>	1470 cm <sup>-1</sup>
CH <sub>3</sub>	Déformation angulaire	1376 cm <sup>-1</sup>	1380 cm <sup>-1</sup>
-(CH <sub>2</sub> )-(n>4)	Vibration du squelette carbonée	745 cm <sup>-1</sup>	722 cm <sup>-1</sup>

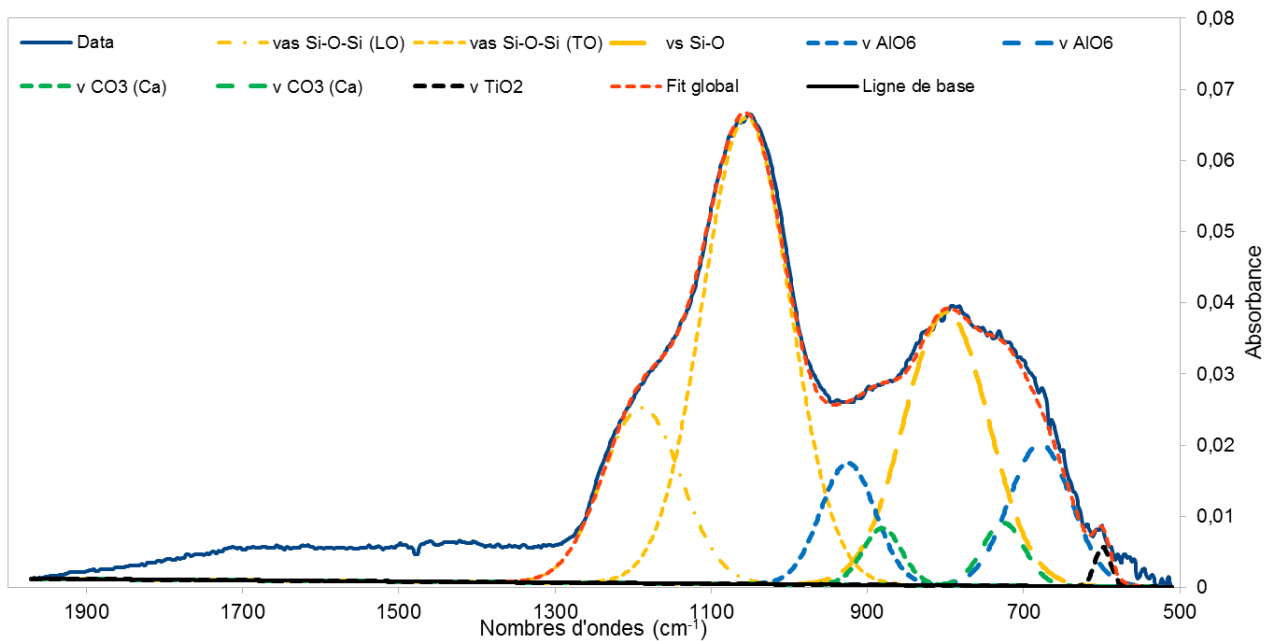
Tableau II-1 : attribution des bandes d'absorption IR caractéristiques d'une gomme EPDM pure

## ii. Quantification du vieillissement thermique

La littérature conclut systématiquement au fait que le vieillissement thermique de la matrice provoque l'apparition de bandes d'absorption IR dans la zone des hydroxyles (entre 3000 cm<sup>-1</sup> et 3500 cm<sup>-1</sup>) et dans la zone des carbonyles (entre 1600 cm<sup>-1</sup> et 1800 cm<sup>-1</sup>). L'EPDM ne possède pas de bandes caractéristiques dans cette zone, ce qui facilite l'analyse du vieillissement. Pour limiter la dispersion des résultats due à l'analyse ATR (perte de signal lorsque le matériau se rigidifie notamment), il est judicieux de normaliser les spectres ATR à l'aide d'une bande d'absorption IR non impactée par le vieillissement. La bande de référence choisie correspond à la déformation angulaire des liaisons C-H (1376 cm<sup>-1</sup>).

## iii. Détermination de la nature chimique des charges

Après analyse ATG des matériaux formulés, il est possible de récupérer les charges résiduelles (avec le noir de carbone sous N<sub>2</sub>, ou sans noir de carbone sous O<sub>2</sub>). En supposant que les charges résiduelles n'ont pas été modifiées par l'exposition à haute température, on peut estimer leur chimie par spectrométrie ATR. La Figure II-10 montre un exemple de spectre ATR (charges résiduelles après dégradation sous O<sub>2</sub>). Les charges minérales ont des signaux caractéristiques plutôt vers les faibles nombres d'onde car les groupes d'atomes caractérisés sont plus lourds que le carbone. Malheureusement, la charge présente de nombreuses bandes d'absorption pour des nombres d'ondes voisins et le massif doit être déconvolué. Les déconvolutions ont été réalisées avec des gaussiennes, en limitant leur nombre autant que se faire se peut. Les bandes ainsi identifiées ont alors été comparées aux résultats issus de la littérature (voir Figure II-10).



**Figure II-10 : déconvolution sur la zone 500 cm<sup>-1</sup>/ 1900 cm<sup>-1</sup> du spectre ATR des charges résiduelles après pyrolyse de la matrice EPDM sous O<sub>2</sub> jusqu'à 600°C**

Espèce chimique	Liaison	Type de vibration	Nombre d'onde expérimentale	Nombre d'onde théorique [6], [7]
SO <sub>2</sub>	Si-O-Si	Elongation antisymétrique (LO mode)	1189 cm <sup>-1</sup>	1175 cm <sup>-1</sup>
	Si-O-Si	Elongation antisymétrique (TO mode)	1055 cm <sup>-1</sup>	1075 cm <sup>-1</sup>
	Si-O-Si	Elongation symétrique	799 cm <sup>-1</sup>	790 cm <sup>-1</sup>
AlO <sub>6</sub> (hexagonale)	Al-O	-	925 cm <sup>-1</sup>	957 cm <sup>-1</sup>
	Al-O	-	679 cm <sup>-1</sup>	674 cm <sup>-1</sup>
CaCO <sub>3</sub>	C-O	-	881 cm <sup>-1</sup>	873 cm <sup>-1</sup>
	C-O	-	726 cm <sup>-1</sup>	713 cm <sup>-1</sup>
TiO <sub>2</sub>	Ti-O	-	599 cm <sup>-1</sup>	588 cm <sup>-1</sup>

**Tableau II-2 : attribution des bandes d'absorption IR caractéristiques des résidus de dégradation**

#### iv. Noir de carbone et diffusion anormale

Le noir de carbone est singulièrement difficile à caractériser en IR car il absorbe sur une large gamme de fréquences. Sa présence engendre une déformation importante du spectre IR avec deux marqueurs caractéristiques (voir Figure II-11) :

- Modification importante de la ligne de base avec une concavité pour des valeurs de nombre d'onde inférieures à 1500 cm<sup>-1</sup> (absorption du rayonnement IR par le noir) ;
- Déformation des massifs avec l'apparition d'une bande IR avec une absorbance inférieure à la ligne de base (cercle vert sur la Figure II-11). Cette déformation est due à la diffusion anormale du rayonnement [8].

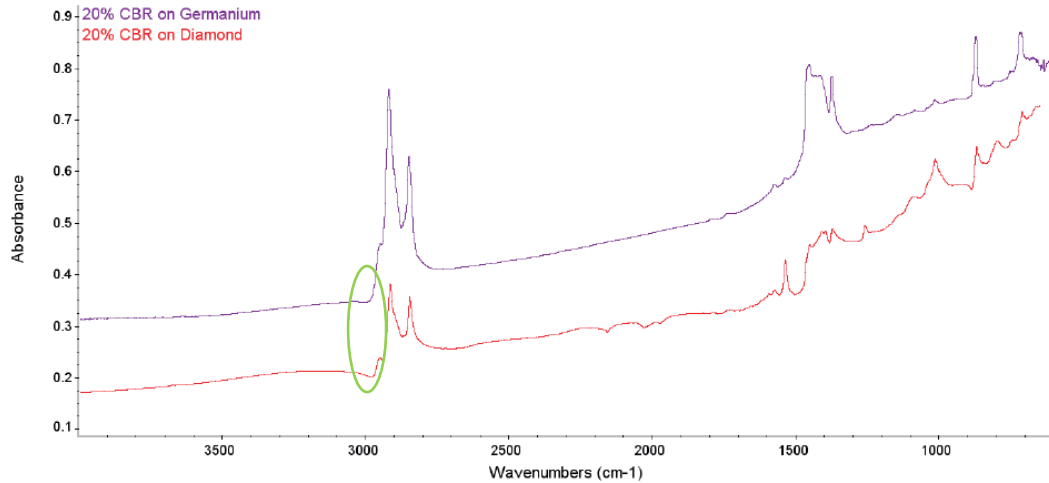


Figure II-11 : influence du noir de carbone sur le spectre ATR de la matrice EPDM dans le cas d'un cristal de germanium (en violet) et d'un cristal de diamant (en rouge) [9]

### c. Interaction avec des électrons (MEB)

Les clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisés avec un appareil Hitachi 4800. Un analyseur de type EDS-rayons X a en outre permis d'étudier la nature chimique des éléments présents. Le faisceau incident entre en contact avec les électrons du nuage électronique des atomes à analyser. Cette collision arrache l'électron d'une couche interne et provoque un trou dans la structure électronique (état électronique instable). Pour minimiser son énergie, un électron d'une couche supérieure reprend cet état fondamental (et perd de l'énergie) en émettant un rayonnement X (voir Figure II-12). La longueur d'onde des rayons émis est une signature des atomes constitutifs des échantillons analysés.

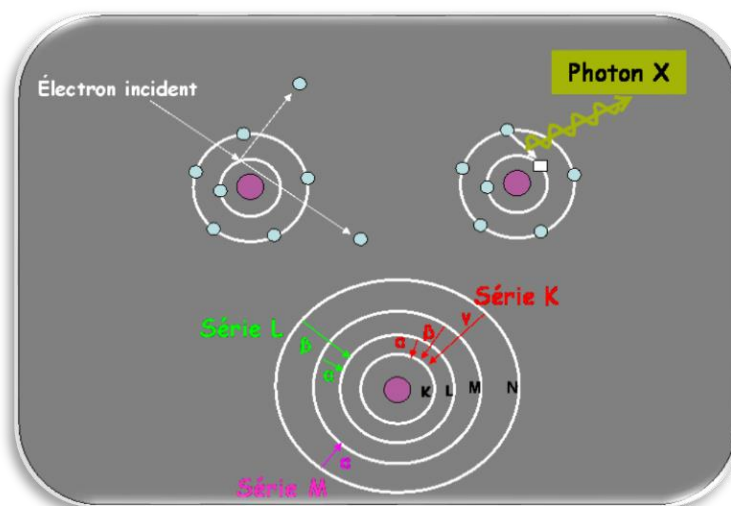


Figure II-12 : production des rayons X et nomenclatures des raies [10]

Les polymères ont tendance à se dégrader sous un faisceau électronique et les clichés MEB doivent donc être réalisés sous des énergies relativement faibles (la tension appliquée est inférieure à 1kV). Pour prévenir leur dégradation, ceux-ci sont métallisés avec un dépôt de

quelques nanomètres d'épaisseur. Ils deviennent alors suffisamment conducteurs pour évacuer les électrons du faisceau et réduire la dégradation. Les clichés X ont ainsi été faits sous une tension de 20 kV.

La zone d'analyse minimale par EDS est de l'ordre du micromètre cube. Il est donc difficile d'analyser des particules nanométriques. Il est également difficile de quantifier des atomes de numéro atomique inférieur à celui du bore. La quantification du carbone est donc théoriquement possible, mais pas aussi précise que pour des atomes avec un numéro atomique supérieur à celui de l'oxygène. On ciblera le carbone pour caractériser une tendance mais il faut rester critique vis-à-vis de son pourcentage relatif. Cette technique est aussi utile pour quantifier la nature chimique des charges minérales présentes.

Deux façons d'analyser les clichés seront présentées :

- L'analyse globale du cliché : elle est faite sur l'ensemble du cliché pour connaître la composition atomique moyenne de l'échantillon.
- L'analyse locale par zone : elle est faite en pointant une zone précise d'un cliché pour connaître sa composition atomique.

### 3. Interaction gaz ou liquide/matière

#### a. Densitométrie

La densité d'un matériau peut être déterminée en appliquant le principe d'Archimède. On pose l'échantillon (dont on connaît la masse initiale à l'état sec dans l'air notée  $m_{sec}$ ) sur le plateau d'une balance qui est immergé dans un bain d'éthanol ( $\rho_{solvant}=0,78 \text{ g/cm}^3$  à  $20^\circ\text{C}$ ). La masse de l'échantillon immergé (noté  $m_{immergé}$ ) permet ainsi de déterminer la masse volumique du polymère (noté  $\rho_{polymère}$ ) par la formule suivante :

$$\rho_{polymère} = \frac{1}{1 - \frac{m_{immergé}}{m_{sec}}} * \rho_{solvant}$$

#### b. Gonflement

Le taux de gonflement (noté Q) d'un matériau par un solvant bien choisi (qui a un paramètre d'interaction de Flory proche de 0,5) permet d'accéder à la longueur moyenne entre nœuds de réticulation (en supposant un réseau parfaitement homogène et isotrope). La dilatation du réseau dans les trois dimensions permet d'identifier la masse molaire  $M_c$  des chaînes élastiquement actives (i.e. responsables des propriétés mécaniques du matériau à grandes déformations). Les chaînes pendantes (ou bouts de chaîne) ne participent pas à l'extension de volume.

$$Q = \frac{m_{gonflée \text{ à l'équilibre}}}{m_{séchée \text{ après gonflement}}}$$

avec Q : taux de gonflement,  $m_{gonflée \text{ à l'équilibre}}$  : masse de l'échantillon gonflé après 72h en immersion dans le solvant et  $m_{séchée \text{ après gonflement}}$  : masse de l'échantillon séché après le test de gonflement.

De plus, les chaînes libres (i.e. non liées de manière covalente à la matrice) passent en solution. Ainsi, les taux de gel et d'extractibles peuvent être quantifiés de la manière suivante :

$$\tau_{extractibles} = \frac{m_{séchée\ avant\ gonflement} - m_{séchée\ après\ gonflement}}{m_{séchée\ avant\ gonflement}}$$

$$\tau_{gel} = (1 - \tau_{extractibles}) * 100$$

avec  $\tau_{extractibles}$  : taux d'extractibles de l'échantillon,  $\tau_{gel}$  : fraction de gel de l'échantillon (en %) et  $m_{séchée\ avant\ gonflement}$  : masse initiale de l'échantillon avant gonflement.

La théorie de Flory-Rehner permet de remonter à la valeur de  $M_c$  :

$$M_c = \frac{\rho_{polymère}}{\nu}$$

avec  $\rho_{polymère}$  : masse volumique du polymère (en g/cm<sup>3</sup>) et  $\nu$  : concentration en chaînes élastiquement actives (en mol/cm<sup>3</sup>) déterminée par l'équation de Flory-Rehner suivante :

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

avec  $V$  : volume molaire du solvant (en cm<sup>3</sup>/mol),  $\chi$  : paramètre d'interaction de Flory-Huggins entre l'élastomère et le solvant,  $V_{r0}$  : fraction volumique de polymère dans le réseau gonflé dont l'expression est donnée ci-dessous :

$$V_{r0} = \frac{1}{1 + \frac{(Q - 1) * \rho_{polymère}}{\rho_{solvant}}}$$

avec  $\rho_{solvant}$  : masse volumique du solvant (0,78 g/cm<sup>3</sup> pour le cyclohexane).

Les différents EPDM ont été immergés dans le cyclohexane pendant 72h à 25°C. Le paramètre d'interaction de Flory est supposé constant au cours du vieillissement et vaut 0,321 pour le couple cyclohexane/EPDM [11].

### c. Dérivation chimique

Pour réaliser la dérivation chimique sur les EPDM vieillis, deux gaz ont été utilisés sur des séries d'échantillons différentes pour identifier leurs différentes fonctions chimiques :

- Traitement NH<sub>3</sub> : 300 mL d'une solution d'ammoniac diluée (27 wt%) dans l'eau (N° CAS : 1336-21-6) sont versés dans un dessiccateur de 6 L, les échantillons vieillis sont posés sur une plaque en céramique au-dessous de la solution. Le dessiccateur est

hermétiquement clos durant 1 semaine à température ambiante. Deux types de réactions vont alors avoir lieu :

- Réaction acido-basique :  $\text{RCOOH} + \text{NH}_3 \rightarrow (\text{RCOO}^-, \text{NH}_4^+)$
  - Réaction de transamidification :  $\text{RCOOR}' + \text{NH}_3 \rightarrow \text{RCONH}_2 + \text{R}'\text{OH}$
- Traitement  $\text{SO}_2$  : 28g de poudre de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (N° CAS : 7757-83-7) sont déposés au fond d'un dessiccateur de 6 L. 20 mL de HCl à 35% (N° CAS : 7647-01-0) sont ensuite versés avec précaution sur le  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  pour former le  $\text{SO}_2$  gazeux et le dessiccateur est hermétiquement clos pendant 1 semaine à température ambiante. La seule réaction attendue est la décomposition des hydroperoxydes en hydrosulfates :
    - $\text{POOH} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{POSO}_2\text{OH}$ .

L'efficacité du traitement sera vérifiée par spectrométrie en IRTF en comparant les spectres des échantillons avant et après traitement chimique.

#### d. Sorption d'eau

Deux séries de mesures de sorption d'eau ont été menées en parallèle : le test en immersion dans de l'eau distillée et dans une enceinte climatique DVS (pour Dynamic Vapor Sorption) régulée en température et en humidité relative. Dans les deux cas, c'est la méthode gravimétrique qui a été retenue. La quantité d'eau absorbée par l'échantillon a été déterminée selon la formule suivante :

$$\Delta m = \frac{m(t) - m_0}{m_0} * 100$$

avec  $m(t)$  : masse de l'échantillon à l'instant  $t$  et  $m_0$  : masse initiale de l'échantillon sec.

##### i. Etude en immersion

Pour étudier la sorption d'eau d'un matériau, on peut réaliser le test en immersion. Ainsi, on pèse un échantillon, initialement sec, que l'on place dans un grand volume d'eau distillée et on pèse régulièrement l'échantillon (après avoir essuyé la surface de ce dernier) jusqu'à obtenir une masse stable. Dans la suite du mémoire, si la température de test n'est pas précisée, les valeurs de sorption ont été mesurées systématiquement à 70°C. Pour un test en immersion, l'activité de l'eau (notée  $a$ ) est fixe et vaut l'unité.

##### ii. Etude avec une enceinte DVS

Pour étudier la sorption d'eau d'un matériau sous différents pourcentages d'humidité relative, une enceinte DVS a été utilisée. L'appareil est équipé d'une microbalance permettant de suivre, en temps réel, l'évolution de la masse d'un échantillon (entre 30 et 100 mg environ) sous une humidité relative et une température fixées par l'expérimentateur (voir Figure II-13). L'acquisition informatique réduit considérablement la répétition induite par les tests en immersion. L'avantage de la DVS est de pouvoir

caractériser la réponse d'un matériau à différentes activités de l'eau. On définit l'activité (notée  $a$ ) par la relation suivante :

$$a = \frac{\% \text{ Humidité relative}}{100} = \frac{p_e}{p_{sat}}$$

avec  $p_e$  : pression partielle d'eau dans l'enceinte DVS autour de l'échantillon et  $p_{sat}$  : pression de vapeur saturante d'eau.

Deux machines ont été utilisées : une DVS SMS 1000® de chez SMS® et une DVS IGAcorp® de chez Hiden®. La DVS IGAcorp présente l'avantage de pouvoir sécher les échantillons jusqu'à 350°C à l'intérieur de l'enceinte grâce à un four spécial, tandis qu'il faut sécher au préalable les échantillons sous cloche à vide pendant une nuit pour la DVS SMS. Dans les deux cas, la température de séchage utilisée est 100°C.

Le protocole d'étude de la sorption d'eau à différentes activités est identique pour les deux machines de manière à pouvoir ensuite comparer les résultats (voir Figure II-14).

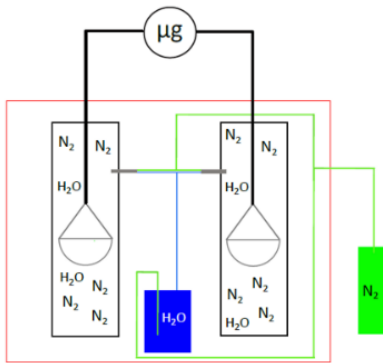


Figure II-13 : schéma de principe d'une DVS

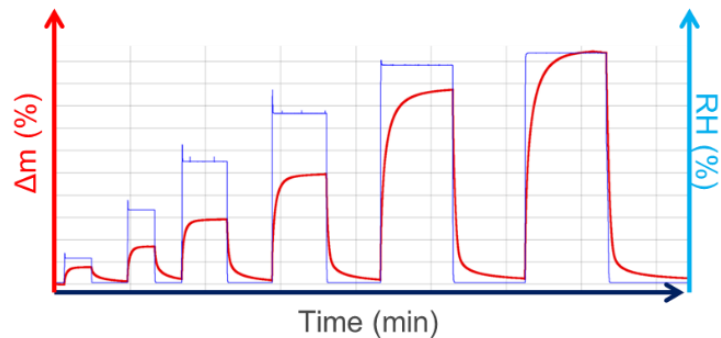


Figure II-14 : créneau d'analyse utilisé pour caractériser les échantillons en DVS

Utiliser un signal de type créneau permet de suivre la masse d'un même échantillon à plusieurs humidités relatives, mais aussi de connaître la quantité d'eau qui reste dans l'échantillon à l'issue d'un cycle de sorption/désorption.

Ainsi, la détermination de la prise en eau sur la phase d'absorption pour chaque humidité relative est définie par :

$$\Delta m = \frac{m(t) - m_{t0}}{m_{t0}} * 100$$

avec  $m(t)$  : masse de l'échantillon à l'instant  $t$  et  $m_{t0}$  : masse d'eau juste avant le début d'une nouvelle phase de sorption.

Si après le séchage, la masse de l'échantillon est plus grande que la masse initiale de l'échantillon sèche, alors il existe une quantité d'eau « de structure » qui est « chimiquement » ou « fortement » liée à la matrice. L'élimination de cette eau nécessite d'apporter une énergie plus importante (i.e. augmenter la température de désorption) pour être retirée de l'échantillon.



Lorsque le temps de mesure est suffisamment long, il est possible de déterminer la quantité d'eau à l'équilibre pour chaque humidité relative définie par l'expérimentateur (voir Figure II-14). Ainsi, tracer une isotherme de sorption revient à tracer l'ensemble des prises en eau à l'équilibre en fonction de l'activité en eau.

La cinétique de sorption s'apprécie sur la phase transitoire (voir Chapitre 1). Le principal désavantage de la DVS est, que sur la phase ascendante du créneau, la valeur de l'humidité dépasse la valeur de consigne fixée par l'utilisateur. Le créneau en humidité n'est donc pas parfait et cette surexposition en humidité sur les premiers temps de mesure tend à surestimer la cinétique de sorption d'eau.

Si la détermination de la quantité d'eau à l'équilibre est relativement robuste, la détermination de la cinétique de diffusion est quant à elle beaucoup plus incertaine.

### iii. Modélisation de la sorption

Le phénomène de sorption se décompose en deux étapes : une première phase transitoire et une seconde d'équilibre. Pour étudier les résultats expérimentaux obtenus en DVS et en immersion, tous les résultats ont été modélisés avec les modèles de sorption présentés dans le chapitre 1. Les modélisations ont été faites avec le logiciel Origin® et un algorithme d'optimisation est de type Levenberg-Marquardt et une tolérance  $\chi^2$  égale à  $10^{-9}$ .

## II. Présentation des matériaux

Deux catégories d'EPDM ont été étudiés : les matériaux dits « modèles » et les matériaux dits « industriels ». On présentera ci-après les nomenclatures utilisées dans le manuscrit, les différentes compositions et l'utilité d'étudier ces différents matériaux.

### 1. Matériaux modèles

Pour comprendre les mécanismes de sorption et de vieillissement d'un EPDM, on a fabriqué, en collaboration avec le LRCCP, trois types d'EPDM modèles. On a conservé la matrice identifiée comme celle utilisée dans les matériaux industriels dans la thèse de Ben Hassine [11], mais on a fait varier le système de réticulation entre les différents types d'EPDM (réticulation au soufre ou au peroxyde).

#### a. Formulation et nomenclature

La matrice utilisée est commercialisée par Dow Chemical Company sous l'appellation Nordel IP 4520. Les pourcentages relatifs en monomères (caractérisés par IR [11] et RMN [12]) sont :

Nordel IP 4520	% PE	%PP	%ENB
% massique	50	45	5
% molaire	59,5	39,2	1,3

Tableau II-3 : composition chimique de la gomme EPDM Nordel IP 4520

Trois systèmes de réticulation sont étudiés (les différentes formulations sont récapitulées dans le Tableau II-4) :

- Un système au soufre dit semi-efficace (noté EPDM A) avec un rapport massique accélérateurs/soufre = 1,5 ;
- Un système au soufre dit efficace (noté EPDM B) avec un rapport massique accélérateurs/soufre = 5 ;
- Un système au peroxyde dicumyle (noté EPDM C).

Les valeurs indiquées dans le Tableau II-4 sont exprimées en phr (per hundred rubber ou pour cent équivalent de matrice). Cela permet définir la masse de chaque matériau en raisonnant à partir d'une base 100 unité massique (kg, g ou mg) de matrice. C'est le système d'unité couramment usité dans le domaine des élastomères.

Rôle	Ingrédients	EPDM A	EPDM B	EPDM C
Elastomère	Nordel IP4520	100	100	100
Activateurs de vulcanisation	ZnO	5	5	-
	Acide stéarique	1	1	-
Agents de réticulation	Soufre	4	1,2	-
	Peroxyde Luperox DC 40	-	-	5
Accélérateurs de vulcanisation	MBTS	4	4	-
	TMTD	2	2	-
Co-agent	TAC 70	-	-	2

**Tableau II-4 : formulation des EPDM modèles (en phr)**

Ces formulations ont été choisies pour révéler l'impact du système de réticulation sur les propriétés de sorption d'eau et le vieillissement thermique des EPDM. Deux systèmes de réticulation au soufre (EPDM A et B) ont été étudiés, car ils sont proches de l'application industrielle. Les deux taux de soufre (toutes choses égales par ailleurs) devraient permettre de suivre une éventuelle influence de la densité de réticulation. Un seul EPDM réticulé au peroxyde (qui n'est pas utilisé dans notre application industrielle) est choisi pour étudier l'influence de la nature chimique du système de réticulation. Les caractérisations DSC et IR de chaque additif sont détaillées en Annexe B.

#### b. Mise en forme

La mise en forme des matériaux commence par le malaxage des gommages à crues avec les différents additifs. Tous les mélanges ont été réalisés à partir d'un seul batch sur mélangeur à cylindres selon la norme NF ISO 2393. Un essai rhéométrique (MDR2000 à 170°C, norme ISO 6502) permet d'optimiser les conditions de cuisson de chaque mélange. Les temps optimaux de cuisson à 170°C sont de 10 min pour le mélange A, 20 min pour le mélange B et 22 min pour le mélange C comme on peut le voir dans le Tableau II-5.

	EPDM A	EPDM B	EPDM C
$C_{min}$ (dN.m)	0,3	0,3	0,4
$C_{max}$ (dN.m)	20,1	14,6	19,1
$\Delta C$ (dN.m)	19,8	14,4	18,7
$ts_2$ (min:s)	02:08	03:18	0:50
$t_{98}$ (min:s)	09:59	19:08	21:48
Temps de réticulation à 170°C	10 min	20 min	22 min

Tableau II-5 : propriétés rhéométriques des mélanges à 170°C

avec  $C_{min,max}$  : couples minimal et maximal mesurés par le rhéomètre (en dN.m),  $\Delta C$  : différence de couple (en dN.m),  $ts_2$  : temps pour atteindre le double du couple initial du mélange cru et  $t_{98}$  : temps pour atteindre 98% du couple expérimental maximal.

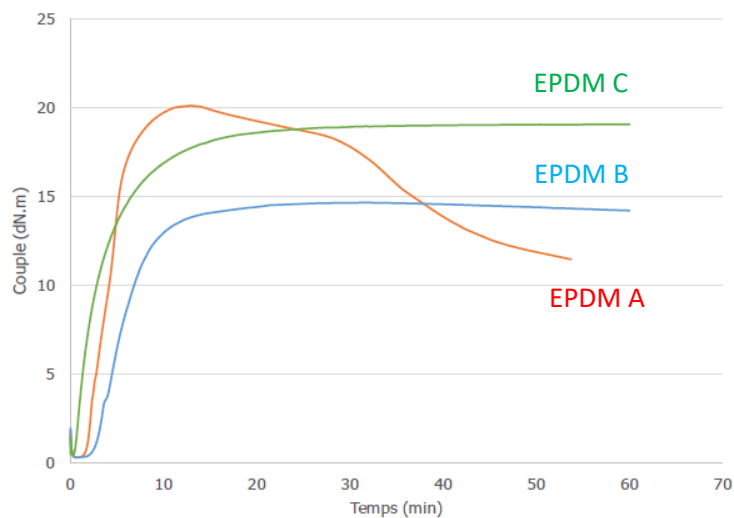


Figure II-15 : rhéogrammes des trois EPDM modèles à 170°C

La Figure II-15 montre les différents rhéogrammes obtenus à 170°C pour les trois EPDM modèles. On observe que l'EPDM A (4 phr de soufre) possède un mécanisme de réversion très marqué par rapport à l'EPDM B (1,2 phr de soufre). En effet, la quantité de soufre étant beaucoup plus importante dans l'EPDM A, les ponts soufrés sont statistiquement plus longs et le matériau est plus sensible à la maturation/réversion.

Les différentes formulations ont été vulcanisées au  $t_{98\%}$  dans des moules carrés de 30 cm par 30 cm avec une épaisseur comprise entre 0,6 et 0,7 mm.

### c. Propriétés initiales des EPDM modèles

Après fabrication, les propriétés physico-chimiques des matériaux ont été mesurées.

#### i. Caractérisation thermique

Pour les trois EPDM, la  $T_g$  se trouve autour de -48°C (voir Figure II-1 pour sa détermination) et l'enthalpie de la phase inconnue (voir Figure II-3 pour sa détermination) a une valeur

autour de 3 J/g. L'EPDM C réticulé avec du peroxyde présente un large pic résiduel, de faible amplitude, associé à la présence de peroxyde non dégradé (voir Figure II-4 pour sa détermination).

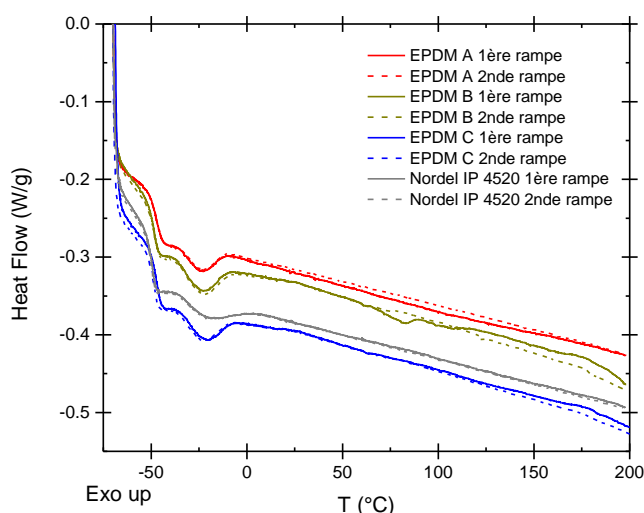


Figure II-16 : thermogrammes DSC des trois EPDM modèles et de la gomme non chargée lors de deux rampes successives à 10°C/min

	Nordel IP4520	EPDM A	EPDM B	EPDM C
T <sub>g</sub> (°C)	-49	-48	-49	-48
ΔH <sub>inc.</sub> (J/mol)	2,43	3,03	3,26	3,04
T <sub>pic<sub>inc.</sub></sub> (°C)	-21	-23	-24	-23
ΔH <sub>perox.</sub> (J/mol)	0	0	0	3,6

Tableau II-6 : caractérisation thermique de la gomme non chargée et les trois EPDM modèles

avec T<sub>g</sub> : la température de transition vitreuse (en °C), ΔH<sub>inc.</sub> : enthalpie associée à la phase inconnue (en J/mol), T<sub>pic<sub>inc.</sub></sub> : température au maximum du pic de la phase inconnue (en °C) et ΔH<sub>perox.</sub> : enthalpie associée à la décomposition des hydroperoxydes (en J/mol).

## ii. Caractérisation Infra-rouge

L'analyse IR permet de mieux appréhender la nature chimique des liaisons présentes dans l'EPDM. Les spectres ATR obtenus sur l'ensemble de la gamme de fréquence sont présentés en Annexe C. Les Figure II-17 et Figure II-18 montrent les comparaisons de l'EPDM C (réticulé au peroxyde) avec la gomme non chargée. On observe peu de différences et l'on retrouve les bandes d'absorption IR classiques d'un EPDM (qui sont récapitulés sur le Tableau II-7).

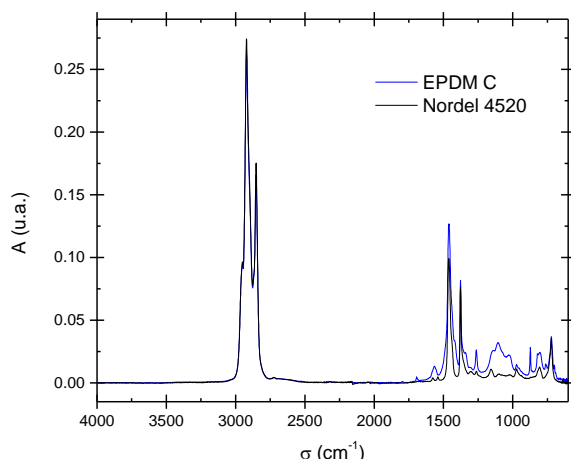


Figure II-17 : comparaison des spectres ATR de la gomme non chargée (en noir) et l'EPDM C (en bleu) sur la gamme 4000-600  $\text{cm}^{-1}$

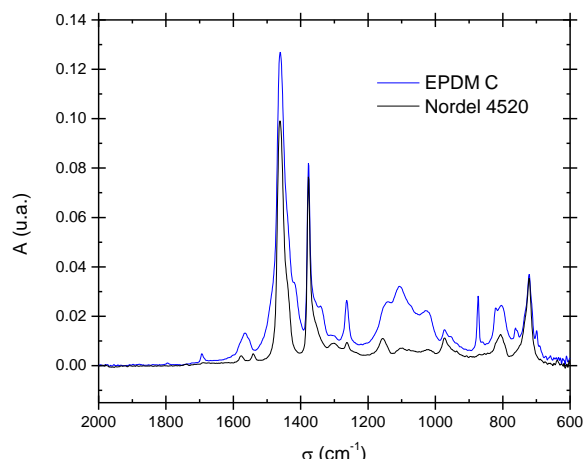


Figure II-18 : zoom des spectres ATR de la gomme non chargée (en noir) et l'EPDM C (en bleu) sur la gamme 2000-600  $\text{cm}^{-1}$

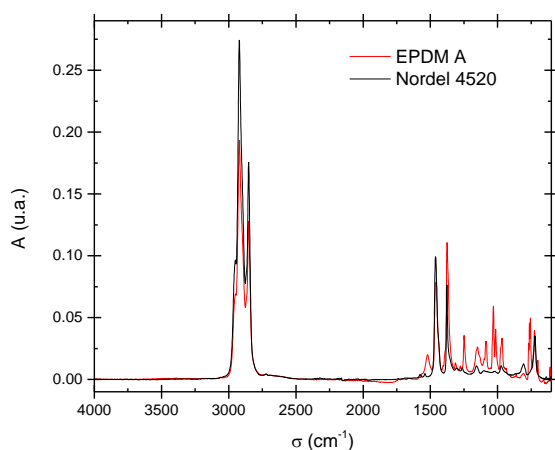
Nature de la liaison	Type de vibration	Nombre d'onde extrait de la littérature [5], [6]	Nombre d'onde obtenu expérimentalement
CH <sub>3</sub>	Elongation antisymétrique	2960 $\text{cm}^{-1}$	2954 $\text{cm}^{-1}$
	Elongation symétrique	2870 $\text{cm}^{-1}$	2871 $\text{cm}^{-1}$
CH <sub>2</sub>	Elongation antisymétrique	2925 $\text{cm}^{-1}$	2922 $\text{cm}^{-1}$
	Elongation symétrique	2850 $\text{cm}^{-1}$	2850 $\text{cm}^{-1}$
CH		2890 $\text{cm}^{-1}$	2896 $\text{cm}^{-1}$
CH <sub>2</sub>	Déformation angulaire	1459 $\text{cm}^{-1}$	1470 $\text{cm}^{-1}$
CH <sub>3</sub>		1376 $\text{cm}^{-1}$	1380 $\text{cm}^{-1}$
-(CH <sub>2</sub> )-(n>4)	Vibration du squelette carbonée	745 $\text{cm}^{-1}$	722 $\text{cm}^{-1}$

Tableau II-7 : attribution des bandes d'absorption IR caractéristiques d'une matrice EPDM

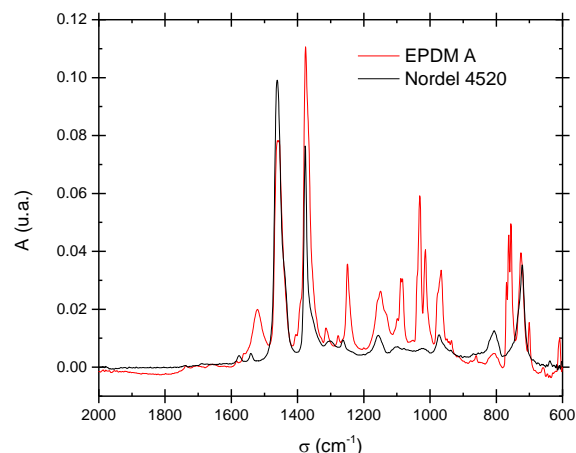
Des nouvelles bandes d'absorption IR sont identifiées dans l'EPDM A réticulé au soufre tel qu'indiqué dans le Tableau II-8.

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution
619, 669, 1076	Vibration d'élongation symétrique C-S
1248, 1150, 1032, 1014	Vibration caractéristique de l'accélérateur résiduel MBTS
972	Vibration d'élongation de N-C-S=S des molécules de TMTD résiduelles
1538, 1590	Vibration d'élongation du C=O du stérate de Zinc (COO <sup>-</sup> du carboxylate de Zinc)

Tableau II-8 : attribution des principales bandes d'absorption IR caractéristiques d'un EPDM vulcanisé au soufre [11]

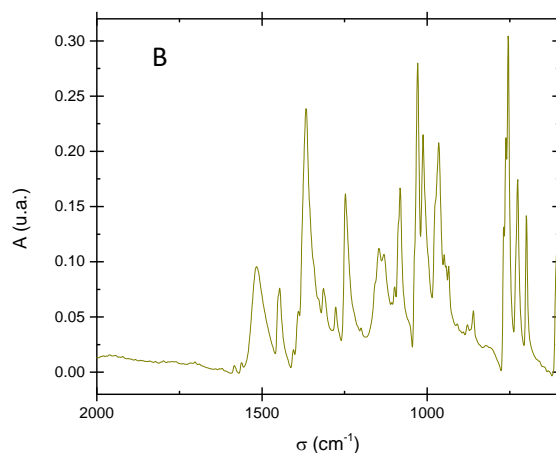
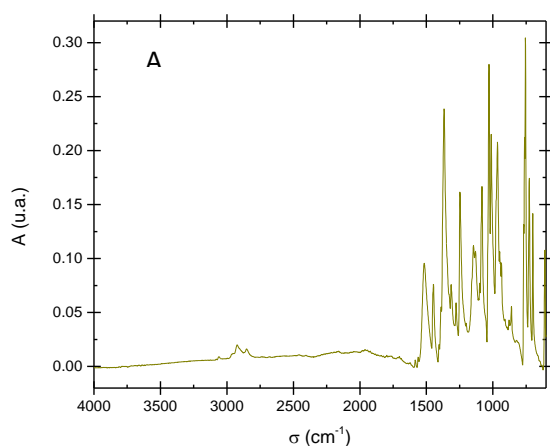


**Figure II-19 : comparaison des spectres ATR de la gomme non chargée (noir) et l'EPDM A (rouge) sur la gamme 4000-600  $\text{cm}^{-1}$**



**Figure II-20 : zoom des spectres ATR de la gomme non chargée (noir) et l'EPDM A (rouge) sur la gamme 2000-600  $\text{cm}^{-1}$**

Certains signaux caractéristiques sont ceux attendus pour des ponts de réticulation soufrés, les autres correspondent à des additifs résiduels de mise en forme : les liaisons du MBTS, TMTD et le complexe carboxylate entre l'acide stéarique et le zinc qui est aussi présent dans l'EPDM C.



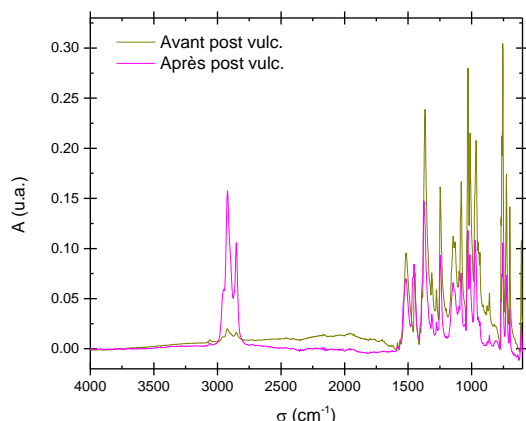
**Figure II-21 : spectre ATR de l'EPDM B sur la gamme 4000-600  $\text{cm}^{-1}$  (A) et 2000-600  $\text{cm}^{-1}$  (B)**

Concernant l'EPDM B, le spectre ATR peut paraître surprenant (voir Figure II-21). En effet, les bandes d'absorption caractéristiques de l'EPDM sont mélangées à celles caractéristiques des additifs résiduels qui n'ont pas réagi. Ce résultat est connu pour les EPDM vulcanisés au soufre. Il résulte d'une surface assez rugueuse formée pendant la phase de refroidissement des plaques. Cette pellicule provient de la migration/exsudation des additifs résiduels.

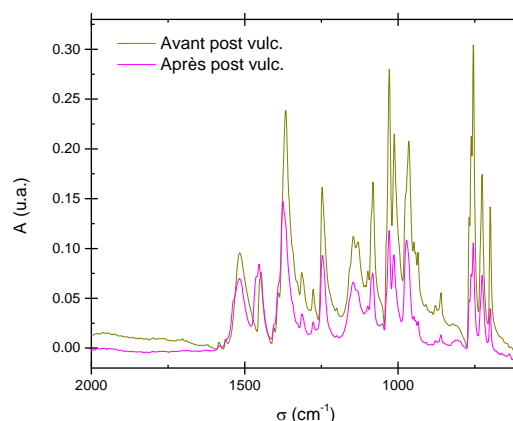
Cette migration trouve elle-même son origine dans l'excès de soufre utilisé pour l'EPDM A. La quantité d'additifs résiduels est ainsi beaucoup plus importante pour la formulation B. Au refroidissement, le seuil de solubilité peut être dépassé, et les additifs migrent alors en surface pour minimiser l'entropie du mélange.

Les Figure II-22 et Figure II-23 montrent les spectres ATR de l'EPDM B avant et après 3h de post-vulcanisation à 150°C en étuve. On observe que les bandes d'absorption IR caractéristiques de l'EPDM sont beaucoup plus nettes et que les bandes des additifs ont

disparu (en même temps que la pellicule blanchâtre en surface) après l'étape de post-vulcanisation.



**Figure II-22 : comparaisons des spectres ATR de l'EPDM B avant (jaune) et après post-vulcanisation à 150°C pendant 3h (magenta) sur la gamme 4000-600 cm<sup>-1</sup>**



**Figure II-23 : zoom des spectres ATR de l'EPDM B avant (jaune) et après post-vulcanisation à 150°C pendant 3h (magenta) sur la gamme 2000-600 cm<sup>-1</sup>**

### iii. Caractérisation par gonflement

La Figure II-24 montre le gonflement dans le cyclohexane des trois EPDM après sortie de moule et après une post-vulcanisation de 3h à 150°C pour les EPDM réticulés au soufre. La Figure II-25 montre l'évolution du taux d'extractibles dans les mêmes conditions.

A l'issue de l'étape de mise en forme, on observe que le taux d'extractibles dans les EPDM réticulés au soufre est plus important que dans l'EPDM réticulé au peroxyde.

Lorsque l'on réalise 3h de post-vulcanisation à 150°C, le taux d'extractibles diminue drastiquement pour passer de 5,6% à 0,5% pour l'EPDM A et 4,8% à 2% pour l'EPDM B. De plus, le gonflement diminue après post-vulcanisation et l'EPDM A gonfle moins que l'EPDM B. Enfin, le gonflement de l'EPDM B après post-vulcanisation est proche du gonflement de l'EPDM C. Le Tableau II-9 récapitule l'ensemble des densités des différents EPDM mesurées par densimétrie (voir protocole dans la partie I.3.a.).

Densité	EPDM A	EPDM B	EPDM C
Sortie presse	0,90	0,89	0,86
Après post vulc.	0,89	0,88	

**Tableau II-9 : récapitulatif des différentes densités des trois EPDM modèles après fabrication, mais aussi après post-vulcanisation pour les EPDM A et B**

En supposant que les conditions de la théorie de Flory-Rehner sont respectées, le Tableau II-10 récapitule la concentration en chaîne élastiquement actives ( $\nu$ ) et la masse entre deux nœuds de réticulation successifs ( $M_c$ ) des différents EPDM après fabrication et post-vulcanisation.

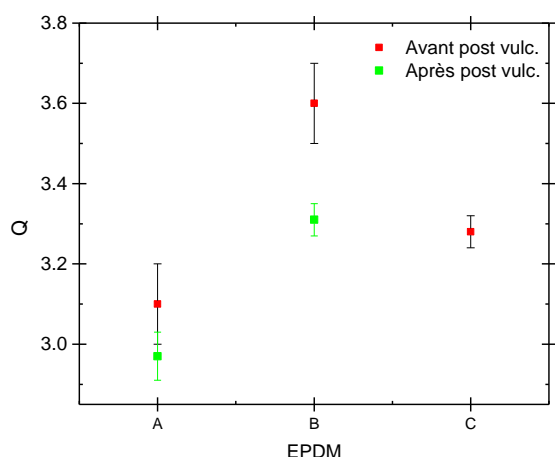


Figure II-24 : évolution du gonflement pour les trois EPDM modèles après fabrication (en rouge) et après post-vulcanisation pour les EPDM A et B (en vert)

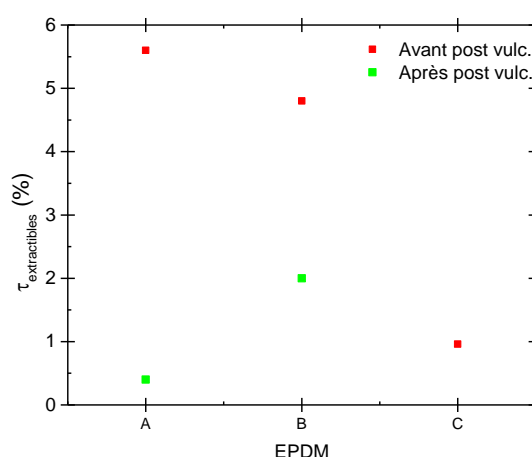


Figure II-25 : évolution du taux de gel pour les trois EPDM modèles après fabrication (en rouge) et après post-vulcanisation pour les EPDM A et B (en vert)

Matériaux	EPDM A		EPDM B		EPDM C	
	v (mol/L)	Mc (kg/mol)	v (mol/L)	Mc (kg/mol)	v (mol/L)	Mc (kg/mol)
Sortie presse	0,48	1,86	0,33	2,68	0,44	1,97
Après post vulc.	0,53	1,69	0,41	2,14		

Tableau II-10 : récapitulatif des différentes concentrations en chaînes élastiquement actives et des masses entre nœuds de réticulation pour les différents EPDM modèles après fabrication, mais aussi après post-vulcanisation pour les EPDM réticulés au soufre

La présence d'additifs qui n'ont pas réagi à l'issue de l'étape de mise en forme est mise à valeur à travers l'évolution du taux d'extractibles. Cette notion de migration d'additifs est aussi mise en évidence par Delor-Jestin [13]. La couche de dépôt en extrême surface est susceptible d'altérer les mécanismes de vieillissement car elle peut modifier la perméation de l'oxygène. Dans le cas présent, le vieillissement est très accéléré comme on le verra par la suite. Ainsi, cette couche disparaît rapidement et ne gêne pas l'étude sur le vieillissement thermique.

#### iv. Caractérisation visuelle

Le Tableau II-11 montre les différentes teintes des 3 EPDM modèles. Les deux EPDM soufrés (EPDM A et B) ont une teinte jaune tandis que l'EPDM réticulé (EPDM C) au peroxyde est transparent. La détermination de la teinte a été faite sur la base du code de couleurs RVB.

a)				b)				c)			
Rouge	Vert	Bleu	Gris	Rouge	Vert	Bleu	Gris	Rouge	Vert	Bleu	Gris
254	227	154	211	239	213	161	205	241	232	218	230

Tableau II-11 : teintes après fabrication a) EPDM A ; b) EPDM B et c) EPDM C



## 2. Matériaux industriels

### a. Nomenclature

La jonction rétractable à froid est un accessoire multi-composant relativement complexe. On peut notamment distinguer deux composants principaux en élastomère : la protection externe et le corps électrique.

- La protection externe est en contact avec le milieu extérieur (sables ou terres). Ce composant peut-être mono/multicouche comme nous le verrons par la suite. Sa fonction principale est de protéger les autres composants de l'environnement externe (humidité etc.)
- Le corps électrique est le composant qui est en contact avec le raccord électrique (potentiel le plus élevé : 12kV sur le réseau de distribution) et l'écran de la jonction (potentiel fixé à 0 V). Ce composant assure donc l'isolation électrique de la jonction. Le corps est toujours constitué de trois couches :
  - Une couche haute permittivité interne ;
  - Une couche isolante ;
  - Une couche semi-conductrice externe.

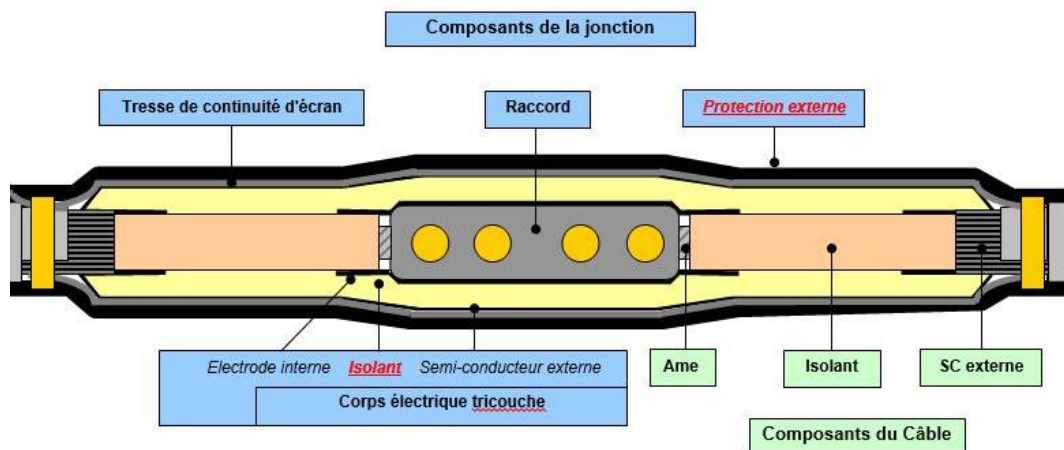


Figure II-26 : schéma en coupe d'une jonction HTA RF

Par souci de confidentialité, les noms des fabricants dont les jonctions sont étudiées doivent rester anonymes. Ainsi, une nomenclature particulière sera utilisée pour décrire l'ensemble des 6 matériaux EPDM industriels étudiés (voir Figure II-27 et Figure II-28).



Figure II-27 : présentation des matériaux de la protection externe



Figure II-28: présentation des matériaux du corps électrique

Cette étude porte uniquement sur l'étude des EPDM. La composition de ces EPDM est complexe et confidentielle. Cependant, il est important de faire une étude physico-chimique préliminaire pour avoir une idée relativement précise de la formulation, du pourcentage massique des différentes espèces présentes, etc.

## b. Mise en forme des échantillons

Les jonctions ont été achetées prêtes à être utilisées sur le terrain. Afin d'étudier l'édifice multicouche, il est nécessaire de séparer physiquement les différentes couches d'EPDM. Les jonctions ont été divisées « en quarts » puis découpées en tranches élémentaires à l'aide d'une pareuse (voir Figure II-29). A l'issue de cette découpe, on obtient des tranches d'épaisseur comprise entre 0,5 mm et 3 mm de manière contrôlée (voir Figure II-30). Pour cette étude, on a conservé les tranches les plus fines possibles et l'épaisseur varie entre 0,5 et 0,8 mm.

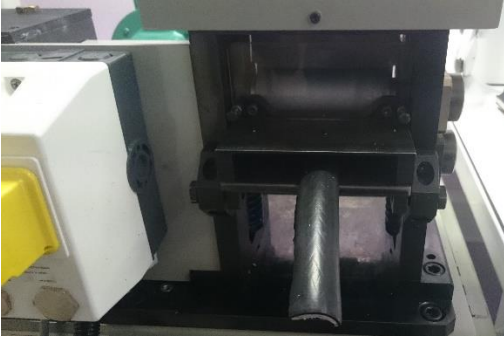


Figure II-29 : pareuse pour découper les jonctions en couche mince



Figure II-30 : résultat de la découpe après passage de la jonction dans la pareuse

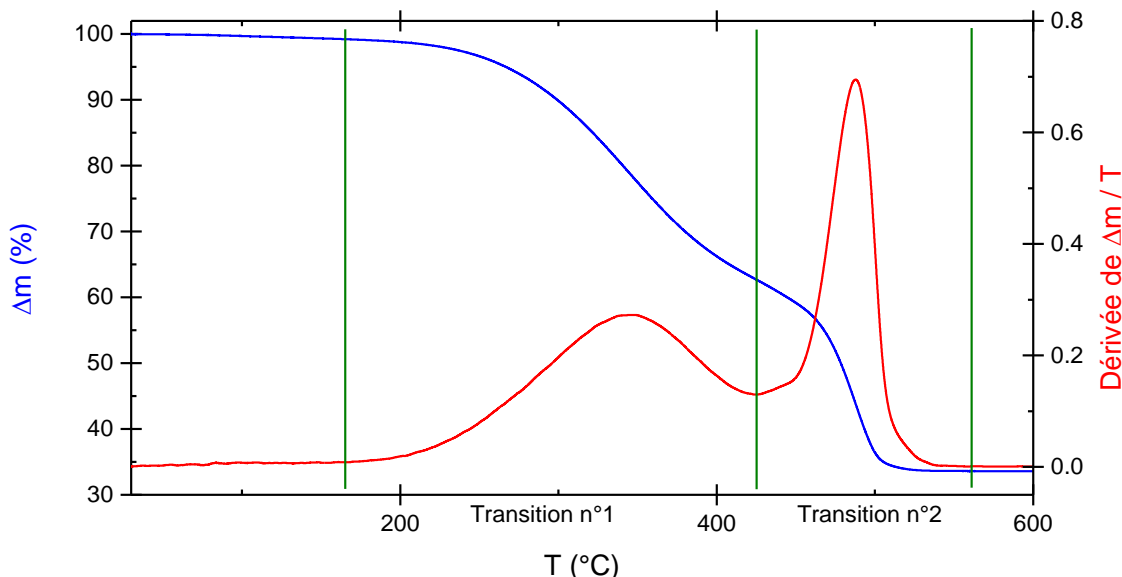
## c. Composition des différents EPDM industriels

Afin d'appréhender la composition des différents EPDM, une combinaison de techniques expérimentales complémentaires a été utilisée. On commencera par présenter les résultats obtenus par ATG pour déterminer les fractions massiques relatives des différentes phases (matrices et additifs), puis les analyses MEB et infrarouge pour identifier la nature chimique des charges présentes.

### i. Caractérisation par ATG

La Figure II-31 montre l'évolution d'une courbe typique de dégradation d'un EPDM industriel (ici A1) dans le four d'une ATG sous  $N_2$ . Trois grandeurs peuvent être estimées :

- La perte de masse durant la transition n°1, qui renseigne sur le pourcentage massique d'huile de formulation présent dans le matériau ;
- La perte de masse durant la transition n°2, qui renseigne sur le pourcentage massique d'EPDM présent ;
- La valeur au plateau au-delà de 550°C qui renseigne sur le pourcentage massique de charges présentes (charges minérales + noir de carbone).

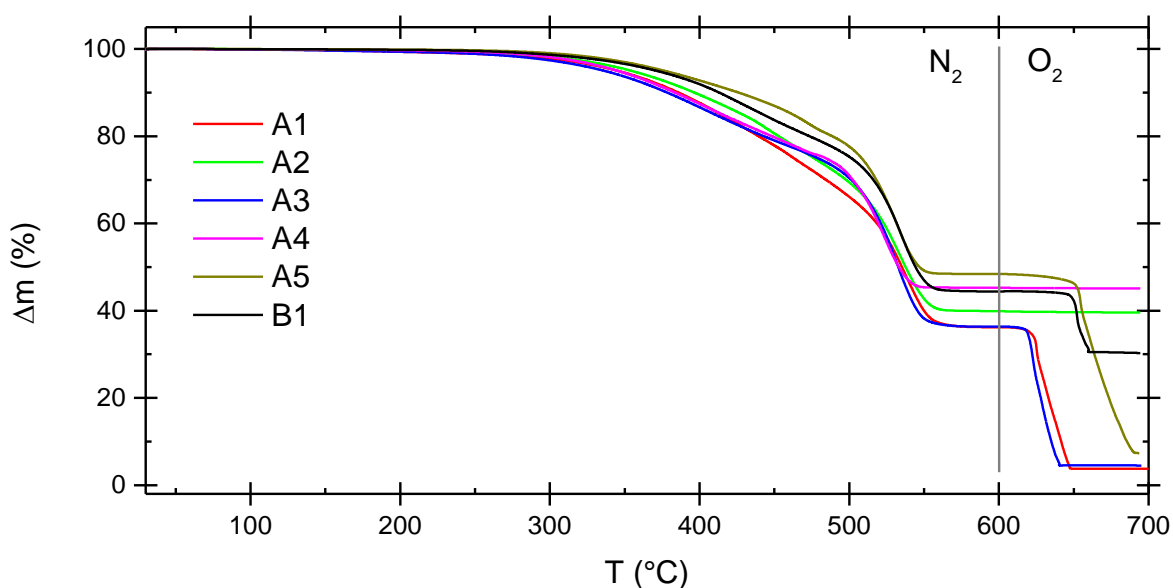


**Figure II-31 : thermogramme ATG à 5°C/min sous 100% N<sub>2</sub> jusqu'à 600°C de A1 (courbe bleue) et sa dérivée par rapport à la température (courbe rouge)**

Pour déterminer la plage de températures de chaque dégradation, on utilise la dérivée de la courbe de perte de masse en fonction de la température. La séparation des pics n'étant pas très bien définie, on choisira la température pour laquelle la valeur de la dérivée est minimale entre les deux pics. L'influence de la vitesse de rampe (5°C/min, 10°C/min ou 20°C/min) est présentée en Annexe C.

Pour caractériser le taux de noir de carbone, il est intéressant de faire une dégradation sous oxygène pour dégrader les charges carbonées et récupérer uniquement les charges minérales.

On réalise une montée sous azote jusqu'à 600°C puis, on change de gaz pour ôter le carbone et les résidus organiques sous oxygène.



**Figure II-32 : thermogramme ATG à 20°C/min sous 100% N<sub>2</sub> jusqu'à 600°C puis 100% O<sub>2</sub> jusqu'à 700°C des 6 EPDM industriels**

La Figure II-32 montre les pertes de masse des 6 EPDM industriels dans ces conditions (20°C/min sous N<sub>2</sub> jusqu'à 600°C), une seconde rampe sous O<sub>2</sub> à 20°C/min jusqu'à 700°C. Le taux de noir de carbone correspond à la différence relative de masse entre 600°C et 650°C, celui de charge minérale est mesuré en fin de rampe. Les variations de masse entre 650°C et 700°C sont liées à la dégradation du CaCO<sub>3</sub>.

En multipliant ainsi les expériences pour chaque matériau, on obtient les compositions suivantes :

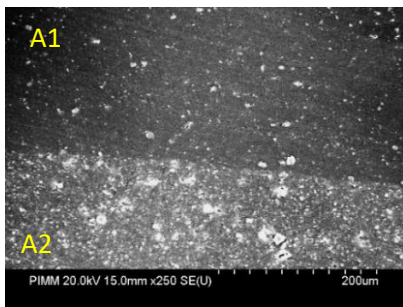
Matériaux	Huile	EPDM	Noir de carbone	Charges minérales
A1	33%	29%	25%	13%
A2	26%	35%	1%	39%
A3	23%	39%	32%	6%
A4	25%	30%	0%	45%
A5	21%	31%	4%	44%
B1	21%	35%	10%	34%

**Tableau II-12 : récapitulatif des pourcentages massiques des différents composants dans les EPDM industriels**

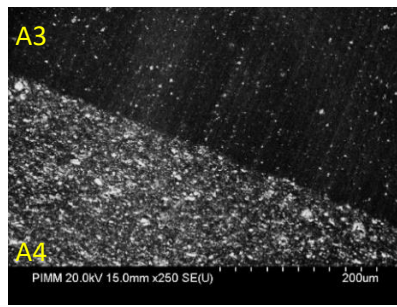
La matrice EPDM représente un tiers de la masse totale, ce qui est approximativement égal aux taux d'huile de formulation. L'extraction Soxhlet (à l'acétone) confirme ces taux. La nature chimique de l'huile n'a toutefois pas été déterminée. La littérature mentionne l'utilisation d'une huile de type paraffinique [14], qui n'aurait donc pas d'affinité avec l'eau. L'ensemble des charges représente le dernier tiers de la formulation, leurs natures chimiques peuvent être très diverses. Identifier, par exemple, la structure du noir de carbone est extrêmement compliqué (même si les différences de températures de dégradation sous O<sub>2</sub> laissent penser à des grades de noir de carbone différents sur la Figure II-32). Une détermination grossière de la nature chimique des charges minérales est possible grâce à une analyse au MEB-EDS et en IRTF sur les résidus de dégradation obtenus par ATG et sur les films initiaux.

## ii. Caractérisation par MEB-EDS

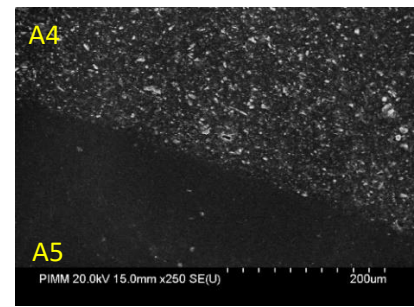
L'ensemble des clichés MEB a été fait sur des couches de 30 µm d'épaisseur environ (découpées au microtome à froid). Les matériaux sont anisotropes et peu homogènes. Les images montrent une composition et une organisation locale du matériau, qui ne peuvent pas correspondre à la structure globale (voir Figure II-33 à Figure II-35).



**Figure II-33 : cliché MEB de l'interface A1 et A2**



**Figure II-34 : cliché MEB de l'interface A3 et A4**



**Figure II-35 : cliché MEB de l'interface A4 et A5**

On observe très distinctement les charges minérales. En revanche, le noir de carbone n'est pas observable à cette échelle de mesure. On observe cependant que la concentration en charges minérales (les points blancs) est plus faible dans les matériaux A3 et A5.

Les analyses EDS ont été faites de trois manières différentes pour estimer les pourcentages massiques relatifs :

- Une analyse globale d'un cliché dans chaque matériau pour obtenir la composition atomique de l'ensemble du cliché ;
- Une analyse ciblée uniquement sur les charges présentes dans les films. L'expérimentateur sélectionne des charges à analyser. 10 analyses au minimum ont été faites dans différentes zones pour chaque matériau. Cependant, rien ne garantit que l'ensemble des charges présentes ait été testées. Il y a probablement des répétitions et peut-être des oublis ;
- Pour parer à cela, une analyse globale des clichés a été faite sur les résidus de dégradation après pyrolyse des films EPDM sous oxygène. Dans ces conditions, la matrice et le noir de carbone ont entièrement disparu pour laisser place aux charges minérales.

La quantification des atomes de carbone n'est pas absolue. Elle n'a été réalisée que dans l'objectif de révéler une présence de noir de carbone. Cette stratégie fonctionne, les films des matériaux A1 et A3 (riches en noir de carbone selon l'analyse ATG) ont un pourcentage relatif en atome de carbone beaucoup plus important que les matériaux A2 et A4 notamment. L'aluminium, le silicium, le calcium, le zinc et le titane ont été dosés pour l'ensemble des matériaux. Les résultats sont synthétisés sur les Figure II-36 à Figure II-41.

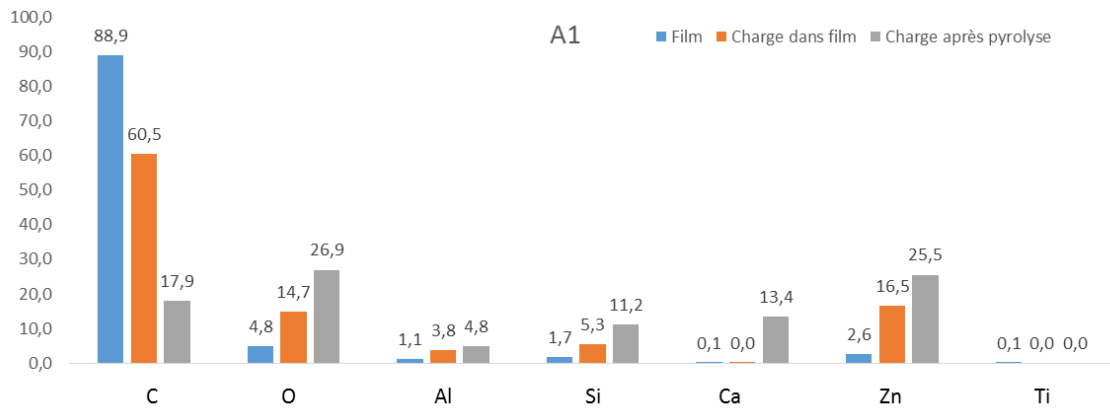


Figure II-36 : pourcentage massique relatif présent dans A1 par analyse globale d'images (bleu), en pointant les charges (orange) et après pyrolyse de A1 (gris)

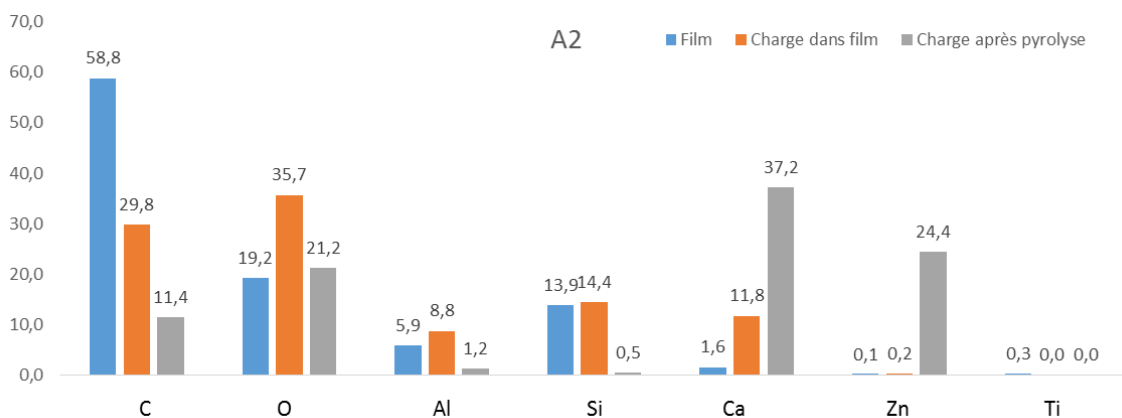


Figure II-37 : pourcentage massique relatif présent dans A2 par analyse globale d'images (bleu), en pointant les charges (orange) et après pyrolyse de A2 (gris)

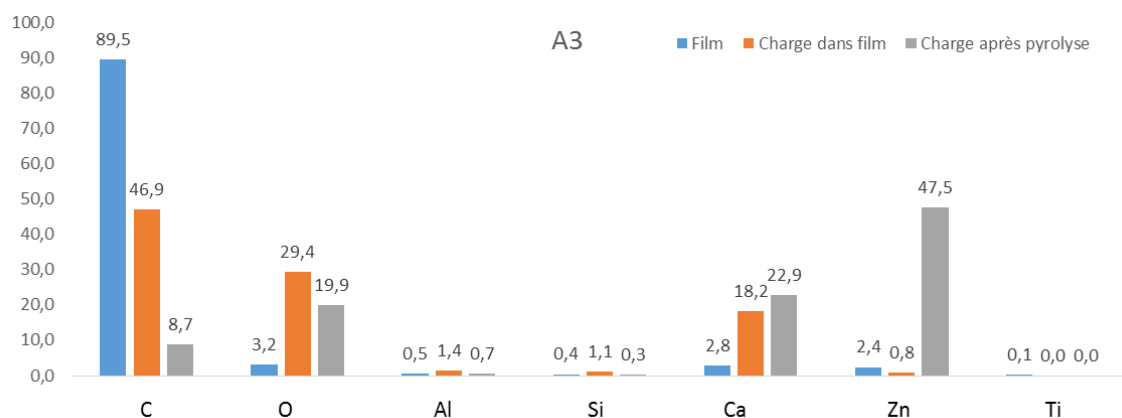


Figure II-38 : pourcentage massique relatif présent dans A3 par analyse globale d'images (bleu), en pointant les charges (orange) et après pyrolyse de A3 (gris)

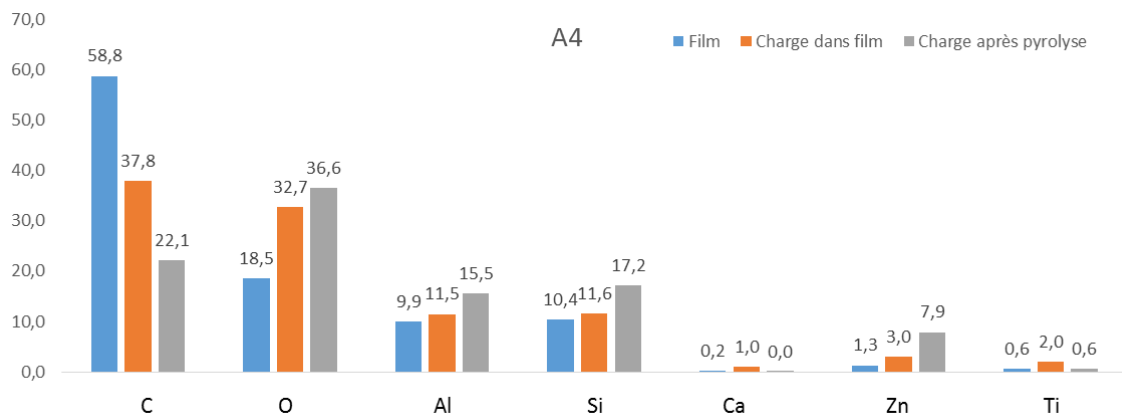


Figure II-39 : pourcentage massique relatif présent dans A4 par analyse globale d'images (bleu), en pointant les charges (orange) et après pyrolyse de A4 (gris)

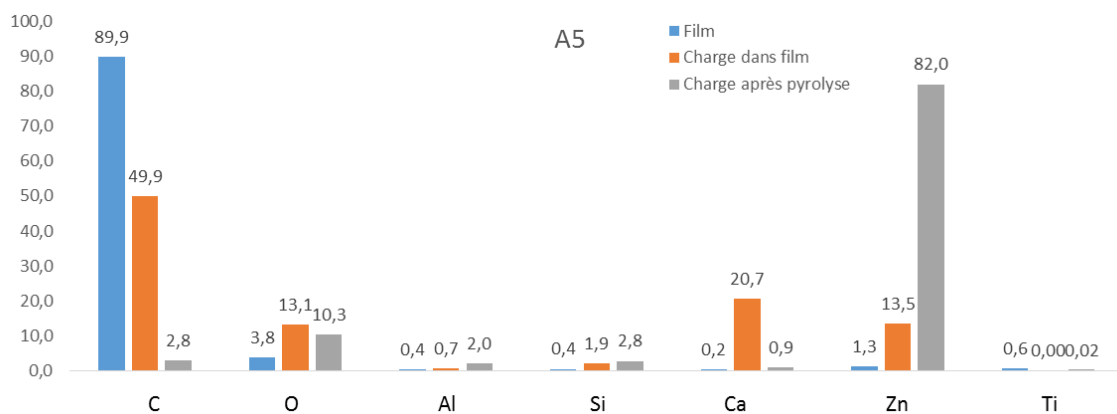


Figure II-40 : pourcentage massique relatif présent dans A5 par analyse globale d'images (bleu), en pointant les charges inclus (orange) et après pyrolyse de A5 (gris)

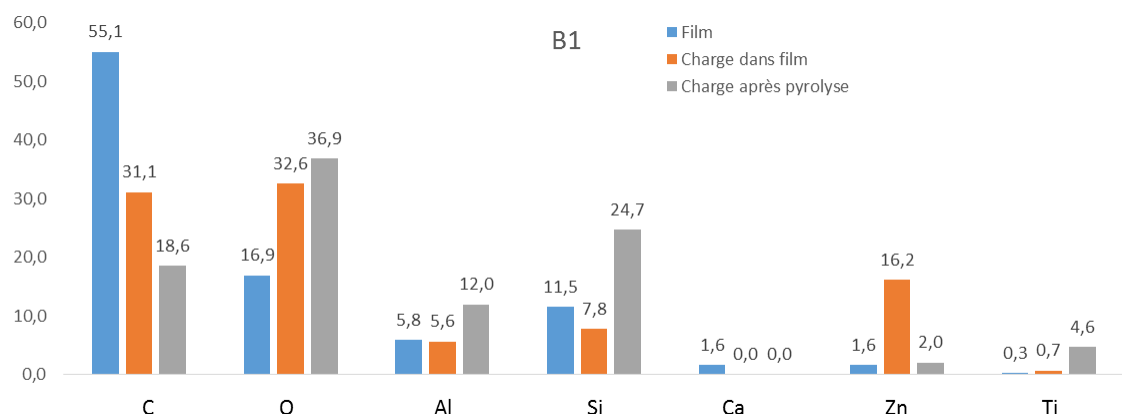


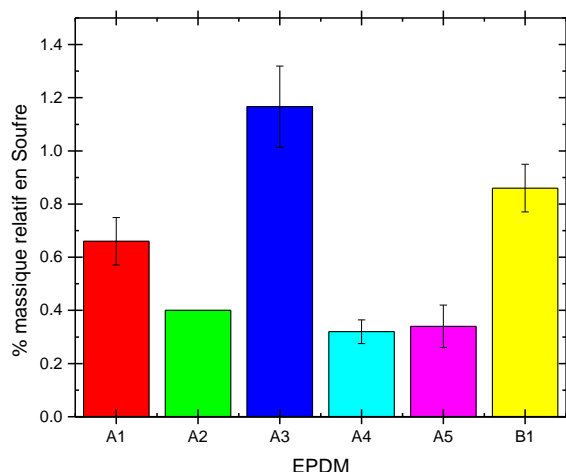
Figure II-41 : pourcentage massique relatif présent dans B1 par analyse globale d'images (bleu), en pointant les charges inclus (orange) et après pyrolyse de B1 (gris)

L'analyse par zone permet également d'imaginer la dispersion des charges au sein du film. Les mesures plus spécifiques des charges montrent un taux de carbone plus faible que celui obtenu globalement. La charge n'est pas forcément affleurante, la poire d'interaction au MEB étant de l'ordre du micromètre.

Cette technique permet de révéler la nature chimique des charges inaccessible en analyse d'images. Par exemple, le calcium ressort nettement sur les Figure II-37 (pour A2), Figure II-38 (pour A3) et Figure II-40 (pour A5), tandis que le zinc ressort nettement lorsque l'on pyrolyse l'échantillon sur l'ensemble des échantillons. Quant au silicium et l'aluminium, on les retrouve, à quelques exceptions près, à des taux relatifs constants.

L'analyse par zone présente le défaut d'être dépendante des zones choisies. C'est très difficile d'analyser toutes les charges à partir d'un seul cliché et on peut donc manquer des charges qui sont présentes en très faible quantité, comme le titane qui est présent sur les Figure II-39 (pour A4) et Figure II-41 (pour B1).

En analysant les clichés moyens des films, on met en évidence la présence d'atomes de soufre (voir Figure II-42), ce qui permet de clairement d'affirmer que tous les systèmes industriels étudiés sont réticulés au soufre.



**Figure II-42 : pourcentage massique relatif en atomes de soufre calculé pour les 6 EPDM industriels**

Si les atomes ont été identifiés, les liaisons autour de ces atomes ne sont pas quantifiables au MEB. L'analyse IRTF permet de sonder les liaisons interatomiques.

### iii. Caractérisation par spectrométrie IRTF

Pour essayer de remonter à la composition chimique des charges minérales, on a d'abord analysé les signaux présents des différents résidus après pyrolyse. On a ensuite vérifié que ces pics ne provenaient pas de la pyrolyse elle-même par comparaison aux spectres obtenus sur les films initiaux.

#### $\alpha$ . Caractérisation des résidus après pyrolyse sous $O_2$

La Figure II-43 montre les spectres ATR de quatre résidus d'EPDM (A1, A2, A4 et B1) après pyrolyse sous  $O_2$  jusqu'à  $600^\circ C$ . On se limite ici aux EPDM avec un fort taux de charges minérales (l'analyse des matériaux A3 et A5 est décrite en Annexe D). Le résidu de pyrolyse est caractérisé par un massif IR compris entre  $500\text{ cm}^{-1}$  et  $1400\text{ cm}^{-1}$ .



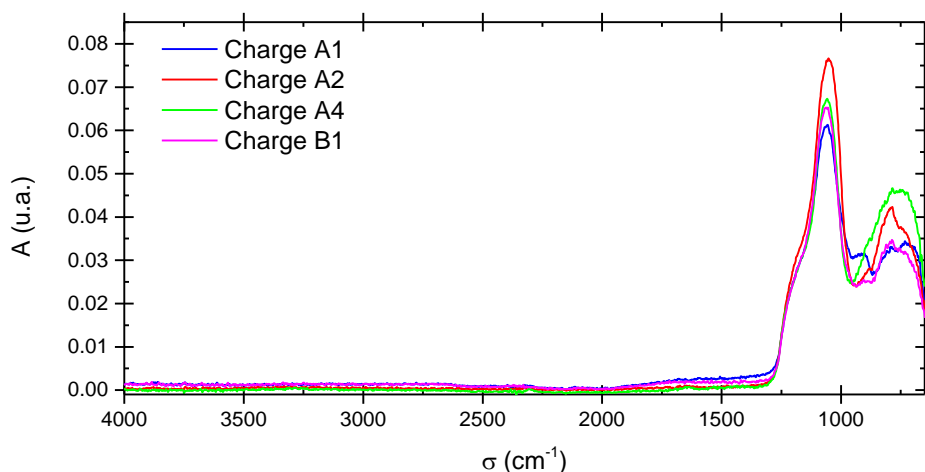


Figure II-43 : spectre ATR de quatre résidus d'EPDM après pyrolyse sous O<sub>2</sub> à 600°C

La quantification des espèces chimiques a été faite comme décrit dans la partie I.2.b.iii). L'ensemble des déconvolutions est présenté en Annexe D.

Après déconvolution, on retrouve les bandes d'absorption IR de quatre charges différentes : SiO<sub>2</sub>, AlO<sub>6</sub>, CaCO<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub>. L'épaulement que l'on observe entre 1400 cm<sup>-1</sup>/1900 cm<sup>-1</sup> est caractéristique de la présence de CaCO<sub>3</sub>.

### β. Caractérisation des charges dans les films initiaux

La Figure II-44 montre la superposition des spectres IR du film d'EPDM industriel et de son résidu après pyrolyse sous O<sub>2</sub> pour le matériau A4. Il y a une bonne superposition des spectres entre 500 cm<sup>-1</sup> et 1400cm<sup>-1</sup>.

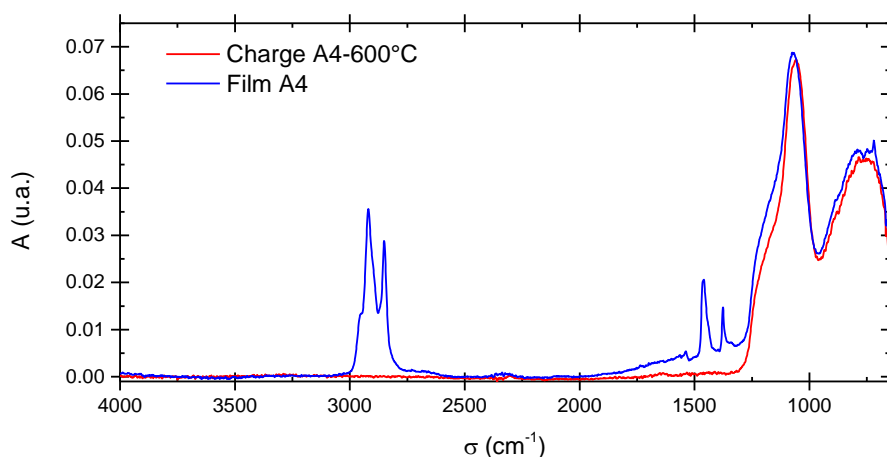


Figure II-44 : superposition des spectres ATR d'un film de matériau A4 (courbe bleue) et de son résidu après pyrolyse sous O<sub>2</sub> (courbe rouge)

En ajoutant les pics caractéristiques d'un EPDM, on obtient le spectre IR entier du matériau A4 (voir Figure II-45 pour un zoom de la zone entre 500 cm<sup>-1</sup> et 1900 cm<sup>-1</sup>). Il y a une légère modification des nombres d'onde, mais la corrélation avec le signal global reste très bonne. La géométrie autour de l'atome d'aluminium semble bien se rapprocher de la géométrie hexagonale, ce qui peut confirmer la présence de métakaolin dans les différentes couches. La corrélation avec le matériau A2 est également présentée en Annexe D.

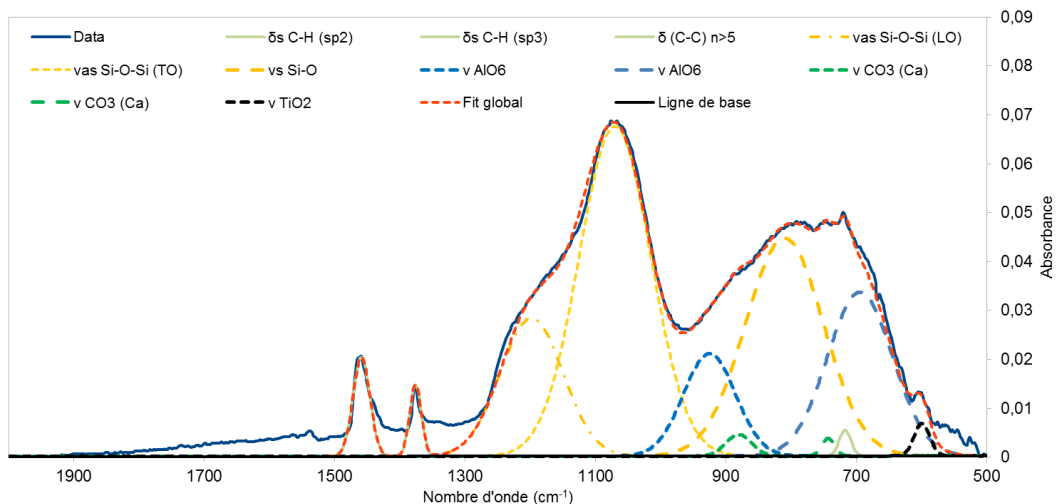


Figure II-45 : déconvolution du spectre ATR du matériau A4 entre 500  $\text{cm}^{-1}$  et 1900  $\text{cm}^{-1}$

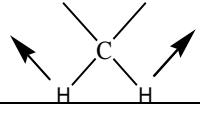
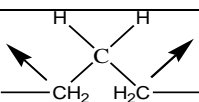
Espèce chimique	Liaison	Type de vibration	Nombre d'onde expérimentale	Nombre d'onde théorique [6], [7]
$\text{SiO}_2$	Si-O-Si	Elongation antisymétrique (LO mode)	1198 $\text{cm}^{-1}$	1175 $\text{cm}^{-1}$
	Si-O-Si	Elongation antisymétrique (TO mode)	1070 $\text{cm}^{-1}$	1075 $\text{cm}^{-1}$
	Si-O-Si	Elongation symétrique	810 $\text{cm}^{-1}$	790 $\text{cm}^{-1}$
$\text{AlO}_6$ hexagonale	Al-O	-	925 $\text{cm}^{-1}$	957 $\text{cm}^{-1}$
	Al-O	-	694 $\text{cm}^{-1}$	674 $\text{cm}^{-1}$
$\text{CaCO}_3$	C-O <sub>3</sub>	-	880 $\text{cm}^{-1}$	873 $\text{cm}^{-1}$
	C-O <sub>3</sub>	-	717 $\text{cm}^{-1}$	713 $\text{cm}^{-1}$
$\text{TiO}_2$	Ti-O	-	599 $\text{cm}^{-1}$	588 $\text{cm}^{-1}$
EPDM	C-H (sp <sup>2</sup> )	Déformation angulaire 	1459 $\text{cm}^{-1}$	1470 $\text{cm}^{-1}$
	C-H (sp <sup>3</sup> )		1376 $\text{cm}^{-1}$	1380 $\text{cm}^{-1}$
	C-C (n>5)		743 $\text{cm}^{-1}$	722 $\text{cm}^{-1}$

Tableau II-13 : attribution des bandes d'absorption IR caractéristiques d'une matrice EPDM industrielle (ici le matériau A4)

Pour ces massifs composés de la superposition de nombreuses bandes d'absorption, la déconvolution du signal n'est malheureusement pas unique. Si la présence de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{AlO}_6$ ,  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{TiO}_2$  est confirmée par analyses EDS et IRTF, la nature des charges n'est pas confirmée par le formulateur.

#### iv. Caractérisation par DSC

##### α. Quantité d'antioxydants

La concentration d'antioxydants a été identifiée par la mesure du TIO (voir partie I.1.a.iv)). La Figure II-46 montre les allures des thermogrammes obtenus à trois températures différentes pour le matériau A2. Ces courbes ne sont pas conventionnelles car on semble distinguer deux plateaux distincts à la différence des autres matériaux. Des additifs sont souvent mélangés lors de la formulation et l'on a probablement ici un stigmate de « l'effet cocktail » des antioxydants.

Ainsi, le TIO obtenu pour l'ensemble des matériaux industriels est reportés ci-dessous. Malgré la multiplicité des tests réalisés, les TIO pour A1 et A3 n'ont pas pu être caractérisés de manière précise (dégradation trop rapide).

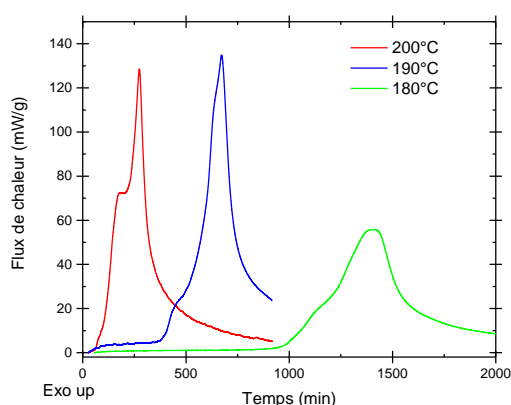


Figure II-46 : thermogrammes TIO pour A2 à 200°C (rouge), 190°C (bleu) et 180°C (vert)

Matériaux	TIO 180°C (en min)	TIO 190°C (en min)	TIO 200°C (en min)
A1			
A2	1335	601	215
A3			
A4	1784	839	370
A5	1967	974	541
B1	1925	1080	473

##### β. Propriétés thermiques

Les six EPDM industriels ont tous une température de transition vitreuse autour de  $-60^{\circ}\text{C}$  (voir protocole en I.1.a.i). On retrouve l'endotherme réversible autour de  $-25^{\circ}\text{C}$  pour l'ensemble des matériaux dont on ne connaît pas l'origine exacte (voir protocole en I.1.a.ii). En revanche son amplitude dépend du matériau.

On observe des différences concernant certains matériaux :

- A1 et A3 présentent un endotherme irréversible très large centré  $150^{\circ}\text{C}$ . Ce pic est caractéristique de la décomposition des POOH (voir partie I.1.a.iii). Ce pic est présent sur les matériaux dont le TIO est très faible. C'est probablement la mise en forme du matériau qui a provoqué une dégradation prématurée de ces couches.
- A3 et A4 présentent un endotherme réversible autour de  $43^{\circ}\text{C}$ . Ce petit pic est généralement associé à la cristallisation des segments polyéthylènes ( $\Delta H_{f0}$  est pris égale à  $275\text{ J/g}$  pour un PE 100% cristallin). Dans le cas présent, le taux de cristallinité est très faible (0,2 % pour A3 et 0,4% pour A4), donc tous les matériaux seront considérés comme amorphes.

Matériaux	Tg (en °C)	$\Delta H_{inc.}$ en J/g ( $T^{\circ}_{inc.}$ )	$\Delta H_{POOH}$ en J/g ( $T^{\circ}_{décomp.}$ )	$\Delta H_{crist.}$ en J/g ( $T^{\circ}_{fus.}$ )
A1	-63	8,5 (-32 °C)	3,0 (142 °C)	-
A2	-63	11,9 (-22 °C)	-	-
A3	-60	2,1 (-34 °C)	1,9 (157 °C)	0,3 (43 °C)
A4	-60	4,0 (-28 °C)	-	0,6 (43 °C)
A5	-61	5,1 (-28 °C)	-	-
B1	-60	5,5 (-31 °C)	-	-

Tableau II-14 : récapitulatif des propriétés thermiques des différents EPDM industriels

#### d. Récapitulatif de la composition des matériaux industriels

A travers les différentes études, la composition (pourcentages massiques) des différents EPDM industriels (tous réticulés au soufre) est rappelée ci-dessous :

Matériaux	Huile	EPDM	Noir de carbone	Charges minérales	TIO à 190 °C (en min)	$\Delta H_{POOH}$ (J/g)
A1	33%	29%	25%	13%	-	3,0 (142 °C)
A2	26%	35%	1%	38%	601	-
A3	23%	39%	32%	6%	-	1,9 (157 °C)
A4	25%	30%	0%	45%	839	-
A5	21%	31%	4%	44%	974	-
B1	22%	34%	10%	34%	1080	-

Tableau II-15 : composition massique des différents EPDM industriels

La composition atomique des charges minérales peut-être approchée par analyse MEB en EDS. Ainsi, on peut déterminer la prépondérance de certaines charges dans chaque couche (la liste commence par la charge la plus abondante vers la moins abondante) :

- A1 : des oxydes de zinc, des silicates et enfin des aluminates,
- A2 : des silicates, des aluminates et enfin des oxydes de zinc,
- A3 : des oxydes de zinc, des aluminates et enfin des silicates,
- A4 : des silicates, des aluminates, des oxydes de zinc et enfin des oxydes de titane,
- A5 : des oxydes de zinc, des oxydes de titane, des silicates et enfin des aluminates,
- B1 : des silicates, des aluminates, des oxydes de zinc et enfin des oxydes de titane.

Les grades de noir de carbone utilisés ne sont pas connus et il n'est probablement pas possible de les déterminer.

### III. Conditions de vieillissement

Deux types de vieillissements ont été réalisés : un vieillissement thermique accéléré en étuve sèche sous air et un vieillissement humide à 70 °C sous vapeur d'eau ou en immersion dans l'eau distillée.

## 1. Vieillissement thermique en étuve sèche sous air

Les vieillissements thermiques accélérés ont été réalisés au laboratoire PIMM en étuve sèche à ventilation d'air (sous pression atmosphérique). Les différentes températures de consigne ont été fixées au moyen d'un thermocouple pour s'assurer d'une bonne régulation. Les échantillons ont été vieillis dans des boîtes en aluminium stérilisées et trouées pour ne pas gêner la diffusion d'air. Les échantillons sont posés sur des feuilles de téflon tressées pour éviter le contact avec une surface métallique.

Le Tableau II-16 récapitule les différents vieillissements thermiques accélérés réalisés en étuve sèche pour l'ensemble des matériaux. Les nombres entre parenthèse correspondent aux nombres de prélèvement réalisés par température et par matériau.

Temp. (en °C)	A1	A2	A3	A4	A5	B1	A	B	C
190	X (4)	X (12)	X (4)	X (9)	X (9)	X (20)			
170	X (10)	X (10)	X (10)	X (10)	X (10)	X (10)	X (20)	X (20)	
160							X (20)	X (20)	
150	X (10)	X (20)	X (10)	X (10)	X (20)	X (20)	X (25)	X (25)	X (20)
140	X (15)	X (15)	X (15)	X (15)	X (15)	X (15)			
130	X (10)	X (10)	X (10)	X (10)	X (10)	X (10)			X (20)
120	X (8)	X (8)	X (8)	X (8)	X (8)	X (8)			
110									X (17)
90									X (16)

Tableau II-16 : conditions de vieillissement thermique et nombre de prélèvements (entre parenthèses)

## 2. Vieillissement humide

Il a été déterminé par des études internes chez EDF que la température maximale d'exposition des matériaux industriels est de 70°C. Ainsi pour accélérer les processus au maximum, les vieillissements humides ont été réalisés dans les conditions les plus sévères pour les matériaux industriels (70°C et pression atmosphérique). Le Tableau II-17 récapitule les différents vieillissements humides faits en immersion à 70°C pour l'ensemble des matériaux. Les nombres entre parenthèse correspondent aux nombres d'échantillons réalisés par température et par matériau.

Temp. (en °C)	A1	A2	A3	A4	A5	B1	A	B	C
170	X (4)	X (4)	X (4)	X (4)	X (4)	X (4)	X (20)	X (20)	
160							X (20)	X (20)	
150	X (4)	X (4)	X (4)	X (4)	X (4)	X (4)	X (25)	X (25)	X (20)
130									X (20)
110									X (17)

Tableau II-17 : conditions de vieillissement humide en immersion à 70°C et nombre d'échantillons (entre parenthèses)

Pour étudier l'influence uniquement du vieillissement humide, on a décidé d'utiliser des échantillons déjà vieillis thermiquement en étuve sèche et de caractériser leurs comportements de sorption d'eau sous deux conditions différentes :

- En immersion dans l'eau distillée.
- En atmosphère humide via la DVS.

Le Tableau II-18 récapitule les différents vieillissements humides faits par DVS à 70°C pour l'ensemble des matériaux. Les nombres entre parenthèse correspondent aux nombres d'échantillons étudiés.

Temp. (en °C)	A1	A2	A3	A4	A5	B1	A	B	C
170	X (1)	X (2)	X (2)	X (1)	X (2)		X (4)	X (4)	
160							X (4)	X (4)	
150	X (2)			X (3)		X (2)	X (4)	X (4)	X (4)
130									X (1)
110									X (1)

**Tableau II-18 : condition de vieillissement humide en DVS et nombre d'échantillons (entre parenthèses)**

La démarche entreprise est de caractériser avec le maximum de précision l'influence du vieillissement thermique sur le vieillissement humide pour les matériaux modèles (qui sont de compositions bien connues). Ainsi, pour les EPDM vulcanisés au soufre (EPDM A et B), l'ensemble des échantillons vieillis a été caractérisé en immersion et 4 d'entre eux (judicieusement choisis pour caractériser différents états d'oxydation) ont été caractérisés en DVS. En supposant que le comportement de la matrice est identique dans le matériau modèle et dans le matériau industriel, la caractérisation des matériaux industriels permettra de vérifier cette supposition. En raison du grand nombre de matériaux et des temps longs d'acquisition des isothermes de sorption, les échantillons sont caractérisés les uns après les autres en DVS ce qui réduit considérablement les possibilités d'étude sur les matériaux industriels.

## Références Bibliographiques

- [1] E. Richaud, F. Farcas, B. Fayolle, L. Audouin et J. Verdu, «Hydroperoxide titration by DSC in thermally oxidized polypropylene,» *Polymer Testing*, vol. 25, pp. 829-838, 2006.
- [2] J. Mallécol, L. Gonon, S. Commereuc et V. Verney, «Thermal (DSC) and chemical (iodometric titration) methods for peroxides measurements in order to monitor drying extent of alkyd resins,» *Progress in Organic Coatings*, vol. 41, pp. 171-176, 2001.
- [3] A. Shabani, PhD thesis : Thermal and Radiochemical Ageing of Neat and ATH Filled EPDM : Establishment of structure/property relationships, 2013.
- [4] T. Mokhotlu, A. Luyt et M. Messori, «Reinforcement of EPDM rubber with in situ generated silica particles in the presence of a coupling agent via a sol-gel route,» *Polymer Testing*, vol. 33, pp. 97-106, 2014.
- [5] G. G. a. T. Vo-Dinh, *Handbook of Spectroscopy*, Wiley, 2007.
- [6] R. Al-Oweini et H. El-Rassy, «Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)<sub>4</sub> and R<sup>n</sup>Si(OR)<sup>n-3</sup> precursors,» *Journal of Molecular Structure*, vol. 919, pp. 140-145, 2009.
- [7] M. Trezza et A. Lavat, «Analysis of the system 3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O by FTIR spectroscopy,» *Cement and concrete research*, vol. 31, pp. 869-872, 2001.
- [8] M. Miljkovic, B. Bird et M. Diem, «Line shape distortion effects in infrared spectroscopy,» *Analyst*, vol. 137, pp. 3954-3964, 2012.
- [9] ThermoScientific, «Carbon Black Analysis using FT-IR with Germanium and Diamond ATR,» Application Note 50829.
- [10] M. Perrin, «MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE ET MICROANALYSE,» [En ligne]. Available: [http://www.cmeba.univ-rennes1.fr/Principe\\_MEB.html](http://www.cmeba.univ-rennes1.fr/Principe_MEB.html). [Accès le 07 2016].
- [11] M. B. Hassine, «PhD thesis : Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid,» 2013.
- [12] P. Pubellier, PhD thesis : Influences de charges micrométriques sur le vieillissement de composites à matrice polymère, 2017.
- [13] F. Delor-Jestin, PhD thesis : Comportement thermique et photochimique à long terme d'élastomères pour applications dans le secteur automobile, 1996.
- [14] V. Pistor, «Thermal Characterization of oil extracted from ethylene-propylene-diene terpolymer residues (EPDM-r),» *Thermochimica Acta*, vol. 510, pp. 93-96, 2010.

## Chapitre 3 : Vieillissement thermo-oxydant

---

Introduction .....	113
I. Démarche expérimentale .....	114
II. Etude du vieillissement des EPDM modèles .....	115
1. EPDM réticulé au peroxyde .....	115
a. Approche multi-échelles.....	115
i. Echelle moléculaire.....	115
$\alpha$ . Quantification des hydroperoxydes.....	115
$\beta$ . Caractérisation des fonctions oxydées .....	116
$\chi$ . Détermination de la nature des fonctions oxydées .....	119
ii. Echelle macromoléculaire.....	121
iii. Echelle macroscopique .....	124
$\alpha$ . Masse .....	124
$\beta$ . Niveau de gris .....	125
$\chi$ . Masse volumique.....	126
b. Corrélation des différentes échelles .....	127
i. Echelle moléculaire.....	127
ii. Corrélation entre échelles macromoléculaire et moléculaire.....	128
iii. Corrélation entre échelles macroscopique, macromoléculaire et moléculaire .....	130
c. Courbes maîtresses et interprétations .....	132
i. Décomposition des hydroperoxydes .....	132
ii. Apparition des carbonyles et disparition des liaisons C-H .....	134
iii. Evolution du taux d'extractibles .....	135
iv. Evolution de la mobilité macromoléculaire .....	136
v. Evolution à l'échelle macroscopique .....	137
d. Conclusions sur le vieillissement des EPDM réticulés au peroxyde .....	139
2. EPDM réticulés au soufre .....	141
a. Approche multi-échelles.....	141
i. Echelle moléculaire.....	141
$\alpha$ . Quantification des hydroperoxydes.....	141
$\beta$ . Création des fonctions oxydées .....	142
$\chi$ . Détermination de la nature des fonctions oxydées .....	144
ii. Echelle macromoléculaire.....	146
iii. Echelle macroscopique .....	148
$\alpha$ . Masse .....	148
$\beta$ . Niveau de gris .....	149



χ. Masse volumique.....	150
b. Corrélation entre les différentes échelles d'analyse.....	151
i. Echelle moléculaire.....	151
ii. Corrélation entre les échelles macromoléculaire et moléculaire .....	152
iii. Corrélation entre les échelles macroscopique, macromoléculaire et moléculaire .....	154
c. Courbes maîtresses et interprétation .....	155
i. Apparition des carbonyles .....	155
ii. Augmentation de la masse volumique .....	156
iii. Diminution du taux de gonflement.....	157
iv. Apparition des POOH.....	158
v. Disparition de la phase inconnue.....	159
vi. Evolution de la masse .....	160
d. Conclusions sur le vieillissement des EPDM réticulés au soufre .....	161
III. Etude des EPDM industriels.....	164
1. Approche multi-échelles.....	164
a. Echelle moléculaire.....	164
i. Décomposition des POOH .....	164
ii. Apparition des carbonyles .....	166
b. Echelle macromoléculaire .....	168
c. Echelle macroscopique .....	169
i. Temps d'induction à l'oxydation (ou TIO).....	169
ii. Masse .....	170
iii. Masse volumique.....	171
2. Corrélation entre les différentes échelles .....	172
a. Echelle moléculaire.....	172
b. Corrélation entre échelles macromoléculaire et moléculaire.....	173
c. Corrélation entre échelles macroscopique, macromoléculaire et moléculaire .....	174
3. Courbes maîtresses et interprétation.....	175
a. Temps d'induction à l'oxydation.....	175
b. Evolution de la masse .....	176
c. Apparition des carbonyles et disparition des liaisons C-H .....	177
d. Evolution de la masse volumique .....	178
e. Evolution de la mobilité moléculaire .....	179
4. Conclusions sur le vieillissement des EPDM industriels.....	181
Conclusion sur le vieillissement thermo-oxydant.....	183
Références Bibliographiques.....	183

## Introduction

Les chaînes EPDM sont initialement constituées d'atomes de carbone et d'hydrogène. En environnement agressif, elles peuvent subir des réactions d'oxydation, ce qui va conduire à la formation de nombreux produits d'oxydation (formation d'hydroxyles, de carbonyles, des esters, ...), et à l'évolution de leur structure macromoléculaire (coupures de chaîne, réticulation). A la différence des thermoplastiques, le système de réticulation peut en outre influencer significativement les mécanismes de vieillissement. Les ponts soufrés peuvent ainsi induire des phénomènes de réversion/maturation, mais aussi de réactions de stabilisation contre l'oxydation [1] [2].

Afin de mieux appréhender les mécanismes de dégradation, des EPDM « modèles » ont été préparés. Les résultats seront présentés de manière disjointe :

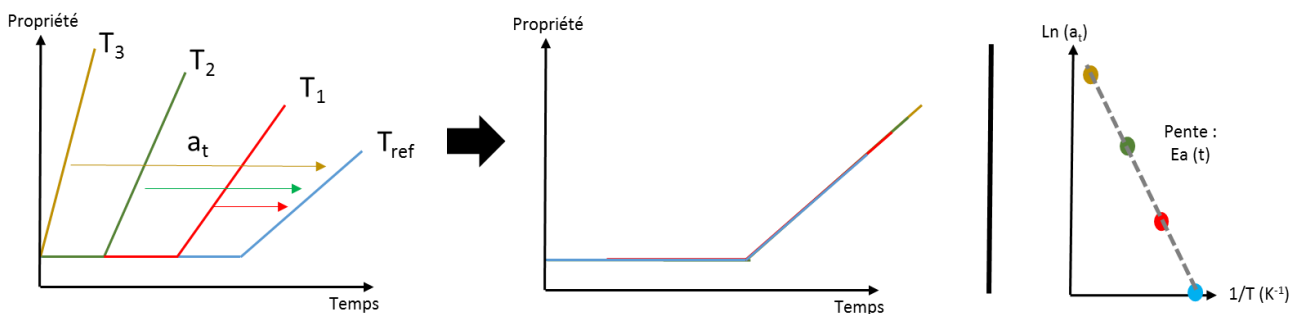
- D'abord, l'étude des EPDM réticulés au peroxyde pour élucider les mécanismes de vieillissement des chaînes EPDM.
- Ensuite, l'étude des EPDM réticulés au soufre pour élucider les effets des ponts soufrés.

Dans chacune de ces parties, on procédera à une analyse multi-échelles du vieillissement (depuis l'échelle moléculaire jusqu'à l'échelle macroscopique, en passant par l'échelle macromoléculaire). L'objectif principal consiste à identifier les marqueurs de vieillissement pertinents à chaque échelle d'analyse et d'établir ensuite les corrélations (c'est-à-dire les relations structure/propriété) reliant les différentes échelles d'analyse. On s'attachera, par exemple, à établir des courbes maîtresses pour déterminer les énergies d'activation, affiner ces corrélations et vérifier l'unicité des mécanismes mis en jeu sur la plage de température considérée. Pour affiner ces corrélations et démontrer leur validité sur la totalité de la plage de température étudiée, on s'attachera à établir des courbes maîtresses.

Enfin, des expériences ont en outre été réalisées pour estimer, par comparaison, l'impact des différents additifs (charges renforçantes, non renforçantes) sur le vieillissement des EPDM.

## I. Démarche expérimentale

Les résultats seront tout d'abord présentés « bruts » aux trois échelles d'analyse (macroscopique, macromoléculaire et moléculaire) en fonction du temps de vieillissement à différentes températures. Les différentes propriétés seront alors corrélées pour tenter d'identifier des traceurs structuraux pertinents de vieillissement. La corrélation des différentes échelles permettra également une confrontation au schéma mécanistique de dégradation proposé dans la littérature pour les EPDM. On essayera finalement de réaliser des courbes maîtresses, pour décrire l'influence de la température sur les propriétés (et faire des interpolations voire des extrapolations). Ces courbes seront réalisées à l'aide des facteurs de glissement [3] :



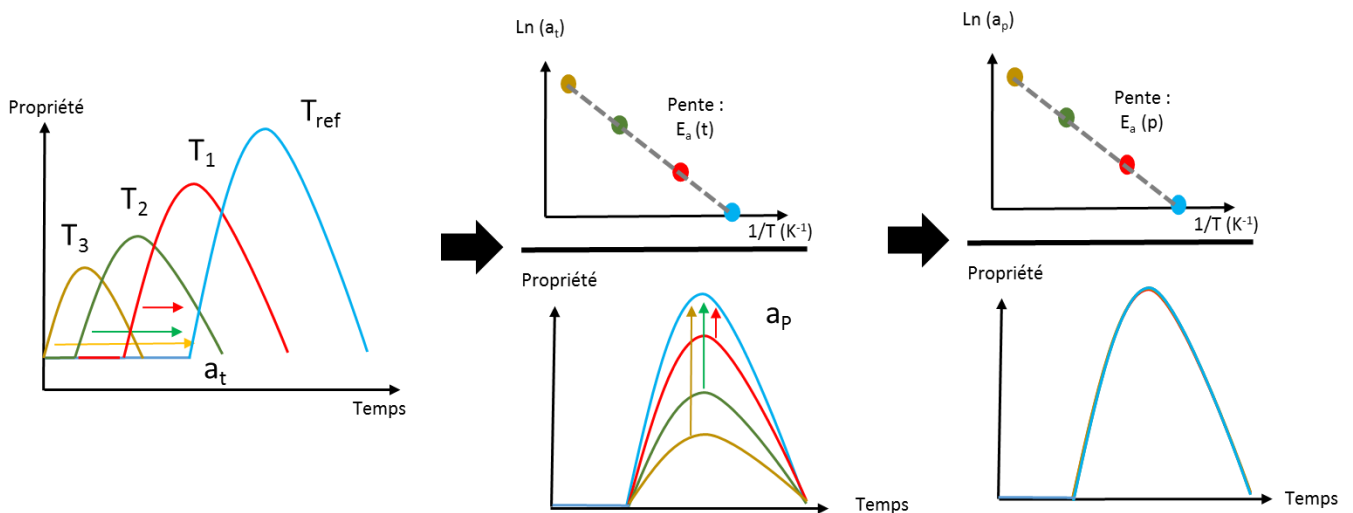
**Figure III-1 : obtention d'une courbe maîtresse à une température de référence grâce au principe d'équivalence temps-température : estimation du facteur de glissement suivant l'axe t et détermination de l'énergie d'activation**

Dans le cas le plus simple, le tracé d'une courbe maîtresse est obtenu en appliquant le principe d'équivalence temps-température (présenté au Chapitre 1).

La superposition des résultats expérimentaux grâce à un facteur de glissement (noté  $a_t$ ) à une température de référence (la plus basse) permet d'obtenir une courbe maîtresse (voir Figure III-1). En supposant que ce facteur de glissement suit une loi d'Arrhenius, on peut obtenir une énergie d'activation du processus global de dégradation.

Outre les problèmes de non linéarité exposés au Chapitre 1, la superposition des données expérimentales peut se révéler difficile lorsque la température de vieillissement accéléré est trop élevée. En effet, il existe une période initiale d'induction pendant laquelle on n'observe pas d'évolution de la propriété suivie. Sur la Figure III-1, la période d'induction à la température  $T_3$  est réduite à son minimum. Aux températures de vieillissement supérieures à  $T_3$ , les temps d'induction seront tous identiques et quasi-nuls. Ainsi, la détermination d'un facteur de glissement sera sujette à des incertitudes importantes.

Pour certaines propriétés, le principe d'équivalence temps-température n'est pas suffisant. En particulier, lorsque l'évolution de la propriété que l'on suit n'est pas monotone (comme sur la Figure III-2) mais passe par un maximum, ou lorsque la valeur ultime à la fin du processus de dégradation dépend de la température de vieillissement, il est important de faire un recalage en ordonnées en utilisant un second facteur de glissement (noté  $a_p$ ). Ce recalage selon l'axe des ordonnées n'est pas systématique comme on le verra par la suite, mais dépend fortement de la propriété que l'on suit.



**Figure III-2 : obtention d'une courbe maîtresse à une température de référence et détermination de l'énergie d'activation des facteurs de glissement suivant les axes  $t$  et  $P$  pour une propriété variant de manière non monotone avec le temps de vieillissement**

On verra par la suite qu'il est possible de corréliser les énergies d'activation des facteurs de glissement obtenues par cette méthode d'analyse avec les énergies d'activation des constantes de vitesse élémentaires du schéma mécanistique présenté dans le Chapitre 1.

## II. Etude du vieillissement des EPDM modèles

On rappelle que l'étude porte sur trois différents types d'EPDM dit « modèles » (voir le détail de leur formulation dans le Chapitre 2). On commencera par étudier l'EPDM réticulé au peroxyde qui ne comporte que des liaisons carbone-carbone

### 1. EPDM réticulé au peroxyde

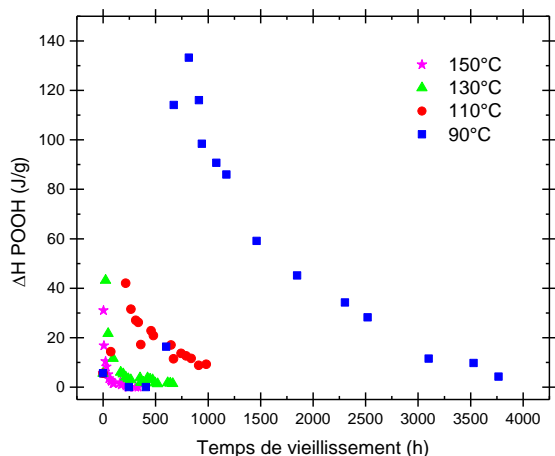
#### a. Approche multi-échelles

##### i. Echelle moléculaire

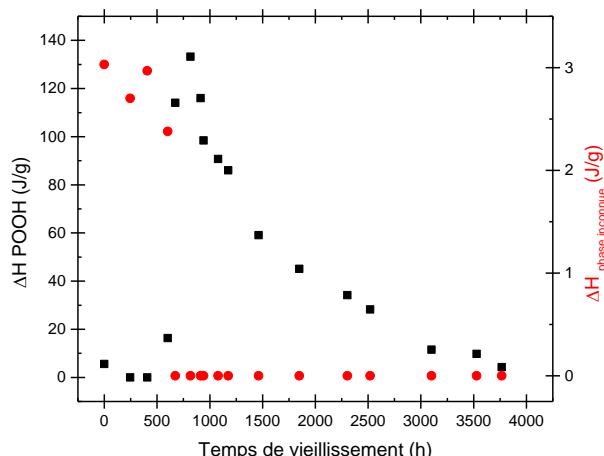
L'échelle moléculaire va permettre de mettre en évidence les différentes espèces chimiques qui apparaissent ou disparaissent au cours du vieillissement et en particulier les fonctions issues de l'oxydation.

##### $\alpha$ . Quantification des hydroperoxydes

Les hydroperoxydes sont l'une des espèces chimiques liées au vieillissement thermo-oxydant.



**Figure III-3 : évolution de l'enthalpie de décomposition des POOH avec le temps de vieillissement dans l'air à 90°C (carrés bleus), 110°C (ronds rouges), 130°C (triangles verts) et 150°C (étoiles violettes)**



**Figure III-4 : évolution de l'enthalpie de décomposition des POOH (carrés noirs) et de l'enthalpie de la phase inconnue (ronds rouges) avec le temps de vieillissement dans l'air à 90°C**

La Figure III-3 montre l'évolution de l'enthalpie de décomposition des hydroperoxydes avec le temps de vieillissement. On observe trois phases successives:

- Une période d'induction durant laquelle la concentration est très faible (inférieure à  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> [4]).
- Une augmentation marquée et soudaine de cette concentration.
- Une diminution graduelle de la quantité d'hydroperoxydes.

L'augmentation de la température de vieillissement réduit l'amplitude du pic de concentration ainsi que le temps nécessaire à atteindre cet état maximal. Ceci résulte probablement de l'instabilité des peroxydes aux températures les plus élevées.

La Figure III-4 montre une corrélation entre l'apparition des hydroperoxydes et la disparition du pic associé à la phase inconnue (décrite dans le Chapitre 2) lors du vieillissement à 90°C dans l'air. La phase inconnue correspond exclusivement à la phase d'initiation pour les hydroperoxydes, elle disparaît dès leur apparition. Cette corrélation est également vérifiée pour les températures de vieillissement plus élevées.

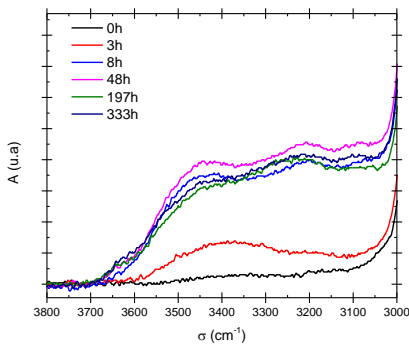
### β. Caractérisation des fonctions oxydées

La décomposition des hydroperoxydes conduit à la formation d'espèces carbonylées stables thermiquement. On peut les caractériser en spectrométrie infrarouge. Les analyses ont été réalisées en mode ATR, les absorbances sont normalisées par rapport à un pic de référence à 1376 cm<sup>-1</sup> (cf. Chapitre 2). Tous les spectres bruts non normalisés sont regroupés en Annexe F. Signalons que la normalisation ne modifie pas les tendances observées.

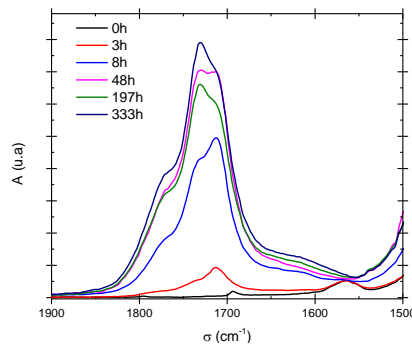
On distingue trois grandes familles de fonction chimique :

- Dans la région des hydroxyles (voir Figure III-5) : les bandes O-H des alcools, des acides et des hydroperoxydes. L'amplitude de ce massif sera mesurée à 3430 cm<sup>-1</sup>.

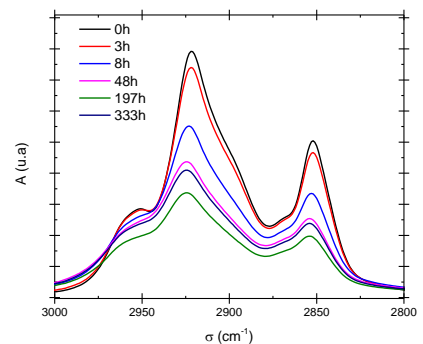
- Dans la région des carbonyles (voir Figure III-6), les bandes C=O des cétones, aldéhydes, esters, acides etc. En première approximation, seule l'absorbance maximale à  $1715\text{ cm}^{-1}$  sera utilisée pour caractériser les modifications de ce massif puisque les différents épaulements présentent une allure similaire.
- Le massif des groupes aliphatiques (voir Figure III-7). Les liaisons C-H sont le siège de la réaction d'oxydation. Ainsi, la concentration en sites oxydables diminue au cours du vieillissement, ce qui provoque une diminution de ce massif. L'amplitude de ce massif sera caractérisée à  $2920\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure III-5 : évolution du massif des hydroxyles au cours du vieillissement à  $150^{\circ}\text{C}$  dans l'air**



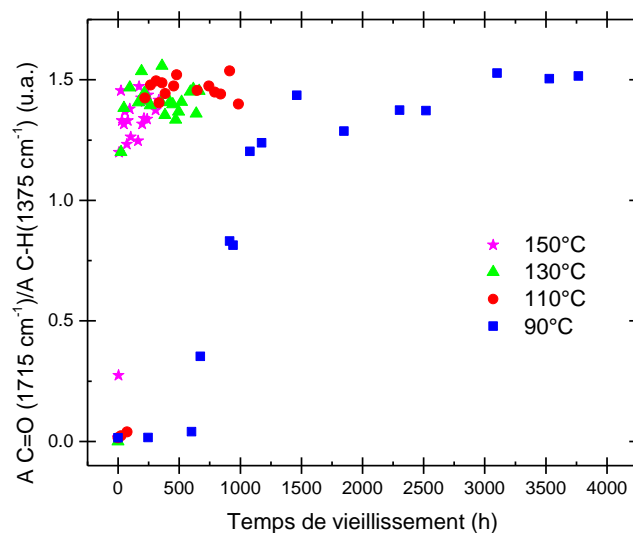
**Figure III-6 : évolution du massif des carbonyles au cours du vieillissement à  $150^{\circ}\text{C}$  dans l'air**



**Figure III-7 : évolution du massif des liaisons C-H au cours du vieillissement à  $150^{\circ}\text{C}$  dans l'air**

La Figure III-8 montre l'évolution de l'absorbance normalisée du massif des carbonyles avec le temps de vieillissement. On observe également trois phases successives :

- Une période d'induction avec absence de carbonyle.
- Une augmentation de l'absorbance des carbonyles (donc de leur concentration).
- Une dernière phase qui semble indiquer que la concentration en carbonyles atteint une valeur asymptotique.



**Figure III-8 : évolution de l'absorbance normalisée du massif des carbonyles avec le temps de vieillissement dans l'air à  $90^{\circ}\text{C}$  (carrés bleus),  $110^{\circ}\text{C}$  (ronds rouges),  $130^{\circ}\text{C}$  (triangles verts) et  $150^{\circ}\text{C}$  (étoiles violettes)**

On observe également un comportement en trois phases successives pour le massif des hydroxyles (voir graphe A sur la Figure III-9) et le massif des liaisons C-H (voir graphe B sur la Figure III-9). La normalisation est encore plus critiquable car le pic de référence est très éloigné des deux massifs étudiés (donc les hypothèses d'absorbance identique et d'indice de réflexion identique sont peut-être un peu trop fortes). La tendance n'est cependant pas modifiée (par comparaison aux figures en Annexe F).

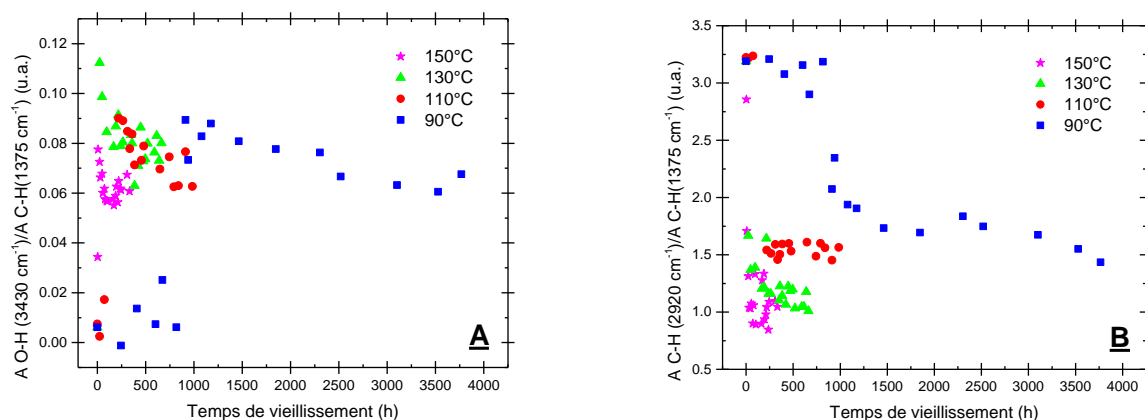


Figure III-9 : évolution de l'absorbance normalisée du massif des hydroxyles (A) et des liaisons C-H (B) avec le temps de vieillissement dans l'air à 90°C (carrés bleus), 110°C (ronds rouges), 130°C (triangles verts) et 150°C (étoiles violettes)

La Figure III-10 montre que l'absorbance des hydroxyles augmente un petit peu plus tôt que l'absorbance des carbonyles. Ainsi, il est possible de dire que les hydroxyles précèdent les carbonyles dans la matrice EPDM. De plus l'absorbance des hydroxyles semble passer par un maximum puis diminue lorsque le vieillissement est plus important. La Figure III-11 montre une corrélation parfaite entre l'évolution du massif des C-H et des carbonyles, les concentrations de ces deux espèces semblant tendre vers un plateau.

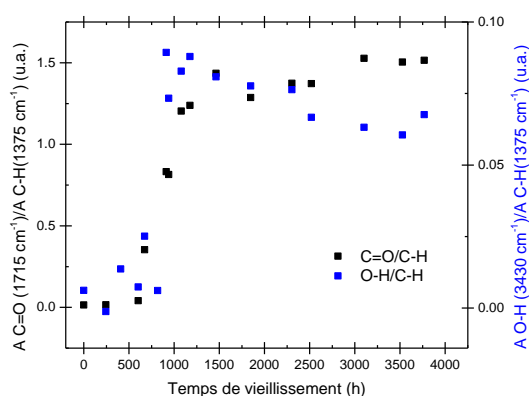


Figure III-10 : évolution de l'absorbance des carbonyles (carrés noirs) et l'absorbance des hydroxyles (carrés bleus) avec le temps de vieillissement dans l'air à 90°C

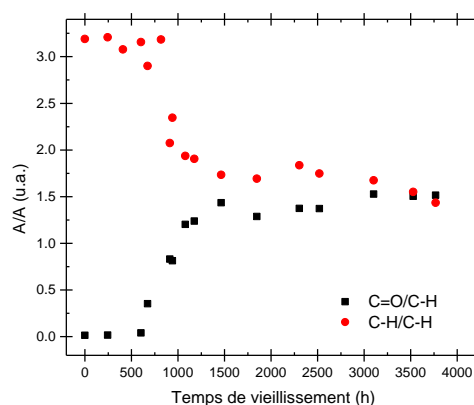


Figure III-11 : évolution de l'absorbance des carbonyles (carrés noirs) et l'absorbance des liaisons C-H (carrés rouges) avec le temps de vieillissement dans l'air à 90°C

## χ. Détermination de la nature des fonctions oxydées

La dérivation chimique est l'une des techniques expérimentales qui permet de discriminer la nature chimique des fonctions oxydées formées durant le vieillissement (voir protocole expérimental dans le Chapitre 2).

Le traitement  $\text{SO}_2$  permet de transformer les hydroperoxydes en hydrosulfates. Six états de vieillissement (2 états à  $150^\circ\text{C}$ , 2 états à  $130^\circ\text{C}$  et 2 états à  $110^\circ\text{C}$ ) ont été traités chimiquement par  $\text{SO}_2$ . Les Figure III-12 et Figure III-13 montrent les thermogrammes DSC à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  pour un EPDM vieilli 3h et 56h à  $150^\circ\text{C}$  dans l'air. On observe nettement le pic exothermique de décomposition des hydroperoxydes autour de  $180^\circ\text{C}$ . Ce résultat permet donc de confirmer les données disponibles dans la littérature et montre la réduction des hydroperoxydes en contact avec le  $\text{SO}_2$ . On retrouvera ce traitement pour l'étude des EPDM réticulés au soufre.

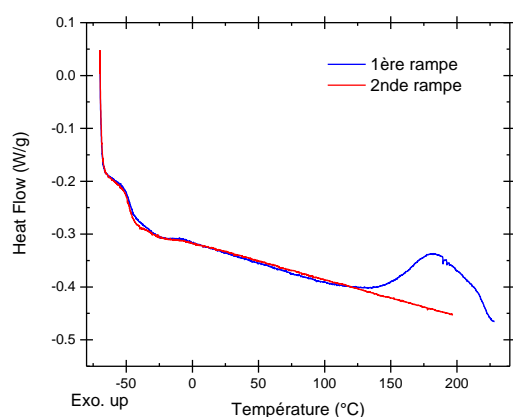


Figure III-12 : thermogramme DSC à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  d'un EPDM vieilli 3h à  $150^\circ\text{C}$  dans l'air avant (1<sup>ère</sup> rampe) et après (2<sup>nde</sup> rampe) traitement  $\text{SO}_2$

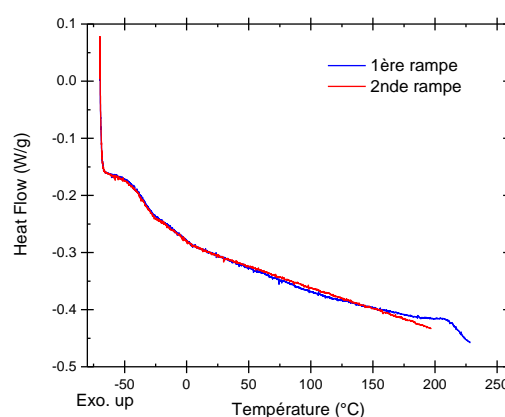


Figure III-13 : thermogramme DSC à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  d'un EPDM vieilli 56h à  $150^\circ\text{C}$  dans l'air avant (1<sup>ère</sup> rampe) et après (2<sup>nde</sup> rampe) traitement  $\text{SO}_2$

La caractérisation ATR en infrarouge des différents échantillons a été faite avant et après traitement chimique (voir les Figure III-14 et Figure III-15).

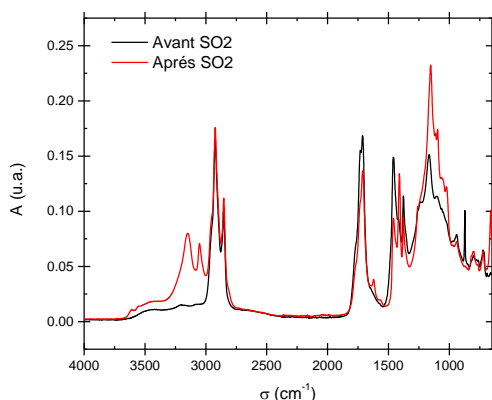


Figure III-14 : évolution du spectre ATR avant (en noir) et après (en rouge) traitement  $\text{SO}_2$  d'un EPDM vieilli 480h à  $110^\circ\text{C}$  dans l'air

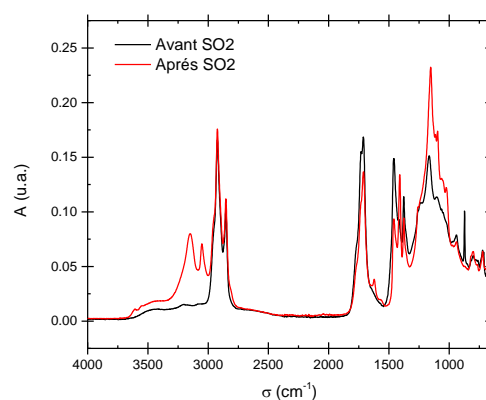
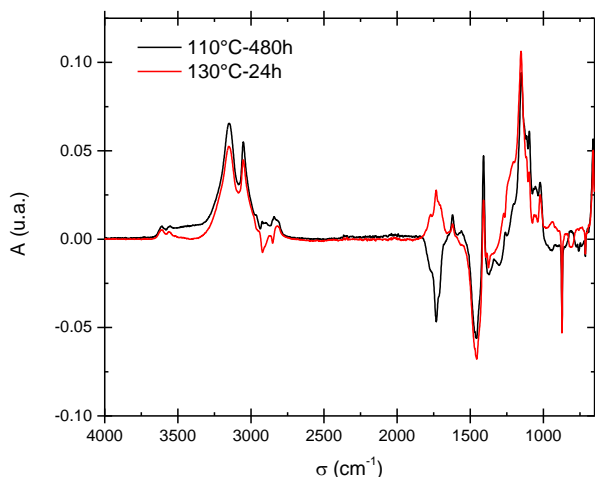


Figure III-15 : évolution du spectre ATR avant (en noir) et après (en rouge) traitement  $\text{SO}_2$  d'un EPDM vieilli 24h à  $130^\circ\text{C}$  dans l'air



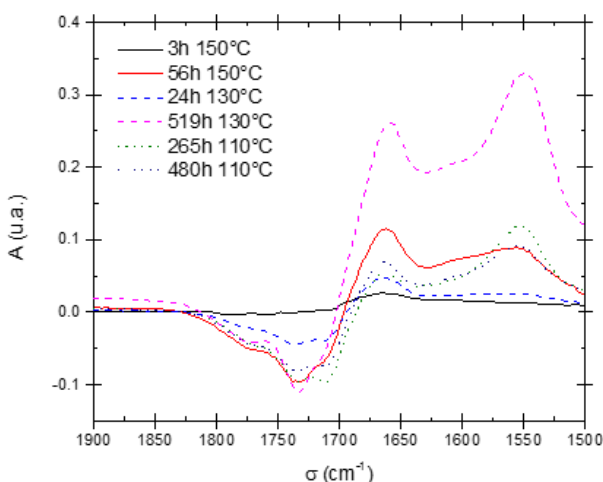
Pour essayer de caractériser les différences induites par le traitement chimique, la Figure III-16 montre la différence entre les deux spectres.

On observe que la principale différence se situe dans les zones entre  $3000-3300\text{ cm}^{-1}$  et  $1000-1400\text{ cm}^{-1}$  avec l'apparition de deux pics et d'un massif. Les S=O des sulfoxydes ( $1040\text{ cm}^{-1}$ ), sulfones ( $1140, 1330\text{ cm}^{-1}$ ) ou acides sulfoniques ( $1200\text{ cm}^{-1}$  ;  $1350\text{ cm}^{-1}$ ) sont des bandes relativement intenses qui sont apparues après traitement. Les modifications induites dans la zone des hydroxyles peuvent être liées à la formation d'acides sulfoniques ou des hydrosulfates.



**Figure III-16 : différence des spectres avant et après traitement  $\text{SO}_2$  d'un EPDM vieilli 480h à  $110^\circ\text{C}$  dans l'air (en noir) et 24h à  $130^\circ\text{C}$  dans l'air (en rouge)**

Pour identifier la nature chimique des espèces carbonyles formées durant le vieillissement, un traitement chimique au  $\text{NH}_3$  a aussi été fait sur des échantillons ayant subi un vieillissement thermique. La Figure III-17 montre l'évolution du massif des carbonyles avant et après traitement  $\text{NH}_3$  pour six états de dégradation différents. Pour l'ensemble des courbes, on observe que le traitement  $\text{NH}_3$  provoque une diminution de l'absorbance des massifs entre  $1680-1800\text{ cm}^{-1}$  au profit d'une augmentation de l'absorbance principalement autour de  $1670\text{ cm}^{-1}$  et  $1550\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure III-17 : différence des spectres avant et après traitement  $\text{NH}_3$  pour des EPDM vieillis à  $150^\circ\text{C}$  (traits pleins) ;  $130^\circ\text{C}$  (tirets) et  $110^\circ\text{C}$  (pointillés) dans l'air**

La diminution de l'absorbance entre 1680-1800  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la diminution de la concentration en espèces hydrolysables (acides carboxyliques, esters, anhydrides) au contact du  $\text{NH}_3$  au profit notamment de l'apparition des carboxylates (réaction acide base) à 1550  $\text{cm}^{-1}$  et des liaisons amides autour de 1670  $\text{cm}^{-1}$ .

Bien qu'il n'ait pas été possible de faire une mesure quantitative des concentrations relatives, les résultats sont conformes à la littérature présentée dans le Chapitre 1 (notamment les travaux de Delor-Jestin [5]), qui a montré que 50% des fonctions oxydées sont des fonctions hydrolysables (typiquement des fonctions esters) formées durant le vieillissement thermique de matrice EPDM.

## ii. Echelle macromoléculaire

L'analyse à l'échelle macromoléculaire a porté notamment sur le suivi de la densité de réticulation du réseau, grâce à des mesures de  $T_g$  et de gonflement.

La Figure III-18 montre l'évolution de la  $T_g$  avec le temps de vieillissement dans l'air. On observe un comportement identique à l'apparition des carbonyles avec la présence des trois phases consécutives : 1) Induction, 2) Augmentation de la  $T_g$  et 3) Valeur asymptotique dépendante de la température. L'augmentation de  $T_g$  signifie que la mobilité moléculaire est réduite avec le vieillissement.

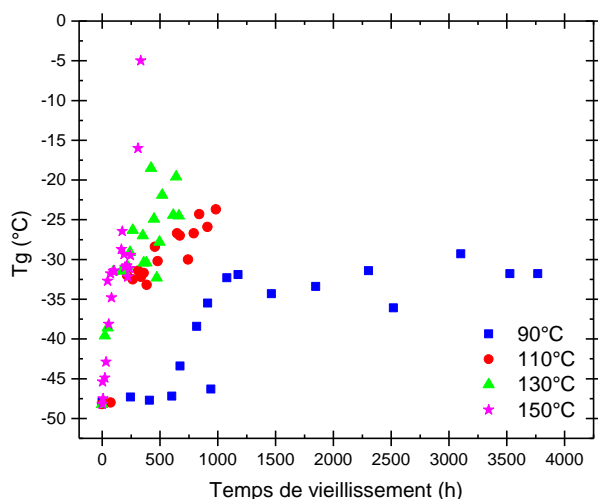
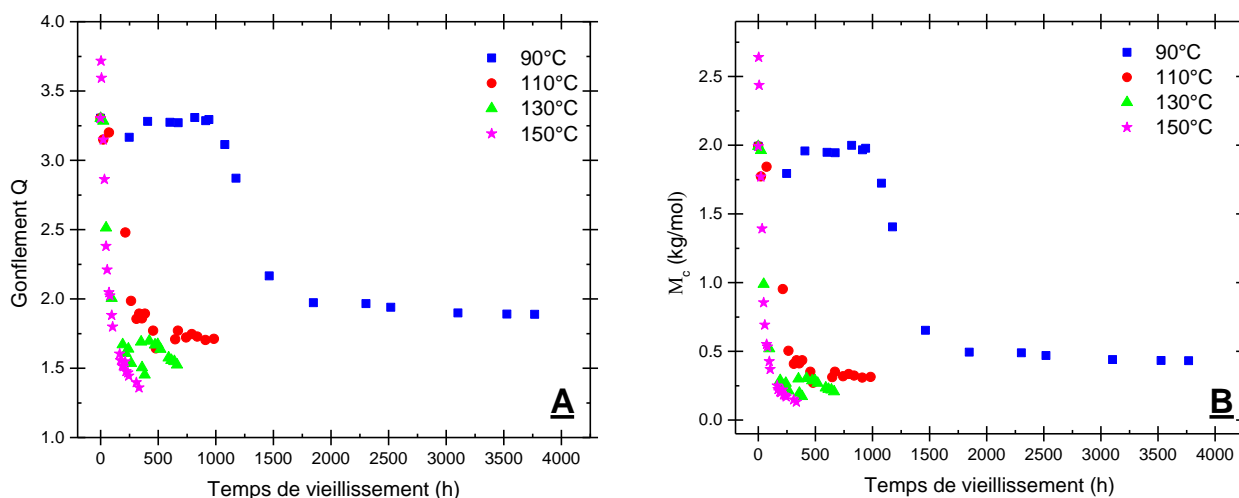


Figure III-18 : évolution de la  $T_g$  avec le temps de vieillissement dans l'air à 90°C (carrés bleus), 110°C (ronds rouges), 130°C (triangles verts) et 150°C (étoiles violettes)

Autrement dit, les chaînes de polymères sont de moins en moins mobiles les unes par rapport aux autres. On peut donc supposer une réaction de réticulation de la matrice. Pour vérifier cette hypothèse, la mesure du gonflement est très importante.

En supposant un réseau idéal, la mesure du gonflement dans un bon solvant permet de remonter à la densité de réticulation (et par extension à la masse molaire moyenne des chaînes élastiquement actives entre deux nœuds de réticulation consécutifs). Le détail de la théorie est décrit dans le Chapitre 2. La Figure III-19 montre les évolutions du taux de gonflement (graphe A) et de la masse molaire entre nœuds de réticulation (graphe B) avec le temps de vieillissement dans l'air. On rappelle l'hypothèse qui a été faite : le paramètre

d'interaction de Flory ainsi que la masse volumique sont inchangés au cours du vieillissement. On observe que les deux propriétés ont un comportement en trois phases successives comme pour la  $T_g$  (voir Figure III-18). On confirme la réaction de réticulation la matrice à travers la diminution de la masse molaire entre nœuds de réticulation au cours du vieillissement.



**Figure III-19 : évolution du gonflement (A) et de la masse molaire entre nœuds de réticulation (B) avec le temps de vieillissement dans l'air à 90°C (carrés bleus), 110°C (ronds rouges), 130°C (triangles verts) et 150°C (étoiles violettes)**

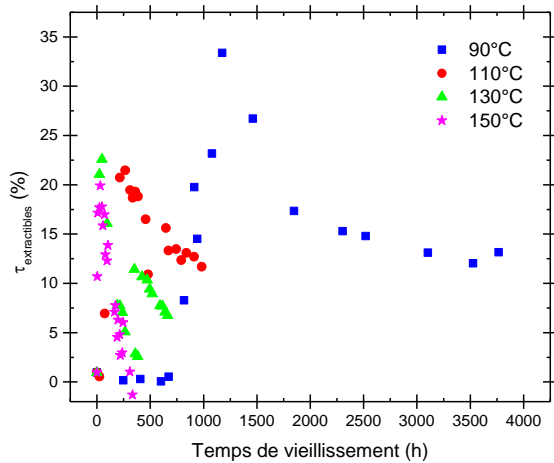
Dans toute analyse des modifications macromoléculaires, la mesure du taux d'extractibles est fondamentale car un réseau parfaitement idéal n'existe pas. On a vu les différentes catégories de chaînes qui existent dans un réseau macromoléculaire au Chapitre 1 (chaînes élastiquement actives, chaînes pendantes et chaînes libres extractibles).

La Figure III-20 montre l'évolution du taux d'extractibles avec le temps de vieillissement dans l'air. Cette fois le comportement est très différent :

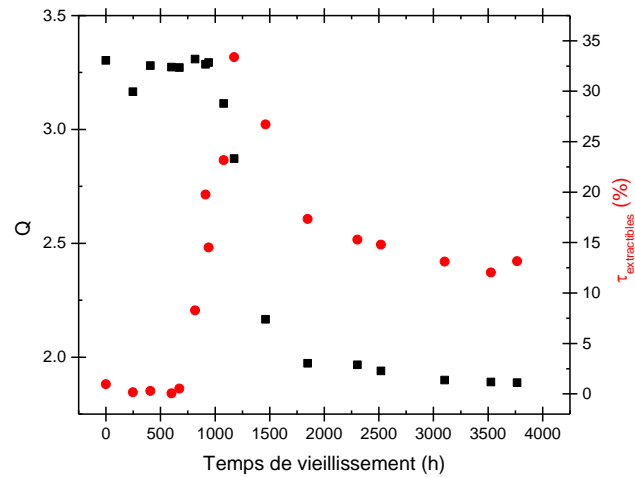
- On retrouve une phase d'induction avec une fraction d'extractibles proche de 0%.
- Une forte augmentation du taux d'extractibles (pouvant aller jusqu'à 35% à 90°C), ce qui montre qu'il y a des espèces quittant la matrice pour passer en solution.
- Une diminution du taux d'extractibles indiquant qu'un mécanisme supplémentaire se produit à plus long terme.

La mesure des extractibles montre bien que deux mécanismes distincts (après la période d'induction) se produisent au cours du vieillissement à l'échelle macromoléculaire. L'augmentation du taux d'extractibles (et donc le passage en solution de fragments de chaîne) ne peut être induite que par des coupures de chaîne. En effet, les coupures de chaîne provoquent la formation de fragments de chaîne plus petits. Lorsqu'ils sont suffisamment petits, les fragments peuvent diffuser hors de la matrice. Ces observations sont conformes à la littérature comme le montrent Assink ou Pubellier par RMN (voir Chapitre 1). Cependant, ce mécanisme n'est pas suffisant pour décrire le vieillissement d'un EPDM réticulé au peroxyde. En effet, si le processus de coupures de chaîne est supposé unique, le taux d'extractibles doit tendre vers 100% et la matrice devrait

complètement se solubiliser dans le solvant. Or, on observe le passage par un maximum puis une diminution des extractibles avec le vieillissement.

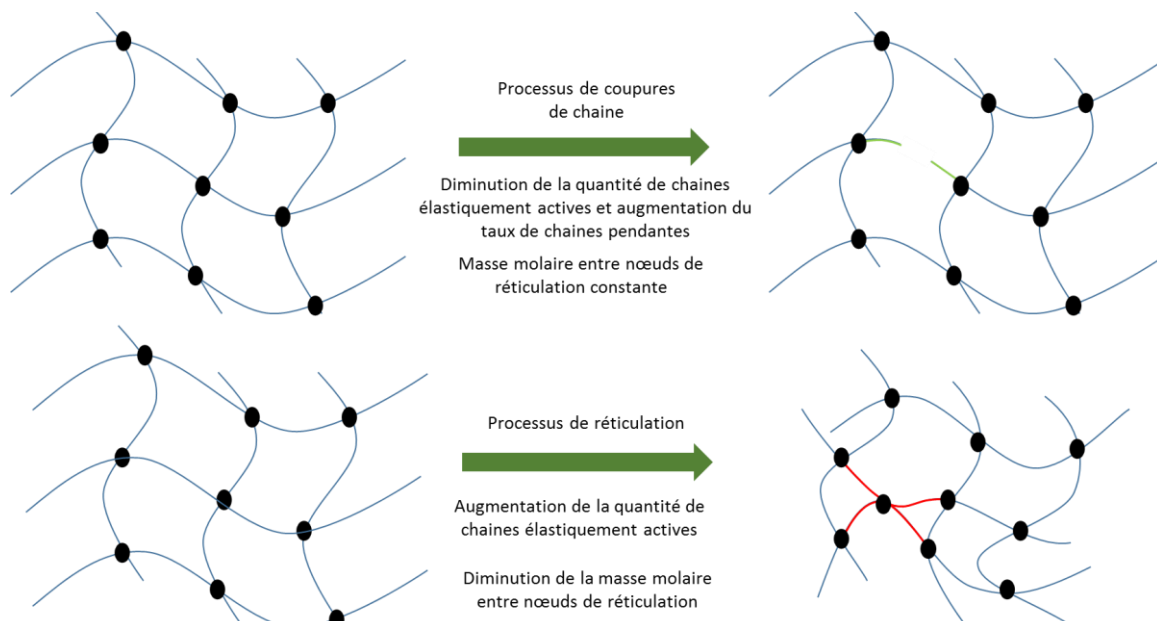


**Figure III-20 : évolution du taux d'extractibles avec le temps de vieillissement dans l'air à 90°C (carrés bleus), 110°C (ronds rouges), 130°C (triangles verts) et 150°C (étoiles violettes)**



**Figure III-21 : évolution du taux de gonflement (carrés noirs) et du taux d'extractibles (ronds rouges) avec le temps de vieillissement dans l'air à 90°C.**

Ainsi, on peut supposer qu'il y a compétition entre deux mécanismes. Comme on peut le voir sur la Figure III-21, après une période d'induction, le processus de coupures de chaînes est d'abord prépondérant (avec l'augmentation des extractibles tandis que la masse entre nœuds de réticulation est constante). Ainsi, les coupures de chaînes sont localisées sur les chaînes pendantes du réseau. Pour des taux de conversion plus fort (qu'il faudra déterminer), le processus de réticulation devient à son tour prépondérant (diminution des extractibles et de la masse molaire entre nœuds).



**Figure III-22 : représentation schématique des processus de coupures de chaîne et de réticulation dans un réseau élastomère**

La concentration en chaînes élastiquement actives n'est pas une grandeur facilement mesurable par gonflement (notamment lorsqu'il y a deux processus différents qui coexistent). Des techniques expérimentales plus fines sont nécessaires pour déterminer avec précision son évolution (comme la RMN).

A cause des nœuds de réticulation (ou des jonctions covalentes), la coupure d'une chaîne élastiquement active provoque la formation de deux chaînes pendantes (chaînes vertes sur la Figure III-22), mais ne provoque pas de diminution de la masse entre nœuds de réticulation pour le reste du réseau (chaînes bleues sur la Figure III-22). En revanche, le processus de coupures de chaîne sur une chaîne pendante va provoquer l'apparition d'une chaîne libre qui explique cette augmentation du taux d'extractibles.

Enfin, le processus de réticulation (création d'une liaison chimique covalente entre deux chaînes) provoque la formation de nouveaux nœuds (création de points noirs après réticulation sur la Figure III-22) et donc une diminution de la masse entre nœuds de réticulation (chaînes rouges par rapport aux chaînes bleues sur la Figure III-22).

### iii. Echelle macroscopique

A l'échelle macroscopique, trois propriétés distinctes ont été suivies avec le temps de vieillissement : la masse, le niveau de gris et la masse volumique des échantillons (voir protocole expérimental dans le Chapitre 2).

#### α. Masse

La Figure III-23 montre l'évolution de la masse avec le temps de vieillissement.

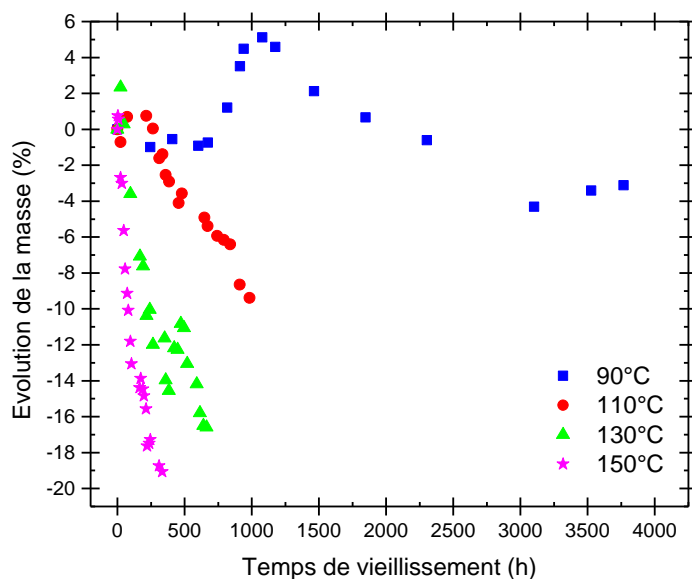


Figure III-23 : évolution de la masse avec le temps de vieillissement dans l'air à 90°C (carrés bleus), 110°C (ronds rouges), 130°C (triangles verts) et 150°C (étoiles violettes)

On observe distinctement trois phases successives quel que soit la température de vieillissement :

- Une période d'induction avec une masse quasi-constante.
- Une prise en masse (au maximum 6% à 90°C) liée à la fixation d'oxygène.
- Une perte de masse (atteignant environ -20% après 500h à 150°C) liée à la formation de composés volatiles par coupure de chaîne près des extrémités de chaîne.

### β. Niveau de gris

La Figure III-24 montre l'évolution du niveau de gris avec le temps de vieillissement. L'évolution des teintes rouge, verte et bleu est présentée en Annexe E.

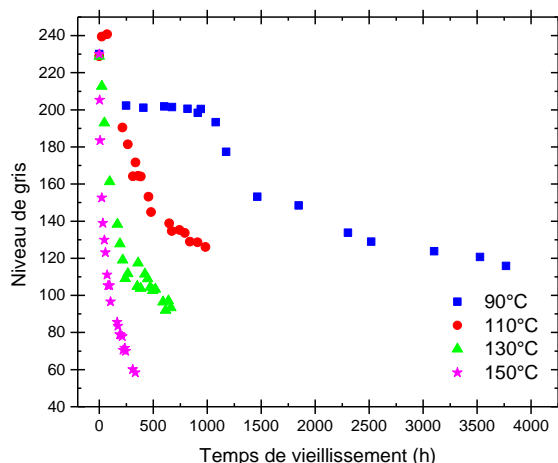


Figure III-24 : évolution du niveau de gris avec le temps de vieillissement dans l'air à 90°C (carrés bleus), 110°C (ronds rouges), 130°C (triangles verts) et 150°C (étoiles violettes)

Pour la coloration, on observe deux phases successives quel que soit la température de vieillissement :

- Une période d'induction avec un niveau de gris quasi-constant.
- Une diminution du niveau de gris.

Cette diminution du niveau de gris est directement liée au jaunissement des matériaux que l'on peut observer sur la Figure III-25. De plus, on observe qu'il n'y a pas de phénomène de saturation de la teinte. Ceci laisse penser que le matériau continue d'évoluer même au-delà des temps de vieillissement investigués dans cette étude.

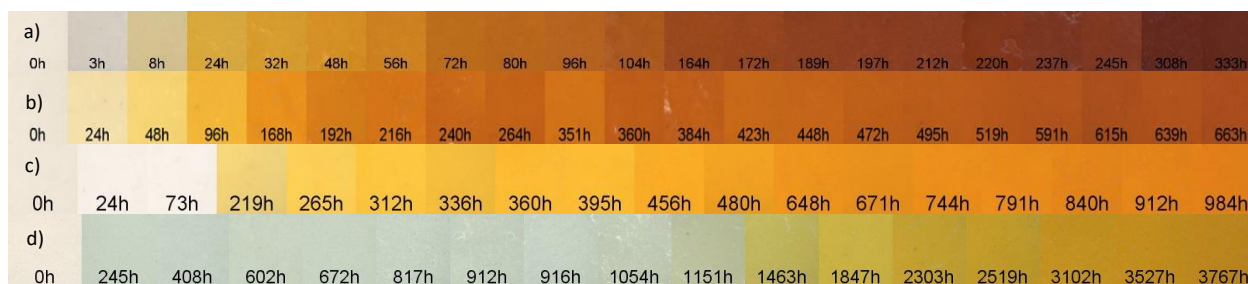


Figure III-25 : évolution de la couleur avec le temps de vieillissement dans l'air à 150°C (série de clichés a)), 130°C (série de clichés b)), 110°C (série de clichés c)) et 90°C (série de clichés d)).

Rappelons que la mesure du jaunissement est assez difficile à réaliser. En effet, il est important de s'assurer que les conditions d'éclairage sont identiques pour l'ensemble des

échantillons, ce qui n'est pas forcément aisé lorsque l'on passe d'un matériau transparent à un matériau rouge foncé.

Cette forte coloration de la matrice s'explique par la multiplication des fonctions oxydées, qui absorbent dans le visible lorsque leurs concentrations sont suffisantes.

### χ. Masse volumique

La Figure III-26 montre l'évolution de la masse volumique avec le vieillissement dans l'air.

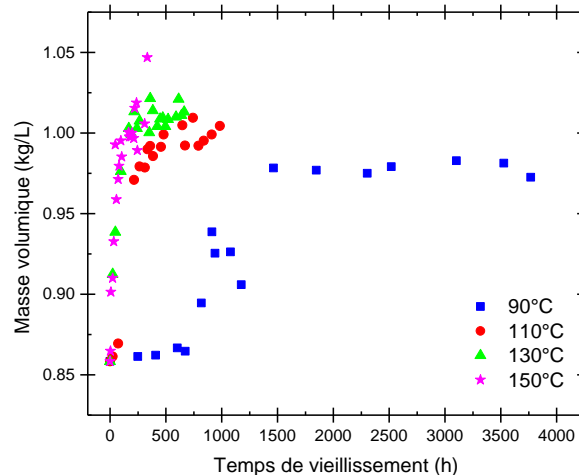


Figure III-26 : évolution de la masse volumique avec le temps de vieillissement dans l'air à 90°C (carrés bleus), 110°C (ronds rouges), 130°C (triangles verts) et 150°C (étoiles violettes)

On observe trois phases successives :

- Une période d'induction où la masse volumique ne varie pas.
- Une augmentation de la masse volumique.
- Une dernière phase qui semble indiquer que la masse volumique atteint une valeur asymptotique (et qui semble dépendre de la température).

Pour expliquer cette augmentation de la masse volumique, on peut utiliser la notion de masse atomique moyenne d'une unité constitutive de répétition ou motif répétitif (notée  $M_a$ ), que l'on exprime avec la relation suivante :

$$M_a = \frac{\text{masse molaire}}{\text{nombre total d'atomes}}$$

Dans le cas de notre EPDM à l'état initial (voir composition dans le Chapitre 2), on obtient :

$$M_a = \frac{v_{\text{molaire}} * M(PE) + v_{\text{molaire}} * M(PP) + v_{\text{molaire}} * M(\text{diène})}{\text{Nbr. d'atomes}(PE) + \text{Nbr. d'atomes}(PP) + \text{Nbr. d'atomes}(\text{diène})}$$

avec  $v_{\text{molaire}}(X)$  : la fraction molaire du monomère X dans l'EPDM,  $M(X)$  : masse molaire du monomère X (en g/mol) et Nbr. d'atome (X) : nombre d'atomes dans le monomère considéré. Ainsi, on obtient que la masse moyenne atomique du motif initial est égale à :

$$M_a = \frac{(0,595 * 28 + 0,392 * 42 + 0,0013 * 107)}{(6 + 9 + 19)} = \frac{33,26}{34}$$

A ce stade, il est nécessaire de faire plusieurs hypothèses pour déterminer l'influence du vieillissement sur la masse volumique, à savoir :

- Incorporation d'oxygène dans la matrice. On va supposer qu'il y a un ou deux atomes d'oxygène par motif oxydé.
- Oxydation homogène de l'échantillon. Cela signifie qu'il y a p motifs de répétition entre deux motifs oxydés.

Ainsi, la masse atomique moyenne d'un motif oxydé devient  $M_a = \frac{33,26*p + 16}{34*p + 1}$  pour l'incorporation d'un atome d'oxygène ou  $M_a = \frac{33,26*p + 32}{34*p + 2}$  pour 2 atomes d'oxygènes.

Avec le vieillissement oxydant, l'incorporation des atomes d'oxygène va provoquer une augmentation de la masse atomique moyenne. Enfin, Colin [6] a montré qu'il existe une relation linéaire entre la densité et la masse moyenne atomique ( $d = 0,120 * M_a + 0,350$ ) ce qui induit qu'une augmentation de la masse moyenne atomique provoque l'augmentation de la densité.

L'analyse multi-échelles a permis de mettre en évidence différentes évolutions pour chacune des propriétés suivies. Pour déterminer les marqueurs de vieillissement les plus pertinents, il est fondamental de corrélérer les évolutions observées aux différentes échelles et ainsi, d'en déduire, les relations structure/propriété permettant de relier entre elles ces différentes échelles.

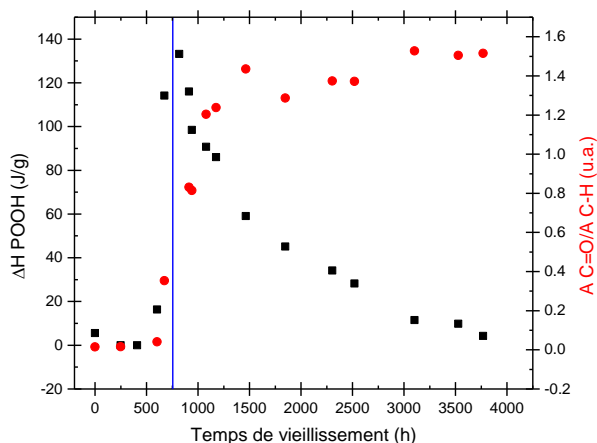
## b. Corrélation des différentes échelles

Par souci de clarté, on va uniquement traiter les résultats obtenus à 90°C. En effet, c'est la température pour laquelle la répartition des prélèvements entre les différentes périodes (induction, coupures de chaîne et réticulation) est la plus optimale. L'objectif est de montrer la chronologie du vieillissement et les corrélations qui existent entre les différentes échelles d'analyse mentionnées précédemment.

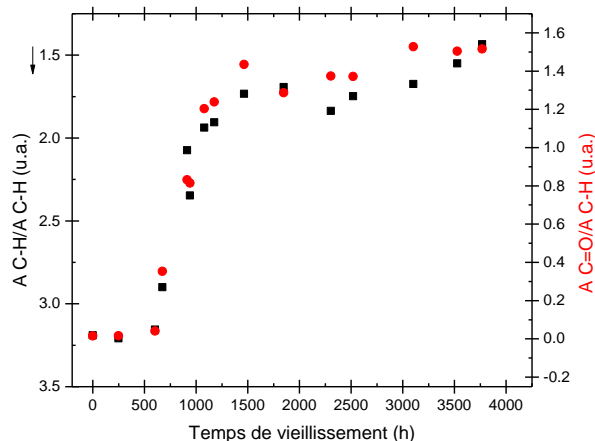
### i. Echelle moléculaire

Le croisement des techniques expérimentales à cette échelle permet de confirmer que les hydroperoxydes sont les premiers marqueurs du vieillissement thermo-oxydant (voir Figure III-27). En effet, lorsque la concentration en hydroperoxydes dépasse une concentration critique, la décomposition des hydroperoxydes est quasi-spontanée et provoque une diminution de leur concentration et l'apparition des nombreux dérivés carbonylés en spectrométrie infrarouge.





**Figure III-27 : évolution de l'enthalpie de décomposition des hydroperoxydes (en noir) et de l'absorbance normalisée des carbonyles (à 1715  $\text{cm}^{-1}$  en rouge) avec le temps de vieillissement dans l'air à 90°C**

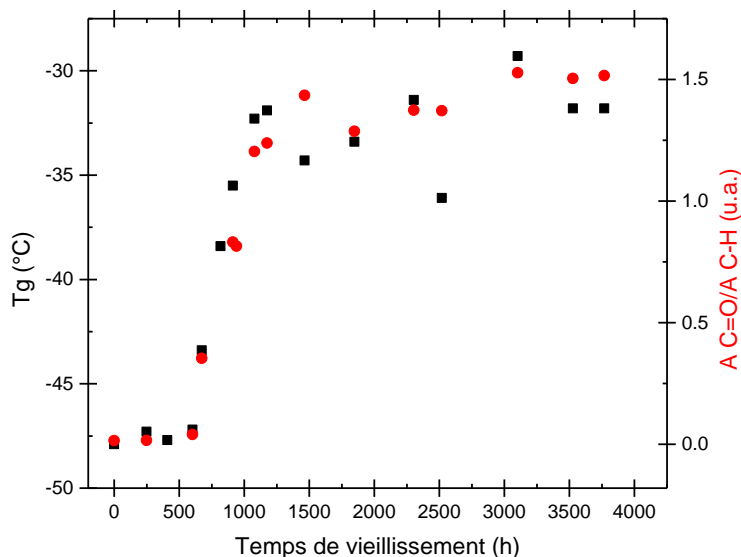


**Figure III-28 : évolution de l'absorbance normalisée des liaisons C-H (à 2920  $\text{cm}^{-1}$  en noir) et de l'absorbance normalisée des carbonyles (à 1715  $\text{cm}^{-1}$  en rouge) avec le temps de vieillissement dans l'air à 90°C**

La Figure III-28 montre l'évolution de la concentration des carbonyles et des liaisons C-H (l'axe des ordonnées a été ici inversé pour les liaisons C-H pour une meilleure visualisation). On observe ainsi que l'apparition des carbonyles est directement corrélée avec la consommation des liaisons C-H, qui sont le siège de la thermo-oxydation.

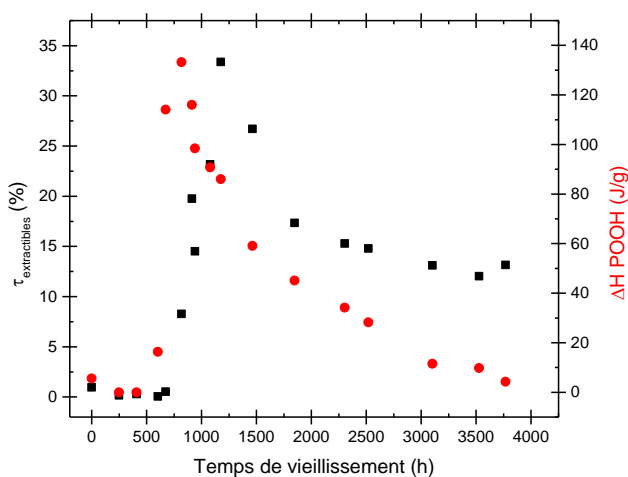
## ii. Corrélation entre échelles macromoléculaire et moléculaire

La Figure III-29 montre l'évolution de la  $T_g$  par rapport à l'absorbance normalisée des carbonyles. On observe une très bonne corrélation entre les deux échelles. Ainsi, il semble y avoir un lien entre le ralentissement de la mobilité moléculaire (mesurée par DSC) et l'apparition des carbonyles (mesurée par infrarouge). En effet, le traitement  $\text{NH}_3$  a mis en évidence que des esters sont majoritairement formés lors du processus de vieillissement.

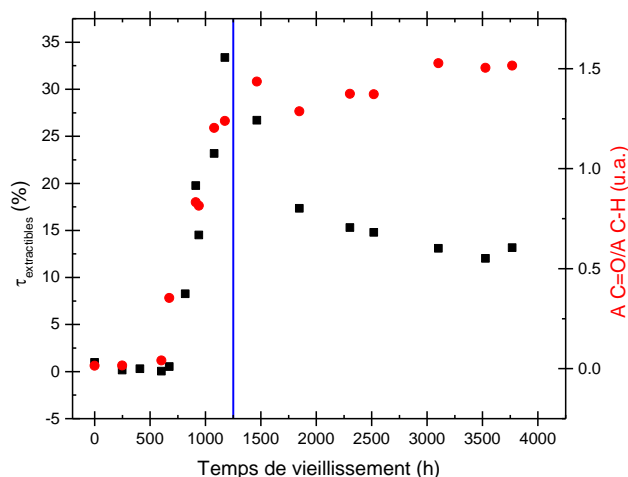


**Figure III-29 : corrélation entre la  $T_g$  (carrés noirs) et l'absorbance normalisée des carbonyles (ronds rouges) avec le temps de vieillissement dans l'air à 90°C**

Or cette famille de carbonyle ne peut pas se former sur une chaîne mais provoque obligatoirement l'apparition d'une liaison chimique par recombinaison (i.e. réaction de couplage) des radicaux  $PO_2^\bullet$  durant les réactions de terminaison du mécanisme de vieillissement. La Figure III-30 montre la corrélation entre le taux d'extractibles et la concentration d'hydroperoxydes dans le matériau avec le temps de vieillissement dans l'air. On observe que le phénomène de coupures de chaîne (i.e. augmentation du taux d'extractibles) démarre lorsque la décomposition des hydroperoxydes s'amorce (i.e. la concentration en hydroperoxydes est maximale). A contrario, la Figure III-31 montre qu'il y a une corrélation entre la quantité de carbonyle qui semble atteindre un plateau et la diminution du taux d'extractibles (i.e. réticulation de la matrice).



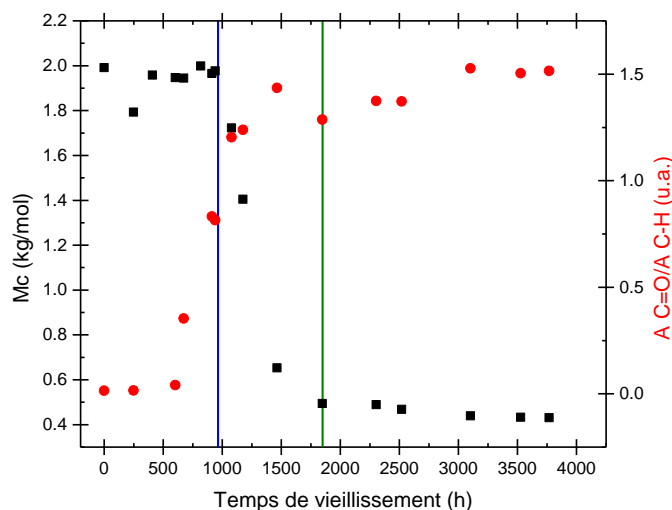
**Figure III-30 : corrélation entre le taux d'extractibles (carrés noirs) et l'enthalpie de décomposition des POOH (ronds rouges) avec le temps de vieillissement dans l'air à 90°C**



**Figure III-31 : comparaison du taux d'extractibles (carrés noirs) et l'absorbance normalisée des carbonyles (ronds rouges) avec le temps de vieillissement dans l'air à 90°C**

Ainsi, on peut supposer qu'il y a compétition entre les processus de coupures de chaîne et de réticulation. On voit que les carbonyles (i.e. apparition des fonctions esters) sont formés par couplage de radicaux (i.e. réticulation de la matrice). Quand la réticulation ralentit, la Tg atteint un plateau car les mécanismes de coupures de chaîne et de réticulations s'équilibrent.

La Figure III-32 montre l'évolution entre la masse molaire entre nœuds de réticulation et l'évolution de l'absorbance normalisée des carbonyles (en corrélation directe avec la Tg). On observe que la masse entre nœuds de réticulation obtenue par gonflement est en retard par rapport à l'augmentation de la concentration des carbonyles (ou de la Tg). Cette différence de cinétique entre l'augmentation de Tg et la diminution de la masse molaire entre nœud de réticulation n'est pas triviale au premier abord.



**Figure III-32 : évolution de la masse molaire entre nœuds de réticulation (carrés noirs) et l'absorbance normalisée des carbonyles (ronds rouges) avec le temps de vieillissement dans l'air à 90°C**

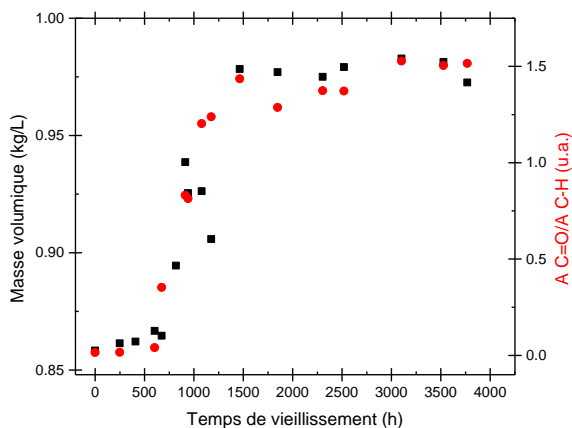
Entre 750h et 900h de vieillissement, la Tg augmente (passage de -48°C à -38°C) alors que la masse molaire entre nœud de réticulation est constante et l'absorbance des carbonyles passe de 0 à 0,75.

Comment peut-on expliquer ce retard concernant l'évolution de la masse entre nœud de réticulation ? Le test de gonflement est un moyen classiquement utilisé pour déterminer la masse entre nœud de réticulation sur les matériaux polymères. En revanche, pour notre application, il y a certaines hypothèses qui peuvent être mises en défaut et notamment :

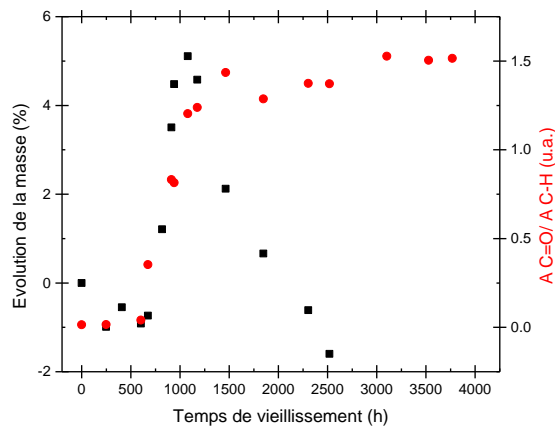
- La valeur du paramètre d'interaction de Flory entre le solvant et le matériau dans différents états d'oxydation évolue avec le temps de vieillissement. En effet, on a montré que le vieillissement thermique provoque l'apparition des fonctions carbonyles et donc modifie en profondeur la chimie de l'EPDM. Pour des raisons pratiques, on a utilisé le même solvant (cyclohexane, solvant apolaire) pour un matériau qui devient de plus en plus polaire. Ainsi, la valeur du paramètre d'interaction s'éloigne de la valeur idéale attendue pour pouvoir utiliser les modèles de Flory associés.
- La grande quantité d'extractibles. En effet, en réalisant un seul essai de gonflement, on a identifié jusqu'à 40% d'extractibles. Il est difficile de savoir si la totalité des extractibles ont été extraits lors de ce second test. Il aurait fallu confirmer cette valeur en réalisant un second test de gonflement à la suite du premier pour déterminer s'il reste des extractibles non caractérisés à l'issue du premier test.

### iii. Corrélation entre échelles macroscopique, macromoléculaire et moléculaire

On a vu la corrélation entre l'échelle macromoléculaire et l'échelle moléculaire. On va faire de même entre l'échelle macroscopique et macromoléculaire (et donc par extension l'échelle moléculaire).



**Figure III-33 : corrélation entre la masse volumique (carrés noirs) et l'absorbance normalisée des carbonyles (ronds rouges) avec le temps de vieillissement dans l'air à 90°C**

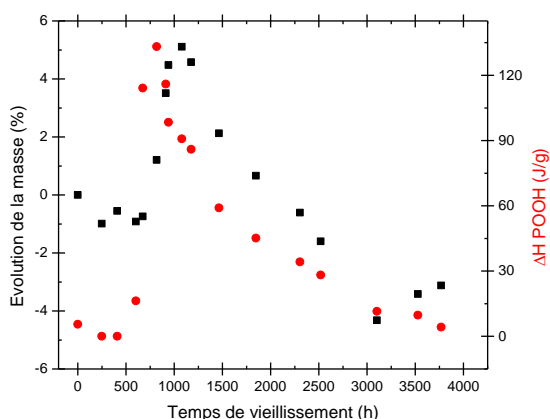


**Figure III-34 : corrélation entre l'évolution de la masse (carrés noirs) et l'absorbance normalisée des carbonyles (ronds rouges) avec le temps de vieillissement dans l'air à 90°C**

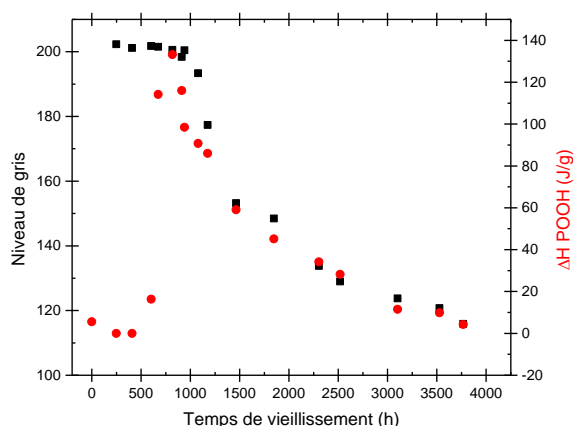
La Figure III-33 montre la corrélation entre l'évolution de la masse volumique et de l'absorbance normalisée des carbonyles. Cela confirme que l'augmentation de masse volumique est due à l'incorporation des atomes d'oxygène dans la matrice.

Cette affirmation est définitivement confirmée par la Figure III-34 et l'augmentation de la prise en masse de l'échantillon entre 650h et 1000h de vieillissement dans l'air.

En revanche, si la masse volumique semble atteindre un plateau, la masse de l'échantillon passe par un maximum et diminue par la suite. La Figure III-36 montre la corrélation entre la décomposition des POOH et la perte de masse. On observe clairement que la perte de masse (au-delà de 1200h de vieillissement) suit la même cinétique que la décomposition des POOH, mais décalée dans le temps. La décomposition des hydroperoxydes est la principale source de création des volatils qui peuvent ensuite s'extraire de la matrice avec un certain retard.



**Figure III-35 : corrélation entre l'évolution de la masse (carrés noirs) et l'enthalpie de décomposition des POOH (ronds rouges) avec le temps de vieillissement dans l'air à 90°C**



**Figure III-36 : corrélation entre le niveau de gris (carrés noirs) et l'enthalpie de décomposition des POOH (ronds rouges) avec le temps de vieillissement dans l'air à 90°C**

La Figure III-36 montre la corrélation entre le niveau de gris et la décomposition des POOH. L'apparition des premières fonctions oxydées dans le matériau engendre la coloration jaune de la matrice.

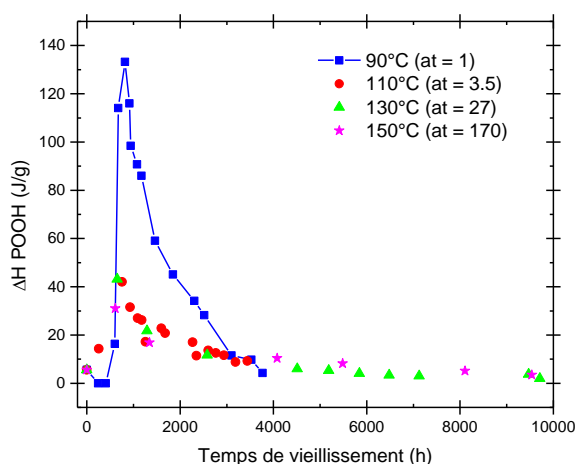
Ainsi, l'étude multi-échelles a permis de mettre en évidence de multiples corrélations entre les différentes échelles d'analyse. Pour essayer de quantifier l'influence de la température sur les mécanismes de dégradation, on va maintenant tracer des courbes maîtresses pour les différentes propriétés et déterminer l'énergie d'activation des facteurs de glissement suivant le temps (en abscisse) et la propriété (en ordonnée).

### c. Courbes maîtresses et interprétations

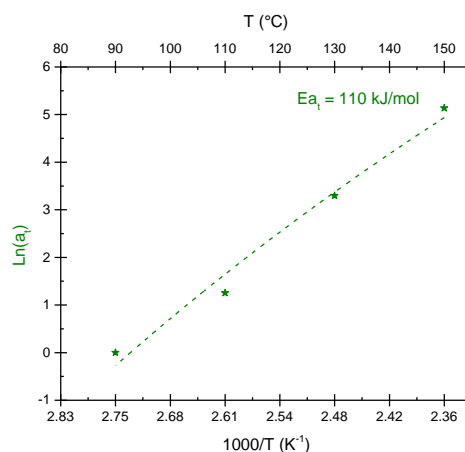
Les corrélations mises en lumière dans la partie précédente n'ont pas de raison d'être modifiées avec la température. Pour confirmer cela, on va tracer les courbes maîtresses associées à chaque propriété (voir le détail de la méthode dans la partie I).

#### i. Décomposition des hydroperoxydes

Les hydroperoxydes sont les espèces qui apparaissent en premier lors du processus de vieillissement thermique. Leur décomposition est responsable de l'évolution de toutes les autres propriétés par la suite. Ce sont les principaux produits d'amorçage du vieillissement.



**Figure III-37 : courbe maîtresse ( $T_{\text{réf.}} = 90^{\circ}\text{C}$ ) de décomposition des POOH obtenue en appliquant l'équivalence temps-température**



**Figure III-38 : courbe d'Arrhenius du facteur de glissement suivant l'axe des temps (étoiles vertes)**

La Figure III-37 montre la courbe maîtresse de l'enthalpie de décomposition des POOH ( $T_{\text{réf.}} = 90^{\circ}\text{C}$ ) obtenue en appliquant l'équivalence temps-température uniquement selon l'axe des abscisses. La superposition des courbes n'est pas simple car il y a un gros décalage en amplitude des courbes avec la température. Néanmoins, le comportement en température s'apparente à une évolution de type arrhenien (voir Figure III-38).

Ainsi, pour faciliter la superposition, un recalage en amplitude (selon l'axe des ordonnées) a été effectué.

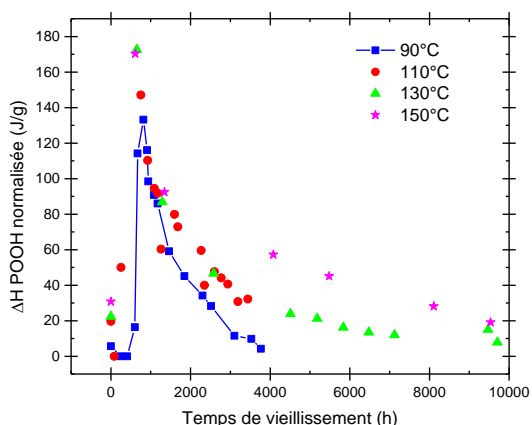


Figure III-39 : courbe maîtresse ( $T_{\text{réf.}} = 90^{\circ}\text{C}$ ) de décomposition des POOH obtenue en appliquant deux facteurs de glissements  $a_t$  et  $a_p$

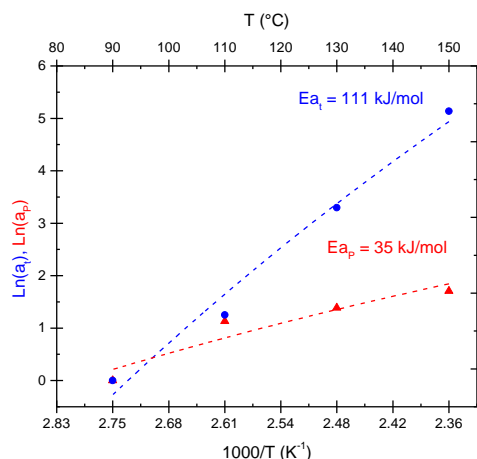


Figure III-40 : courbes d'Arrhenius des facteurs de glissement  $a_t$  (ronds bleus) et  $a_p$  (triangles rouges)

La Figure III-39 montre la superposition des données expérimentales après translation selon les deux axes. Il n'est pas simple d'obtenir une bonne superposition. On a décidé de s'attacher à superposer les valeurs maximales des concentrations en hydroperoxydes. Ce choix implique cependant que la superposition des données pour les temps de vieillissement plus importants (avec un fort taux de conversion) n'est pas optimale. La corrélation, précédente, a permis de mettre en évidence que la détermination du temps pour atteindre la concentration maximale signifie que la période d'induction est consommée. C'est donc un temps caractéristique très important à déterminer puisque toutes les autres propriétés vont subir d'importantes modifications au-delà de cette période d'induction.

La Figure III-40 montre les courbes d'Arrhenius des facteurs de glissement en temps et en amplitude. On observe ainsi que l'énergie d'activation de la période d'induction est de 111 kJ/mol, alors que celle correspondant à l'influence de la température sur la concentration maximale en POOH est de 35 kJ/mol.

On peut essayer de relier ces grandeurs aux données du modèle cinétique de thermo-oxydation qui a été présenté dans le Chapitre 1. Pour résoudre le système d'équations différentielles de manière analytique, il est nécessaire de faire les deux hypothèses simplificatrices suivantes :

- Vieillissement sous excès d'oxygène.
- Amorçage de décomposition des hydroperoxydes de nature bimoléculaire.

Ainsi, on obtient le schéma mécanistique simplifié de thermo-oxydation suivant :



avec  $k_i$  : les constantes de vitesse associées aux étapes élémentaires  $i$ .

Les grandes étapes de résolution du système d'équations différentielles seront présentées en Annexe G.

### Détermination de la concentration maximale en POOH :

On montre que la concentration maximale en POOH s'écrit :

$$[POOH]_{max} = \frac{k_3}{2 * (k_{1b}k_6)^{1/2}} * [PH]$$

L'influence de la température sur la concentration maximale se quantifie de la manière suivante :  $E_a = E_3 - \frac{E_{1b}}{2} - \frac{E_6}{2}$  avec  $E_i$  : énergie d'activation de l'étape élémentaire i.

En utilisant les énergies d'activation données par Ben Hassine sur l'EPDM [2], on obtient l'application numérique suivante :  $E_a = 73 - 0,5*90 - 0 = 28$  kJ/mol. Dans notre cas (un vieillissement à 90°C et plus), la réaction des radicaux  $PO_2^*$  est très rapide. Ainsi, on suppose que l'énergie d'activation du processus est nulle.

On observe que la corrélation avec les 35 kJ/mol de l'expérience est correcte.

### Détermination du temps d'induction :

Pour déterminer le temps d'induction, on suppose que  $[POOH] = [POOH]_{max}$  correspond à la fin de la période d'induction  $t_i$ .

Ainsi, le temps d'induction s'écrit :  $t_i \approx \left(\frac{k_6}{k_{1b}}\right)^{1/2} * \frac{1}{k_3[PH]}$

Ainsi, l'influence de la température sur le temps d'induction se quantifie de la manière suivante :  $E_a \approx E_3 + \frac{E_{1b}}{2} - \frac{E_6}{2} = 73 + 0,5*90 - 0 = 118$  kJ/mol.

On observe que la corrélation avec les 111 kJ/mol de l'expérience est correcte.

La modélisation simplifiée permet d'expliquer l'origine physico-chimique des énergies d'activation que l'on quantifie. Cependant, on suppose que la concentration en POOH tend vers une valeur asymptotique que l'on n'observe pas expérimentalement (car il y a passage par un maximum puis diminution). En effet, ce modèle s'applique pour des taux de conversion qui sont assez faibles et en supposant que  $[PH]$  est quasi constante (état quasi-stationnaire). En réalité, on atteint très rapidement le régime des forts taux de conversion et on a mis en évidence une consommation des liaisons C-H qui accompagne une forte décroissance de la concentration en POOH. En fait, l'hypothèse d'état stationnaire n'est valable que dans la période d'induction (jusqu'à la concentration maximale en POOH).

Lorsque la décomposition des hydroperoxydes démarre, il y a apparition des carbonyles, l'un des produits inactifs issus du schéma mécanistique de vieillissement thermo-oxydant.

#### ii. Apparition des carbonyles et disparition des liaisons C-H

La Figure III-41 montre la courbe maîtresse que l'on obtient pour les carbonyles. Il n'est pas nécessaire de faire un recalage en ordonnée pour obtenir la courbe maîtresse.

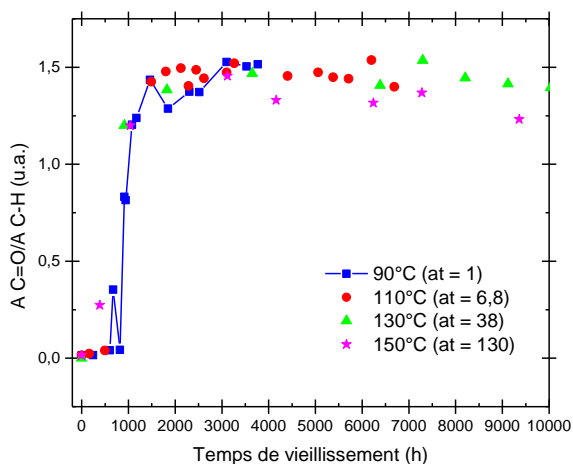


Figure III-41 : courbe maîtresse ( $T_{\text{réf.}} = 90^{\circ}\text{C}$ ) de l'apparition des carbonyles

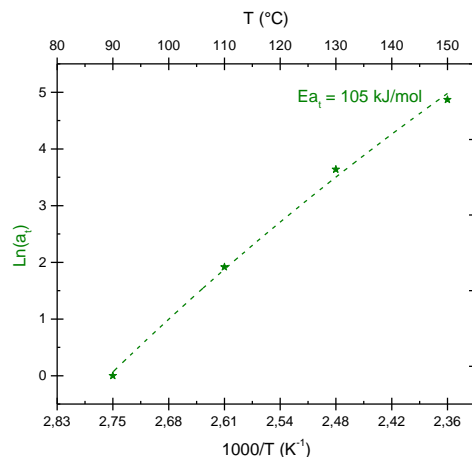


Figure III-42 : courbe d'Arrhenius du facteur de glissement suivant l'axe des temps (étoiles vertes)

La Figure III-42 montre la droite d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 105 kJ/mol. Dans la partie II.1.b.i), on a vu qu'il y a une corrélation directe entre les absorbances des carbonyles et des liaisons C-H.

La Figure III-43 montre la courbe maîtresse pour la concentration en liaisons C-H. L'énergie d'activation est de 104 kJ/mol (voir Figure III-44) donc très proche de celle des carbonyles et confirme la corrélation entre les deux propriétés. De plus, on retrouve une énergie d'activation qui est très proche de celle déterminée pour la période d'induction (111 kJ/mol) mise en évidence précédemment.

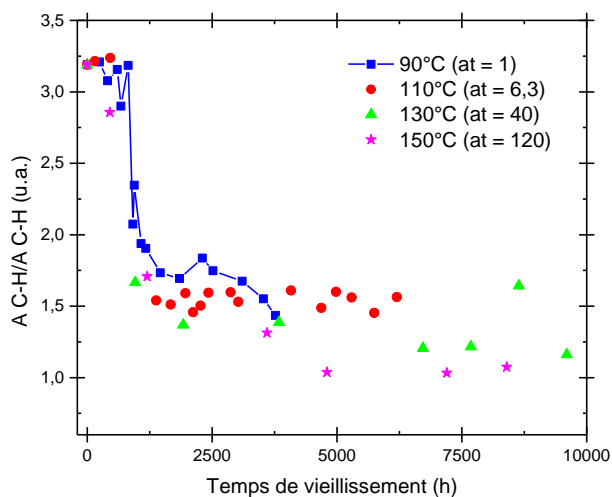


Figure III-43 : courbe maîtresse ( $T_{\text{réf.}} = 90^{\circ}\text{C}$ ) de disparition des liaisons C-H

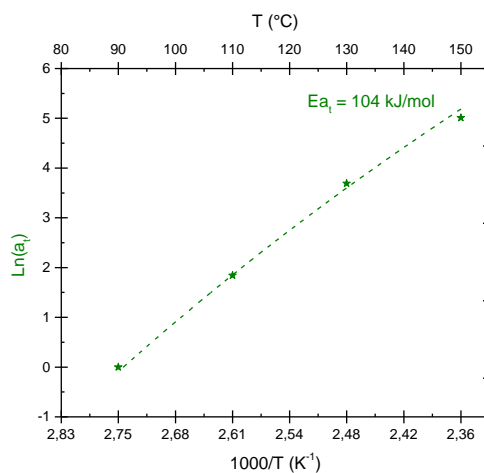


Figure III-44 : courbe d'Arrhenius du facteur de glissement suivant l'axe des temps (étoiles vertes)

### iii. Evolution du taux d'extractibles

On a vu que les coupures de chaîne étaient uniquement visibles sur les extractibles parmi toutes les mesures expérimentales réalisées.



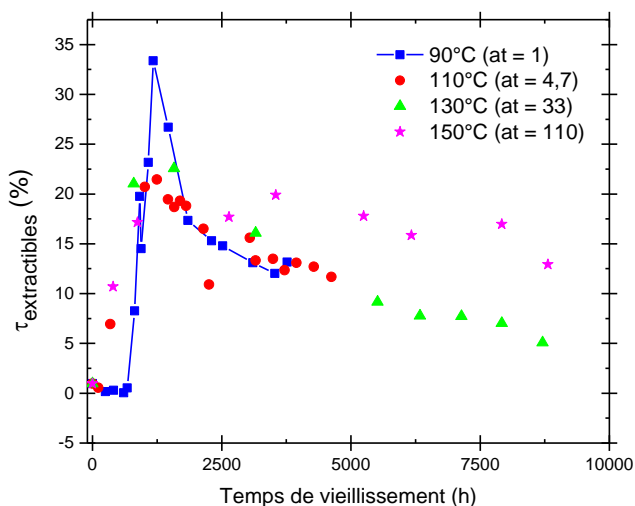


Figure III-45 : courbe maîtresse ( $T_{\text{réf.}} = 90^{\circ}\text{C}$ ) du taux d'extractibles

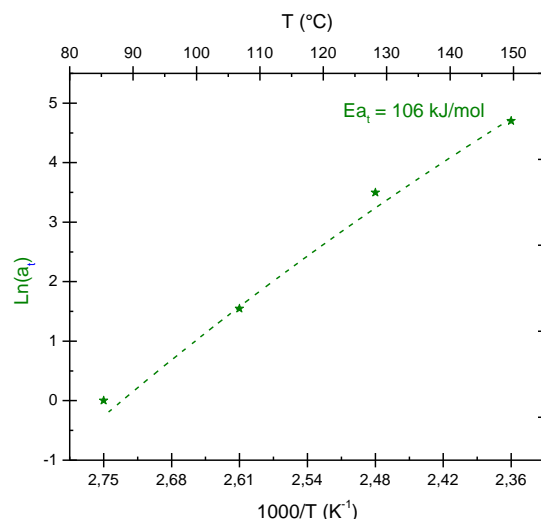


Figure III-46 : courbe d'Arrhenius du facteur de glissement suivant l'axe des temps (étoiles vertes)

La Figure III-45 montre la courbe maîtresse associée à l'évolution du taux d'extractibles et la Figure III-46 montre la courbe d'Arrhenius associée. On retrouve cette phase d'augmentation du taux d'extractibles pour toutes les températures de vieillissement étudiées. Ce processus semble être arrhenien avec une énergie d'activation de 106 kJ/mol, donc proche de celle des carbonyles, des liaisons C-H et des POOH.

#### iv. Evolution de la mobilité macromoléculaire

La Figure III-47 montre la courbe maîtresse pour l'évolution de la masse molaire entre nœuds de réticulation et la Figure III-48 la courbe d'Arrhenius associée. On observe que les données obtenues à 150°C se superposent mal avec celles obtenues aux températures plus basses.

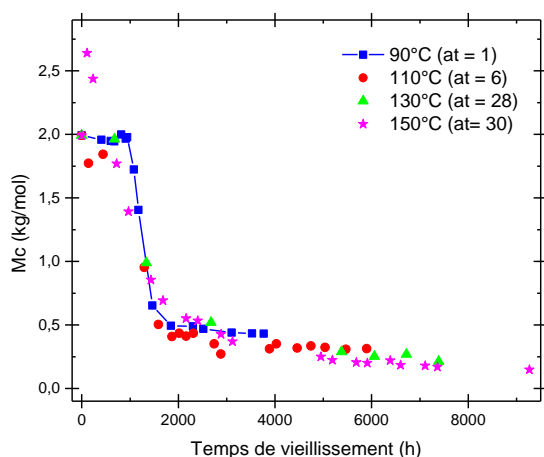


Figure III-47 : courbe maîtresse ( $T_{\text{réf.}} = 90^{\circ}\text{C}$ ) de la diminution de  $M_c$

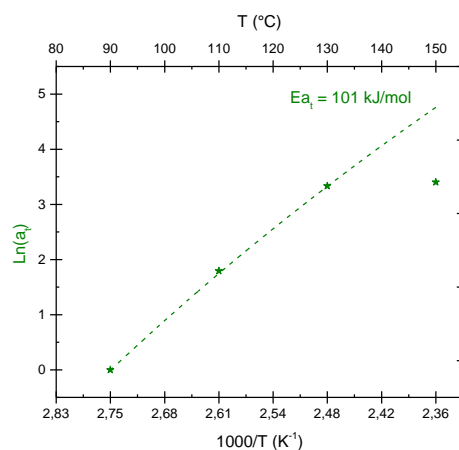


Figure III-48 : courbe d'Arrhenius du facteur de translation suivant l'axe des temps (étoiles vertes)

En effet, le processus de réticulation semble être accentué à cette température (pour rappel, c'est la température de mise en forme du matériau et donc un mécanisme de post-vulcanisation est à considérer). Sur les premiers temps de vieillissement, il y a une augmentation du  $M_c$  qui est absente aux autres températures, ce qui montre qu'il y a un processus supplémentaire dont les effets se superposent à ceux de l'oxydation. Pour déterminer l'énergie d'activation, on a décidé de ne pas tenir compte des données à  $150^\circ\text{C}$  ; on obtient ainsi une énergie d'activation de  $101\text{ kJ/mol}$ .

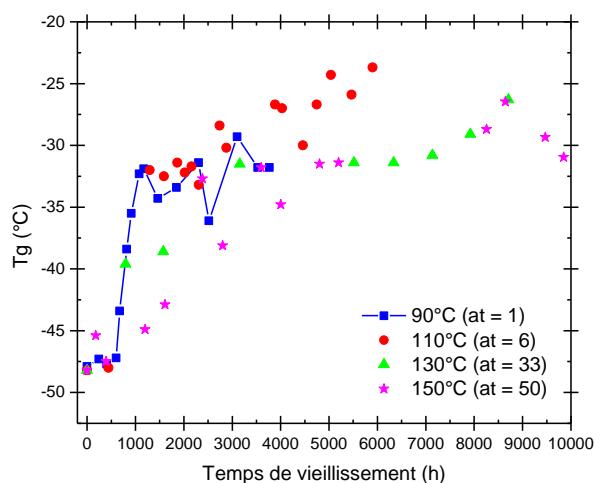


Figure III-49 : courbe maîtresse ( $T_{\text{réf.}} = 90^\circ\text{C}$ ) de l'augmentation de  $T_g$

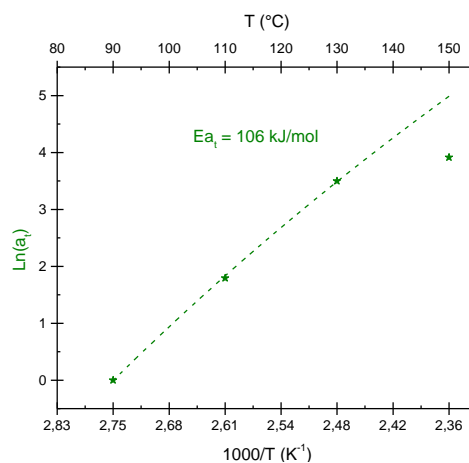


Figure III-50 : courbe d'Arrhenius du facteur de translation suivant l'axe des temps (étoiles vertes)

La Figure III-49 montre la courbe maîtresse pour l'évolution de la  $T_g$  et sa courbe d'Arrhenius associée sur la Figure III-50. On retrouve un comportement différent de la matrice à  $150^\circ\text{C}$  et un coefficient de translation en temps qui ne se superpose pas sur la courbe d'Arrhenius obtenue grâce aux températures de vieillissement plus basses. L'énergie d'activation que l'on obtient (sans tenir compte des données à  $150^\circ\text{C}$ ) est de  $106\text{ kJ/mol}$ .

On confirme donc que le processus d'augmentation de  $T_g$  se produit avant la diminution de la masse entre nœud de réticulation déterminé par gonflement. En revanche, on retrouve la bonne corrélation avec l'énergie d'activation de disparition/apparition des espèces chimiques (carbonyles, liaisons C-H, POOH etc.).

#### v. Evolution à l'échelle macroscopique

La Figure III-51 montre la courbe maîtresse obtenue pour l'augmentation de la masse volumique et la loi d'Arrhenius associée sur la Figure III-52. On retrouve ce comportement non arrhénién pour les mesures à  $150^\circ\text{C}$ , mais une énergie d'activation de  $106\text{ kJ/mol}$ , donc proche de celle liée à la disparition/apparition des espèces chimiques. Ainsi, on retrouve la corrélation entre l'incorporation des atomes d'oxygène et l'augmentation de la masse volumique.

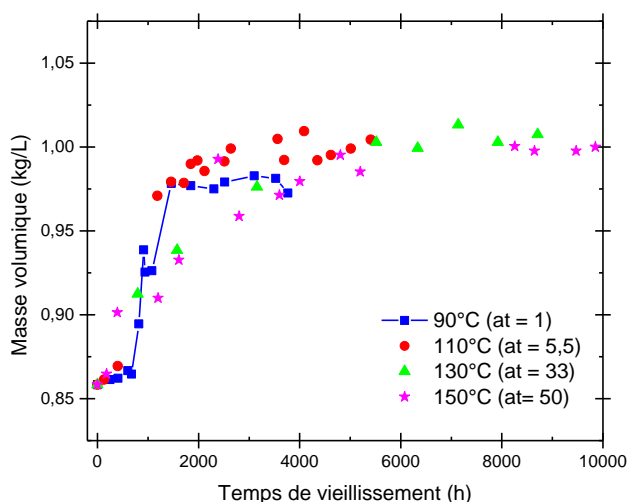


Figure III-51 : courbe maîtresse ( $T_{\text{réf.}} = 90^{\circ}\text{C}$ ) de l'augmentation de la masse volumique

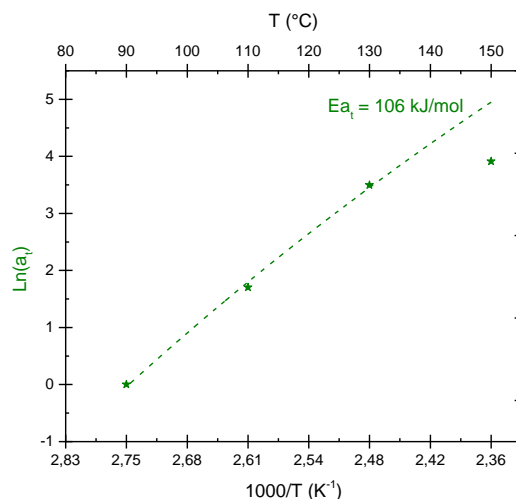


Figure III-52 : courbe d'Arrhenius du facteur de glissement suivant l'axe des temps (étoiles vertes)

La Figure III-53 montre la courbe maîtresse associée des variations de masse au cours du vieillissement et la Figure III-54 la courbe d'Arrhenius associée. Contrairement à la masse volumique, le processus semble arrhézien sur tout le domaine de températures étudiés. L'énergie d'activation obtenue est de 101 kJ/mol, donc en bon accord avec la diminution de  $M_c$ . En effet, on retrouve la corrélation entre le maximum de prise en masse et le début de la phase de réticulation avec la diminution de  $M_c$ .

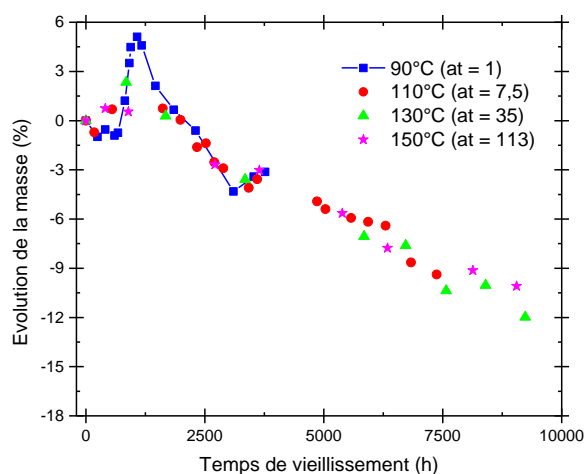


Figure III-53 : courbe maîtresse ( $T_{\text{réf.}} = 90^{\circ}\text{C}$ ) de des variations de masse

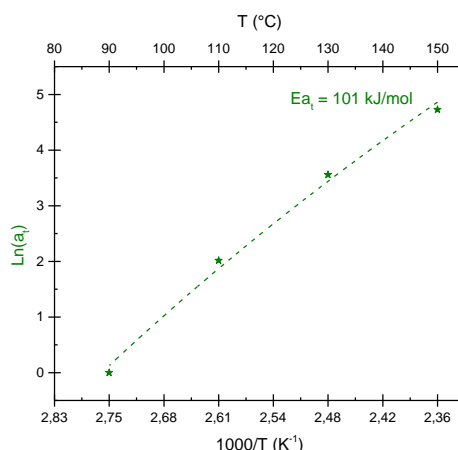


Figure III-54 : courbe d'Arrhenius du facteur de glissement suivant l'axe des temps (étoiles vertes)

La Figure III-55 montre la courbe maîtresse de la diminution du niveau de gris et la Figure III-56 courbe d'Arrhenius associée. L'énergie d'activation de cette propriété est sensiblement inférieure aux autres (93 kJ/mol au lieu de 111 kJ/mol pour les POOH). On retrouve ainsi les difficultés à utiliser la couleur du matériau comme marqueur pertinent de vieillissement.

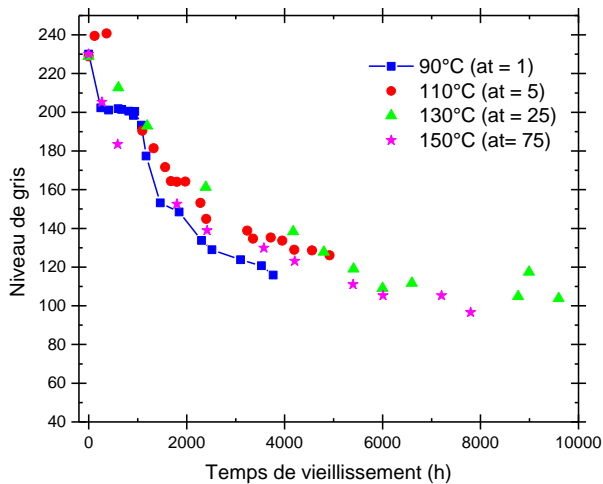


Figure III-55 : courbe maîtresse ( $T_{\text{réf.}} = 90^{\circ}\text{C}$ ) de l'évolution du niveau de gris

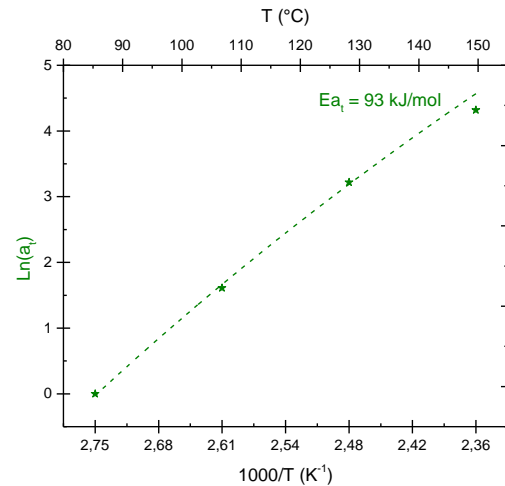


Figure III-56 : courbe d'Arrhenius du facteur de glissement suivant l'axe des temps (étoiles vertes)

#### d. Conclusions sur le vieillissement des EPDM réticulés au peroxyde

L'utilisation d'un système de réticulation au peroxyde est très intéressante car on étudie uniquement le comportement des chaînes EPDM. Ainsi, cette étude a permis de mettre en lumière le mécanisme de vieillissement thermique des chaînes EPDM, les corrélations entre les différentes échelles d'analyse et l'obtention de courbes maîtresses dans un large domaine de température ( $90^{\circ}\text{C}$ - $150^{\circ}\text{C}$ ). Les points importants sont :

- Les hydroperoxydes sont les premières espèces que l'on forme dans le processus de vieillissement thermo-oxydant.
- Leur décomposition entraîne la formation de carbonyles, l'augmentation de la masse volumique et de la  $T_g$ . Cette décomposition s'accompagne également d'un phénomène de coupures de chaîne, mais la réticulation est prédominante.
- Lorsque la  $T_g$  se stabilise, on observe en parallèle une modification du mécanisme de dégradation ainsi que le jaunissement de l'échantillon qui devient rouge lorsque le vieillissement est très important.
- L'étude à l'échelle macromoléculaire est difficile et montre clairement un comportement non-arrhénien.

Face aux différents résultats exposés jusqu'à présent, il est important de noter que la détermination de la période d'induction est un point clé mais difficile à caractériser. Ainsi, il aurait fallu réaliser davantage de prélèvements dans la période d'induction, même si cela peut être frustrant car on ne caractérise aucune modification de la matrice... Ce manque de précision explique par la suite les dispersions expérimentales que l'on obtient sur certaines droites d'Arrhenius.

Concernant les résultats expérimentaux, ils sont globalement tous en accord avec la littérature présentée dans le Chapitre 1. On retrouve notamment que l'énergie d'activation de la période d'induction à l'oxydation se trouve autour de  $110 \text{ kJ/mol}$  (énergie d'activation de décomposition des POOH) et que le mécanisme de vieillissement à l'échelle

macromoléculaire résulte d'une compétition entre les coupures et la réticulation des chaînes. Cette modification de mécanisme reste un verrou majeur. Comment expliquer cette modification de mécanisme à l'échelle macromoléculaire ?

Au vu des différents résultats exposés et de la littérature existante, on peut proposer l'idée suivante : la RMN est sûrement le meilleur outil pour caractériser cette échelle. Grâce aux travaux de Pubellier [7], le mécanisme de coupures de chaîne ne fait absolument aucun doute. En revanche, il a caractérisé une relaxation des chaînes élastiquement actives plus rapide que dans le matériau non vieilli (donc une mobilité des chaînes plus faible). Ce résultat peut paraître contradictoire avec la présence d'une grande quantité de coupures de chaîne (donc l'apparition de chaînes pendantes voire d'extractibles) qui ont des contraintes topologiques plus faibles que les chaînes élastiquement actives (en supposant un faible impact des enchevêtrements). Ainsi, ce ralentissement macromoléculaire est interprété par une interaction des fonctions oxydées entre elles ralentissant ainsi la mobilité moléculaire des chaînes auxquelles elles appartiennent. Ce résultat est confirmé par la corrélation faite entre les mesures de la température de transition vitreuse et l'absorbance des carbonyles (voir Figure III-29). Ainsi, lorsque la mobilité moléculaire est suffisamment ralentie, les radicaux portés par les fragments peuvent engendrer une réaction de terminaison plutôt qu'une coupure de chaîne. La nature chimique des ponts formés durant la phase de réticulation est difficile à caractériser. Les fonctions ester sont de bons candidats pour former des liaisons inter-chaînes. De plus, la dérivation par traitement  $\text{NH}_3$  montre une forte concentration en fonctions esters. Enfin, la masse entre nœuds de réticulation et la concentration de carbonyles atteignent tous les deux une valeur plateau en même temps (autour de 1800h à  $90^\circ\text{C}$ ). La caractérisation des matrices vieilles dans l'air avec l'humidité permettra de mettre en lumière les fonctions hydrolysables (voir Chapitre 4). De manière plus rationnelle, il n'y a pas de raison que l'on ne trouve pas de recombinaison entre radicaux pour former des nœuds de réticulation.

## 2. EPDM réticulés au soufre

Comme vu dans le Chapitre 2, deux EPDM réticulés avec deux taux de soufre différents sont étudiés : l'EPDM A avec 5 phr de soufre et l'EPDM B avec 1,2 phr de soufre. On va regarder l'influence du système de réticulation et de la densité de réticulation sur les mécanismes de vieillissement. Comme pour l'analyse de l'EPDM réticulé au peroxyde, on va commencer par la présentation des résultats de l'analyse multi-échelles et les différences observées par rapport à un système réticulé au peroxyde, la corrélation des résultats et enfin l'obtention des courbes maîtresses.

### a. Approche multi-échelles

#### i. Echelle moléculaire

L'échelle moléculaire va permettre de mettre en évidence les différentes espèces chimiques qui apparaissent ou disparaissent au cours du vieillissement. On va se focaliser sur les différentes fonctions oxydées et s'attacher à essayer de déterminer leur nature.

#### α. Quantification des hydroperoxydes

La Figure III-57 montre l'évolution de l'enthalpie de décomposition des hydroperoxydes pour les deux EPDM réticulés au soufre (voir définition de cette enthalpie sur les thermogrammes dans le Chapitre 2). Dans les deux cas, on observe d'abord une période d'induction sans modification du thermogramme DSC puis apparition d'un endotherme large à partir de 230h à 170°C, 300h à 160°C et 500h à 150°C. Il est difficile de comparer directement les enthalpies de décomposition des EPDM réticulés au soufre (décomposition endothermique) et au peroxyde (décomposition exothermique) puisque les mécanismes de dégradation sont différents (voir Annexe A).

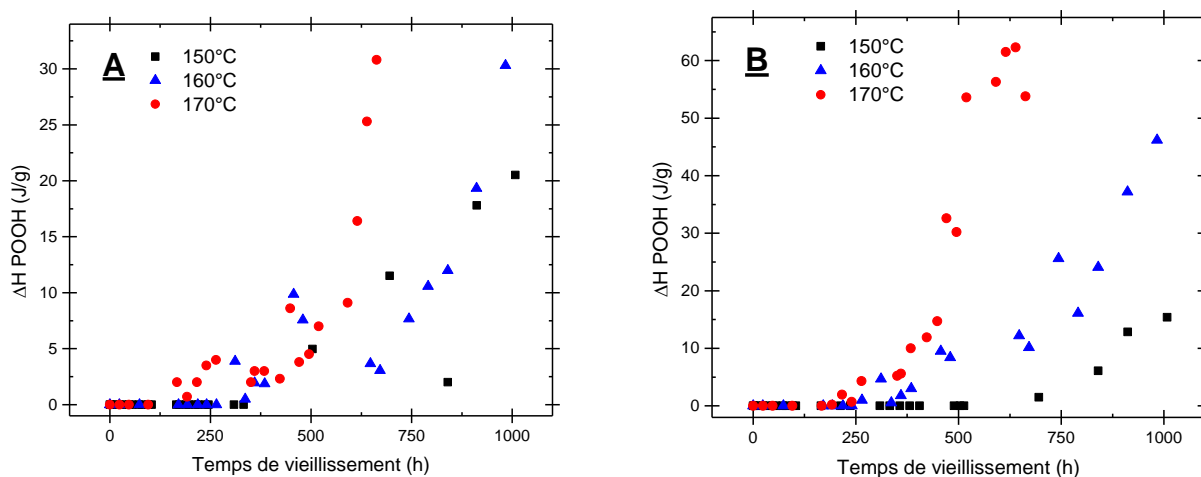


Figure III-57 : évolution de l'enthalpie de décomposition des POOH pour l'EPDM A (A) et l'EPDM B (B) avec le temps de vieillissement dans l'air à 150°C (carrés noirs), 160°C (triangles bleus) et 170°C (ronds rouges)

La Figure III-58 montre l'évolution de l'enthalpie du pic associé à la phase inconnue (voir définition dans la Chapitre 2) autour de  $-20^{\circ}\text{C}$ . On observe que ce pic diminue avec le temps de vieillissement avant de disparaître lorsque le pic de décomposition des POOH commence à être détecté par DSC.

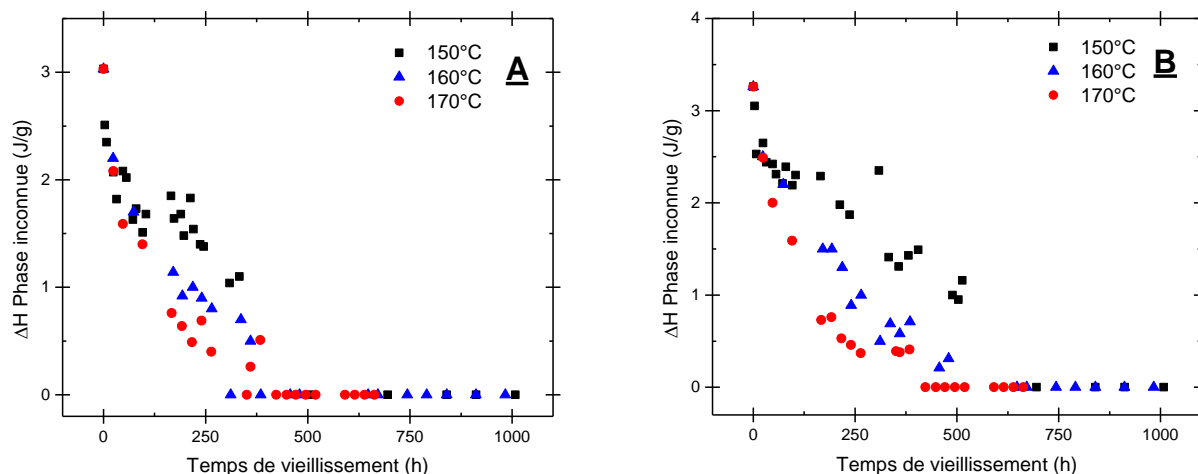


Figure III-58 : évolution de l'enthalpie de la phase inconnue pour l'EPDM A (A) et l'EPDM B (B) avec le temps de vieillissement dans l'air à  $150^{\circ}\text{C}$  (carrés noirs),  $160^{\circ}\text{C}$  (triangles bleus) et  $170^{\circ}\text{C}$  (ronds rouges)

Rappelons que cette phase inconnue est également présente dans l'EPDM réticulé au peroxyde. Malheureusement, pour ce dernier matériau, la période d'induction n'a pas été caractérisée assez précisément pour pouvoir tracer l'évolution de l'enthalpie de cette phase avec le temps de vieillissement. Dans l'EPDM réticulé au soufre, la diminution de l'enthalpie est plus lente avec le vieillissement et permet ainsi de caractériser son évolution.

### $\beta$ . Création des fonctions oxydées

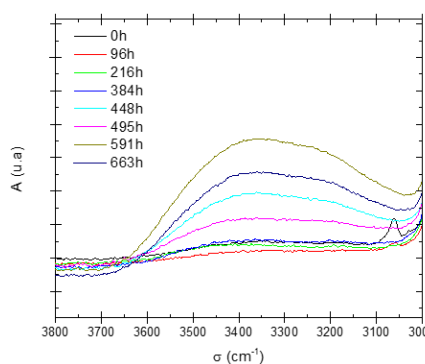


Figure III-59 : évolution du massif des hydroxyles au cours du vieillissement pour le matériau A dans l'air à  $170^{\circ}\text{C}$

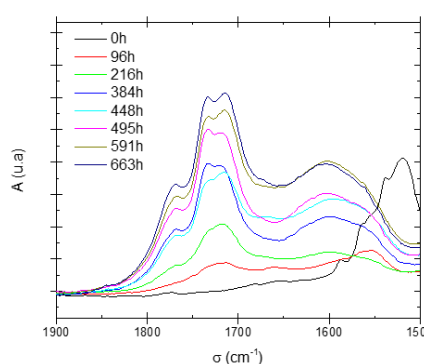


Figure III-60 : évolution du massif des carbonyles au cours du vieillissement pour le matériau A dans l'air à  $170^{\circ}\text{C}$

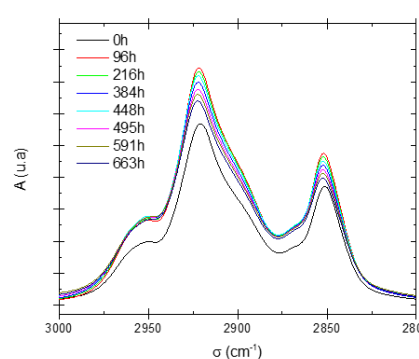


Figure III-61 : évolution du massif des liaisons C-H au cours du vieillissement pour le matériau A dans l'air à  $170^{\circ}\text{C}$

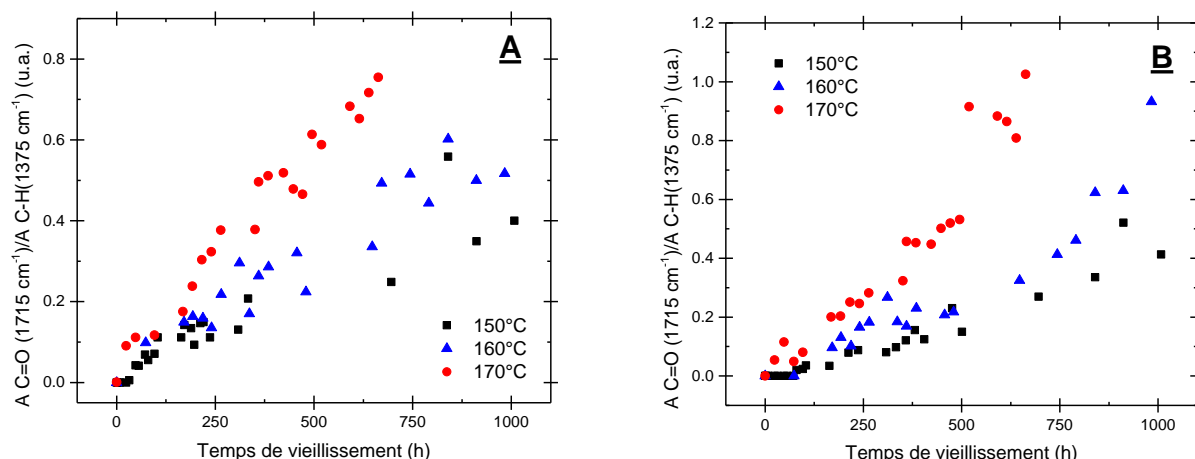
De manière analogue à l'EPDM réticulé au peroxyde, la thermo-oxydation provoque l'apparition des fonctions oxydées. Pour rappel, en raison de leur forte épaisseur et opacité, les échantillons ont été analysés par spectrométrie ATR et on présentera uniquement les absorbances normalisées par rapport à une référence à  $1376\text{ cm}^{-1}$  (voir détail dans le Chapitre 2).

Les Figure III-59 à Figure III-61 montrent les modifications induites par le vieillissement thermo-oxydant sur un EPDM réticulé au soufre. Comme l'EPDM réticulé au peroxyde, on retrouve trois principales modifications :

- Dans la région des hydroxyles (voir Figure III-59), les bandes O-H des alcools, des acides et des hydroperoxydes. L'amplitude de ce massif sera mesurée à  $3359\text{ cm}^{-1}$ .
- Dans la région des carbonyles (voir Figure III-60), les bande C=O des cétones, aldéhydes, esters, acides etc. Dans un premier temps, seule l'absorbance maximale à  $1715\text{ cm}^{-1}$  sera utilisée pour caractériser les modifications de ce massif puisque les différents épaulements présentent une allure similaire.
- Les liaisons C-H sont le siège de la réaction d'oxydation. Ainsi, la concentration en sites oxydables diminue au cours du vieillissement, ce qui provoque une diminution de ce massif (voir Figure III-61). L'amplitude de ce massif sera caractérisée à  $2920\text{ cm}^{-1}$ .

Sur les spectres ATR, la principale différence avec l'EPDM réticulé au peroxyde se trouve dans la zone des carbonyles. En effet, le pic des carboxylates (à  $1600\text{ cm}^{-1}$  sur la Figure III-60) est très prononcé dans l'EPDM réticulé au soufre et quasi-absent dans l'EPDM réticulé au peroxyde (voir Figure III-6). Cette différence s'explique par la présence de ZnO comme activateur de vulcanisation dans les formulations au soufre (le ZnO est absent de la formulation au peroxyde). Le ZnO transforme les acides carboxyliques en carboxylates au cours du vieillissement.

Une autre différence importante avec l'EPDM réticulé au peroxyde concerne la cinétique d'apparition des fonctions oxydées. En effet, la Figure III-62 montre l'absorbance normalisée des carbonyles en fonction du temps de vieillissement pour les deux EPDM réticulés au soufre. On observe l'absence de période d'induction (sauf peut-être à  $150^\circ\text{C}$ , mais elle est très faible).



**Figure III-62 : évolution de l'absorbance normalisée des carbonyles pour l'EPDM A (A) et l'EPDM B (B) avec le temps de vieillissement dans l'air à  $150^\circ\text{C}$  (carrés noirs),  $160^\circ\text{C}$  (triangles bleus) et  $170^\circ\text{C}$  (ronds rouges)**



La dernière différence est la quantité de fonctions oxydées formées. Même si la spectrométrie ATR n'est pas une technique quantitative, on observe que l'absorbance maximale des EPDM réticulés au soufre (0,8 à 170°C pour l'EPDM A et 1,1 à 170°C pour l'EPDM B) est largement inférieure à celle des EPDM réticulé au peroxyde (1,5 à 90°C ou 150°C). Ainsi l'ajout de soufre dans la formulation diminue la quantité et ralentit la cinétique d'apparition des fonctions oxydées. De plus, on confirme le rôle stabilisant du soufre puisque la quantité de carbonyles est d'autant plus faible que la quantité de soufre est importante dans la formulation.

L'évolution des bandes des liaisons C-H (voir Figure III-63) n'est pas exactement identique pour les deux formulations :

- Tout d'abord, on observe une augmentation de l'absorbance (d'autant plus rapide que la température est élevée) pour les deux EPDM A et B. Cette augmentation caractérise la disparition de la couche d'additif qui a migré en surface des échantillons. En effet, la formulation au soufre est plus complexe que celle au peroxyde et il reste des additifs qui n'ont pas réagi à l'issue de la vulcanisation. On verra par la suite que l'on retrouve cette couche d'additifs résiduels à toutes les échelles d'analyse.
- Ensuite, on observe une décroissance assez lente de l'absorbance pour l'EPDM A tandis que l'absorbance reste quasi-constante pour l'EPDM B (3,0 u.a. entre 150°C et 170°C) avant de diminuer de façon importante.

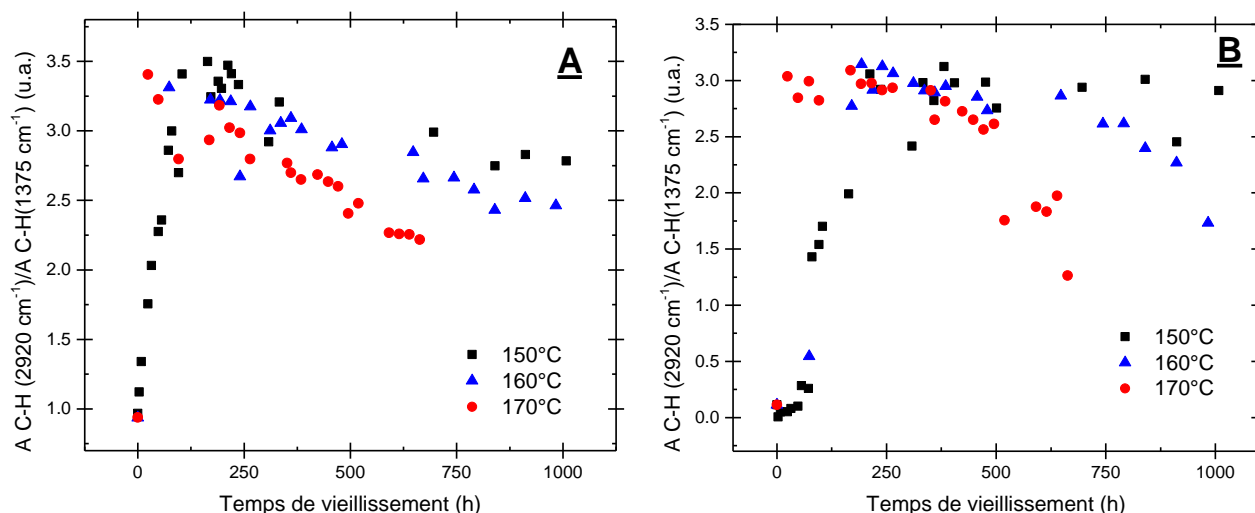


Figure III-63 : évolution de l'absorbance normalisée des liaisons C-H pour l'EPDM A (A) et l'EPDM B (B) avec le temps de vieillissement dans l'air à 150°C (carrés noirs), 160°C (triangles bleus) et 170°C (ronds rouges)

On a vu dans le Chapitre 2 que l'EPDM A est sensible à la maturation/réversion ce qui n'est pas le cas du matériau B. Ainsi, la diminution lente des liaisons C-H dans l'EPDM A peut s'expliquer par deux phénomènes qui se superposent : la réorganisation des ponts soufrés et la thermo-oxydation de la matrice. Cependant, cette superposition n'est pas additive car les atomes de soufre (libérés durant la maturation/réversion) peuvent décomposer les POOH formés dans l'EPDM et prévenir ainsi d'une dégradation de la matrice.

#### χ. Détermination de la nature des fonctions oxydées

Pour déterminer la nature des fonctions oxydées, le même protocole de dérivation chimique a été appliqué pour les EPDM réticulés au soufre.

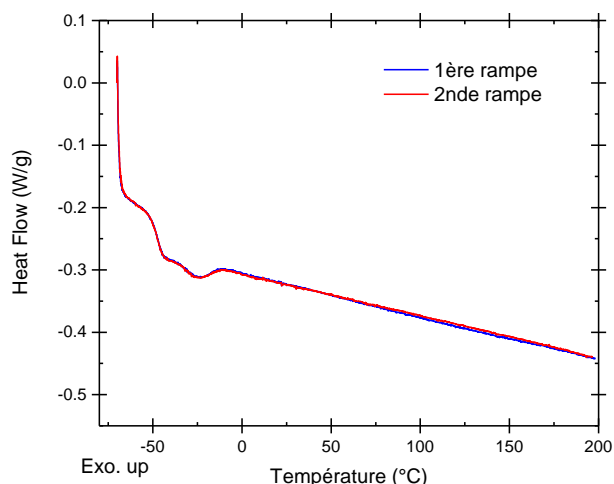


Figure III-64 : thermogramme DSC à 10°C/min de l'EPDM A vieilli 197h à 150°C dans l'air avant (1<sup>ère</sup> rampe) et après (2<sup>nde</sup> rampe) traitement SO<sub>2</sub>

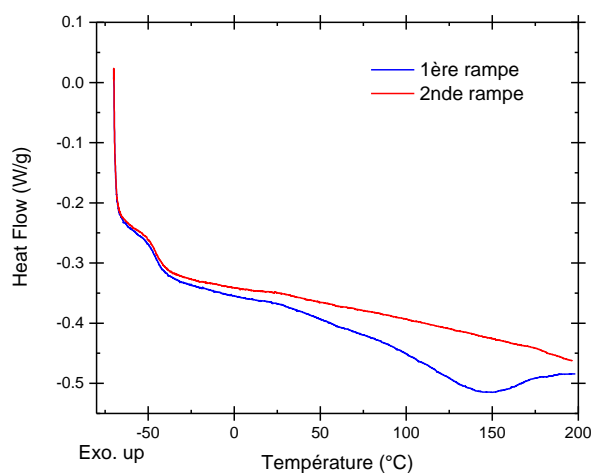


Figure III-65 : thermogramme DSC à 10°C/min de l'EPDM A vieilli 1008h à 150°C dans l'air avant (1<sup>ère</sup> rampe) et après (2<sup>nde</sup> rampe) traitement SO<sub>2</sub>

Les Figure III-64 et Figure III-65 montrent les thermogrammes DSC à 10°C/min de l'EPDM A vieilli à 197h et 1008h à 150°C dans l'air. Les observations sont identiques à celle obtenus pour l'EPDM réticulé au peroxyde (voir Figure III-12 par exemple). En revanche, le traitement NH<sub>3</sub> utilisé pour faciliter l'identification des carbonyles est efficace.

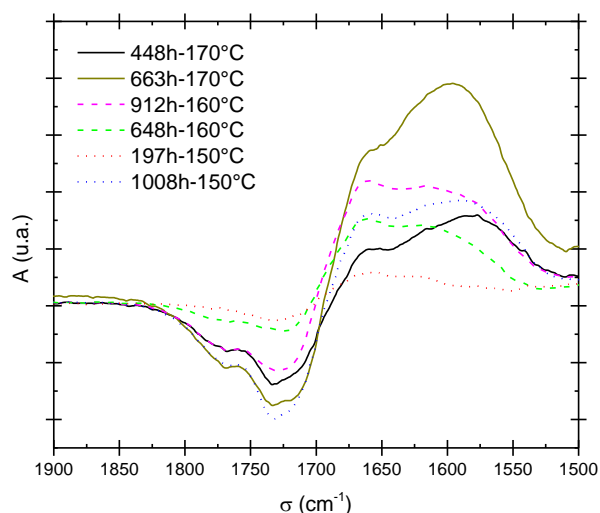


Figure III-66 : différence des spectres ATR avant et après traitement NH<sub>3</sub> pour les EPDM A vieillis à 170°C (traits pleins), 160°C (tirets) et 150°C (pointillés) dans l'air

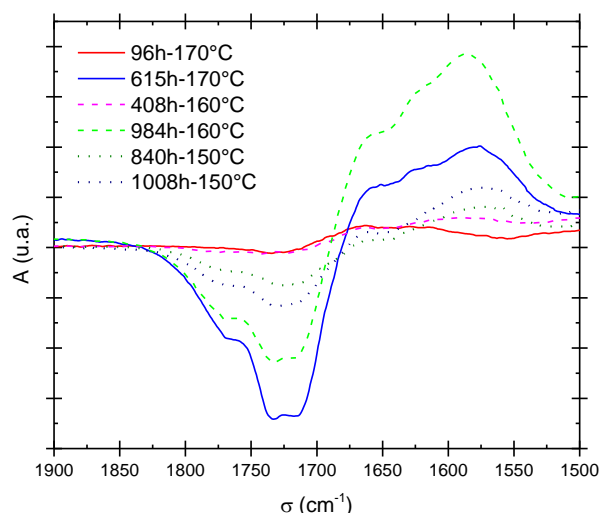


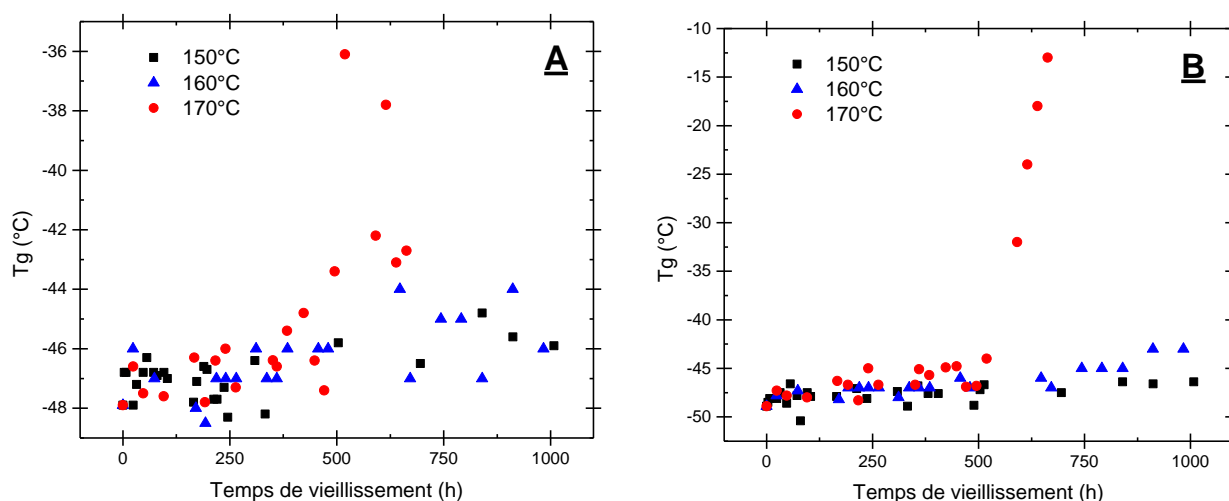
Figure III-67 : différence des spectres ATR avant et après traitement NH<sub>3</sub> pour des EPDM vieillis à 170°C (traits pleins), 160°C (tirets) et 150°C (pointillés) dans l'air

Les Figure III-66 et Figure III-67 montrent la différence des spectres ATR avant et après traitement  $\text{NH}_3$  pour les 2 EPDM réticulés au soufre. On observe qu'il se forme de grandes quantités de fonctions hydrolysables (typiquement des esters) au cours du vieillissement, comme pour l'EPDM réticulé au peroxyde.

## ii. Echelle macromoléculaire

A l'échelle macromoléculaire, on va suivre l'évolution de la densité de réticulation du réseau au cours du vieillissement grâce aux mesures de  $T_g$  et de gonflement.

La Figure III-68 montre l'évolution de la  $T_g$  avec le temps de vieillissement pour les deux EPDM réticulés au soufre.



**Figure III-68 : évolution de la  $T_g$  pour l'EPDM A (A) et l'EPDM (B) avec le temps de vieillissement dans l'air à 150°C (carrés noirs), 160°C (triangles bleus) et 170°C (ronds rouges)**

Le comportement est semblable quel que soit la densité de réticulation :

- A 150°C et 160°C, la  $T_g$  augmente très légèrement (passant de -49°C à -45°C) avec la durée de vieillissement.
- A 170°C, on observe une première période avec une faible modification puis on observe une forte augmentation de la  $T_g$  autour 500h de vieillissement pour monter jusqu'à -10°C pour l'EPDM B.

Cette différence que l'on observe à 170°C peut s'expliquer de deux façons que l'on ne pourra pas vérifier :

- Le vieillissement n'est pas assez long à 160°C et 150°C pour caractériser cette forte augmentation.
- Le vieillissement à 170°C induit un mécanisme additionnel qui provoque une forte augmentation de la  $T_g$ .

On observe que l'évolution de la  $T_g$  est une fois encore très différente pour l'EPDM réticulé avec du peroxyde. Il n'y a pas de saut de  $T_g$  visible comme on a pu le voir sur la Figure III-18. Pour confirmer ces différences, des mesures de gonflement ont été réalisées.

La Figure III-69 montre l'évolution du gonflement avec le temps de vieillissement pour les deux EPDM réticulés au soufre. On observe que :

- L'EPDM A (avec 5 phr de soufre) possède un gonflement initial ( $Q = 3,1$ ) plus faible que l'EPDM B (avec 1,2 phr de soufre, pour lequel  $Q = 3,7$ ).
- Le gonflement diminue de manière progressive dès les premiers temps de vieillissement. On observe ainsi une réticulation de la matrice.

La Figure III-70 montre l'évolution du taux d'extractibles pour les deux EPDM réticulé au soufre avec le temps de vieillissement. On observe qu'à l'état initial il est plus important dans l'EPDM A ( $\tau_{\text{extractibles}} = 5,5\%$ ) par rapport à l'EPDM B ( $\tau_{\text{extractibles}} = 5\%$ ). On retrouve ici les additifs résiduels qui sont donc des extractibles et qui n'ont pas réagis durant la mise en forme de ces deux matériaux.

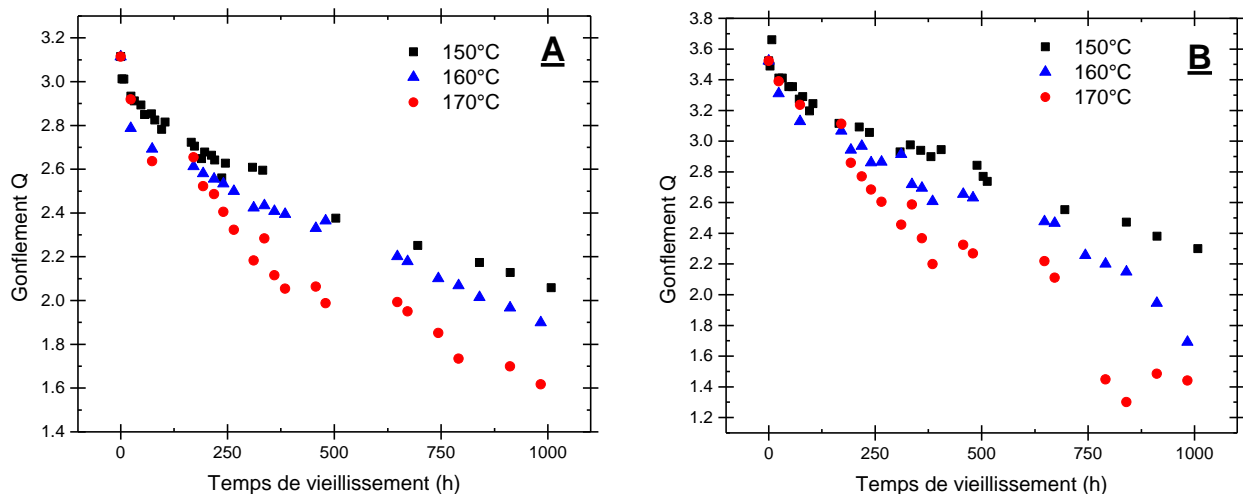


Figure III-69 : évolution du taux de gonflement pour l'EPDM A (A) et l'EPDM B (B) avec le temps de vieillissement dans l'air à 150°C (carrés noirs), 160°C (triangles bleus) et 170°C (ronds rouges)

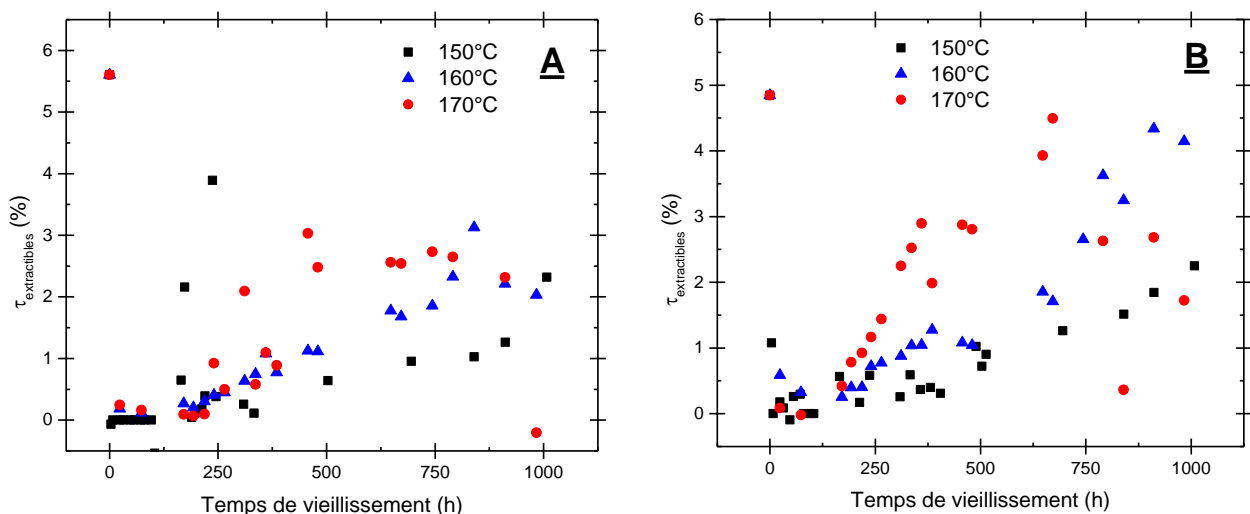


Figure III-70 : évolution du taux d'extractibles pour l'EPDM A (A) et l'EPDM B (B) avec le temps de vieillissement dans l'air à 150°C (carrés noirs), 160°C (triangles bleus) et 170°C (ronds rouges)

Au cours du vieillissement, la fraction d'extractibles reste toujours inférieure à sa valeur initiale, ce qui montre qu'il n'y a pas formation de nouveaux extractibles au cours du vieillissement. On confirme ainsi le mécanisme de réticulation des EPDM réticulés au soufre. Cette conclusion est très différente de ce que l'on a montré pour l'EPDM réticulé au peroxyde. En effet, la période d'induction et les coupures de chaînes sont absentes (ou du moins négligeables) pour un EPDM réticulé au soufre. Le mécanisme de vieillissement à l'échelle macromoléculaire est donc dépendant du système de réticulation. Avec un système de réticulation au soufre, la masse molaire entre deux nœuds de réticulation consécutifs diminue au cours du vieillissement (voir Figure III-71).

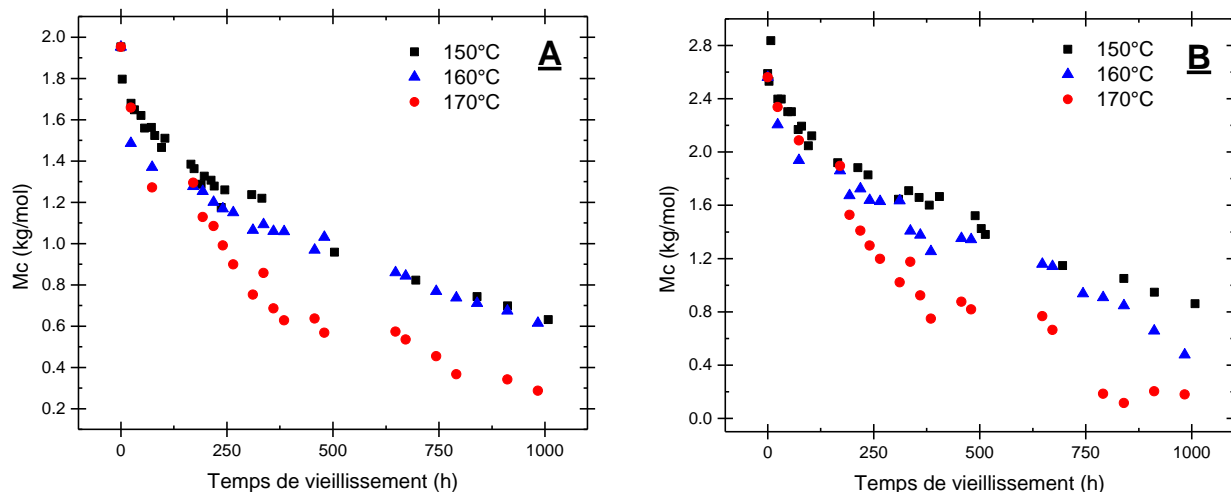


Figure III-71 : évolution de la masse molaire entre deux nœuds de réticulation consécutifs pour l'EPDM A (A) et l'EPDM (B) avec le temps de vieillissement dans l'air à 150°C (carrés noirs), 160°C (triangles bleus) et 170°C (ronds rouges)

### iii. Echelle macroscopique

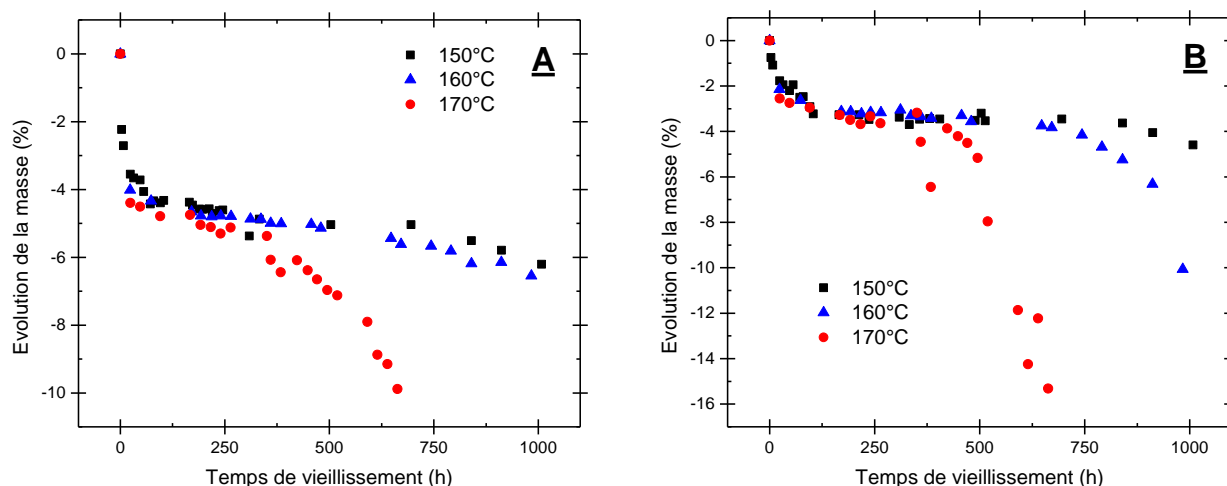
#### α. Masse

La Figure III-72 montre l'évolution de la perte de masse des EPDM réticulés au soufre dans l'air pour trois températures de vieillissement différentes. Les deux matériaux présentent un comportement similaire :

- Sur les tout premiers temps de vieillissement, on observe une perte de masse (4,5% pour l'EPDM A et 3% pour l'EPDM B).
- Après cette perte de masse initiale, très rapide dans les deux cas, un plateau est atteint qui correspond une période d'induction.
- Cette période d'induction est suivie par une chute de la masse qui semble plus brutale pour l'EPDM B.

La perte de masse initiale s'explique par la présence de petites molécules d'additifs résiduels n'ayant pas réagi. En effet, les accélérateurs de vulcanisation et le soufre ajouté à la matrice sont des espèces de faible poids moléculaire. Ainsi, les espèces qui n'ont pas réagi lors de la vulcanisation peuvent se volatiliser si la température est suffisante. Puisqu'il y a plus d'espèces volatiles dans l'EPDM A que dans l'EPDM B, la chute de masse est plus importante. On retrouve les observations faites dans le Chapitre 2 avant et après

post-vulcanisation avec la disparition, de la couche rugueuse en surface, qui a été identifiée comme les restes d'additifs ayant migré à la surface (la solubilité de ces additifs étant probablement inférieure aux quantités d'additifs ajoutées dans la formulation).



**Figure III-72 : évolution de la masse pour l'EPDM A (A) et l'EPDM B (B) avec le temps de vieillissement dans l'air à 150°C (carrés noirs), 160°C (triangles bleus) et 170°C (ronds rouges)**

L'évolution de la masse par rapport à l'EPDM réticulé au peroxyde est donc différente :

- Absence de la perte de masse initiale dans la formulation au peroxyde. En effet, cette dernière demande moins d'additifs et donc la concentration en additifs résiduels est plus faible dans le matériau final.
- Absence de la phase de prise de masse juste après la fin de la période d'induction dans la formulation au soufre.
- Une période d'induction beaucoup plus courte (3h à 150°C pour l'EPDM réticulé au peroxyde contre 800h à 150°C pour les EPDM réticulés au soufre).

Le suivi de la perte de masse de l'échantillon montre une influence significative du système de réticulation sur le vieillissement d'une même matrice EPDM et confirme l'effet stabilisant provoqué par l'ajout de soufre dans la matrice.

### β. Niveau de gris

La Figure III-73 montre l'évolution de la couleur des deux EPDM A et B au cours du vieillissement dans l'air à 160°C. Initialement, la couleur est orange pâle puis passe rapidement à l'orange vif. On remarque que plus le taux de soufre est important plus la couleur est foncée (comparaison des clichés à 73h de vieillissement). Initialement, la couleur pâle est bien due à la présence d'une couche d'additifs en surface des échantillons et on observe qu'après 24h de vieillissement pour l'EPDM B, il reste encore des additifs sur le cliché. Pour des durées de vieillissement plus importantes, la couleur devient marron, puis finalement noire.

La Figure III-74 montre l'évolution du niveau de gris pour les deux matériaux avec le temps de vieillissement. Les clichés ainsi que l'évolution du niveau de gris aux autres températures sont présentés en Annexe H.



Figure III-73 : évolution de la couleur avec le temps de vieillissement dans l'air à 160°C pour l'EPDM A (série de cliché A) et pour l'EPDM B (série de cliché B)

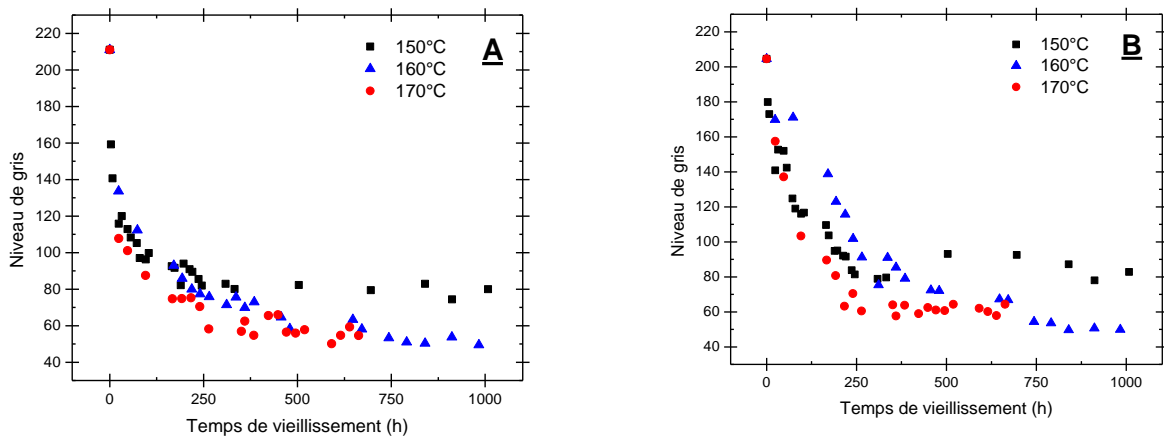


Figure III-74 : évolution du niveau de gris pour l'EPDM A (A) et l'EPDM B (B) avec le temps de vieillissement dans l'air à 150°C (carrés noirs), 160°C (triangles bleus) et 170°C (ronds rouges)

Contrairement à l'EPDM réticulé au peroxyde, le niveau de gris évolue de manière continue au cours du vieillissement avant d'atteindre un plateau lorsque le matériau devient noir.

### $\chi$ . Masse volumique

La Figure III-75 montre l'évolution de la masse volumique pour les deux EPDM A et B.

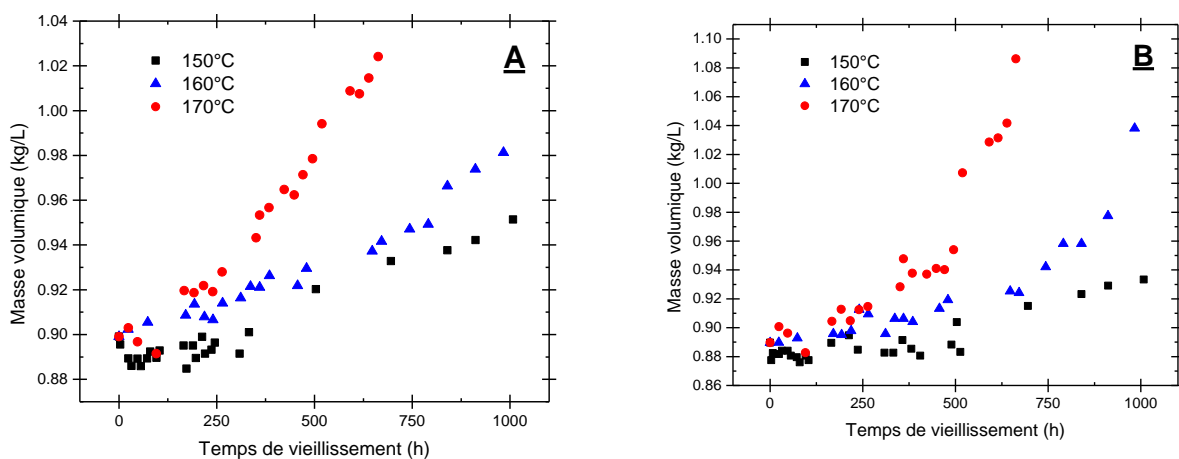


Figure III-75 : évolution de la masse volumique pour l'EPDM A (A) et l'EPDM B (B) avec le temps de vieillissement dans l'air à 150°C (carrés noirs), 160°C (triangles bleus) et 170°C (ronds rouges)

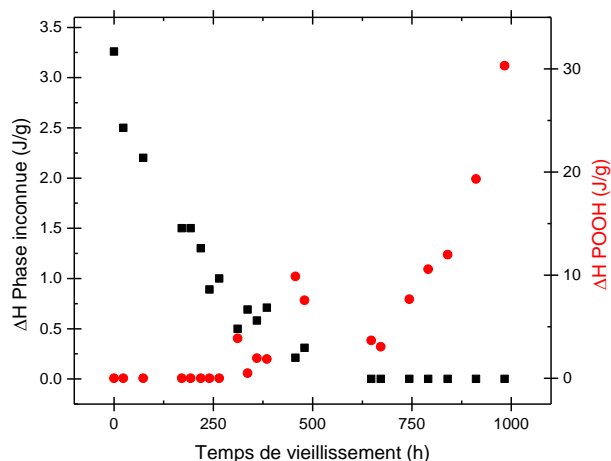
On observe que l'augmentation de la masse volumique est progressive et continue sur toute la durée de vieillissement étudiée. Ce comportement est assez différent de celui de l'EPDM réticulé au peroxyde pour lequel on a identifié trois étapes distinctes (voir Figure III-26). On observe que les matériaux réticulés au soufre évoluent tout au long de leur exposition en température.

## b. Corrélation entre les différentes échelles d'analyse

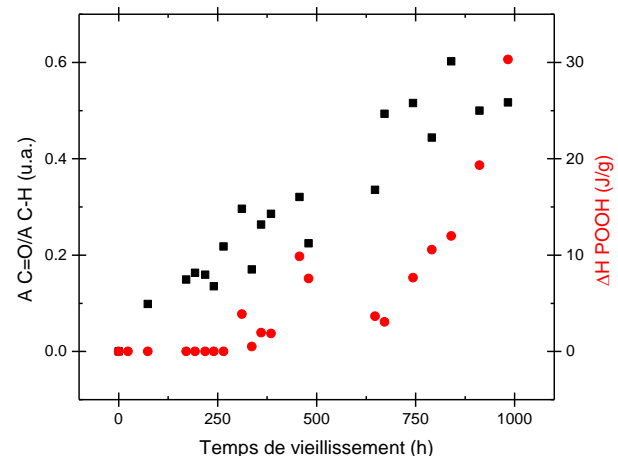
On a vu que le système de réticulation a une influence importante sur les mécanismes de vieillissement. On va maintenant montrer les corrélations entre les différentes échelles d'analyse en utilisant les données expérimentales obtenues sur l'EPDM A vieilli à 160°C dans l'air. On portera une attention particulière aux différences avec l'EPDM réticulé au peroxyde.

### i. Echelle moléculaire

Pour rappel, dans l'EPDM réticulé au peroxyde, on a observé que les hydroperoxydes sont les espèces que l'on forme en premier et leur décomposition provoque l'augmentation des espèces carbonyles et la diminution des liaisons C-H de manière synchrone. La Figure III-76 montre la corrélation entre la disparition de la phase inconnue et l'apparition du pic de décomposition des POOH. On observe bien que les POOH sont bien visibles lorsque la phase inconnue devient très faible (disparaît presque totalement) dans le matériau.



**Figure III-76 : comparaison des évolutions de l'enthalpie de la phase inconnue et de l'enthalpie de décomposition des POOH**



**Figure III-77 : comparaison des évolutions de l'absorbance normalisée des carbonyles et l'enthalpie de décomposition des POOH**

La Figure III-77 montre l'évolution de l'absorbance des carbonyles et de l'enthalpie de décomposition des POOH. Les comportements de ces deux propriétés sont différents. En effet, l'apparition des carbonyles est antérieure à l'apparition des POOH. C'est une différence importante par rapport à l'EPDM réticulé au peroxyde.

La décomposition des POOH ne peut pas expliquer à elle seule l'apparition des carbonyles dans la matrice. De plus, l'absence de période d'induction pour les carbonyles montre que l'ajout de soufre facilite l'incorporation de l'oxygène.

La Figure III-78 montre la corrélation entre la diminution des liaisons C-H et l'apparition des groupes C=O. On retrouve la corrélation déjà observée pour l'EPDM réticulé au peroxyde.



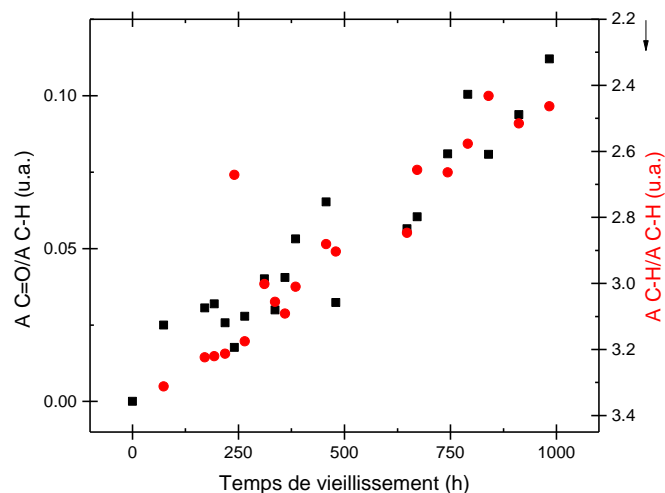


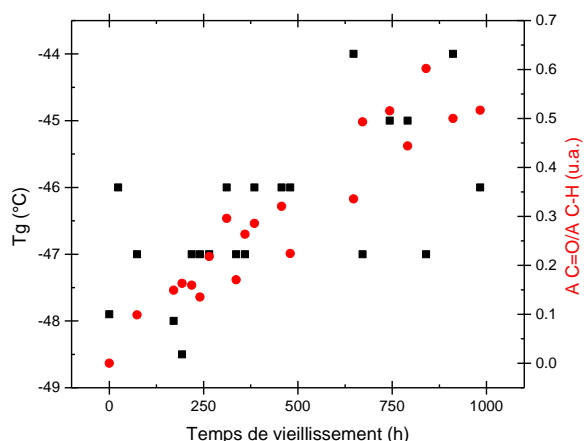
Figure III-78 : corrélation entre les absorbances normalisées des carbonyles et des liaisons C-H (représentation en axe inversé) avec le temps de vieillissement

## ii. Corrélation entre les échelles macromoléculaire et moléculaire

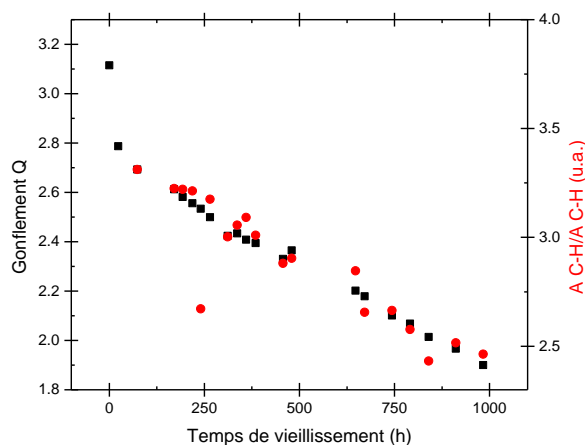
Pour rappel, dans l'EPDM réticulé au peroxyde, on a observé une prédominance des coupures de chaînes suivie d'une prédominance de la réticulation. Les coupures de chaîne se caractérisent par une forte augmentation des extractibles. La réticulation se caractérise par une diminution de la masse molaire entre nœuds de réticulation, une diminution du taux d'extractibles et une augmentation de la Tg jusqu'à une valeur plateau (autour de  $-30^{\circ}\text{C}$ ) atteinte en même temps que l'absorbance maximale des carbonyles. De manière plus globale, il y a une corrélation directe entre l'augmentation de la masse volumique (incorporation d'atomes d'oxygène dans la matrice) et l'augmentation de la concentration en carbonyles.

On a vu, dans la partie précédente, que le taux d'extractibles était constant et très faible (inférieur à 5%) au cours du vieillissement. Cette grandeur ne semble donc pas être un marqueur du vieillissement dans le cas de l'EPDM réticulé au soufre contrairement à l'EPDM réticulé au peroxyde.

La Figure III-79 montre la corrélation entre la Tg et l'absorbance des carbonyles. On a vu que la Tg variait peu avec le vieillissement (passage de  $-49^{\circ}\text{C}$  à  $-44^{\circ}\text{C}$ ), contrairement à l'EPDM réticulé au peroxyde (saut de Tg beaucoup plus marqué). Cette faible augmentation peut être corrélée de manière assez grossière avec l'apparition des carbonyles. La Figure III-80 montre la corrélation entre le gonflement et la diminution de l'absorbance des liaisons C-H. On observe qu'il y a une bonne corrélation entre ces deux grandeurs.



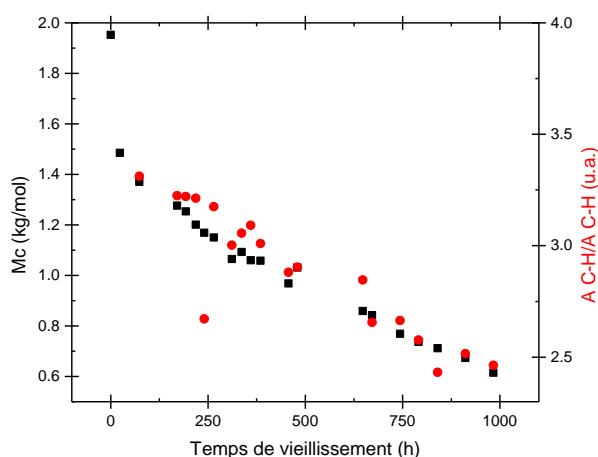
**Figure III-79 : corrélation entre la Tg et l'évolution de l'absorbance normalisée des carbonyles**



**Figure III-80 : corrélation entre le taux de gonflement et l'absorbance normalisée des liaisons C-H**

La diminution de la masse molaire entre nœuds de réticulation est donc en bonne corrélation avec la diminution de l'absorbance des liaisons C-H (voir Figure III-81). On observe ainsi un chainage de plusieurs phénomènes :

- La diminution du gonflement peut être due à une réticulation de la matrice avec la réorganisation des ponts poly-soufrés en ponts plus courts (bi et mono soufrés) via le mécanisme de réversion. Cette réorganisation va donc provoquer une diminution de la concentration des liaisons C-H disponible puisque l'on va multiplier les ponts soufrés plus courts. La limite de ce raisonnement est que l'on ne tient pas compte de la corrélation des liaisons C-H avec l'apparition des C=O.
- La diminution du gonflement peut être due à l'oxydation des chaînes EPDM (la formation des liaisons C=O et la diminution des liaisons C-H). Cela s'accompagne d'une réticulation de la matrice comme on a pu l'observer sur l'EPDM réticulé au peroxyde.



**Figure III-81 : corrélation entre Mc et l'absorbance normalisée des liaisons C-H**

En revanche, avec les mesures faites à l'échelle macromoléculaire, il n'a pas été possible de faire de corrélation avec la disparition de la phase inconnue ou de la décomposition des POOH. On verra par la suite qu'il est possible d'établir une corrélation intéressante entre les échelles moléculaire et macroscopique.

iii. Corrélation entre les échelles macroscopique, macromoléculaire et moléculaire

La Figure III-82 montre la corrélation entre la perte de masse et l'enthalpie de décomposition des POOH. On a vu précédemment que la perte de masse initiale est due à l'évaporation des additifs résiduels issue de la formulation. En revanche, la seconde perte de masse est clairement due à la thermo-oxydation de la matrice. On observe que la diminution de masse à l'échelle macroscopique est directement corrélée à l'apparition du pic de décomposition des POOH (vers 375h à 160 °C). On retrouve la corrélation ainsi obtenue pour l'EPDM réticulé au peroxyde, à la différence près qu'il y a accumulation des POOH au cours du vieillissement, alors que pour l'EPDM réticulé au peroxyde, la quantité d'hydroperoxydes passe par un maximum avant de décroître (et ainsi, provoquer la perte de masse).

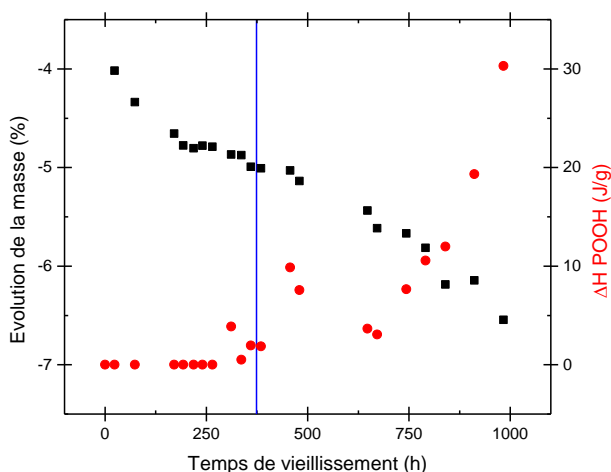


Figure III-82 : corrélation entre l'évolution de la masse et la décomposition des POOH

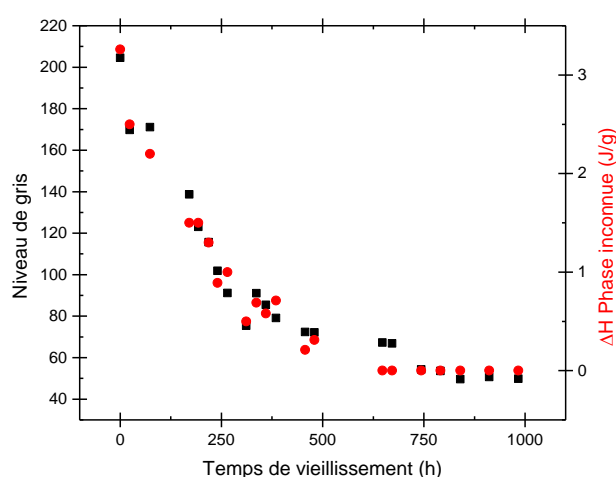


Figure III-83 : corrélation entre le niveau de gris et la décomposition des POOH

La Figure III-83 montre la corrélation entre le niveau de gris et la diminution de la phase inconnue. On observe qu'il y a une corrélation directe entre ces deux grandeurs. La maturation/réversion du réseau macromoléculaire provoque cette modification de couleur.

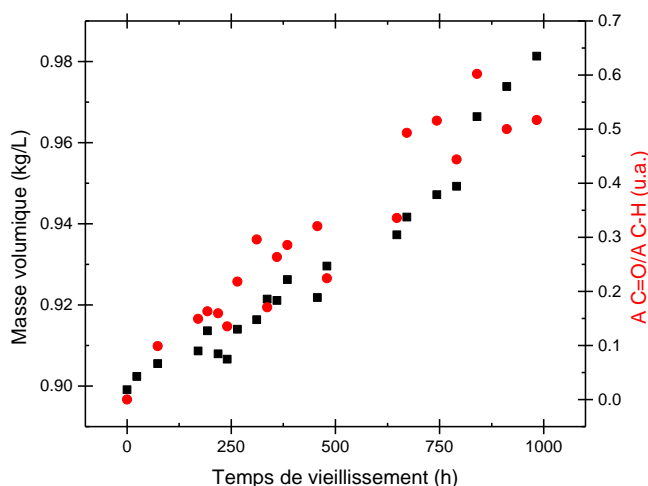


Figure III-84 : corrélation entre la masse volumique et l'absorbance normalisée des carbonyles

On a pensé, dans un premier temps que cette phase inconnue pourrait être une phase de soufre libre non correctement dispersée dans la matrice et qui serait consommée par les réactions de stabilisations des structures soufrées.

Cependant, cette hypothèse a été rapidement abandonnée car cette phase inconnue a ainsi été observée dans l'EPDM réticulé au peroxyde où elle suit le même comportement au cours du vieillissement (diminution puis disparition quand les hydroperoxydes apparaissent).

Enfin, la seule corrélation commune avec l'EPDM réticulé au peroxyde est celle entre l'augmentation de la masse volumique et la formation des carbonyles (voir Figure III-84). Suivre l'incrément de masse volumique est donc un bon indicateur du taux d'oxydation du matériau quel que soit son système de réticulation.

Ainsi, l'étude multi-échelles a permis de mettre en évidence des mécanismes de vieillissement qui sont sensiblement différents en fonction du système de réticulation. L'ajout du soufre et des additifs nécessaires à la formulation complexifie le processus global. Pour caractériser l'influence de la température sur les différentes échelles, on va tracer maintenant les courbes maîtresses pour l'ensemble de ces grandeurs, comme détaillé pour l'EPDM réticulé au peroxyde.

### c. Courbes maîtresses et interprétation

Pour observer un impact important de la thermo-oxydation sur les matériaux réticulés au soufre, les températures de vieillissement ont dû être augmentées par rapport à l'EPDM réticulé au peroxyde (en raison de la stabilisation de ces matériaux par les ponts polysoufrés). Dans un souci de comparaison, un vieillissement à 90°C a néanmoins été fait, mais la durée de ce vieillissement n'a pas été suffisante pour observer des évolutions significatives des propriétés. Cette température de 90°C ne peut donc être choisie comme référence. Ainsi, toutes les courbes auront 150°C comme température de référence, ce qui implique un domaine de températures exploré plus réduit.

#### i. Apparition des carbonyles

Contrairement à l'EPDM réticulé au peroxyde, on a observé que les carbonyles apparaissaient dès les premiers temps de vieillissement (après disparition de la couche résiduelle d'additifs en surface). Ainsi, les Figure III-85 et Figure III-86 montrent la courbe maîtresse de l'apparition des carbonyles avec le temps de vieillissement pour les deux EPDM réticulés au soufre. On observe que les facteurs de glissement sont plus faibles pour l'EPDM A le plus riche en soufre. De plus, on observe qu'à partir de 1500h de vieillissement à 150°C, la concentration en carbonyles augmente plus fortement pour atteindre 1,2 u.a. dans l'EPDM B (voir Figure III-86). Pour l'EPDM A, son augmentation est plus régulière (voir Figure III-85). Les absorbances en carbonyles sont plus faibles pour les EPDM réticulés au soufre que pour l'EPDM réticulé au peroxyde (1.5 u.a. après 10h à 150°C sur la Figure III-41), ce qui confirme le rôle stabilisant du soufre.

Cependant, l'énergie d'activation associée à l'apparition des carbonyles obtenue pour l'EPDM B est plus importante (86 kJ/mol d'après la Figure III-86) que pour l'EPDM A (80 kJ/mol d'après la Figure III-85).

La courbe maîtresse de disparition du massif des liaisons C-H est présentée en Annexe I.

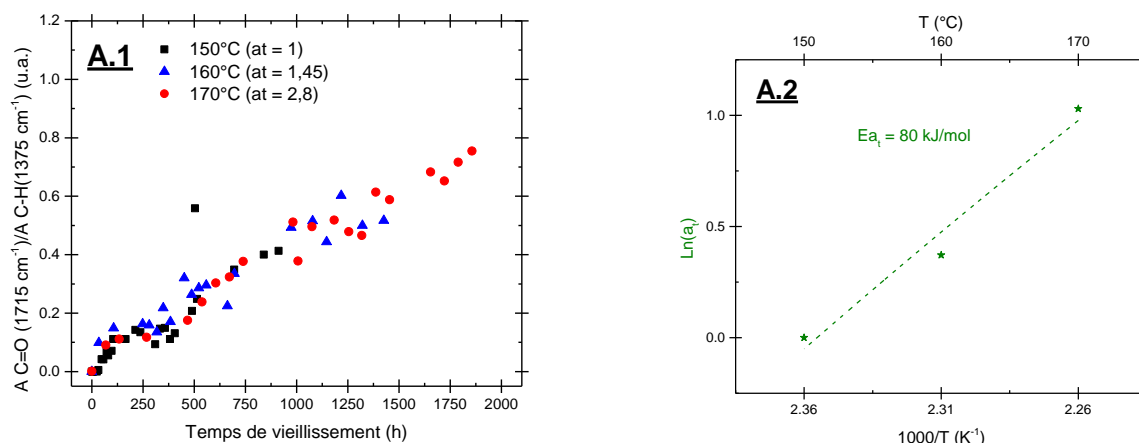


Figure III-85 : courbe maîtresse ( $T_{\text{réf.}} = 150^\circ\text{C}$ ) de l'apparition des carbonyles (A.1) et la courbe d'Arrhenius du facteur de glissement suivant l'axe des temps (A.2) pour l'EPDM A

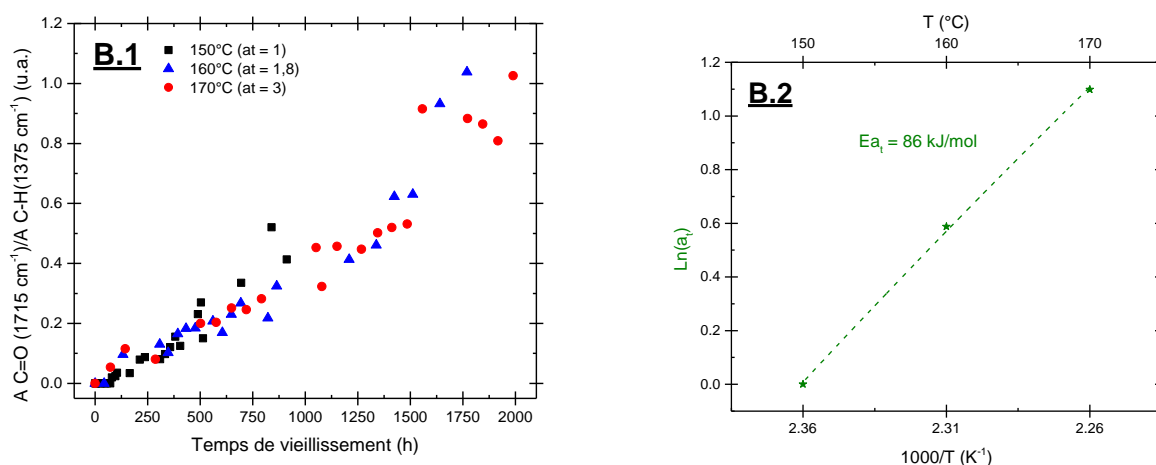


Figure III-86 : courbe maîtresse ( $T_{\text{réf.}} = 150^\circ\text{C}$ ) de l'apparition des carbonyles (B.1) et la courbe d'Arrhenius du facteur de glissement suivant l'axe des temps (B.2) pour l'EPDM B

Comme pour l'EPDM réticulé au peroxyde, il existe une corrélation entre l'apparition des carbonyles et l'augmentation de la masse volumique.

## ii. Augmentation de la masse volumique

Les Figure III-87 et Figure III-88 montrent les courbes maîtresses de l'augmentation de la masse volumique pour les deux EPDM réticulés au soufre. On retrouve une bonne superposition des données et une bonne corrélation avec les mesures de spectrométrie infrarouge pour les carbonyles. Les facteurs de glissement et les énergies d'activation obtenus pour la masse volumique et les carbonyles sont identiques pour les deux matériaux. Ainsi, la masse volumique est un marqueur de vieillissement pertinent.

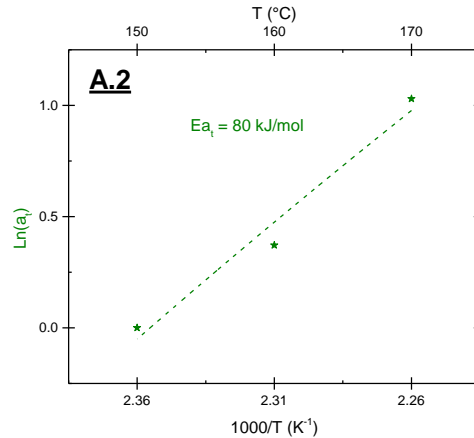
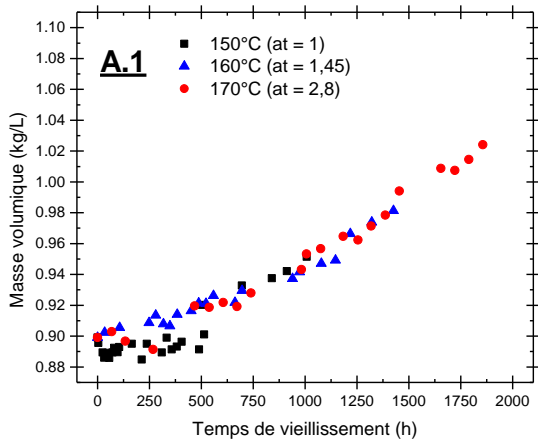


Figure III-87 : courbe maîtresse ( $T_{\text{réf.}} = 150^{\circ}\text{C}$ ) de l'augmentation de la masse volumique (A.1) et la courbe d'Arrhenius du facteur de glissement suivant l'axe des temps (A.2) pour l'EPDM A

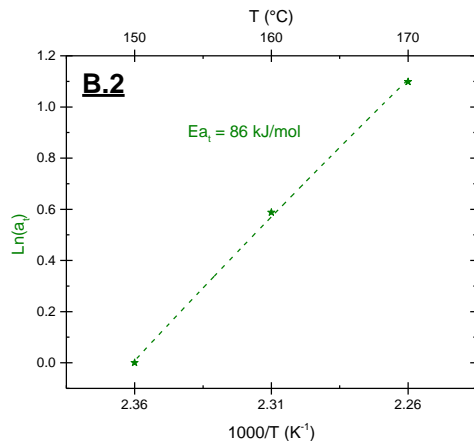
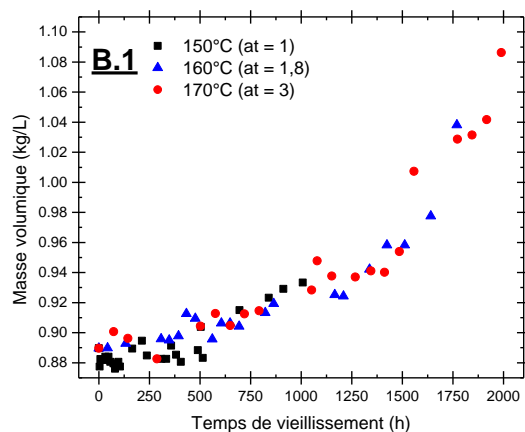


Figure III-88 : courbe maîtresse ( $T_{\text{réf.}} = 150^{\circ}\text{C}$ ) de l'augmentation de la masse volumique (B.1) et la courbe d'Arrhenius du facteur de glissement suivant l'axe des temps (B.2) pour l'EPDM B

A l'échelle macromoléculaire, le vieillissement des EPDM réticulés au soufre provoque une réticulation de la matrice et donc une diminution de la masse entre nœuds de réticulation.

### iii. Diminution du taux de gonflement

Les Figure III-89 et Figure III-90 montrent les courbes maîtresses de la diminution du taux de gonflement avec le vieillissement des deux EPDM réticulés au soufre. On a vu que la concentration en soufre a une influence sur la valeur initiale du taux de gonflement. On observe que cette différence est conservée avec le vieillissement. La maturation/réversion identifiée dans l'EPDM A ne provoque pas de modification significative du taux de gonflement par rapport à l'EPDM B au cours du vieillissement. De plus, on observe que les facteurs de glissement et les énergies d'activation obtenus (65 kJ/mol) sont indépendants de la concentration initiale en soufre.

En revanche, on observe que l'EPDM A, plus riche en soufre, ne présente pas la forte diminution du gonflement que l'on a identifié pour l'EPDM B (après 1200h de vieillissement à  $150^{\circ}\text{C}$  dans l'air). Ceci confirme encore une fois le rôle stabilisant du soufre.

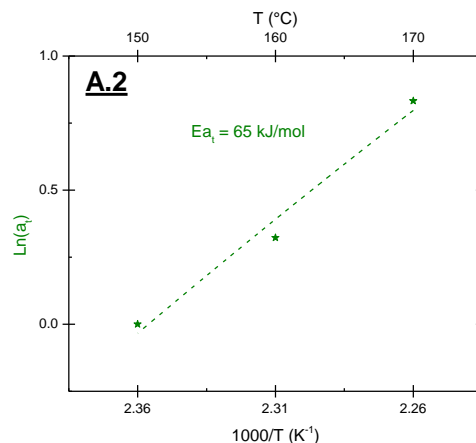
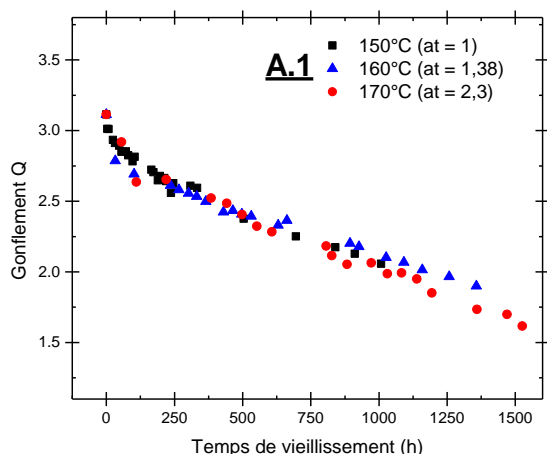


Figure III-89 : courbe maîtresse ( $T_{\text{réf.}} = 150^{\circ}\text{C}$ ) de diminution du taux de gonflement (A.1) et la courbe d'Arrhenius du facteur de glissement suivant l'axe des temps (A.2) pour l'EPDM A

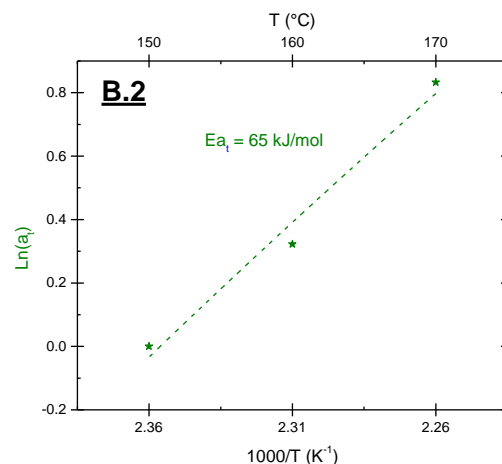
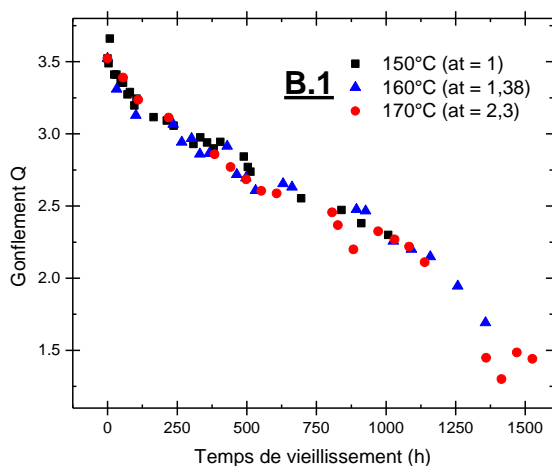


Figure III-90 : courbe maîtresse ( $T_{\text{réf.}} = 150^{\circ}\text{C}$ ) de diminution du taux de gonflement (B.1) et la courbe d'Arrhenius du facteur de glissement suivant l'axe des temps (B.2) pour l'EPDM B

L'évolution de la  $T_g$  n'étant pas significative dans notre cas, les courbes maîtresses correspondantes seront présentées en Annexe I.

#### iv. Apparition des POOH

Une différence importante par rapport à l'EPDM réticulé au peroxyde est l'apparition tardive de l'endotherme associé à la décomposition des POOH dans l'EPDM réticulé au soufre (après l'apparition des carbonyles). La superposition des données expérimentales n'est pas parfaite comme on peut le voir sur les Figure III-91 et Figure III-92.

Cependant, comme pour les carbonyles, l'énergie d'activation obtenue dans l'EPDM B (61 kJ/mol) est plus importante que pour l'EPDM A (46 kJ/mol).

La dispersion des résultats pour l'EPDM A laisse penser que les hétérogénéités de distribution du soufre ont une influence sur la cinétique de formation des POOH que l'on caractérise à l'aide de cet endotherme très large. On peut envisager des structures soufrés différentes comme du soufre libre (même si on a vu que le taux d'extractibles est très faible), du soufre impliqué dans des ponts poly-soufrés et du soufre impliqué dans des ponts mono et bi-soufrés.

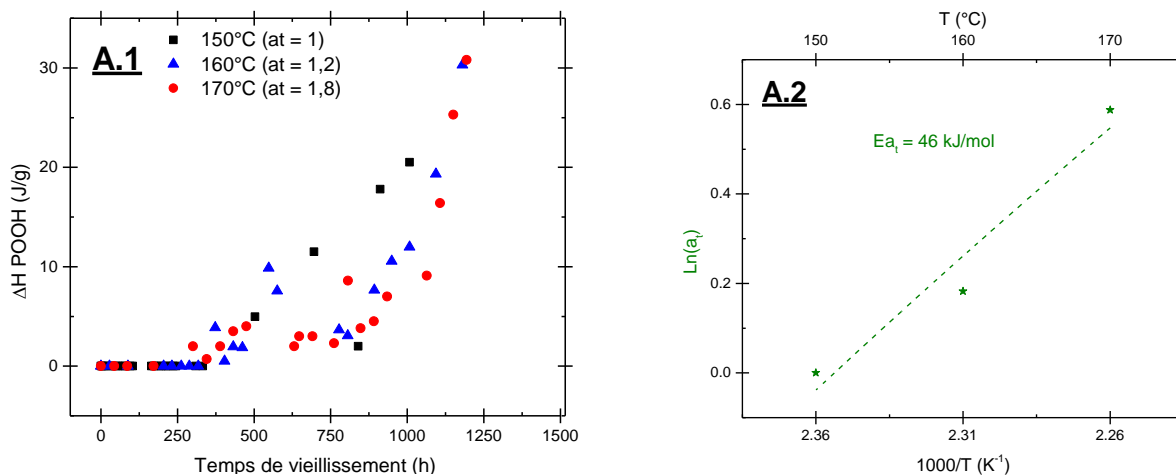


Figure III-91 : courbe maîtresse ( $T_{réf.} = 150^{\circ}C$ ) de décomposition des POOH (A.1) et la courbe d'Arrhenius du facteur de glissement suivant l'axe des temps (A.2) pour l'EPDM A

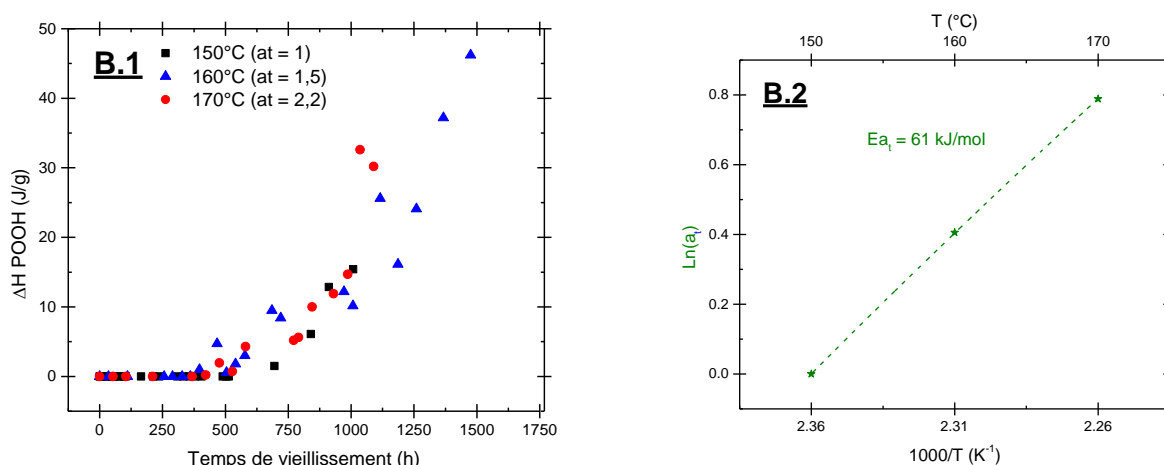


Figure III-92 : courbe maîtresse ( $T_{réf.} = 150^{\circ}C$ ) de décomposition des POOH (B.1) et la courbe d'Arrhenius du facteur de glissement suivant l'axe des temps (B.2) pour l'EPDM B

On a vu que la phase inconnue est un marqueur de vieillissement intéressant car sa disparition est le signe de l'apparition des POOH dans la matrice.

#### v. Disparition de la phase inconnue

Les Figure III-93 et Figure III-94 montrent les courbes maîtresses de disparition de la phase inconnue. La superposition des données expérimentales est relativement bonne et l'on retrouve l'anti-corrélation avec l'apparition des POOH. En effet, l'énergie d'activation est plus importante dans l'EPDM A (77 kJ/mol) que pour l'EPDM B (68 kJ/mol). Ainsi, la diminution de cette phase inconnue est aussi un marqueur de vieillissement intéressant qui prévient l'apparition des POOH dans la matrice.



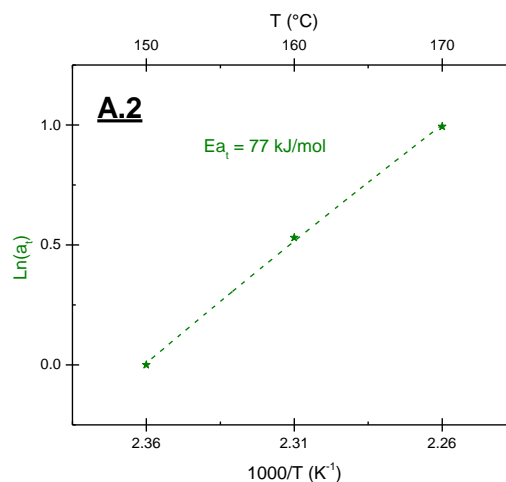
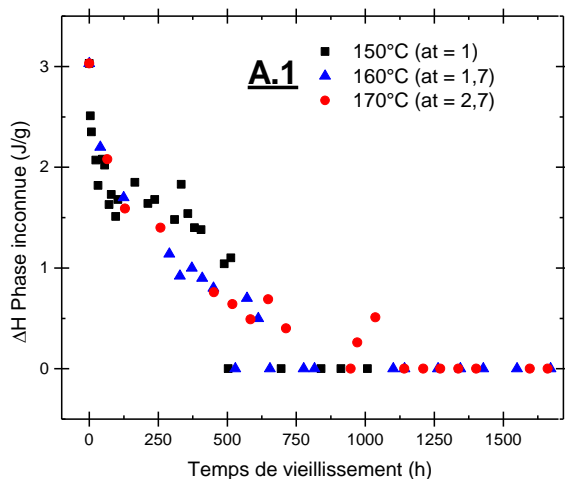


Figure III-93 : courbe maîtresse ( $T_{\text{réf.}} = 150^{\circ}\text{C}$ ) de disparition de la phase inconnue (A.1) et la courbe d'Arrhenius du facteur de glissement suivant l'axe des temps (A.2) pour l'EPDM A

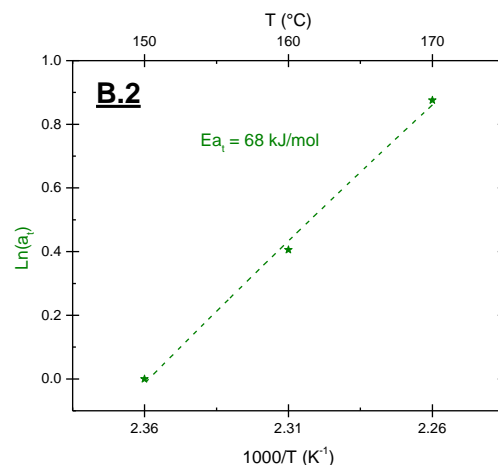
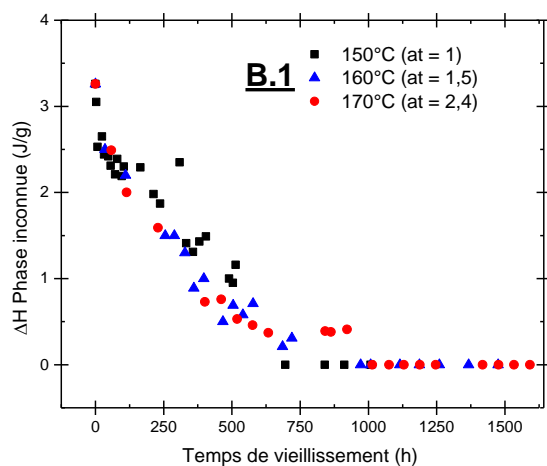


Figure III-94 : courbe maîtresse ( $T_{\text{réf.}} = 150^{\circ}\text{C}$ ) de disparition de la phase inconnue (B.1) et la courbe d'Arrhenius du facteur de glissement suivant l'axe des temps (B.2) pour l'EPDM B

On a observé que la perte de masse était directement corrélée avec l'apparition des POOH dans la matrice.

#### vi. Evolution de la masse

Les Figure III-95 et Figure III-96 montrent les courbes maîtresses de la perte de masse des deux EPDM réticulés au soufre. On observe que la perte de masse dans l'EPDM B semble plus importante que dans l'EPDM A, ce qui confirme encore une fois le rôle stabilisant du soufre. Pour l'EPDM A, on observe qu'il n'y a jamais réellement de période d'induction bien marquée comme on peut le voir pour l'EPDM B (plateau entre 250h et 700h à  $150^{\circ}\text{C}$ ). En effet, on observe que la perte de masse dans l'EPDM A est plus progressive au cours du vieillissement, avant de s'accroître lorsque les POOH apparaissent dans la matrice. On a clairement identifié plusieurs facteurs responsables de la perte de masse :

- Evaporation des additifs résiduels de la formulation et de l'eau sorbée (5 wt% pour l'EPDM A et 3 wt% pour l'EPDM B) sur les tous premiers temps de vieillissement.
- Perte de masse causée par la thermo-oxydation de la matrice après 1000h.

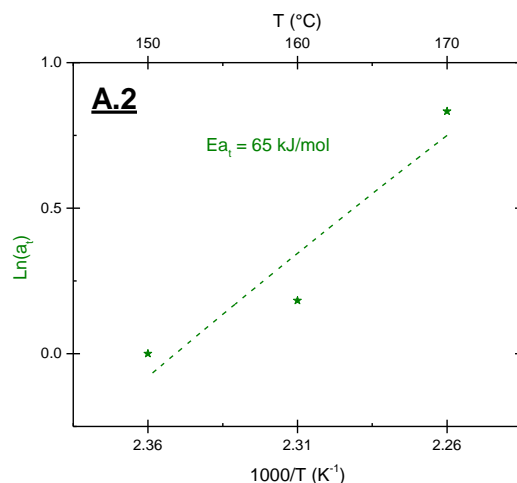
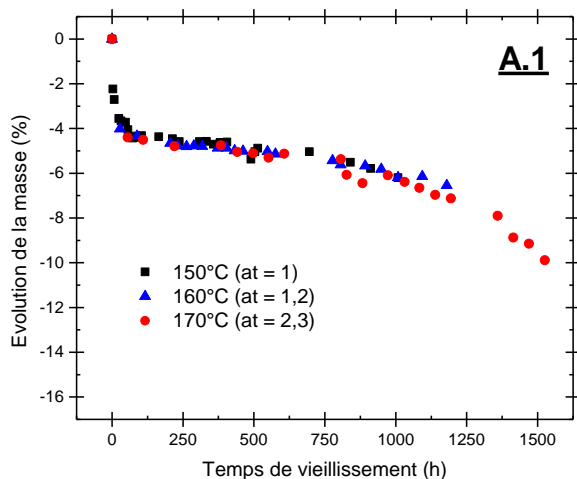


Figure III-95 : courbe maîtresse ( $T_{\text{réf.}} = 150^{\circ}\text{C}$ ) de l'évolution de la masse (A.1) et la courbe d'Arrhenius du facteur de glissement suivant l'axe des temps (A.2) pour l'EPDM A

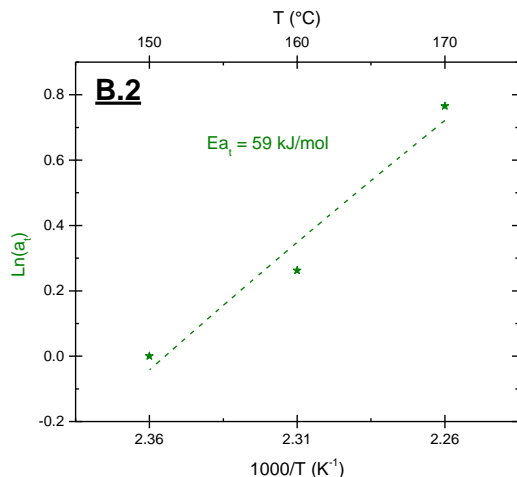
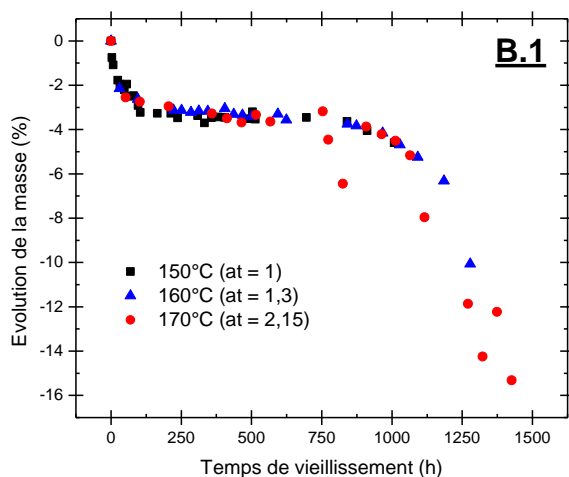


Figure III-96 : courbe maîtresse ( $T_{\text{réf.}} = 150^{\circ}\text{C}$ ) de l'évolution de la masse (B.1) et la courbe d'Arrhenius du facteur de glissement suivant l'axe des temps (B.2) pour l'EPDM B

La multiplicité des mécanismes de perte de masse explique la différence entre les énergies d'activation des facteurs de glissement pour les deux EPDM.

Les courbes maîtresses d'évolution de la couleur sont présentées en Annexe I.

#### d. Conclusions sur le vieillissement des EPDM réticulés au soufre

L'étude du vieillissement des EPDM réticulés au soufre a permis de mettre en évidence une influence importante du système de réticulation malgré un polymère linéaire de départ identique. La réticulation au soufre provoque une stabilisation importante de la matrice vis-à-vis du vieillissement thermo-oxydant. Ainsi, pour identifier des évolutions significatives, les matériaux ont dû subir un vieillissement accéléré à des températures plus élevées que l'EPDM réticulé au peroxyde. Malheureusement, le domaine de températures étudiées est plus étroit et rend l'extrapolation vers des températures plus basses d'autant plus risquée.

EPDM A (4 phr de soufre)		EPDM B (1,2 phr de soufre)	
Propriétés	Ea (kJ/mol)	Propriétés	Ea (kJ/mol)
Couleur	63	Couleur	63
Masse	65	Masse	59
Masse volumique	80	Masse volumique	86
Tg	86	Tg	86
Gonflement	65	Gonflement	65
Liaisons C=O	80	Liaisons C=O	86
Liaisons C-H	98	Liaisons C-H	98
POOH	46	POOH	61
Phase inconnue	77	Phase inconnue	68

Tableau III-1 : récapitulatif des différentes énergies d'activation (en kJ/mol) obtenues par établissement des différentes courbes maîtresses pour les différentes matrices EPDM

L'un des rares points communs mis en évidence entre les EPDM réticulés au peroxyde et au soufre est la bonne corrélation entre l'apparition des carbonyles et l'augmentation de la masse volumique. Même si la nature chimique des carbonyles n'est pas strictement identique en fonction du système de réticulation (forte concentration en carboxylates dans l'EPDM soufré que l'on ne trouve pas dans l'EPDM réticulé au peroxyde), on a mis en évidence une majorité de fonctions ester susceptibles d'être hydrolysées. La masse volumique permet ainsi d'avoir une vision globale de la quantité d'oxygène incorporée à la matrice EPDM. On peut également suivre la disparition de la phase inconnue et l'apparition des hydroperoxydes dans la matrice EPDM comme marqueurs de vieillissement.

Les différences de mécanisme induites par la modification du système de réticulation sont très importantes :

- Ajout d'une multitude d'additifs nécessaire à la formulation qui peuvent migrer en surface de l'échantillon si la concentration est supérieure à leur seuil de solubilité dans la matrice. Pour notre étude, ce phénomène n'est pas embarrassant puisque les fortes températures ont rapidement provoqué la disparition (par dégradation/évaporation) des additifs.
- Le mécanisme de vieillissement prépondérant à l'échelle macromoléculaire est la réticulation. En effet, aussi bien la réversion que la dégradation oxydante provoquent une diminution de la masse entre nœud de réticulation dès les premiers temps de vieillissement. Malgré cela, on observe une faible évolution de la Tg sur la gamme de temps étudiée.
- Forte période d'induction. Les ponts soufrés décomposent les hydroperoxydes et stabilisent donc la matrice EPDM contre l'oxydation.
- Une apparition des POOH beaucoup plus tardive dans les EPDM réticulés au soufre qui arrive après l'apparition des carbonyles.

Si les mécanismes de vieillissement de l'EPDM réticulé au peroxyde sont assez bien connus grâce à la multiplicité des travaux existant dans la littérature, le vieillissement des EPDM réticulés au soufre est un domaine relativement vierge. La formulation est évidemment l'une des étapes clé à maîtriser. En effet, la migration des additifs en surface rend les résultats de notre étude difficilement extrapolables à plus basse température. La cinétique

d'évaporation des additifs est directement dépendante de la température et cet aspect est négligé dans notre étude. Une formulation contenant moins d'additifs aurait permis de mieux analyser les mécanismes de dégradation d'un EPDM réticulé au soufre.

Avoir fait varier la quantité de soufre a clairement permis de mettre en évidence une différence de concentration initiale en chaînes élastiquement actives que l'on conserve lors du vieillissement. Un résultat paradoxal est que la maturation (donc la recombinaison des ponts poly-soufrés en pont di et mono-soufré) ne provoque pas une chute drastique de la masse entre nœuds de réticulation.

Enfin, augmenter la quantité de soufre a permis de ralentir les cinétiques d'apparition des produits de dégradation et l'augmentation de la masse volumique avec le temps. On retrouve le pouvoir stabilisant du soufre dans le processus de vieillissement thermo-oxydant.

Il reste cependant quelques interrogations au regard des résultats de cette étude. La nature de la phase inconnue reste toujours aussi mystérieuse malgré la multiplicité des résultats. En effet, qu'est ce qui peut justifier son existence dans la matrice ? Pourquoi sa disparition de la matrice EPDM est suivie par l'apparition des POOH ? La présence de soufre ralentit considérablement la disparition de cette phase inconnue. Cette phase est également présente dans le polymère linéaire de départ ce qui montre bien qu'elle peut être directement corrélée à une propriété matériau. Pour vérifier l'origine de ce pic, il aurait fallu tester plusieurs matrices EPDM différentes pour pouvoir remonter à son origine physico-chimique.

L'étude des matériaux modèles a permis de mettre en évidence et d'analyser les mécanismes de vieillissement, ainsi que les évolutions physico-chimiques induites par le vieillissement des EPDM en fonction de la nature chimique du système de réticulation. Dans les formulations industrielles, des charges minérales ou carbonées, et des stabilisants thermiques sont ajoutées en fonction de l'application visée. On va ainsi étudier l'influence de ces divers additifs sur le vieillissement des matériaux industriels à travers une étude multi-échelles.

### III. Etude des EPDM industriels

Les formulations industrielles sont complexes et récapitulées dans le Chapitre 2. La présentation des résultats pour ces six EPDM industriels sera identique aux matériaux modèles : analyse des résultats, corrélation entre les différentes échelles d'analyse et enfin courbes maîtresses des propriétés physico-chimique investiguées à ces échelles. Pour essayer d'éviter au maximum l'« effet catalogue » inhérent à l'exposition de six matériaux différents, on distinguera deux types de matériaux : ceux très riches en noir de carbone (A1, A3 et A5) et ceux dont le taux de noir de carbone est faible ou nul (A2, A4 et B1). En effet, la présence de noir de carbone est un frein majeur à l'analyse des différents mécanismes de vieillissement, car il a une influence importante sur les réponses données par la plupart des techniques expérimentales utilisées.

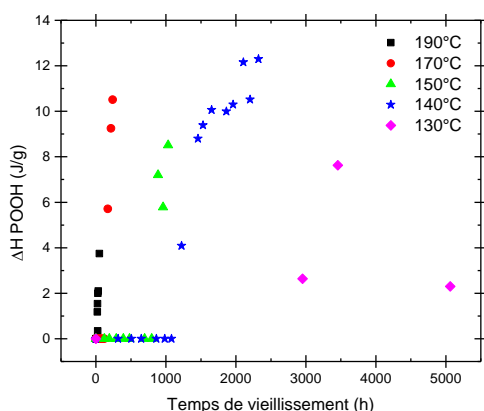
#### 1. Approche multi-échelles

##### a. Echelle moléculaire

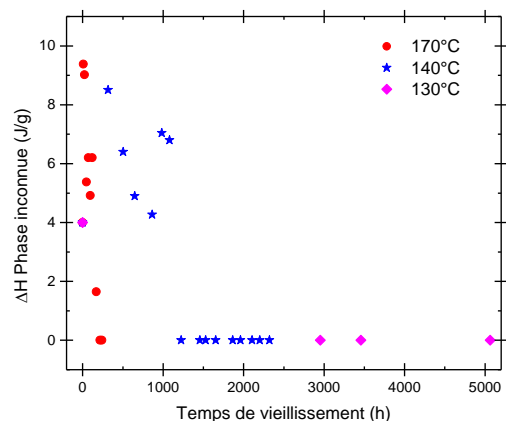
La présence des charges modifie considérablement la réponse des techniques expérimentales utilisées à l'échelle moléculaire. En particulier, la présence de noir de carbone rend les analyses beaucoup plus complexes comme on va le voir. On présentera les analyses calorimétriques pour quantifier les évolutions de la phase inconnue ainsi que l'apparition des POOH, puis les analyses infrarouges pour suivre l'apparition des produits carbonylés.

##### i. Décomposition des POOH

Les matériaux sans noir de carbone (A4) ou avec un faible taux (A2 et B1) sont correctement analysables par DSC.



**Figure III-97 : évolution de l'enthalpie de décomposition des POOH pour le matériau A4 vieilli dans l'air à 190°C (carrés noirs), 170°C (ronds rouges), 150°C (triangles verts), 140°C (étoiles bleues) et 130°C (losanges violets)**



**Figure III-98 : évolution de l'enthalpie de la phase inconnue pour le matériau A4 vieilli dans l'air à 170°C (ronds rouges), 140°C (étoiles bleues) et 130°C (losanges violets)**

La Figure III-97 montre l'évolution de l'enthalpie de décomposition des POOH avec le temps de vieillissement pour le matériau A4.

On observe qu'elle est d'abord nulle pendant un certain temps de vieillissement (1050h de vieillissement à 140°C) avant de subitement décoller.

Dans le même temps, la Figure III-98 montre l'évolution de l'enthalpie de la phase inconnue. On observe qu'elle diminue sur les tous premiers temps de vieillissement avant de s'annuler. La disparition de cette phase est suivie par l'apparition de l'endotherme de décomposition des POOH (après 1050h de vieillissement à 140°C dans l'air, par exemple). Les évolutions pour les matériaux A2 et B1 sont présentées en Annexe J.

Les matériaux avec un fort taux de noir de carbone (A1 et A3) sont beaucoup plus difficiles à analyser. La Figure III-99 montre l'évolution de l'enthalpie de décomposition des POOH et de la phase inconnue au cours du vieillissement pour le matériau A1. L'évolution pour le matériau A3 est identique et est présentée en Annexe J.

On observe que la cinétique de formation des hydroperoxydes est assez chaotique. En effet, on observe qu'il y a une tendance à l'augmentation avec le vieillissement, mais que l'évolution n'est pas parfaitement croissante. Concernant l'évolution de l'enthalpie de la phase inconnue, on observe également que la tendance est à la diminution, mais pas strictement décroissante au fil du vieillissement.

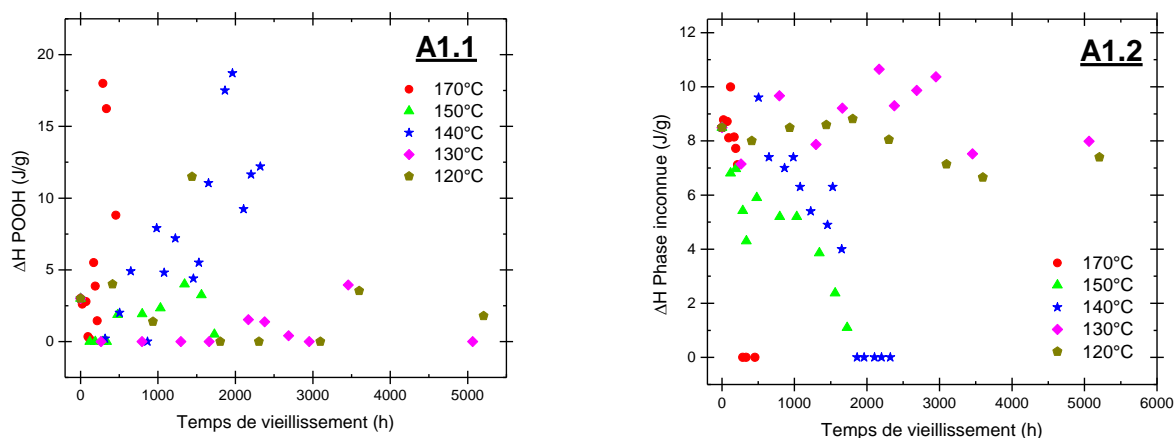


Figure III-99 : évolution de l'enthalpie de décomposition des POOH (A1.1) et disparition de la phase inconnue (A1.2) pour le matériau A1 vieilli dans l'air à 170°C (ronds rouges), 150°C (triangles verts), 140°C (étoiles bleues), 130°C (losanges violets) et 120°C (pentagones jaunes foncés)

De plus, on observe qu'il n'est pas nécessaire d'avoir une disparition totale de la phase inconnue (après 1800h à 140°C dans l'air sur la Figure III-99 A1.2) pour avoir l'apparition de l'endotherme de décomposition des POOH (après 500h à 140°C sur la Figure III-99 A1.1). Cette variabilité des résultats est clairement imputable à la présence de noir de carbone, dont on peut supposer une répartition inhomogène dans le matériau, ce qui implique une sensibilité de la matière différente dans une zone « proche » du noir de carbone.

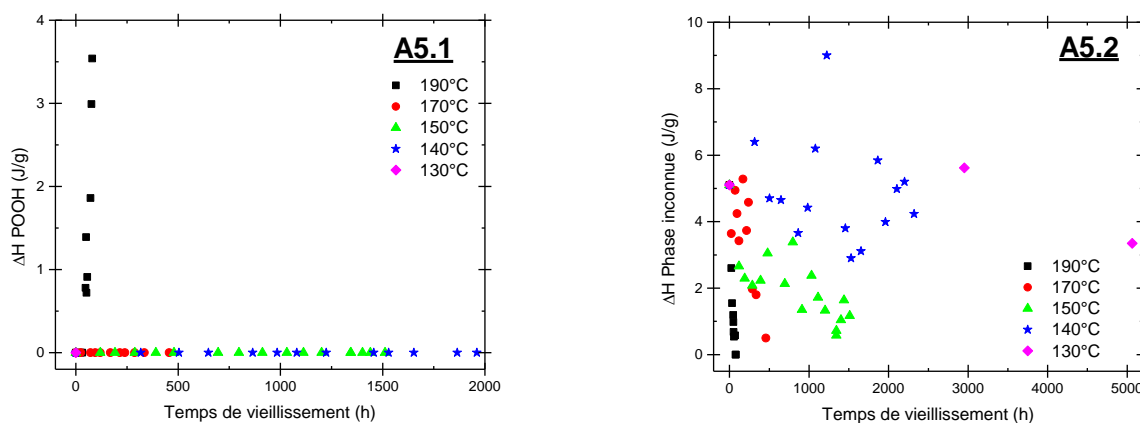


Figure III-100 : évolution de l'enthalpie de décomposition des POOH (A5.1) et disparition de la phase inconnue (A5.2) pour le matériau A5 vieilli dans l'air à 190°C (carrés noirs), 170°C (ronds rouges), 150°C (triangles verts), 140°C (étoiles bleues) et 130°C (losanges violets)

Enfin, le matériau A5 continue de se démarquer des autres car il n'apparaît pas d'endotherme associé à la décomposition des POOH au cours du vieillissement (exception faite des mesures à 190°C, comme on peut le voir sur la Figure III-100). On observe que l'enthalpie de la phase inconnue diminue de manière plus lente ce qui peut expliquer l'absence de POOH (voir Figure III-100 A5.1). Avec les informations exposées sur les différentes formulations, il est difficile d'expliquer la forte stabilité de ce matériau vis-à-vis de la thermo-oxydation.

## ii. Apparition des carbonyles

Les influences des charges sur les spectres infrarouges sont de même nature que pour les analyses calorimétriques.

Les matériaux sans noir de carbone (A4) ou avec un faible taux de noir de carbone (A2 et B1) sont correctement analysables en infrarouge.

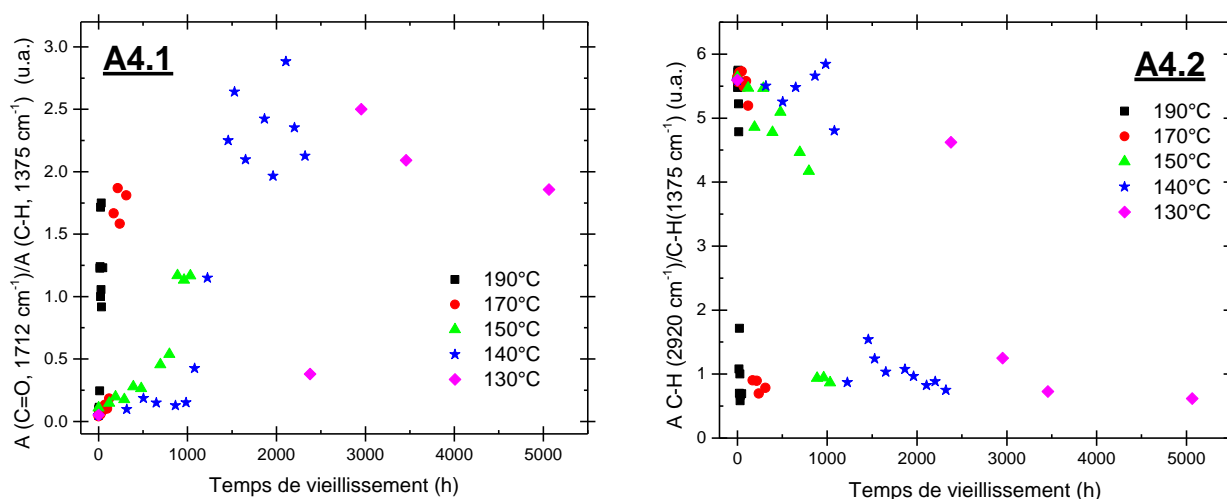


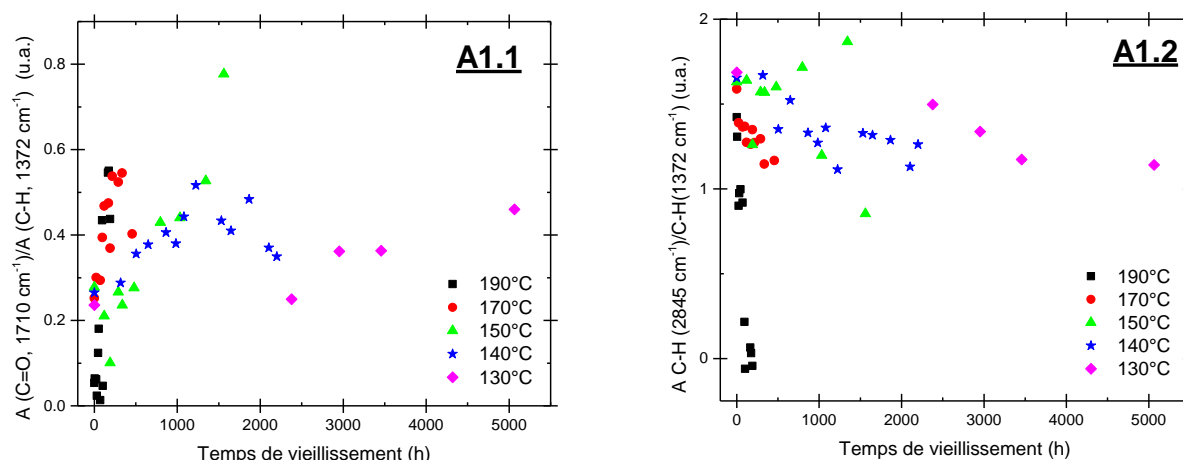
Figure III-101 : évolution de l'absorbance normalisée des carbonyles (A4.1) et des liaisons C-H (A4.2) pour le matériau A4 vieilli dans l'air à 190°C (carrés noirs), 170°C (ronds rouges), 150°C (triangles verts), 140°C (étoiles bleues) et 130°C (losanges violets)

Les deux graphes (voir Figure III-101) montrent l'évolution des carbonyles et des liaisons C-H au cours du vieillissement pour le matériau A4 (celles des matériaux A2 et B1 sont présentées en Annexe J).

Concernant l'évolution des carbonyles, on observe une première phase d'augmentation légère avec le vieillissement, puis une hausse subite (on passe de 0,25 u.a. après 1000h à 140 °C à 2,5 u.a. après 1500h à 140 °C dans l'air). En parallèle, l'absorbance des liaisons C-H diminue légèrement avec le vieillissement sur les tous premiers temps de vieillissement, avant de diminuer fortement lorsque le matériau se dégrade.

Ce qu'il est intéressant de noter c'est que les nombres d'onde associés au maximum des bandes d'absorption des carbonyles et de référence (à 1375 cm<sup>-1</sup>) sont identiques pour les matériaux modèles et les matériaux formulés sans noir de carbone (ou avec un faible taux de noir). La présence des charges minérales n'a donc pas d'influence sur la réponse infrarouge (pas de distorsion de spectre). En revanche, on observe que l'absorbance maximale est de 2,5 u.a. pour le matériau A4 (sans noir de carbone), elle est de 2 u.a. pour le matériau A2 (1 wt% de noir de carbone) et elle est de 1 u.a. pour le matériau B1 (10 wt% de noir de carbone). On confirme donc l'effet stabilisant du noir de carbone.

Pour les matériaux qui ont un fort taux de noir de carbone, il y a une forte distorsion des spectres infrarouges comme on l'a vu dans le chapitre 2. En effet, le maximum de la bande d'absorption des carbonyles est mesuré à 1710 cm<sup>-1</sup> (au lieu de 1712 cm<sup>-1</sup>) et celui de la bande de référence est mesuré à 1372 cm<sup>-1</sup> (au lieu de 1375 cm<sup>-1</sup>). Les deux graphes (voir Figure III-102) montrent l'évolution de l'absorbance des carbonyles et des liaisons C-H avec le temps de vieillissement pour le matériau A1 (les graphes pour le matériau A3 sont donnés en Annexe J).



**Figure III-102 : évolution de l'absorbance normalisée des carbonyles (A1.1) et des liaisons C-H (A1.2) pour le matériau A1 vieilli dans l'air à 190°C (carrés noirs), 170°C (ronds rouges), 150°C (triangles verts), 140°C (étoiles bleues) et 130°C (losanges violets)**

On observe que les carbonyles augmentent rapidement sur les premiers temps de vieillissement avant de ralentir (après 100h à 140 °C dans l'air sur la Figure III-102). Pendant ce temps, l'absorbance des liaisons C-H diminue. Outre l'absence de forte augmentation des carbonyles, on observe que l'absorbance maximale des carbonyles est plus faible dans les matériaux avec un fort taux de noir de carbone (0,5 u.a. pour le matériau A1 contenant



25 wt% et 0,35 u.a. pour le matériau A3 contenant 32 wt% de noir de carbone) par rapport au matériau sans noir de carbone.

Malgré son faible taux en noir de carbone (5 wt%), l'apparition des carbonyles (ou la décroissance des liaisons C-H) est de faible amplitude comme pour les matériaux A1 et A3, comme on peut le voir sur les Figure III-103.

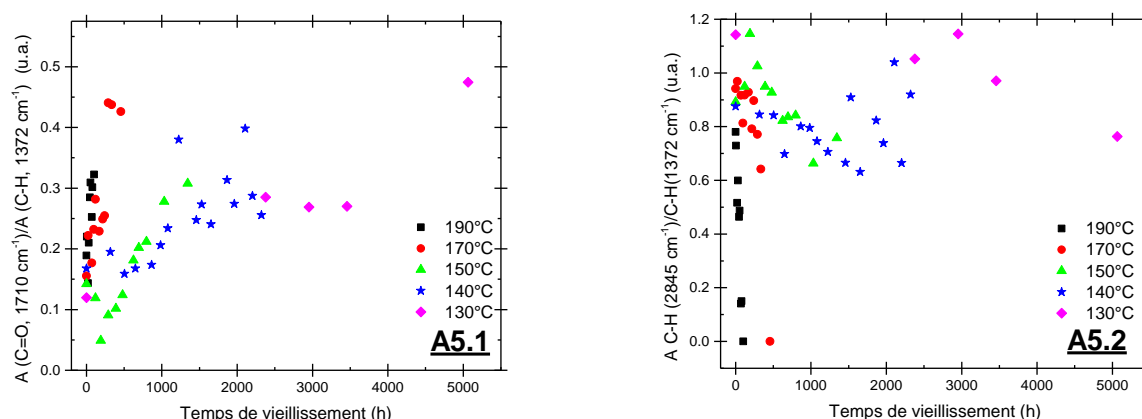


Figure III-103 : évolution de l'absorbance normalisée des carbonyles (A5.1) et des liaisons C-H (A5.2) pour le matériau A5 vieilli dans l'air à 190°C (carrés noirs), 170°C (ronds rouges), 150°C (triangles verts), 140°C (étoiles bleues) et 130°C (losanges violets)

### b. Echelle macromoléculaire

Les Figure III-104 et Figure III-105 montrent l'évolution de la température de transition vitreuse pour un matériau sans noir de carbone (A4) et avec un fort taux de noir de carbone (A1). Les évolutions de la Tg des autres formulations sont présentées en Annexe J.

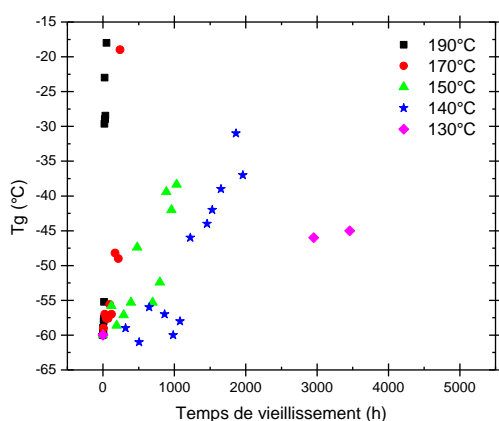


Figure III-104 : évolution de la Tg pour le matériau A4 vieilli dans l'air à 190°C (carrés noirs), 170°C (ronds rouges), 150°C (triangles verts), 140°C (étoiles bleues) et 130°C (losanges violets)

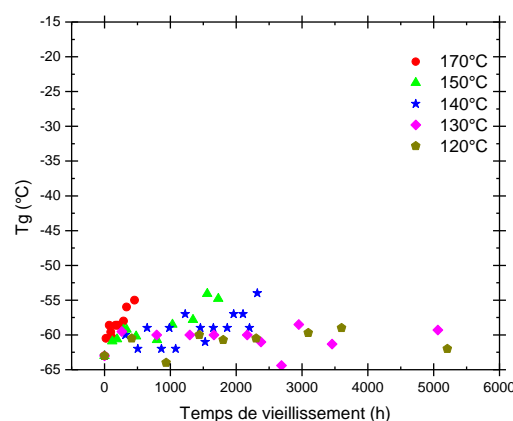


Figure III-105 : évolution de la Tg pour le matériau A1 vieilli dans l'air à 170°C (ronds rouges), 150°C (triangles verts), 140°C (étoiles bleues), 130°C (losanges violets) et 120°C (pentagones jaunes foncés)

Encore une fois, on observe une forte différence de comportement entre les matériaux sans ou avec un faible taux de noir de carbone (A2 et B1) et les matériaux avec un fort taux de noir de carbone (A3 et A5).

Pour les matériaux sans noir de carbone, on observe une première période de relative stabilité (autour de  $-58^{\circ}\text{C}$  sur la Figure III-104) avant que la  $T_g$  subisse une forte augmentation pour finalement atteindre  $-35^{\circ}\text{C}$  après 1000h de vieillissement à  $150^{\circ}\text{C}$ . Pour les matériaux avec un fort taux de noir de carbone, l'évolution de la température de transition vitreuse est beaucoup plus faible. Pour le matériau A1 (voir Figure III-105), on observe que la  $T_g$  reste comprise entre  $-62$  et  $-52^{\circ}\text{C}$  pour l'ensemble des températures de vieillissement investiguées.

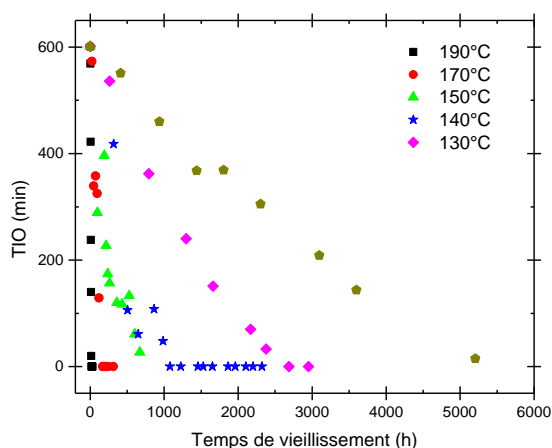
Pour confirmer les modifications obtenues aux deux échelles précédentes, on a aussi caractérisé les modifications structurales des matériaux à l'échelle macroscopique.

### c. Echelle macroscopique

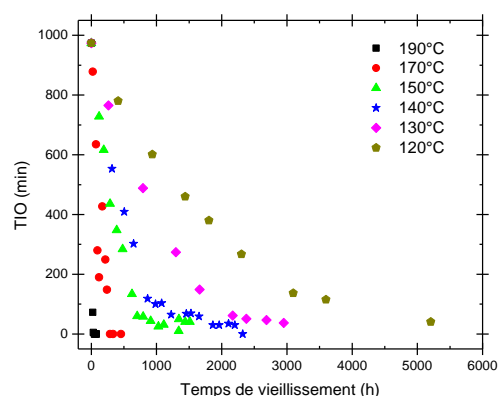
Pour caractériser cette échelle, on a suivi la perte de masse, le temps d'induction à l'oxydation (ou TIO) et la masse volumique des différents matériaux.

#### i. Temps d'induction à l'oxydation (ou TIO)

La mesure du TIO permet d'avoir une idée de la concentration résiduelle en antioxydants dans le matériau. Ici, il sera utilisé à l'échelle macroscopique car on va traiter uniquement la protection du matériau à la dégradation. On ne décorellera pas l'effet des antioxydants moléculaires (qui se décomposent, s'évaporent) de l'effet des charges, comme le noir de carbone, qui ont aussi un pouvoir protecteur contre la thermo-oxydation. En effet, les matériaux qui sont très riches en noir de carbone (A1 avec 25 wt% et A3 avec 32 wt%) ne montrent pas de TIO comme on l'a montré dans le chapitre 2.



**Figure III-106 : évolution du TIO pour le matériau A4 avec le temps de vieillissement à  $190^{\circ}\text{C}$  (carrés noirs),  $170^{\circ}\text{C}$  (ronds rouges),  $150^{\circ}\text{C}$  (triangles verts),  $140^{\circ}\text{C}$  (étoiles bleues) et  $130^{\circ}\text{C}$  (losanges violets)**



**Figure III-107 : évolution du TIO pour le matériau A5 avec le temps de vieillissement à  $190^{\circ}\text{C}$  (carrés noirs),  $170^{\circ}\text{C}$  (ronds rouges),  $150^{\circ}\text{C}$  (triangles verts),  $140^{\circ}\text{C}$  (étoiles bleues),  $130^{\circ}\text{C}$  (losanges violets) et  $120^{\circ}\text{C}$  (pentagones jaunes)**

Les Figure III-106 et Figure III-107 montrent l'évolution du TIO en fonction du temps de vieillissement dans l'air à 5 températures différentes pour les matériaux A4 et A5. On

observe que le TIO diminue au cours du vieillissement et que sa décroissance est d'autant plus rapide que la température est élevée.

Cette évolution est identique pour les autres matériaux formulés avec des antioxydants (A2 et B1) et les graphes sont exposés en Annexe J.

Pour le matériau A5, on observe qu'il est plus difficile d'atteindre une valeur de TIO presque nulle. En effet, entre 1500h et 2000h de vieillissement à 150°C, le TIO décroît de manière beaucoup plus lente.

La mesure du TIO n'est pas possible sur les EPDM modèles. En effet, puisqu'il a été choisi de ne pas ajouter d'antioxydant, le TIO d'un EPDM non protégé contre l'oxydation est très faible (1 min sous oxygène pur à 190°C).

## ii. Masse

La Figure III-108 montre la perte de masse pour un matériau sans noir de carbone (A4) et avec un fort taux de noir de carbone (A1).

Les pertes de masse des autres formulations sont présentées en Annexe J. On observe qu'il y a des différences importantes de comportement entre les formulations avec et sans noir de carbone.

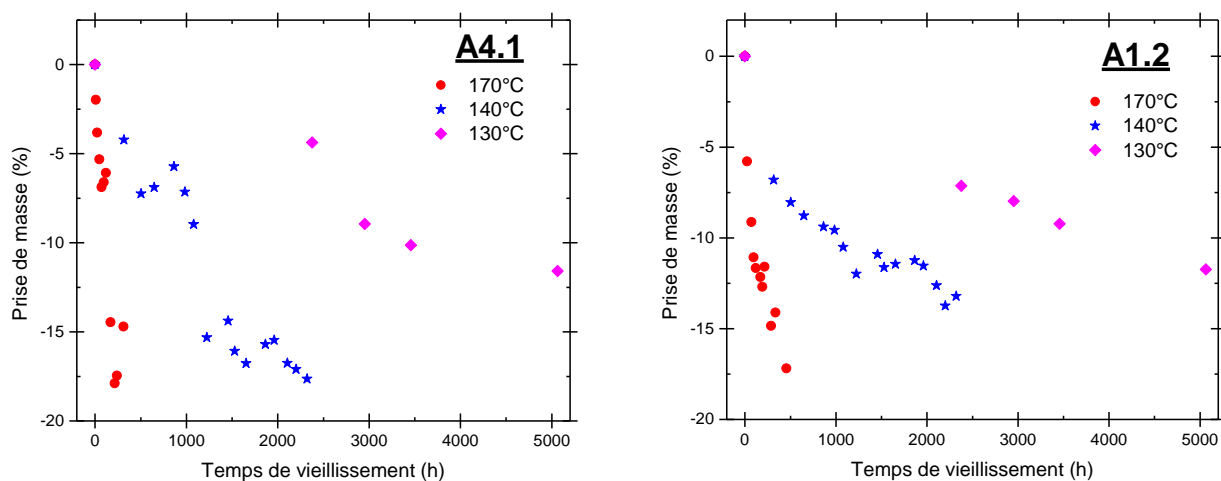


Figure III-108 : évolution de la perte de masse pour le matériau A4 (A4.1) et le matériau A1 (A1.2) vieilli dans l'air à 170°C (ronds rouges), 140°C (étoiles bleues) et 130°C (losanges violets)

Lorsque le noir de carbone est absent ou en faible quantité (A2, A4, A5 et B1), on observe une première phase de perte de masse assez lente (jusqu'à -5%) qui correspond à la période où le TIO des différents matériaux n'est pas nul. Ainsi, on retrouve le phénomène observé dans les EPDM modèles réticulés au soufre avec l'évaporation des espèces de faible poids moléculaire. Ici, on peut associer cette perte de masse à l'évaporation des huiles de formulation, des additifs résiduels de vulcanisation, de l'eau ou encore des antioxydants. Lorsque le TIO est nul (après 1000h de vieillissement à 140°C dans l'air pour le matériau A4), on observe quasi immédiatement une seconde perte de masse qui est beaucoup plus rapide (on passe de -5% à -18% en 400h de vieillissement).

Lorsque le taux de noir de carbone est élevé, la perte de masse est beaucoup plus lente et progressive au cours du vieillissement (elle est de -13% au maximum après 2000h de

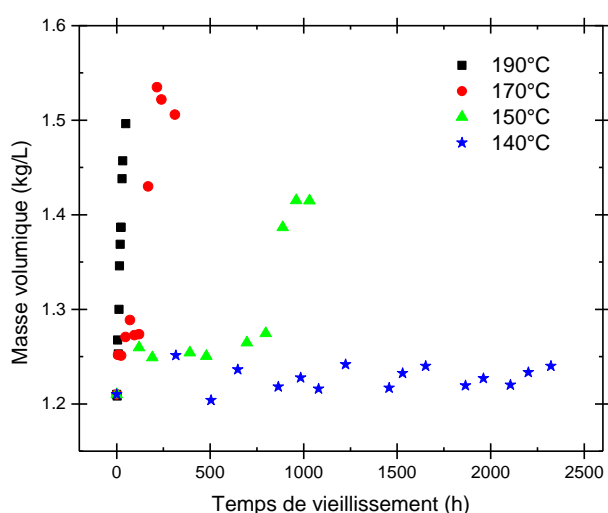
vieillessement à 140°C). Malgré l'absence de TIO, ce résultat milite en faveur d'une plus grande stabilité des matériaux chargés avec du noir de carbone par rapport aux formulations sans noir de carbone.

### iii. Masse volumique

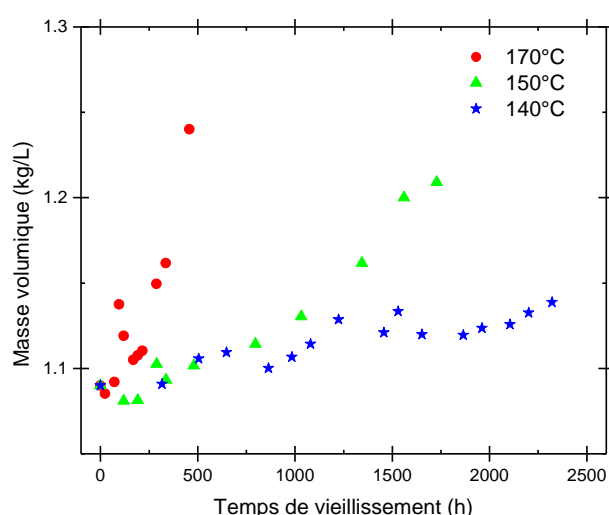
Les Figure III-109 et Figure III-110 montrent l'évolution de la masse volumique pour un matériau sans noir de carbone (A4) et avec un fort taux de noir de carbone (A1).

Les évolutions des masses volumiques des autres formulations sont présentées en Annexe J. On observe encore une fois qu'il y a des différences importantes de comportement entre les formulations avec et sans noir de carbone.

Lorsque le noir de carbone est absent ou en faible quantité, on observe que la masse volumique reste constante sur une certaine période d'induction pour finalement augmenter brutalement à long terme (par exemple sur la Figure III-109, on passe de 1,27 kg/L à 1,43 kg/L après 750h à 150°C).



**Figure III-109 : évolution de la masse volumique pour le matériau A4 vieilli dans l'air à 190°C (carrés noirs), 170°C (ronds rouges), 150°C (triangles verts) et 140°C (étoiles bleues)**



**Figure III-110 : évolution de la masse volumique pour le matériau A1 vieilli dans l'air à 190°C (carrés noirs), 170°C (ronds rouges), 150°C (triangles verts) et 140°C (étoiles bleues)**

En présence de noir de carbone, l'évolution de la masse volumique est plus lente et plus régulière au cours du vieillissement (on passe de 1,09 kg/L initialement à 1,22 kg/L après 1700h de vieillissement à 150°C).

Les différences entre les masses volumiques des différents matériaux à l'état initiales sont importantes (entre 1,09 kg/L pour A1 et 1,21 kg/L pour A5). Ainsi, pour utiliser la masse volumique comme marqueur de vieillissement, il est important de parler d'incrément de masse volumique c'est-à-dire le pourcentage relatif d'augmentation de la masse volumique.

Cette étude multi-échelles a clairement permis de classer les six EPDM industriels en deux grandes catégories de comportement thermo-oxydant :

- Les matériaux sans ou avec un faible taux de noir de carbone (A2, A4 et B1).
- Les matériaux avec un fort taux de noir de carbone (A1 et A3).

Le matériau A5 montre des originalités par rapport aux 5 autres matériaux, que l'on observe à toutes les échelles d'analyse, mais qui est difficile à relier à l'un des additifs de la formulation.

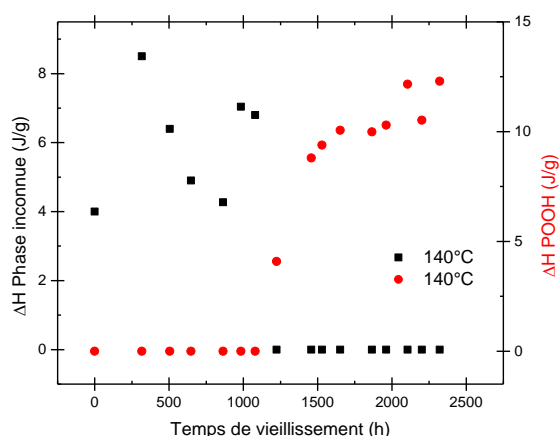
Si l'on s'intéresse aux fonctions diélectriques qu'assurent les différentes couches de la jonction, on se rend compte que les matériaux A2 et A4 ont des fonctions dites « isolantes », ce qui explique la faible quantité de noir de carbone. Les matériaux B1, A1 et A3 sont des couches dites « semi-conductrices », leur conductivité beaucoup plus élevée que celle des couches isolantes étant justement obtenue par l'incorporation du noir de carbone. On a vu que plus le taux en noir de carbone est important, plus le matériau est stable vis-à-vis de l'oxydation. Enfin, le matériau A5 est très particulier par rapport aux 5 autres matériaux ; il assure une fonction dite de « haute permittivité » ce qui peut expliquer les singularités que l'on observe à toutes les échelles d'analyse.

On va maintenant s'intéresser aux corrélations que l'on peut observer entre les différentes échelles d'analyse pour les deux catégories de matériaux industriels discriminées précédemment.

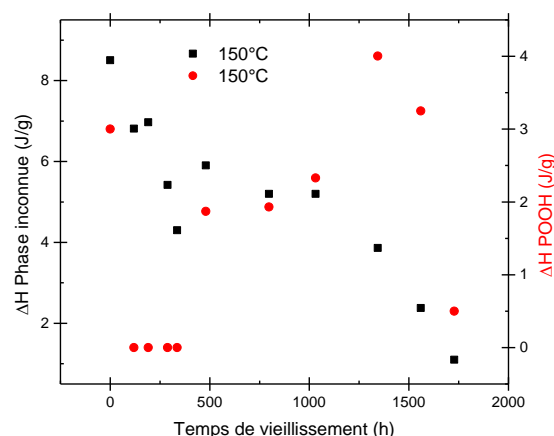
## 2. Corrélation entre les différentes échelles

### a. Echelle moléculaire

La Figure III-111 montre une bonne corrélation entre la disparition de la phase inconnue et l'apparition d'endotherme de décomposition des POOH pour un matériau sans noir de carbone (A4).



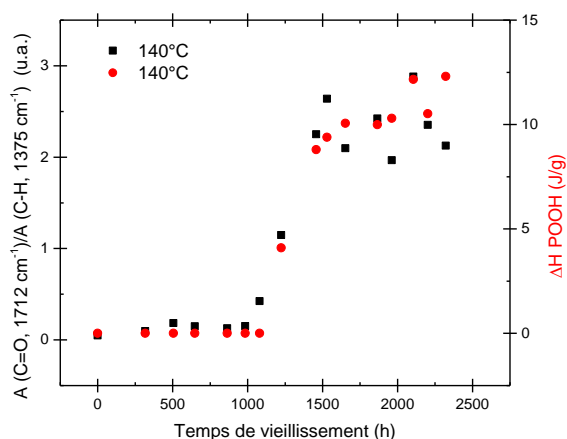
**Figure III-111 : corrélation entre la diminution de la phase inconnue et l'apparition des POOH pour le matériau A4 vieilli à 140°C dans l'air**



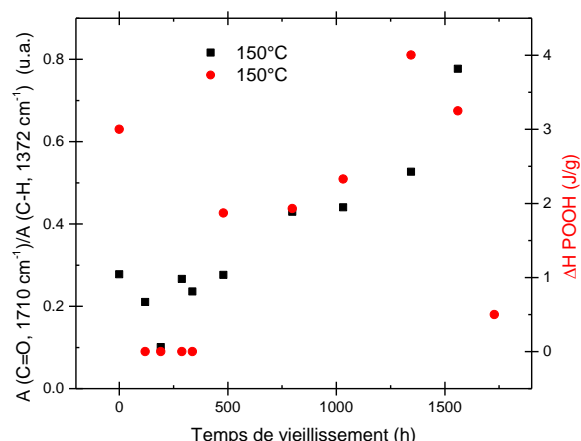
**Figure III-112 : corrélation entre la diminution de la phase inconnue et l'apparition des POOH pour le matériau A1 vieilli à 150°C dans l'air**

En revanche, une telle corrélation est beaucoup moins évidente à établir pour un matériau avec un fort taux en noir de carbone, tel que le montre la Figure III-112, établie à partir des données recueillies pour le matériau A1.

La répartition du noir de carbone ne semble pas homogène et on observe un pic associé à la décomposition des POOH alors que la phase inconnue n'a pas encore totalement disparu. La Figure III-113 montre une bonne corrélation entre l'apparition des carbonyles et la décomposition des hydroperoxydes pour le matériau A4. Pour le matériau A1, on observe que la corrélation est moins bonne mais la tendance est identique (voir Figure III-114). Les difficultés d'acquisition et d'interprétation des données pour les matériaux chargés en noir de carbone rendent donc difficiles les corrélations à cette échelle.



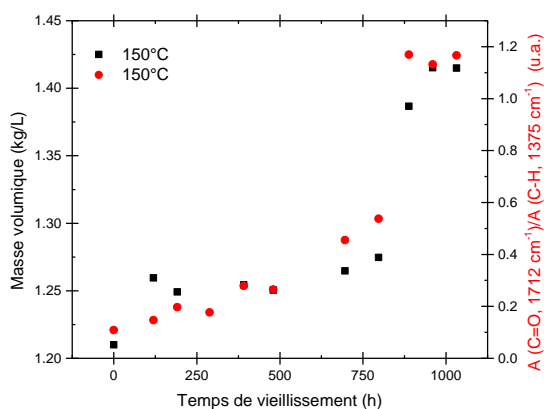
**Figure III-113 : corrélation entre l'apparition des carbonyles et l'apparition des POOH pour le matériau A4 vieilli à 140°C dans l'air**



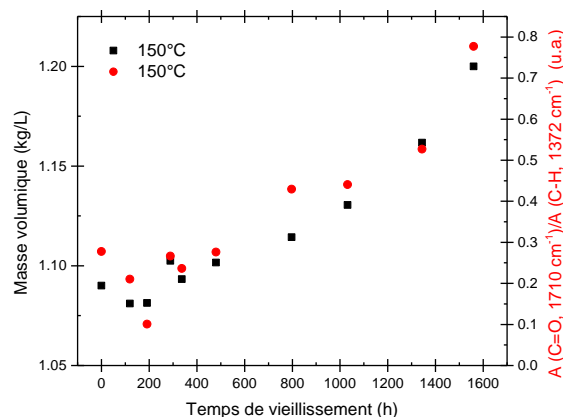
**Figure III-114 : corrélation entre l'apparition des carbonyles et l'apparition des POOH pour le matériau A1 vieilli à 150°C dans l'air**

### b. Corrélation entre échelles macromoléculaire et moléculaire

Les Figure III-115 et Figure III-116 montrent la corrélation entre l'augmentation de la masse volumique et l'apparition des carbonyles.



**Figure III-115 : corrélation entre l'augmentation de la masse volumique et l'apparition des carbonyles pour le matériau A4 vieilli à 150°C dans l'air**

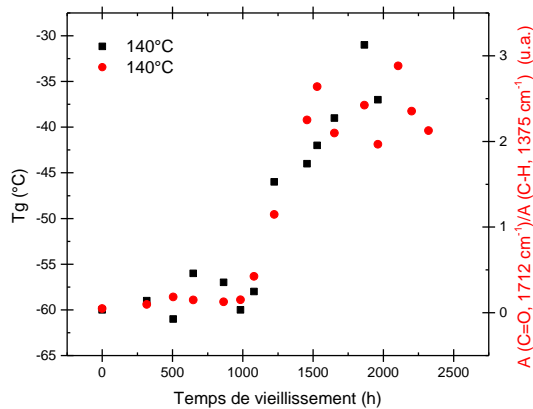


**Figure III-116 : corrélation entre l'augmentation de la masse volumique et l'apparition des carbonyles pour le matériau A1 vieilli à 150°C dans l'air**

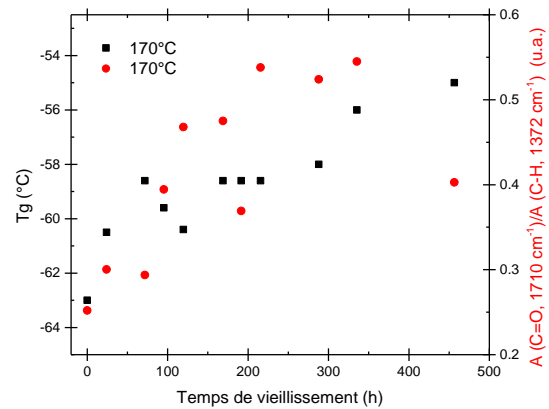
On observe que la corrélation est bonne pour les matériaux sans et avec noir de carbone. En effet, la masse volumique est une mesure globale qui rend compte de l'incorporation des atomes d'oxygène dans la matrice EPDM.

Les Figure III-117 et Figure III-118 montrent la corrélation entre l'augmentation de la Tg et l'apparition des carbonyles pour les différentes formulations. Pour les matériaux sans noir de carbone (voir Figure III-117), on observe que la forte augmentation de Tg se corrèle bien avec l'apparition des carbonyles.

Pour les matériaux avec noir de carbone (voir Figure III-118), la tendance est identique mais l'évolution de Tg est beaucoup plus faible et difficilement caractérisable en DSC.



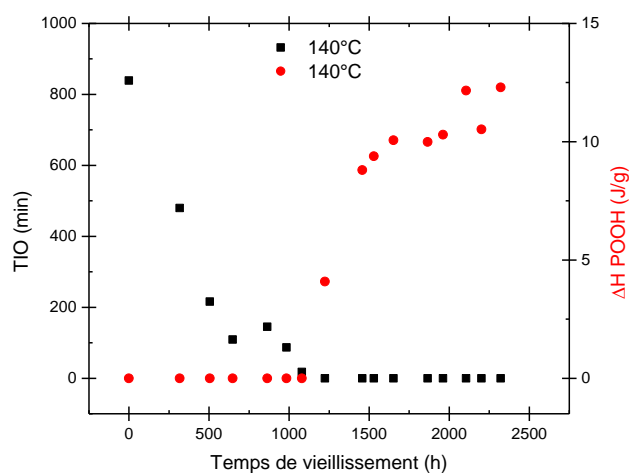
**Figure III-117 : corrélation entre l'augmentation de Tg et l'apparition des carbonyles pour le matériau A4 vieilli à 140°C dans l'air**



**Figure III-118 : corrélation entre l'augmentation de Tg et l'apparition des carbonyles pour le matériau A1 vieilli à 170°C dans l'air**

### c. Corrélation entre échelles macroscopique, macromoléculaire et moléculaire

La Figure III-119 montre la corrélation entre la mesure du TIO et l'apparition des POOH dans le matériau A4. On observe que, pour les matériaux formulés avec des antioxydants, les POOH apparaissent lorsque le TIO s'annule.

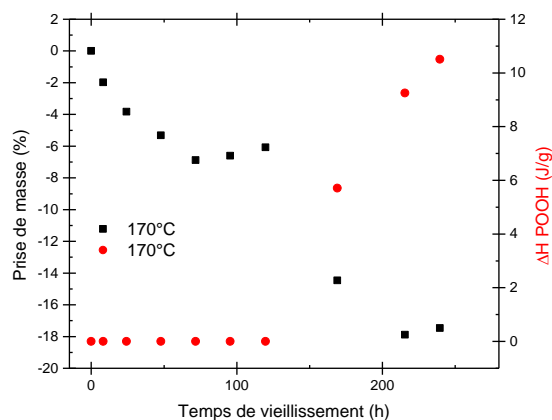


**Figure III-119 : corrélation entre le TIO et l'apparition des POOH pour le matériau A4 vieilli à 140°C dans l'air**

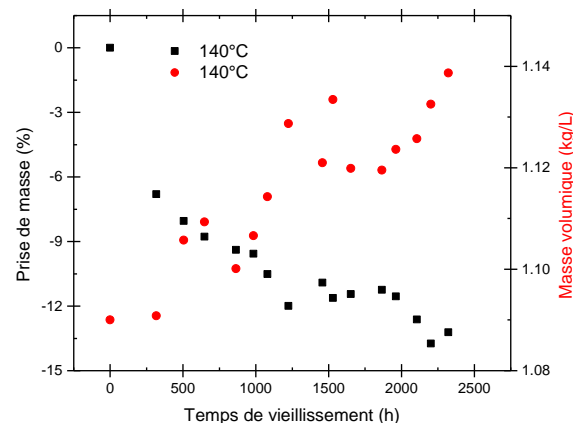
La Figure III-120 montre la corrélation entre la perte de masse et l'apparition des POOH pour le matériau A4. On observe bien que la première perte de masse est due à l'évaporation de certains additifs et de l'eau sorbée alors que la seconde perte de masse

est directement liée à la dégradation de la matrice et à l'apparition des POOH dans le matériau A4.

Pour les matériaux caractérisés par un fort taux de noir de carbone, les évolutions sont plus lentes au cours du vieillissement. La Figure III-121 montre la corrélation entre la perte de masse et la masse volumique. Les deux grandeurs semblent avoir des évolutions linéaires pour les durées d'exposition étudiées.



**Figure III-120 : corrélation entre la perte de masse et l'apparition des POOH pour le matériau A4 vieilli à 170°C dans l'air**



**Figure III-121 : corrélation entre la perte de masse et la masse volumique pour le matériau A1 vieilli à 140°C dans l'air**

Comme pour les EPDM modèles, on s'intéresse dans la section suivante au tracé et à l'interprétation des courbes maîtresses des différentes propriétés, dans le but de déterminer l'influence de la température sur la cinétique d'oxydation.

### 3. Courbes maîtresses et interprétation

#### a. Temps d'induction à l'oxydation

La Figure III-122 montre la courbe maîtresse du TIO pour le matériau B1 à la température de référence de 120°C. Les courbes maîtresses pour les autres matériaux sont présentées en Annexe G. La Figure III-123 montre les droites d'Arrhenius du facteur de glissement (déduite du TIO) pour les 4 EPDM stabilisés sans ou avec un faible taux en noir de carbone. Ces résultats permettent de remarquer que :

- La loi d'Arrhenius n'est pas extrapolable au-delà de 190°C. En effet, la température de vieillissement accélérée est trop forte pour le matériau qui ne semble pas suivre le même mécanisme de dégradation que pour les autres températures.
- Pour les matériaux du fabricant A la période d'induction du matériau A2 est plus courte que celle du matériau A4, qui est elle-même plus courte que celle du matériau A5. Le matériau semble ainsi être de mieux en mieux stabilisé au fur et à mesure que l'on se rapproche de l'âme du câble.



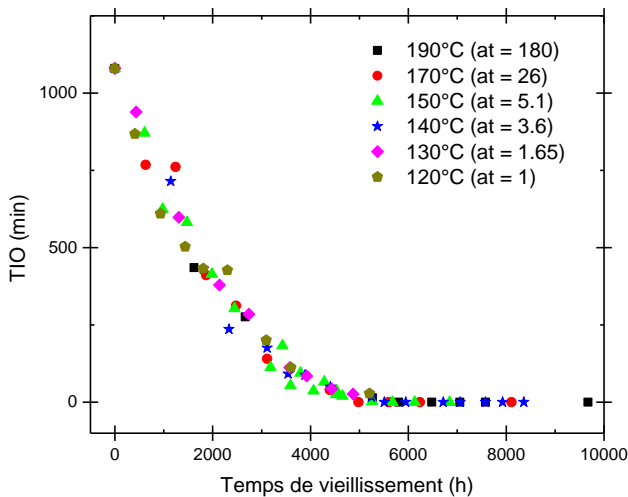


Figure III-122 : courbe maîtresse ( $T_{\text{réf.}} = 120^{\circ}\text{C}$ ) du TIO pour le matériau B1

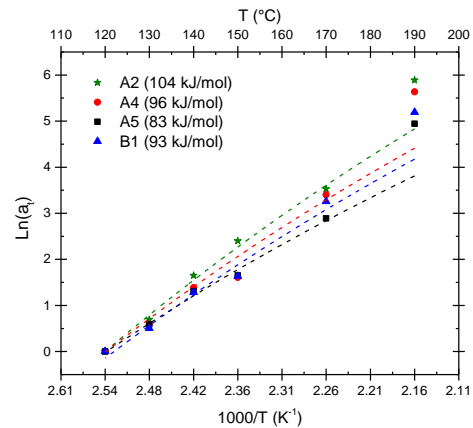


Figure III-123 : courbes d'Arrhenius du facteur de glissement en temps pour les matériaux A2 (étoiles jaunes foncées), A4 (ronds rouges), A5 (carrés noirs) et B1 (triangles bleus)

### b. Evolution de la masse

Les Figure III-124 et Figure III-125 montrent les courbes maîtresses de la perte de masse pour un matériau sans noir de carbone (A4) et avec un fort taux de noir de carbone (A1). On retrouve la différence de comportement vue précédemment, à savoir une perte brutale de masse pour le matériau A4 et une perte de masse plus lente et progressive pour le matériau avec un fort taux de noir de carbone (A1). Les courbes maîtresses établies pour les autres matériaux sont présentées en Annexe G.

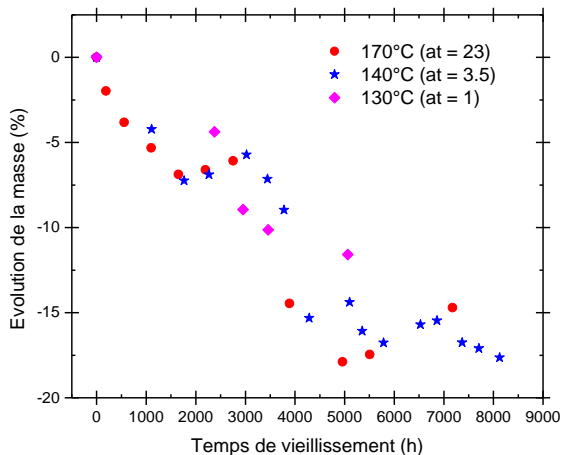


Figure III-124 : courbe maîtresse ( $T_{\text{réf.}} = 130^{\circ}\text{C}$ ) de la perte de masse pour le matériau A4

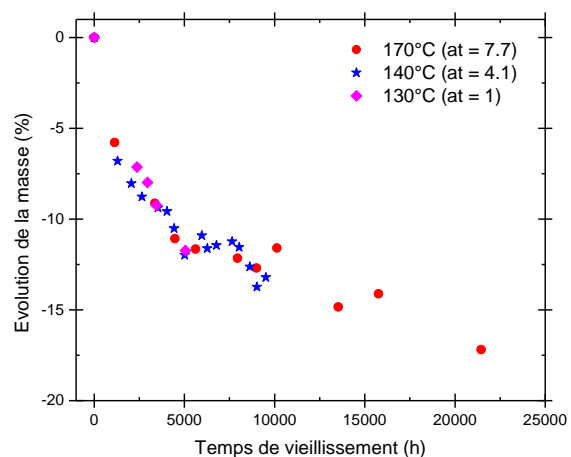


Figure III-125 : courbe maîtresse ( $T_{\text{réf.}} = 130^{\circ}\text{C}$ ) de la perte de masse pour le matériau A1

La Figure III-126 montre l'ensemble des courbes d'Arrhenius pour les différents matériaux industriels. Elles permettent de tirer deux conclusions importantes :

- Les énergies d'activations des matériaux avec un fort taux en noir de carbone sont plus élevées (140 kJ/mol pour A1 et 143 kJ/mol pour A3) par rapport aux autres matériaux. La perte de masse pour des matériaux riches en noir de carbone est plus

lente que pour les matériaux sans noir de carbone. On retrouve ainsi l'effet stabilisant du noir de carbone.

- Lorsque les pertes de masses à 190°C ont été mesurées (pour A5 et B1), la cinétique de perte de masse est différente. A cette température, les mécanismes de dégradation peuvent être différents.

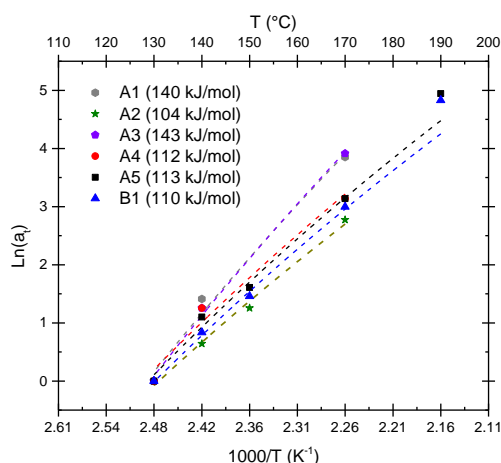


Figure III-126 : courbes d'Arrhenius du facteur de glissement en temps pour les matériaux A1 (hexagones gris), A2 (étoiles jaunes foncées), A3 (pentagones violets), A4 (ronds rouges), A5 (carrés noirs) et B1 (triangles bleus)

### c. Apparition des carbonyles et disparition des liaisons C-H

La Figure III-127 montre les droites d'Arrhenius du facteur de glissement pour l'apparition des carbonyles et la disparition des liaisons C-H pour les EPDM industriels. Les courbes maîtresses correspondantes sont présentées en Annexe G. Il en ressort que :

- L'énergie d'activation de l'apparition des carbonyles dans les matériaux avec un fort taux en noir de carbone est plus forte (121 kJ/mol pour A1 et A3) que dans les autres matériaux (100 kJ/mol pour A2, A4 et B1). On retrouve le comportement particulier du matériau A5 qui est relativement stable malgré son faible taux en noir de carbone.
- Les points à 190°C sortent du domaine de validité des droites d'Arrhenius. La température de vieillissement est trop importante et il y a des mécanismes de dégradation qui s'ajoute au mécanisme de thermo-oxydation.
- Malgré la dispersion importante des mesures d'absorbance des liaisons C-H, on observe que les énergies d'activation de l'apparition des carbonyles et de disparition des liaisons C-H sont quasiment égales pour tous les matériaux industriels, ce qui confirme une corrélation étroite entre ces deux processus.

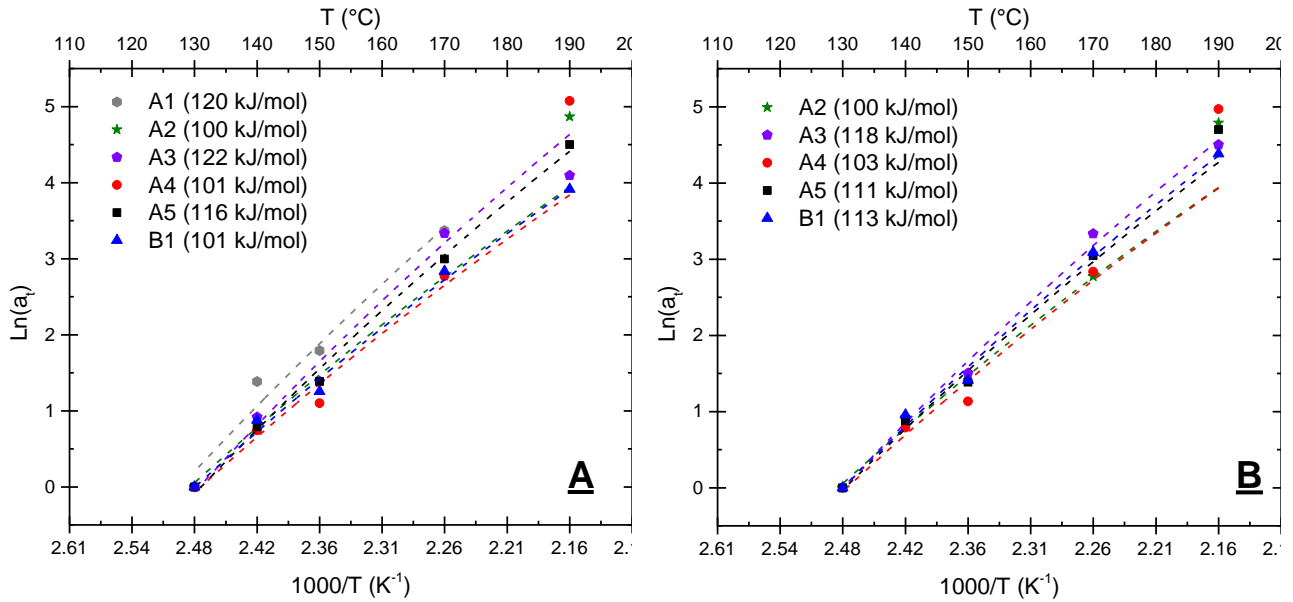


Figure III-127 : courbes d'Arrhenius du facteur de glissement associé à l'apparition des carbonyles (A) et la disparition des C-H (B) pour les matériaux A1 (hexagones gris), A2 (étoiles jaunes foncées), A3 (pentagones violets), A4 (ronds rouges), A5 (carrés noirs) et B1 (triangles bleus)

#### d. Evolution de la masse volumique

Les Figure III-128 et Figure III-129 montrent les courbes maîtresses associées à la masse volumique pour un matériau sans noir de carbone (A4) et avec un fort taux de noir de carbone (A1). Les autres courbes maîtresses sont présentées en Annexe G.

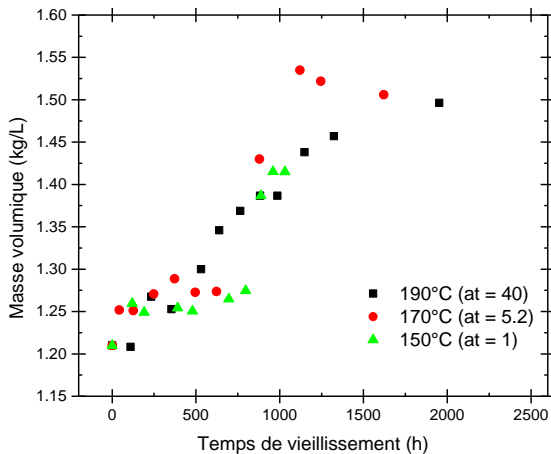


Figure III-128 : courbe maîtresse ( $T_{\text{réf.}} = 150^{\circ}\text{C}$ ) de l'augmentation de la masse volumique pour le matériau A4

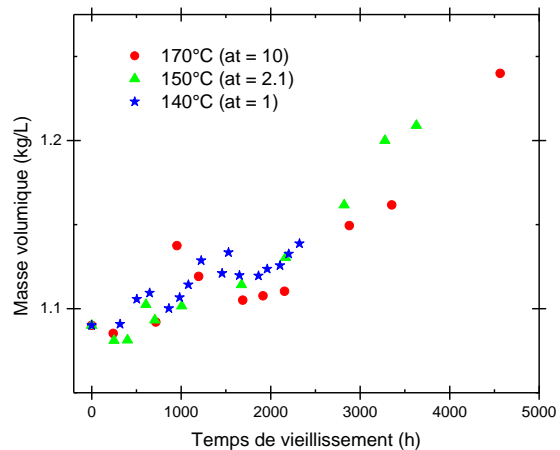


Figure III-129 : courbe maîtresse ( $T_{\text{réf.}} = 140^{\circ}\text{C}$ ) de l'augmentation de la masse volumique pour le matériau A1

La Figure III-130 montre les droites d'Arrhenius du facteur de glissement pour la masse volumique. On retrouve le même comportement que pour l'apparition des carbonyles. En effet, les matériaux avec un fort taux en noir de carbone (A1 et A3) ont une énergie d'activation plus importante (118 kJ/mol) que les autres matériaux (autour de 110 kJ/mol). On note que le matériau A4 sort sensiblement de la tendance. En effet, les mesures

expérimentales à 140 °C ne montrent pas d'évolution significative de la masse volumique. Cette température n'a donc pas pu être utilisée comme température de référence.

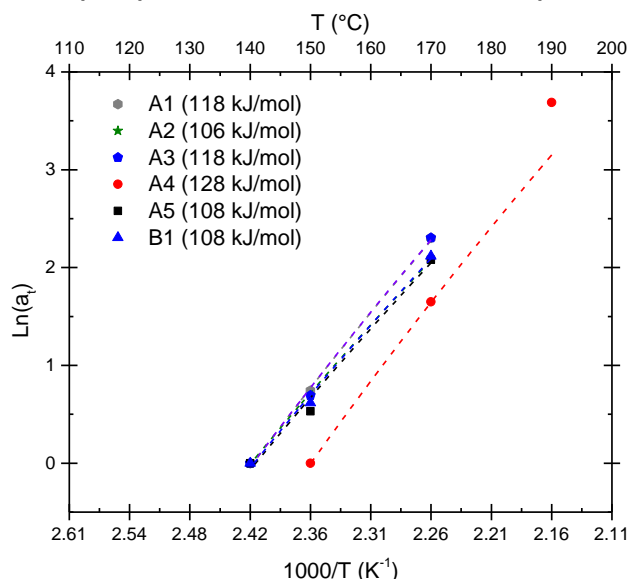


Figure III-130 : courbes d'Arrhenius du facteur de glissement en temps pour la masse volumique pour les matériaux A1 (hexagones gris), A2 (étoiles jaunes foncées), A3 (pentagones violets), A4 (ronds rouges), A5 (carrés noirs) et B1 (triangles bleus)

#### e. Evolution de la mobilité moléculaire

Les Figure III-131 et Figure III-132 montrent les courbes maîtresses de l'augmentation de Tg pour les matériaux sans noir de carbone (A4) et avec un fort taux en noir de carbone (A1). Les autres courbes maîtresses sont présentées en Annexe G. On retrouve la forte différence de comportement entre ces deux matériaux. Les matériaux sans ou avec un faible taux de noir de carbone montrent une forte augmentation de Tg au cours du vieillissement, ce qui n'est pas le cas lorsque le noir de carbone est présent en grande quantité.

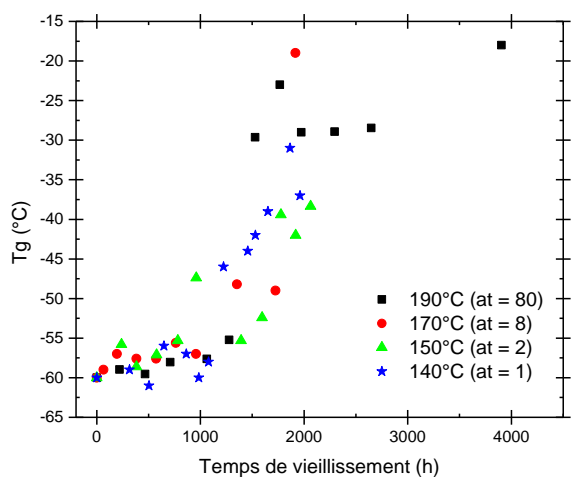


Figure III-131 : courbe maîtresse ( $T_{\text{réf.}} = 140^{\circ}\text{C}$ ) de l'augmentation de Tg pour le matériau A4

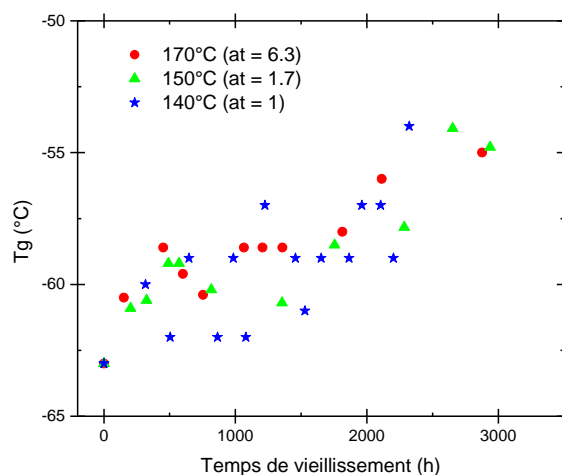
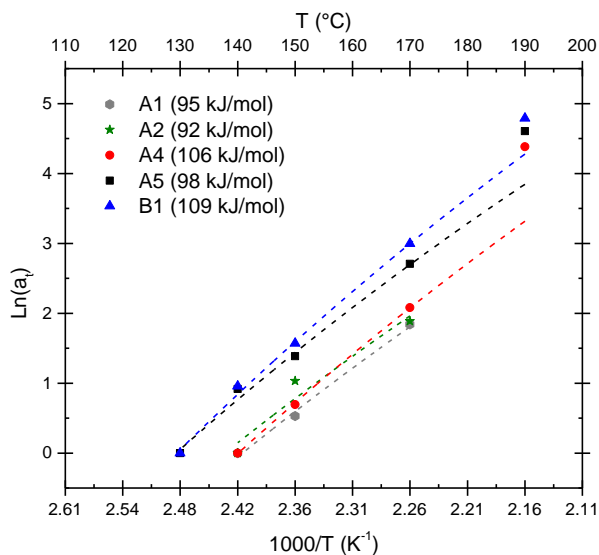


Figure III-132 : courbe maîtresse ( $T_{\text{réf.}} = 140^{\circ}\text{C}$ ) de l'augmentation de Tg pour le matériau A1

La Figure III-133 montre les droites d'Arrhenius pour les différents matériaux industriels. On observe que la forte dispersion des résultats rend difficile la corrélation des résultats avec les autres échelles.



**Figure III-133 : courbes d'Arrhenius du facteur de glissement en temps pour l'augmentation de  $T_g$  pour les matériaux A1 (hexagones gris), A2 (étoiles jaunes foncées), A4 (ronds rouges), A5 (carrés noirs) et B1 (triangles bleus)**

Les droites d'Arrhenius du facteur de glissement pour l'apparition des POOH sont présentées en Annexe G par souci de concision.

#### 4. Conclusions sur le vieillissement des EPDM industriels

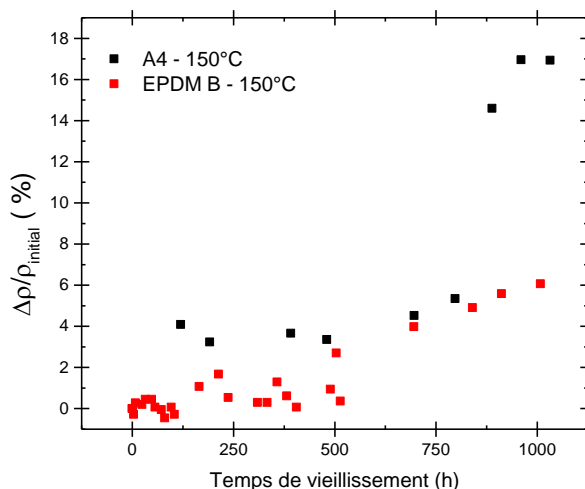
L'analyse multi-échelles du vieillissement des EPDM industriels a permis de mettre en évidence différents mécanismes de vieillissement. Ainsi, le Tableau III-2 récapitule l'ensemble des énergies d'activation obtenues pour les différents matériaux industriels.

Matériau	Perte de masse	TIO	Masse volumique	Tg	C=O	C-H	POOH
A1	140	-	118	95	120	-	-
A2	104	104	106	92	100	100	99
A3	143	-	118	-	122	118	-
A4	112	96	128	106	101	103	105
A5	113	83	108	98	116	111	-
B1	110	93	108	109	101	113	117

**Tableau III-2 : récapitulatif des différentes énergies d'activation (en kJ/mol) obtenue par application du principe d'équivalence temps-température sur plusieurs propriétés pour les différents EPDM industriels**

Il a ainsi été montré que la présence d'un fort taux de noir de carbone (25 wt% pour A1 et 32 wt% pour A3) ralentit considérablement la dégradation de la matrice. Concernant les matériaux avec un faible taux (ou une absence) de noir de carbone, il n'y a pas de différence fondamentale dans leur stabilité relative.

Lorsque le noir de carbone est absent, il est possible de réaliser de nombreuses analyses physico-chimiques. Dès que le TIO s'annule, on observe une forte augmentation de Tg, l'apparition de carbonyles et l'augmentation de la masse volumique etc. De plus, la Figure III-134 montre l'évolution de l'incrément de masse volumique dans le composite formulé industriellement sans noir de carbone (A4) et dans l'EPDM modèle B (traité dans la partie II.2).



**Figure III-134 : incrément de masse volumique au cours du vieillissement à 150°C dans l'air d'un EPDM industriel formulé sans noir de carbone (A4) et de l'EPDM modèle B (1,2 phr de soufre)**

Avant la fin de la période d'induction (TIO non nul), l'incrément de masse volumique est assez proche d'un matériau modèle vierge. Il n'y a pas de forte dégradation de la matrice.

Lorsque le TIO s'annule, le composite subit une très forte augmentation de masse volumique (on passe de 6% à 18%) ce qui n'est pas le cas des EPDM modèles réticulés au soufre.

Cette différence de comportement est donc clairement imputable à la présence des charges minérales de la formulation (45 wt% pour rappel). Ainsi, la présence de charges minérales catalyse fortement la dégradation des matériaux industriels, ce qui nuit à la durée de vie de ces matériaux. Les cations métalliques présents dans les charges sont probablement des sites d'amorçage qui favorisent l'apparition des radicaux dans la matrice EPDM (et donc la réaction avec l'oxygène). Pour ralentir cette forte dégradation et garantir une durée de vie suffisante en service, l'ajout d'antioxydants est obligatoire.

Cette plus grande sensibilité à la dégradation des matériaux formulés a permis de faire une étude sur un intervalle de températures beaucoup plus large (entre 120°C et 190°C) que pour les matériaux modèles (entre 150°C et 170°C).

Enfin, augmenter la température pour accélérer le vieillissement est un véritable danger pour la prédiction de la durée de vie. En effet, on a observé qu'accélérer le vieillissement à 190°C des composites provoque des déviations de la loi d'Arrhenius. La dégradation est plus rapide que prévu par la loi d'Arrhenius obtenue sur l'intervalle 120°C-170°C. Ce résultat est en accord avec les conclusions du Chapitre 1 sur les dangers et les limitations de l'utilisation de la loi d'Arrhenius. Ainsi, pour l'EPDM réticulé au soufre, 170°C semble être la température de vieillissement accélérée maximale à ne pas dépasser d'après cette étude. Concernant la limite basse d'extrapolation, la littérature mentionne 100°C [3]. En dessous de cette dernière, l'énergie d'activation du processus global d'oxydation passe de 120 kJ/mol à 80 kJ/mol. Si 120 kJ/mol est en effet en bon accord avec mes résultats, la valeur de 80 kJ/mol n'a pas pu être vérifiée.

## Conclusion sur le vieillissement thermo-oxydant

La grande quantité de matériaux étudiés a permis de cerner avec précision l'influence de la formulation sur le vieillissement. Avant de pouvoir comprendre le vieillissement des EPDM industriels (avec son cocktail d'additifs), il est fondamental de comprendre le vieillissement de la matrice élastomère seule.

On a montré que pour un même polymère linéaire de départ, le système de réticulation a une importance fondamentale sur le mécanisme de vieillissement. L'EPDM réticulé au peroxyde a une période d'induction à l'oxydation beaucoup plus courte que l'EPDM réticulé au soufre. L'EPDM réticulé au peroxyde subit à l'échelle macromoléculaire majoritairement des coupures de chaînes puis, dans un second temps, une réticulation. En revanche, l'EPDM réticulé au soufre subit uniquement une réticulation au cours du vieillissement. Les produits d'oxydation sont aussi beaucoup plus concentrés dans l'EPDM réticulé au peroxyde que dans le système réticulé au soufre.

Concernant le taux de soufre, il n'a pas d'impact fondamental sur la stabilité thermique. Dans une analyse au second ordre, on peut dire que plus le taux de soufre est fort, plus la stabilité thermique de l'EPDM est importante (car l'absorbance des carbonyles est légèrement plus faible et la diminution de la masse molaire entre nœuds de réticulation est plus lente).

L'étude des matériaux modèles a permis de faire de nombreuses corrélations entre les différentes échelles d'analyse et de trouver de nombreux marqueurs de vieillissement potentiels (notamment la masse volumique ou la concentration en carbonyle), ce qui a ensuite facilité l'étude des matériaux industriels. L'ajout de charges minérales provoque une accélération de la dégradation. Pour lutter contre cela, il est nécessaire d'ajouter des antioxydants qui rallongent considérablement la durée de vie des matériaux. Le noir de carbone augmente la stabilité thermique des matériaux.

## Références Bibliographiques

- [1] T. Colclough, J. Cunneen et G. Higgins, «Oxidative aging of natural rubber vulcanizates. Part III. Crosslinks scission in monosulfidic networks,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 12, pp. 295-307, 1968.
- [2] M. B. Hassine, PhD thesis : Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid, 2013.
- [3] M. Celina, K. Gillen et R. Assink, «Accelerated aging and life time prediction : review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes,» *Polym. Deg. Stab.*, vol. 90, pp. 395-404, 2005.
- [4] M. D. Cruz, L. V. Schoors, K. Benzarti et X. Colin, «Thermo-oxidative degradation of additive free polyethylene. Part I. Analysis of chemical modifications at molecular and macromolecular scales,» *J. Appl. Polym. Sci.*, 2016.
- [5] F. Delor, G. Teissedre, M. Baba et J. Lacoste, «Ageing of EPDM-2. Role of hydroperoxides in photo- and thermo-oxidation,» *Polym. Deg. Stab.*, Vols. 1 sur 2321-331, n° 160, p. 60, 1998.
- [6] X. Colin et J. Verdu, «Aging of organic matrix composite materials,» chez *Wiley Encyclopedia of Composites, 2nd Edition*, John Wiley & Sons, 2012.
- [7] P. Pubellier, PhD thesis : Influences de charges micrométriques sur le vieillissement de composites à matrice polymère, 2017.





## Chapitre 4 : Vieillessement humide

---

Introduction .....	187
I. Etude des matériaux à l'état initial .....	188
1. Matrices sans charges .....	188
a. Détermination de la solubilité .....	188
i. Mesure expérimentale .....	188
ii. Modélisation.....	190
b. Détermination du coefficient de diffusion.....	195
2. Matrices avec charges .....	197
a. Fort taux de noirs de carbone.....	197
b. Faible taux ou absence de noirs de carbone.....	200
3. Simulation du comportement des matrices chargées .....	202
a. Caractérisation des charges seules .....	202
b. Loi des mélanges .....	204
i. Fort taux de noirs de carbone.....	205
ii. Faible taux ou absence de noirs de carbone.....	205
4. Conclusion sur la prise d'eau à l'état initial .....	207
II. Influence du vieillissement thermo-oxydant sur les propriétés de transport d'eau dans l'EPDM réticulé au peroxyde.....	208
1. Comportement sous atmosphère humide.....	208
a. Détermination de la solubilité .....	208
i. Mesure expérimentale .....	208
ii. Modélisation.....	210
b. Détermination du coefficient de diffusion et de la perméabilité.....	213
2. Comportement en immersion dans l'eau distillée.....	215
a. Cinétique de diffusion .....	215
b. Détermination de la solubilité maximale.....	219
3. Conclusion .....	221
III. Influence du vieillissement thermo-oxydant sur les propriétés de transport d'eau dans l'EPDM réticulé au soufre .....	222
1. Comportement sous atmosphère humide.....	222
a. Détermination de la solubilité .....	222
i. Mesure expérimentale .....	222
ii. Modélisation.....	224
b. Détermination du coefficient de diffusion et de perméabilité .....	228
2. Comportement en immersion dans l'eau distillée.....	230
a. Détermination de la diffusion.....	230

i.	Solution de Crank .....	230
ii.	Modèle de Carter-Kibler .....	233
iii.	Modèle d'hydrolyse .....	237
3.	Conclusions.....	241
IV.	Influence du vieillissement thermo-oxydant sur les propriétés de transport d'eau des EPDM industriels.....	242
1.	Détermination de la solubilité .....	242
a.	Présentation de la loi des mélanges .....	242
b.	Simulation dans le cas d'un fort taux en noirs de carbone .....	243
i.	Identification de la loi de comportement de la matrice EPDM .....	244
ii.	Comparaison entre les deux marqueurs de vieillissement .....	245
iii.	Généralisation aux formulations avec un très fort taux en noirs de carbone .....	246
c.	Simulation dans le cas d'un taux « intermédiaire » en noirs de carbone .....	247
d.	Simulation dans le cas d'une absence de noir de carbone .....	249
2.	Détermination de la diffusion.....	251
3.	Conclusion .....	253
	Conclusion du chapitre.....	254
	Références Bibliographiques.....	255

## Introduction

Lorsque les matériaux sont en contact avec l'humidité de l'air ou immergés dans l'eau, une concentration maximale d'eau est atteinte quasi-instantanément en surface des matériaux. Ce gradient de concentration d'eau, entre la surface et l'intérieur de l'échantillon, provoque ensuite la diffusion de l'eau dans le matériau. La méthode la plus classique pour suivre la sorption d'eau dans un matériau est la méthode gravimétrique. L'objectif de ce chapitre est de déterminer les mécanismes responsables de l'absorption d'eau dans les matériaux EPDM et l'influence du vieillissement thermique sur ces mécanismes. En effet, on a vu, dans le Chapitre 3, que les modifications induites par le vieillissement thermiques sont nombreuses :

- Apparition de nouvelles fonctions chimiques modérément (esters, cétones et aldéhydes) et très polaires (acides, hydroxyles et hydroperoxydes).
- Modification de la densité de réticulation du réseau macromoléculaire avec les processus de coupures de chaîne et de réticulation.

Comme cela a été montré, les matériaux industriels ont une formulation complexe avec la présence d'une grande variété et quantité de charges. Ainsi, cette partie sera introduite par une étude des propriétés de transport d'eau dans les différents matériaux à l'état initial d'abord dans les matériaux modèles (i.e. matrice EPDM seule), puis dans les matériaux industriels (étude de l'influence des charges). Ensuite, la seconde partie détaillera l'influence du vieillissement thermique sur les mécanismes d'absorption d'eau dans les matériaux modèles, puis dans les matériaux industriels.

Chaque partie sera divisée en deux sous-parties s'intéressant séparément à la cinétique de diffusion et à la solubilité (i.e. quantité d'eau maximale à l'équilibre). Des outils de modélisation seront utilisés pour vérifier la validité des mécanismes supposés.

## I. Etude des matériaux à l'état initial

Les EPDM sont des matériaux qui sont connus et reconnus pour leur grande hydrophobicité. En effet, la structure chimique des chaînes est apolaire et il existe donc très peu d'interaction entre l'eau et les groupes chimiques de la matrice polymère. Pour rappel, sauf indication contraire, les mesures de sorption ont été faites à 70°C.

### 1. Matrices sans charges

Pour déterminer les mécanismes responsables de l'absorption d'eau dans la matrice, on va commencer par étudier l'évolution de la solubilité avec l'activité en eau (i.e. la concentration maximale à l'équilibre en eau, voir encadré bleu sur la Figure IV- 1) puis on se concentrera, dans un second temps, sur l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de l'activité en eau (voir encadré vert sur la Figure IV- 1).

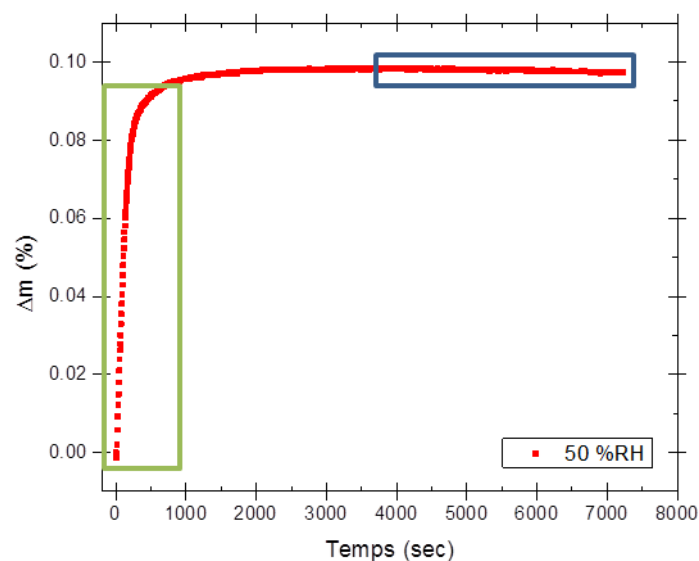


Figure IV- 1 : exemple d'une courbe de sorption (50 %RH, 70°C) pour l'EPDM B

#### a. Détermination de la solubilité

##### i. Mesure expérimentale

Les Figure IV-2 et Figure IV-3 montrent l'évolution de la prise de masse maximale d'eau (à l'équilibre) en fonction de l'activité en eau. Il y a quatre observations importantes :

- La masse maximale d'eau absorbée est plus faible dans l'EPDM réticulé au peroxyde que dans les EPDM réticulés au soufre.
- Si on affine l'observation, l'EPDM A (avec 4 phr de soufre) absorbe un petit peu plus d'eau que l'EPDM B (avec 1,2 phr de soufre). L'ajout de soufre augmente donc légèrement la quantité d'eau absorbée.
- Lorsque l'activité en eau est supérieure à 0,9, la prise en eau s'accélère brutalement pour les trois matériaux (à titre d'exemple, la prise en masse passe de 0,35% à 1,5% pour l'EPDM C).

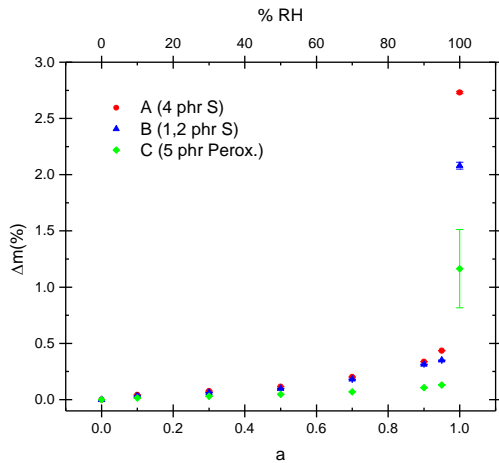


Figure IV-2 : isotherme de sorption pour une activité en eau comprise entre 0 et 1 pour les 3 EPDM modèles

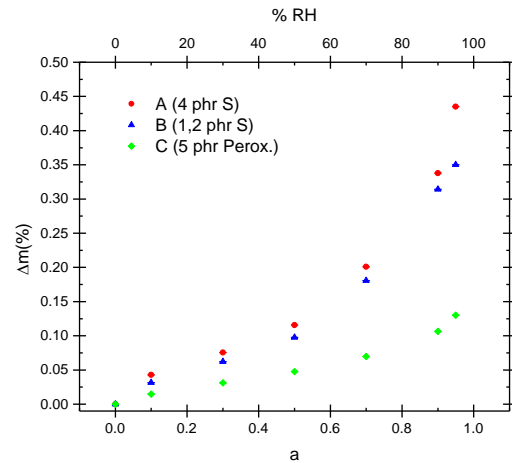


Figure IV-3 : zoom sur l'isotherme de sorption entre une activité comprise entre 0 et 0,98 (avec  $\Delta m < 0,5\%$ ) pour les 3 EPDM modèles

- L'erreur relative obtenue par DVS (sur l'intervalle d'activité 0-0,98) est autour de 5%, tandis que pour le test en immersion (l'activité égale à 1), l'erreur relative peut monter jusqu'à 30%. En effet, les erreurs expérimentales sont nombreuses sur le test en immersion. Il y a beaucoup de manipulation de l'échantillon, il faut faire attention à la façon d'essuyer l'échantillon en surface pour retirer l'eau ruisselante avant de le peser, on utilise une balance de laboratoire précise à 0,01 mg pour déterminer une prise en masse de 1,5%, etc.

Ajouter du soufre dans la matrice augmente légèrement la solubilité de l'eau dans la matrice. Cette augmentation s'explique une électronégativité des atomes de soufre ( $\chi = 2,58$  sur l'échelle de Pauling [1]) légèrement plus importante que celle des atomes de carbone ( $\chi = 2,55$  sur l'échelle de Pauling [1]). Pour expliquer la valeur élevée de la prise en masse d'eau lors du test en immersion, on peut avancer plusieurs hypothèses :

- La formation de clusters d'eau dans le matériau. En effet, le volume libre des chaînes polymères est assimilable à des cavités (d'une taille que l'on discutera par la suite) qui peuvent accueillir des molécules d'eau. La formation de clusters est favorisée puisque la matrice EPDM est très hydrophobe (car apolaire) et l'eau ne trouve donc pas d'affinité particulière avec cette dernière. Les molécules se regroupent donc entre elles.
- L'effet du gonflement. L'élastomère est un matériau élastique et on peut envisager un gonflement induit par la formation de clusters d'eau. En effet, si la force induite par les clusters d'eau est supérieure à la contrainte de rappel élastique du matériau, le matériau va pouvoir gonfler et donc accumuler encore plus d'eau.

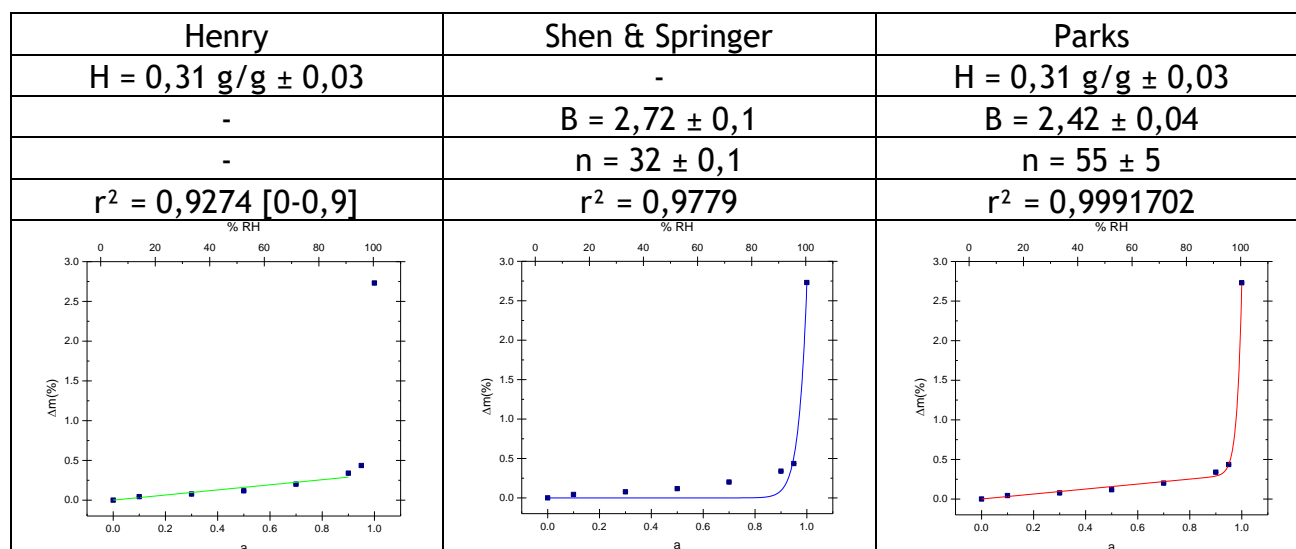
Au chapitre 1, on a présenté les différents modèles de sorption d'eau. Certains sont dérivés de mécanismes responsables de l'absorption d'eau. D'autres sont totalement empiriques. Dans la section suivante, on va confronter les modèles qui présentent un sens physique aux données expérimentales pour tenter d'identifier les mécanismes.

## ii. Modélisation

Le Tableau IV-1 récapitule l'ensemble des paramètres obtenus pour les différentes modélisations sans interaction physico-chimique entre l'eau et la matrice EPDM.

On observe que le modèle de Henry ne permet pas de prédire la formation de clusters dans la matrice (convergence du modèle sur l'intervalle d'activité [0-0,9]). A l'inverse, le modèle de Shen & Springer permet de modéliser uniquement la phase de clusterisation. Ainsi, le modèle de Parks, qui combine les deux approches précédentes, permet de corréliser les données expérimentales avec une bonne précision.

Il est important de noter que le modèle de Shen & Springer (et donc le second terme du modèle de Parks par extension) est ajusté sur seulement deux points expérimentaux. Ainsi, la dépendance des paramètres de ces modèles par rapport au point en immersion est très importante. Or, l'incertitude sur la masse à l'équilibre du point en immersion est également importante. Donc les valeurs des paramètres « B » et « n » sont à considérer avec prudence sur l'intervalle complet d'activité 0-1.



**Tableau IV-1 : modélisation de l'isotherme de sorption de l'EPDM A à 70°C par les équations de : a) Henry, b) Shen&Springer, c) Parks. Les valeurs des différents paramètres sont mentionnées ainsi que leur marge d'erreur (i.e. intervalle de confiance à 95 %)**

Le Tableau IV-2 montre la corrélation du modèle de Parks avec les données expérimentales pour les trois EPDM modèles différents. On observe que le coefficient de corrélation est très bon. De plus, on retrouve l'influence du soufre qui augmente la constante de Henry associée au matériau.

EPDM A (4 phr de soufre)	EPDM B (1,2 phr de soufre)	EPDM C (5 phr de peroxyde)
H = 0,31 g/g ± 0,03	H = 0,29 g/g ± 0,03	H = 0,108 g/g ± 0,005
B = 2,42 ± 0,04	B = 1,79 ± 0,04	B = 1,056 ± 0,008
n = 55 ± 5	n = 60 ± 11	n = 71 ± 6
r <sup>2</sup> = 0,9991702	r <sup>2</sup> = 0,998262	r <sup>2</sup> = 0,999828

**Tableau IV-2 : modélisation des isothermes de sorption des 3 EPDM modèles à 70°C par l'équation de Parks. Les valeurs des différents paramètres sont mentionnées ainsi que leur marge d'erreur (i.e. intervalle de confiance à 95 %)**

Même si les paramètres « B » et « n » sont à considérer avec précaution comme on l'a vu précédemment, on peut essayer de vérifier l'hypothèse de formation de clusters dans le volume libre. La PALS (Positron annihilation lifetime spectroscopy) est une technique expérimentale qui permet d'estimer la distribution volumique du volume libre dans les matériaux polymères [2]. Le Tableau IV-3 est un tableau non exhaustif des mesures de volume libre moyen faite par PALS pour différentes matrices polymère. On observe que le volume moyen pour un EPDM vulcanisé au soufre est de 190 Å<sup>3</sup>. En supposant que les cavités sont sphériques, le rayon moyen est environ de 3,6 Å.

Matrice polymère	Volume libre moyen mesuré (Å <sup>3</sup> )	Rayon moyen supposé pour une sphère (Å)	Références
HDPE	25	1,80	[3]
PS	92	2,80	[4]
Nylon (PA6)	93	2,81	[5]
PP	106	2,93	[6]
Epoxy	130	3,14	[7]
EPDM vulcanized	190	3,57	[8]
PDMS	280	3,89	[9]
Amorphous PTFE	350	4,37	[10]

**Tableau IV-3 : Volume libre moyen mesuré par PALS pour différentes matrices polymères et rayon moyen estimé en considérant des cavités sphériques**

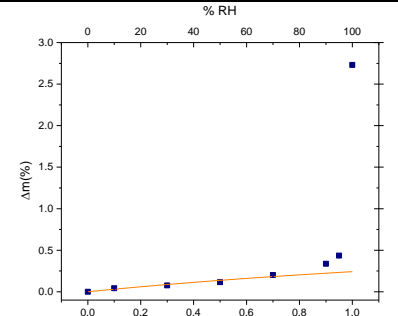
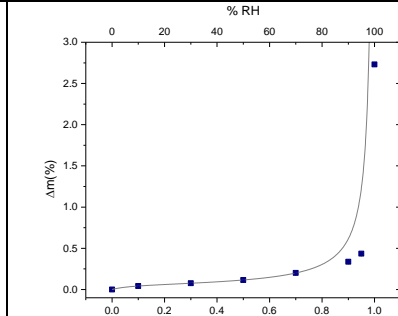
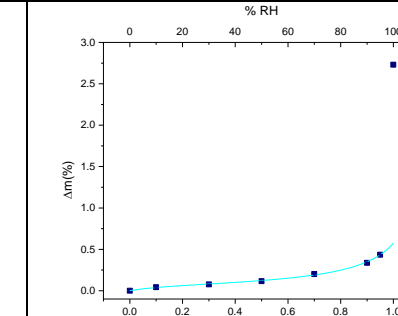
Si l'on assimile la molécule d'eau à une sphère dure, son rayon est 1,43 Å. On peut ainsi envisager la formation de cluster constituée de 2-3 molécules d'eau environ.

Comme on l'a vu dans le Chapitre 1, le paramètre « n » du modèle de Parks permet d'estimer la taille relative des clusters d'eau présente dans la matrice. En tenant compte



du test en immersion, le paramètre « n » varie entre 55 et 71, donc très largement supérieure à la taille des cavités disponible. On peut donc supposer qu'il y a gonflement lors du test en immersion. Ce gonflement va conduire à une surestimation de la quantité d'eau qui est admissible dans la matrice sans déformation. Pour confirmer cette hypothèse, on va maintenant tenter de modéliser les courbes expérimentales avec les modèles qui tiennent compte des interactions eau/matrice.

Le Tableau IV-4 récapitule l'ensemble des modélisations avec les modèles qui dérivent du modèle de Langmuir. Comme le modèle de Henry, le modèle de Langmuir ne permet pas de mettre en évidence le phénomène de clusterisation (convergence du modèle seulement sur l'intervalle d'activité [0-0,7]). Cependant, les modèles de BET et GAB ne convergent pas sur l'ensemble de l'intervalle d'activité [0-1]. En effet, le modèle de BET converge uniquement sur l'intervalle d'activité [0-0,7] et celui de GAB sur [0-0,98].

Langmuir	BET	GAB
$C_L = 0,32 \pm 0,03$	$C_B = 14,4 \pm 0,5$	$C_G = 8 \pm 3$
-	$W_n = 0,0619 \text{ g/g} \pm 0,0002$	$W_n = 0,082 \text{ g/g} \pm 0,007$
-	-	$k = 0,86 \pm 0,02$
$r^2 = 0,953474 [0-0,7]$	$r^2 = 0,999620 [0-0,7]$	$r^2 = 0,9978670 [0-0,95]$
		

**Tableau IV-4 : modélisation de l'isotherme de sorption de l'EPDM A à 70°C par les équations de : a) Langmuir ; b) BET et c) GAB. Les valeurs des différents paramètres sont mentionnés ainsi que leur marge d'erreur (i.e. intervalle de confiance de 95 %)**

Ainsi, le point en immersion semble encore une fois singulier lorsqu'on utilise les modèles tenant compte des interactions eau/polymère. Le modèle de GAB est celui qui décrit le mieux les résultats expérimentaux sur la gamme d'humidité la plus large possible. Il sera donc comparé aux données obtenues avec le modèle de Parks par la suite.

Le Tableau IV-5 récapitule l'ensemble des paramètres des modèles de GAB optimisés sur l'intervalle d'activité [0-0,95] pour les trois EPDM modèles. On observe que la quantité d'eau ayant une interaction directe avec la matrice augmente en présence de soufre, ce qui confirme que l'interaction soufre/eau favorise son insertion dans la matrice (via paramètre  $W_n$ ). On observe que la constante d'interaction eau/EPDM est globalement identique avec une valeur autour de 8 (via le paramètre  $C_G$ ). Enfin, la présence de soufre augmente la stabilité des clusters et la condensabilité des couches d'eau successives sur la première couche d'eau en interaction directe avec la matrice (via le paramètre  $k$ ).

EPDM A (4 phr de soufre)	EPDM B (1,2 phr de soufre)	EPDM C (5 phr de peroxyde)
$C_G = 8 \pm 3$	$C_G = 8 \pm 3$	$C_G = 8 \pm 2$
$W_n = 0,082 \text{ g/g} \pm 0,007$	$W_n = 0,077 \text{ g/g} \pm 0,007$	$W_n = 0,034 \text{ g/g} \pm 0,002$
$k = 0,86 \pm 0,02$	$k = 0,84 \pm 0,02$	$k = 0,79 \pm 0,02$
$r^2 = 0,9978670 [0-0,95]$	$r^2 = 0,992264 [0-0,95]$	$r^2 = 0,99904 [0-0,95]$

**Tableau IV-5 : modélisation des isothermes de sorption des 3 EPDM modèles à 70°C par l'équation de GAB. Les valeurs des différents paramètres sont mentionnées ainsi que leur marge d'erreur (i.e. intervalle de confiance de 95 %).**

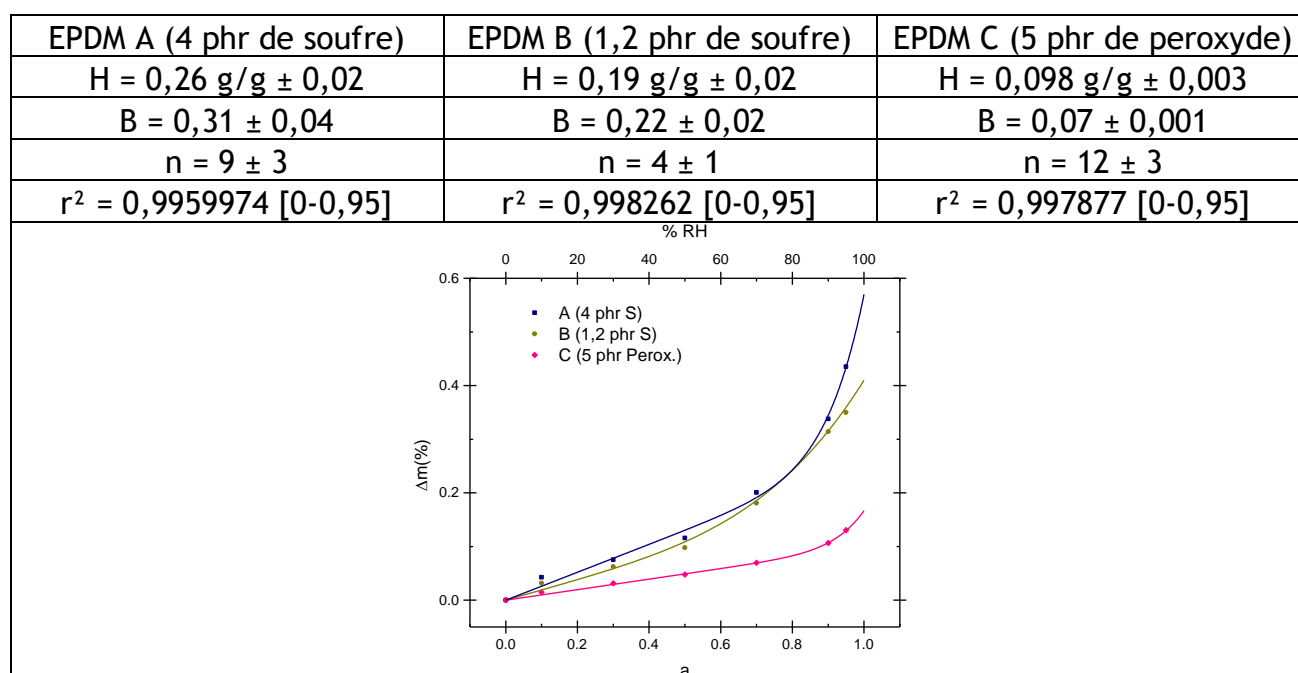
Comme mentionnée dans le Chapitre 1, le modèle d'ENSIC est un modèle qui dérive de la théorie de Flory et permet de rendre compte de l'affinité relative d'un solvant et d'une matrice. Ainsi, le Tableau IV-6 récapitule l'ensemble des paramètres obtenus avec le modèle de ENSIC optimisé sur l'intervalle d'activité [0-0,95] pour les trois EPDM.

Comme pour les modèles qui dérivent de celui de Langmuir, ce modèle ne converge pas lorsque l'on tient compte du point en immersion.

EPDM A (4 phr de soufre)	EPDM B (1,2 phr de soufre)	EPDM C (5 phr de peroxyde)
$k_s = 2,4 \pm 0,1$	$k_s = 2,2 \pm 0,2$	$k_s = 1,5 \pm 0,2$
$k_p = 0,11 \pm 0,02$	$k_p = 0,100 \pm 0,009$	$k_p = 0,052 \pm 0,006$
$r^2 = 0,985778 [0-0,95]$	$r^2 = 0,9963497 [0-0,95]$	$r^2 = 0,98872 [0-0,95]$

**Tableau IV-6 : modélisation des isothermes de sorption des 3 EPDM modèles à 70°C par l'équation de ENSIC. Les valeurs des différents paramètres sont mentionnées ainsi que leur marge d'erreur (i.e. intervalle de confiance de 95 %).**

Cependant, on observe que la corrélation du modèle de ENSIC est un peu moins bonne qu'avec le modèle de GAB, mais l'évolution des paramètres est intéressante. En effet, on observe que la constante d'interaction entre l'eau des couche i/couche i-1 (via le paramètre  $k_s$ ) est beaucoup plus importante que la constante d'interaction eau/polymère (via le paramètre  $k_p$ ). On confirme ainsi que la formation de clusters est largement favorisée dans les trois EPDM étudiés qui présentent clairement un caractère hydrophobe. Sur l'ensemble des points où l'on tient compte des interactions eau/polymère pour décrire l'évolution de la masse à l'équilibre en fonction de l'activité, on remarque que le point en immersion sort de la prédiction du modèle. Par souci de comparaison, le Tableau IV-7 récapitule l'ensemble des paramètres du modèle de Parks, mais maintenant optimisés sur l'intervalle d'activité réduit [0-0,95] pour les trois EPDM modèles. On observe que la tendance est inchangée pour l'évolution de la constante de Henry (i.e. paramètre H), en revanche, la taille des clusters (via le paramètre n) est beaucoup plus proche de la tailles des cavités sphériques de volume libre disponible (2-3 molécules d'eau).



**Tableau IV-7 : modélisation des isothermes de sorption des 3 EPDM modèles à 70°C par l'équation de Parks sur un intervalle d'activité réduit [0-0,95]. Les valeurs des différents paramètres sont mentionnées ainsi que leur marge d'erreur (i.e. intervalle de confiance de 95 %).**

Pour les EPDM soufrés, on observe que la taille des clusters d'eau augmente avec la quantité de soufre, ce qui semble être lié à la multiplication des ponts poly-soufrés. Pour l'EPDM au peroxyde, on observe que la taille des clusters est encore plus importante. On verra par la suite que la réticulation de cet EPDM est loin d'être parfaite car probablement hétérogène (variabilité importante de la masse entre deux nœuds de réticulation successifs).

L'étude du coefficient de diffusion d'eau qui va suivre, permettra définitivement de montrer l'influence du gonflement de la matrice sur le transport d'eau dans les EPDM.

## b. Détermination du coefficient de diffusion

Pour déterminer le coefficient de diffusion, on a utilisé la décomposition de Crank avec comme condition aux limites, l'égalité de l'activité en eau sur chaque face de l'échantillon. Les Figure IV-4 et Figure IV-5 montrent l'évolution de la cinétique de prise d'eau (mesurée par DVS) en fonction de l'humidité relative autour de l'échantillon entre 10 %HR et 95 %HR. Les modélisations avec la solution de Crank sont en pointillés. Pour les EPDM modèles réticulés au soufre, on observe que la solution de Crank reproduit très bien les résultats expérimentaux jusqu'à 50 %HR, puis des déviations sont perceptibles à partir de 70 %HR. Au-delà de 70 %HR, même si la solution de Crank rend compte de la tendance, on observe que la cinétique déterminée par la modélisation est plus rapide que celle observée expérimentalement. La déviation est plus marquée pour le matériau riche en soufre.

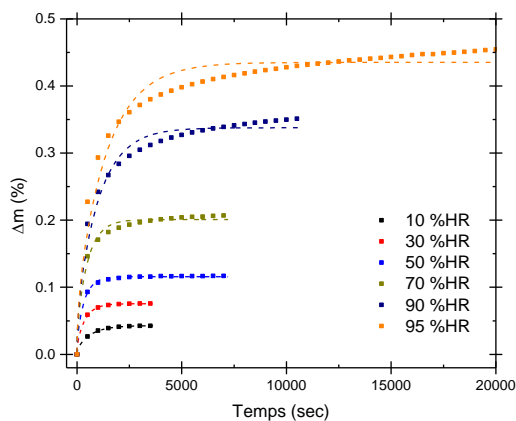


Figure IV-4 : évolution de la cinétique de sorption d'eau en fonction de l'humidité relative pour l'EPDM A (4 phr de soufre)

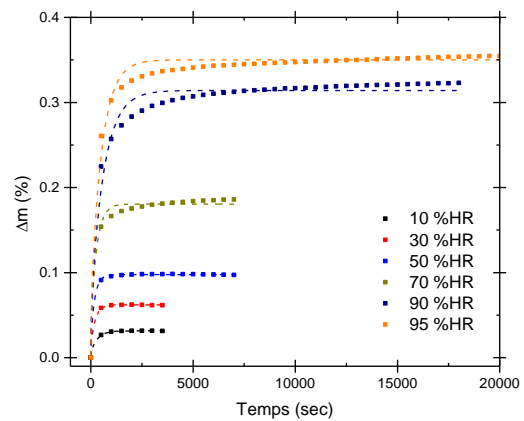


Figure IV-5 : évolution de la cinétique de sorption d'eau en fonction de l'humidité relative pour l'EPDM B (1,2 phr de soufre)

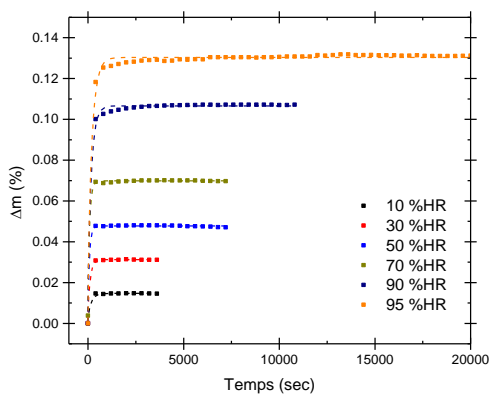


Figure IV-6 : évolution de la cinétique de sorption d'eau en fonction de l'humidité relative pour l'EPDM C (5 phr de peroxyde)

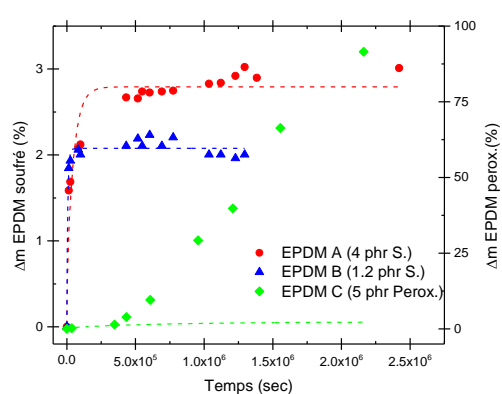


Figure IV-7 : évolution de la cinétique de sorption d'eau lors du test en immersion pour les trois EPDM modèles.

La Figure IV-6 montre l'évolution de la cinétique de prise d'eau en fonction de l'humidité relative pour l'EPDM réticulé au peroxyde. On observe que la déviation aux hautes humidités relatives est beaucoup moins marquée que pour les matériaux réticulés au soufre.

La Figure IV-7 montre la cinétique de prise d'eau des trois EPDM modèles en fonction du temps en immersion dans l'eau distillée à 70°C. Comme on l'a vu précédemment, la précision de mesure est moins importante pour le test en immersion que pour les tests en DVS. Ainsi, il est difficile de mettre en évidence le gonflement des EPDM réticulés au soufre. En revanche, le comportement de l'EPDM réticulé au peroxyde (en losanges verts) est assez imprévu. On observe que sur les premières heures d'immersion, la masse semble tendre vers une masse d'équilibre, mais à partir d'un temps plus long d'immersion, on observe une soudaine augmentation de la masse de l'échantillon. L'EPDM réticulé au peroxyde se comporte comme une éponge en passant de 1,5 % jusqu'à 90 % de prise d'eau. Le test a été arrêté lorsque le matériau n'était plus manipulable. En effet, la quantité d'eau est tellement importante dans le matériau que ce dernier n'avait plus aucune résistance mécanique (comme on peut le voir sur la Figure IV-8).



Figure IV-8 : EPDM C après test en immersion à 70°C

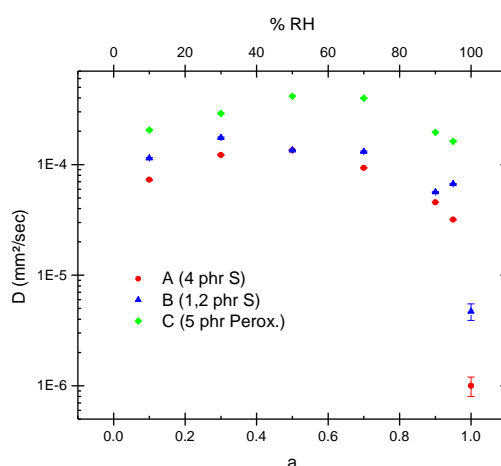


Figure IV-9 : évolution du coefficient de diffusion d'eau en fonction de l'activité en eau dans les 3 EPDM modèles

Cette forte augmentation de prise en eau est donc imputable à un gonflement important du matériau. Ce fort gonflement visible uniquement pour la formulation réticulée au peroxyde laisse penser que la réticulation est loin d'être optimale, et on confirme les résultats de la littérature qui mentionne que la réticulation au soufre est plus homogène que celle au peroxyde [11].

La Figure IV-9 récapitule l'ensemble des coefficients de diffusion en fonction de l'activité en eau pour les différents EPDM modèles. On observe que le coefficient de diffusion est globalement indépendant de l'humidité relative. Il est plus important dans l'EPDM réticulé au peroxyde ( $\approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{sec}$ ) puis dans l'EPDM B ( $\approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{sec}$ ) et enfin, dans l'EPDM A ( $\approx 8 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^2/\text{sec}$ ). Lors du test en immersion, on observe que ce coefficient de diffusion diminue d'un ordre de grandeur par rapport aux tests en DVS.

L'influence du gonflement sur les mesures de sorption à forte humidité relative ne fait plus de doute. Le gonflement du matériau provoque ainsi une forte prise en eau et un ralentissement de la diffusion d'eau dans le matériau. Si la réticulation n'est pas suffisante pour assurer la cohésion du matériau, les chaînes se désenchevêtrent progressivement jusqu'à la perte totale des propriétés du matériau.

## 2. Matrices avec charges

La formulation des matériaux industriels est rappelée dans le Chapitre 2. Cette section se divisera en deux parties : dans un premier temps, on va s'attacher à décrire l'influence de la température sur la prise en eau des différents matériaux industriels (regroupés en différentes familles de comportement). Dans un second temps, on s'essayera d'identifier les origines de ces différences de comportement.

### a. Fort taux de noirs de carbone

Les matériaux A1 et A3 ont un fort taux de noirs de carbone (25 wt% pour A1 et 32 wt% pour A3). La Figure IV-10 montre l'évolution de la cinétique de sorption à 30°C, 50°C et 70°C en fonction du temps d'exposition à l'humidité. Les traits pleins représentent l'optimisation de la modélisation avec la loi de Crank. On observe que les modélisations sont en accord avec les résultats expérimentaux et que l'effet du gonflement semble toujours marqué lorsque l'activité en eau est supérieure à 0,5.

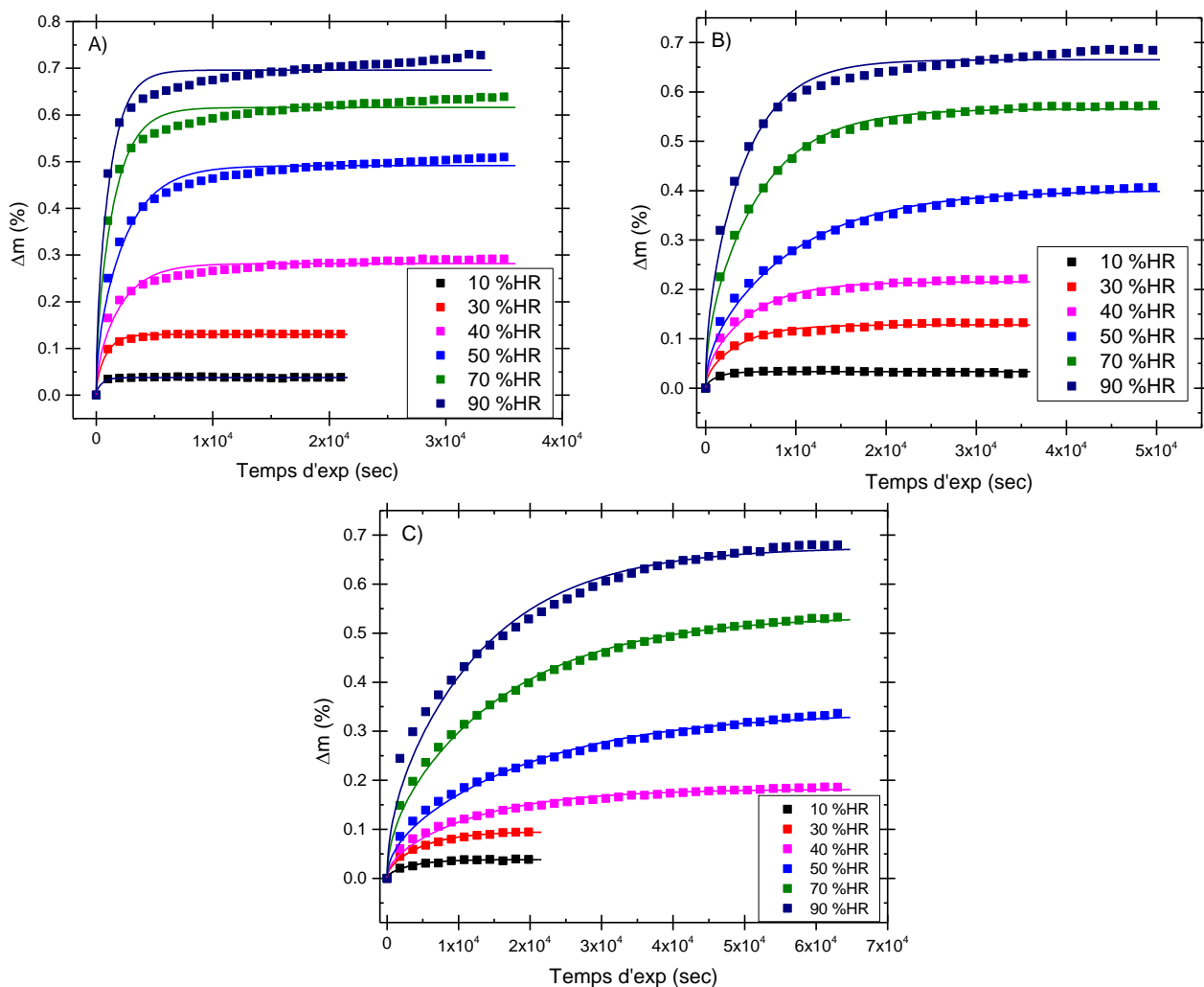


Figure IV-10 : évolution de la cinétique de sorption d'eau en fonction de l'humidité relative pour le matériau A1 à 30°C (graphe A), 50°C (graphe B) et 70°C ( graphe C)

La modélisation permet ainsi de déterminer l'évolution de la solubilité et du coefficient de diffusion. Ainsi, la Figure IV-11 montre l'évolution de la prise d'eau en fonction de l'activité en eau. Quel que soit la température, le comportement du matériau est identique et très particulier :

- On observe une prise en eau plus importante que le comportement décrit par les lois de Parks/GAB pour une activité comprise entre [0,3-0,5].
- On retrouve la forte prise en eau caractéristique du test en immersion.
- La prise en eau augmente avec la température.

Ce comportement en forme de « S » pour une activité en eau comprise entre [0-0,9] est difficile à interpréter et jamais rapporté, à notre connaissance, dans la littérature.

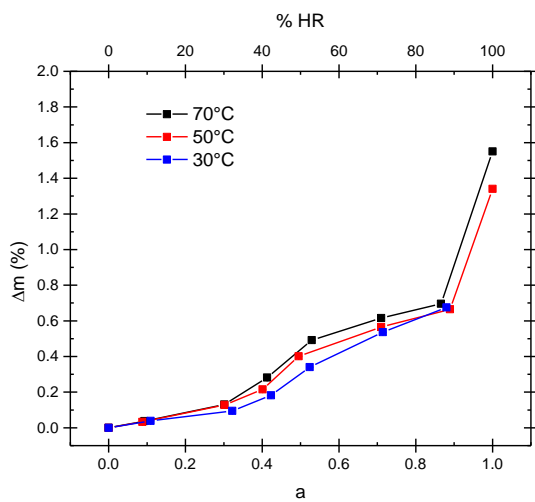


Figure IV-11 : isotherme de sorption du matériau A1 entre 30°C et 70°C

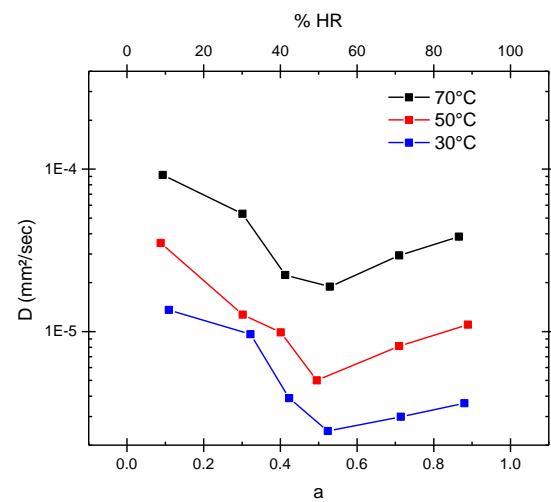


Figure IV-12 : évolution du coefficient de diffusion en fonction de l'activité en eau pour le matériau A1 entre 30°C et 70°C

La Figure IV-12 montre l'évolution du coefficient de diffusion avec l'activité en fonction de la température. Pour une température fixée, le coefficient de diffusion semble constant quel que soit l'activité en eau et on détermine un coefficient de diffusion moyen (noté  $D_{\text{moyen}}$ ). En revanche, on observe un ralentissement de la diffusion lorsque la température diminue. Pour déterminer l'influence de la température sur les propriétés de transport d'eau, on a tracé les droites d'Arrhenius associées :

- Pour la prise en eau, on a tracé la courbe maîtresse sur la température de référence la plus basse (30°C voir Figure IV-13) et la droite Arrhenius associée est présentée en Figure IV-14. On observe que l'énergie d'activation est assez faible (6200 J/mol) ce qui confirme que la température n'a pas une grande influence sur la prise en eau du matériau.
- Pour le coefficient de diffusion, on observe que l'énergie d'activation est beaucoup plus importante (environ 46 kJ/mol voir Figure IV-15).

Ainsi, la température semble avoir une importance beaucoup plus forte sur la cinétique de diffusion que sur la prise en eau dans le matériau. Par manque de temps, cette analyse n'a pas pu être menée sur tous les autres matériaux.

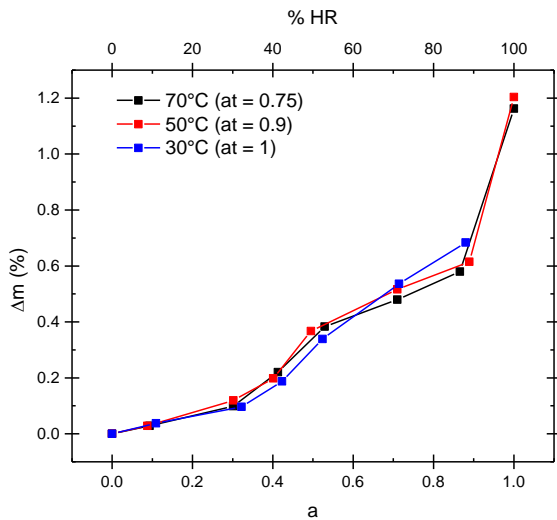


Figure IV-13 : courbe maîtresse de la prise en eau en fonction de l'activité en eau à 30°C (température de référence)

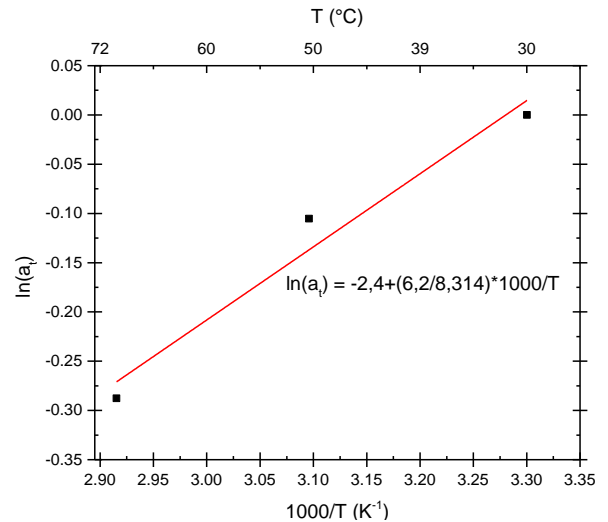


Figure IV-14 : courbe d'Arrhenius du facteur de translation concernant la prise en masse

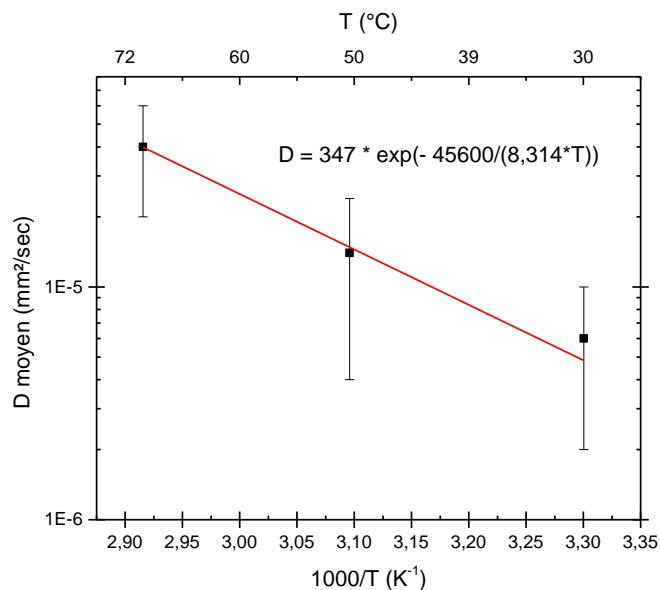


Figure IV-15 : courbe d'Arrhenius associée au coefficient de diffusion moyen

Les Figure IV-16 et Figure IV-17 montrent l'évolution de la prise en eau et du coefficient de diffusion pour le matériau A3 (32 wt% en noirs de carbone) avec l'activité en eau à deux températures. Le comportement de ce matériau est identique au matériau A1. On verra par la suite que la composition des charges explique ce comportement particulier.



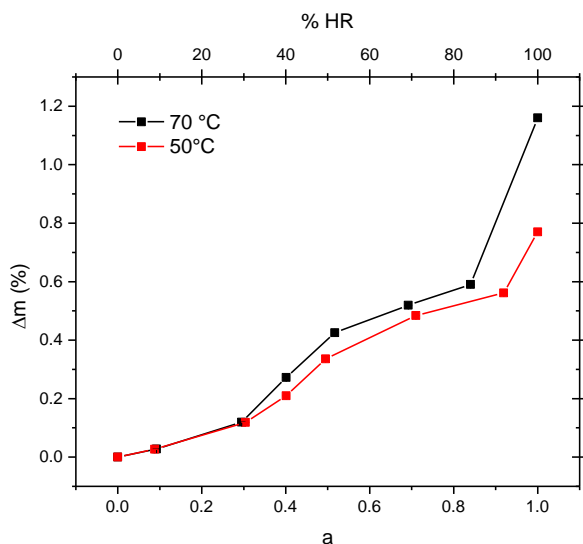


Figure IV-16 : isotherme de sorption du matériau A3 à 50°C et 70°C

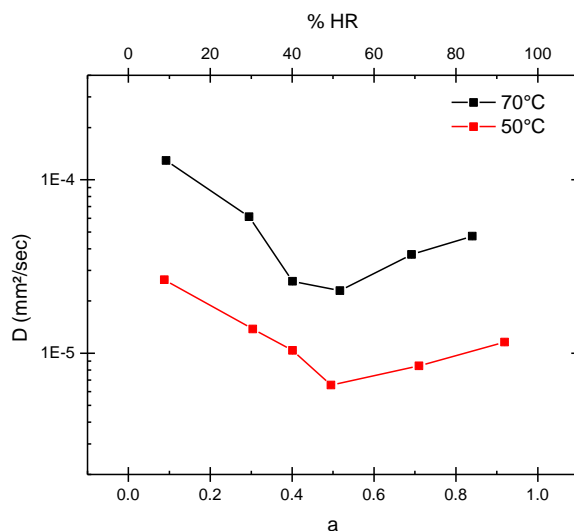


Figure IV-17 : évolution du coefficient de diffusion en fonction de l'activité pour le matériau A3 à 50°C et 70°C

b. Faible taux ou absence de noirs de carbone

La Figure IV-18 montre l'évolution de la prise en eau avec l'humidité relative pour le matériau B1 (10 wt% en noirs de carbone). Lorsque la quantité de noirs de carbone diminue, on observe que la forme en « S » de la masse à l'équilibre avec l'activité en eau disparaît. On retrouve un comportement classique et une légère diminution de la prise en eau avec la température. Lorsque la quantité en noirs de carbone est nulle (cas du matériau A4), on observe un comportement classique avec une faible influence de la température (voir Figure IV-19). Les courbes obtenues pour les matériaux A2 et A5 sont présentées en Annexe K.

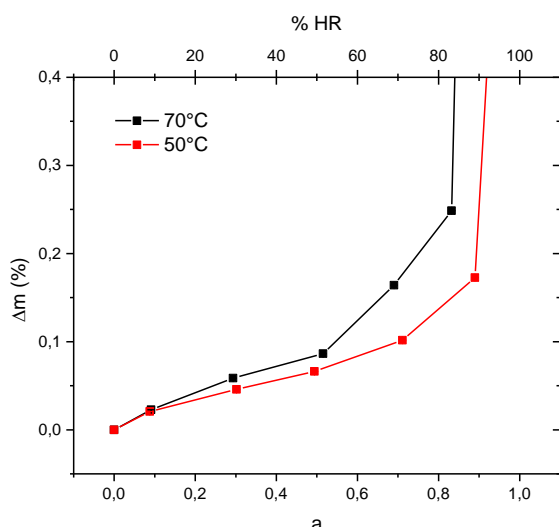
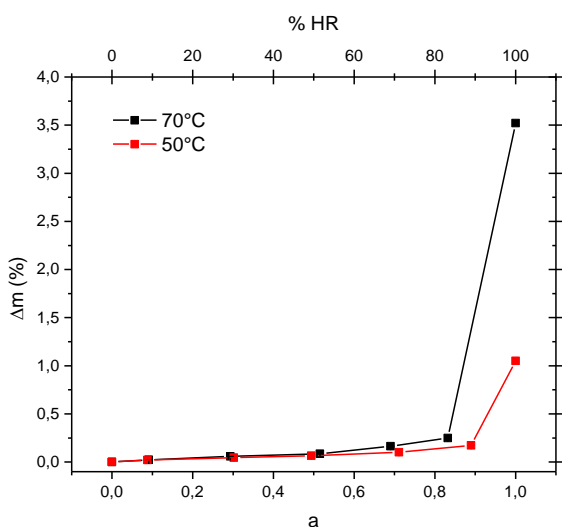


Figure IV-18 : isotherme de sorption du matériau B1 à 50°C et 70°C sur tout l'intervalle (à gauche) et sur l'intervalle réduit [0,0,9] (à droite) d'activité en eau

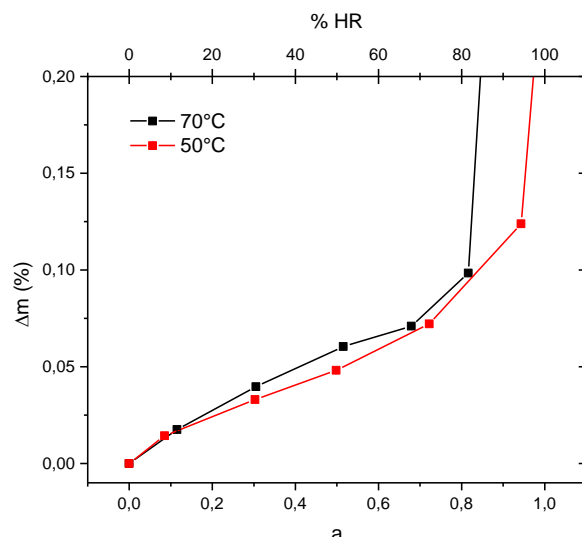
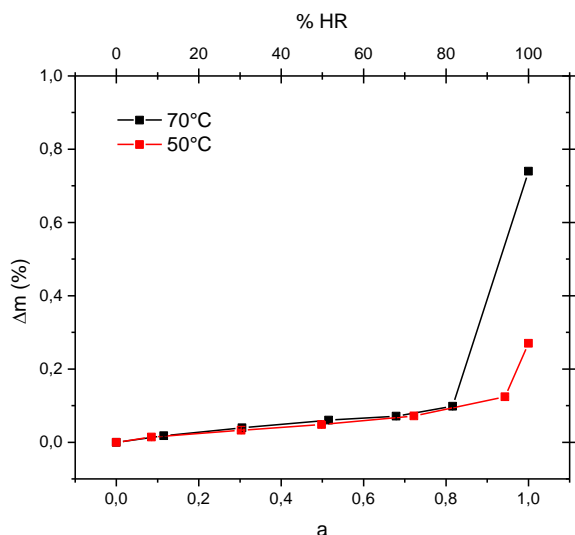


Figure IV-19 : isotherme de sorption du matériau A4 à 50°C et 70°C sur tout l'intervalle (à gauche) et sur l'intervalle réduit [0-0,9] (à droite) d'activité en eau

Les Figure IV-20 et Figure IV-21 montrent l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de l'activité à 70°C et 50°C pour les matériaux B1 et A4. On observe qu'il est quasi-constant avec l'activité et qu'il diminue avec la température. Les courbes obtenues pour les autres matériaux sont rapportées en Annexe K.

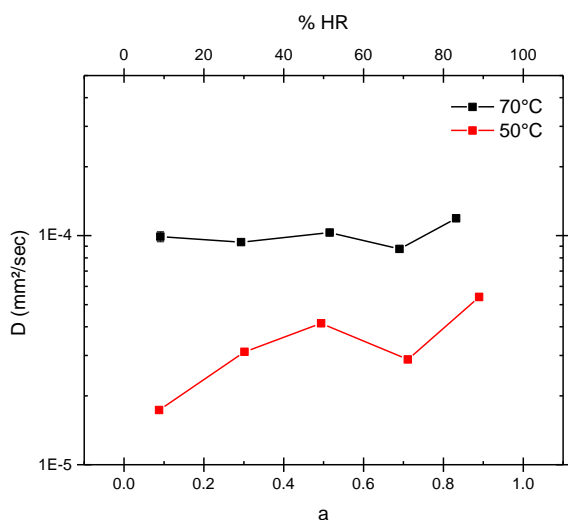


Figure IV-20 : évolution du coefficient de diffusion en fonction de l'activité pour le matériau B1 à 50°C et 70°C

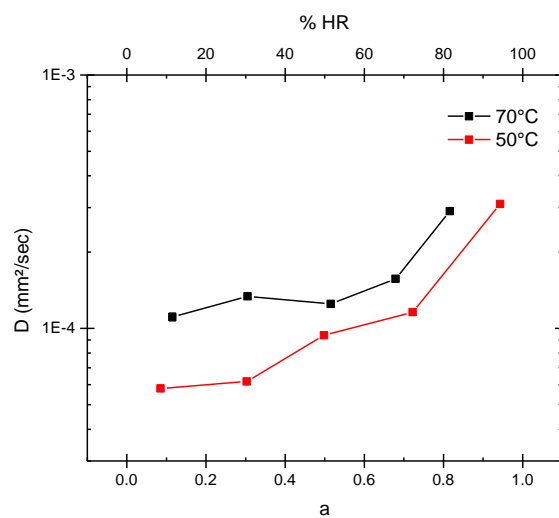


Figure IV-21 : évolution du coefficient de diffusion en fonction de l'activité pour le matériau A4 à 50°C et 70°C

Ainsi, le Tableau IV-8 récapitule l'ensemble des valeurs moyennes obtenues du coefficient de diffusion pour chaque EPDM industriels à 70°C et 50°C. On observe que les matériaux riches en noir de carbone (A1 et A3) ont un coefficient de diffusion plus faible que les autres matériaux à une température donnée.

Matériaux	A1	A2	A3	A4	A5	B1
D (mm <sup>2</sup> /sec) à 70°C	(4 ± 2) *10 <sup>-5</sup>	(7 ± 3) *10 <sup>-4</sup>	(5 ± 4) *10 <sup>-5</sup>	(1,6 ± 0,7) *10 <sup>-4</sup>	(2,5 ± 0,7) *10 <sup>-4</sup>	(1,0 ± 0,1) *10 <sup>-4</sup>
D (mm <sup>2</sup> /sec) à 50°C	(2 ± 1) *10 <sup>-5</sup>	(3 ± 1) *10 <sup>-5</sup>	(1,3 ± 0,7) *10 <sup>-5</sup>	(2 ± 1) *10 <sup>-4</sup>	(1,1 ± 0,8) *10 <sup>-4</sup>	(3 ± 1) *10 <sup>-5</sup>

Tableau IV-8 : valeurs du coefficient de diffusion dans les différents matériaux industriels à 70°C et 50°C

On a donc montré que l'évolution de la solubilité et du coefficient de diffusion avec l'humidité relative dépendent de la nature chimique des charges. On montre qu'il est possible de trouver une relation directe entre la prise en eau du composite et les contributions élémentaires de la matrice et des charges.

### 3. Simulation du comportement des matrices chargées

Pour simuler le comportement des matériaux composites, on a décidé d'utiliser une loi des mélanges c'est-à-dire de reproduire ce comportement à partir des comportements élémentaires des charges et de la matrice. Rappelons que le comportement de la matrice a été caractérisé précédemment sur les EPDM modèles et que la caractérisation du comportement des charges est décrite dans la section suivante.

#### a. Caractérisation des charges seules

Pour étudier l'influence des charges sur les propriétés de transport d'eau, on a décidé d'appliquer le protocole suivant :

- Une première série de tests a été faite sur les matériaux industriels exposés jusqu'à 500°C sous N<sub>2</sub> ce qui permet une dégradation totale de la matrice, des huiles et des additifs de formulations présents dans les différents matériaux. On récupère ainsi les charges minérales ainsi que les noirs de carbone quand ils sont présents.
- Une seconde série de tests a été faite jusqu'à 900°C sous O<sub>2</sub> ce qui permet d'éliminer toutes les traces organiques du matériau. On récupère ainsi uniquement les charges minérales.

Les résidus de dégradation sous azote et sous oxygène ont ensuite été caractérisés en DVS (puisque le test en immersion d'une poudre est impossible) pour caractériser leur affinité avec l'eau.

Une hypothèse a été faite : on a supposé que l'étape de décomposition de la matrice EPDM sous N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> n'a pas changé la nature chimique des charges du composite.

La Figure IV-22 montre l'évolution des résidus de décomposition sous N<sub>2</sub> et sous O<sub>2</sub> pour un matériau avec un fort taux en noirs de carbone (ici A1 avec 25 wt% de noirs de carbone). On observe que le comportement entre les deux résidus est très différent. En effet, lorsque l'on récupère les résidus suite à une dégradation sous N<sub>2</sub> (donc en présence de noirs de carbone), on retrouve l'allure en forme de « S » de l'isotherme de sorption du matériau A1 (voir Figure IV-11). Lorsque l'on caractérise les résidus suite à une dégradation sous O<sub>2</sub>, ce comportement atypique disparaît totalement et la masse d'eau à l'équilibre est nettement plus faible. Pour toutes les activités en eau, on observe que le processus de sorption est

réversible puisque la déviation de la ligne de base (i.e. la masse d'eau qui reste après la phase de désorption à la même température) est très faible (voir traits pointillés sur la Figure IV-22). Ainsi, on confirme que le noir de carbone est responsable de l'allure atypique des isothermes de sorption des matériaux A1 et A3.

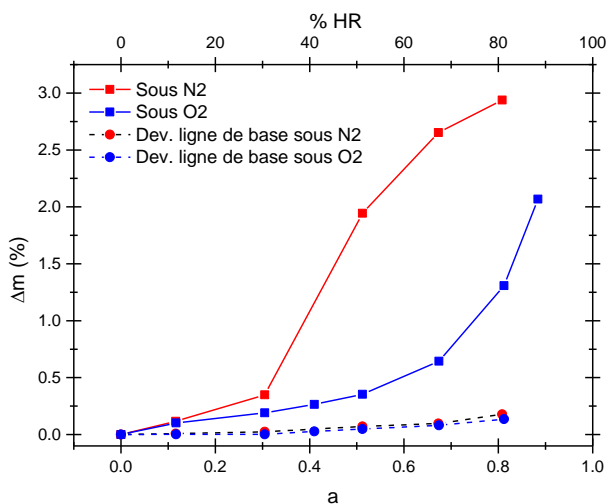


Figure IV-22 : isotherme de sorption pour les résidus de dégradation sous N<sub>2</sub> (courbe rouge) et sous O<sub>2</sub> (courbe bleu) du matériau A1 à 70°C. Les traits pointillés représentent les déviations de la ligne de base associée

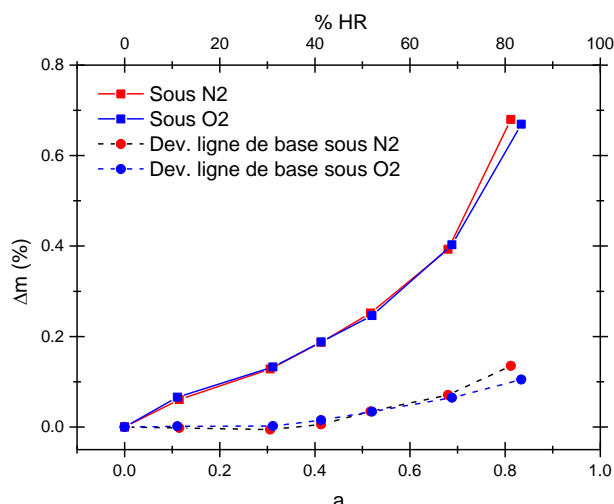


Figure IV-23 : isotherme de sorption pour les résidus de dégradation sous N<sub>2</sub> (courbe rouge) et sous O<sub>2</sub> (courbe bleu) du matériau A4 à 70°C. Les traits pointillés représentent les déviations de la ligne de base associée

A contrario, la Figure IV-23 montre l'évolution des résidus de décomposition sous N<sub>2</sub> et sous O<sub>2</sub> pour un matériau sans noir de carbone (ici A4). On observe que la prise en eau des résidus de dégradation est identique quel que soit la nature du gaz de décomposition. En effet, les charges minérales qui composent le matériau A4 sont inertes vis-à-vis de l'oxygène donc, la dégradation du matériau sous azote ou sous oxygène engendre uniquement la dégradation de la matrice et des additifs volatiles sans modifier la nature chimique des charges.

La quantité d'eau absorbée par les charges est un bon indicateur de l'affinité entre les deux espèces. La prise en eau maximale pour les charges du matériau A1 (avec beaucoup de noir de carbone) augmente jusqu'à 3 g<sub>eau</sub>/100g<sub>charges</sub> de prise en eau sur la Figure IV-22. Au contraire, lorsque le noir de carbone est absent comme dans le matériau A4, la prise en eau maximale augmente jusqu'à 0,8 g<sub>eau</sub>/100g<sub>charges</sub> sur la Figure IV-23. La caractérisation des résidus de dégradation des autres matériaux est présentée en Annexe K.

Ainsi, on observe que le comportement des résidus de dégradation sous azote est très proche du comportement des films associés. Ainsi, les charges ont un rôle très important dans le mécanisme de transport d'eau. On va voir qu'il est possible de simuler le comportement des composites à partir des comportements élémentaires des charges et de la matrice.

## b. Loi des mélanges

Pour simuler le comportement des matériaux composites, on a décidé de calculer la prise en eau des composites en sommant les contributions des charges et de la matrice. Le modèle postulé est donc le suivant :

$$\Delta m_{composite} = \omega_{NDC} * \Delta m_{charges\ sous\ N_2} + \omega_{EPDM} * \Delta m_{matrice} * [1 - \omega_{charges\ minérales}]$$

**Équation 1 : loi des mélanges de prise en eau à l'équilibre des composites à matrice EPDM**

Avec les paramètres suivants :

- $\omega_{NDC}$  : fraction massique en noirs de carbone,  $\omega_{EPDM}$  : fraction massique en matrice EPDM et  $\omega_{charges\ minérales}$  : fraction massique en charges minérales.
- $\Delta m_{charges\ sous\ N_2}$  : prise en eau en fonction de l'activité des résidus de dégradation sous  $N_2$  des matériaux composites.
- $\Delta m_{matrice}$  : prise en eau en fonction de l'activité de la matrice EPDM sans charges (réticulée au soufre).

La loi des mélanges se décompose en deux termes distincts :

- Le premier terme de la loi des mélanges correspond à la contribution des résidus de dégradation sous  $N_2$ . Cette prise en eau est pondérée par le pourcentage massique en noirs de carbone présents dans la matrice EPDM (qui a été identifié comme la charge qui pilote la prise en eau des composites).
- Le second terme correspond à la contribution de la matrice EPDM. On pondère cet effet par la fraction massique en EPDM. Pour tenir compte de la forte présence en charges minérales dans certains cas, on suppose que les charges minérales diminuent la solubilité de l'eau dans la matrice à travers les interactions qu'elles établissent avec la matrice.

Pour résumer, voici les hypothèses qui sont faites dans cette loi des mélanges :

- La contribution des huiles de formulation sur la sorption d'eau est négligée.
- Le noir de carbone est l'espèce qui pilote la prise en eau lorsqu'il est présent dans la formulation.
- La contribution des charges minérales diminue la prise en eau du composite à travers leurs propres interactions et leurs interactions avec la matrice EPDM.
- L'étape de décomposition de la matrice EPDM sous  $N_2$  n'a pas modifié la nature chimique des charges du composite.

L'objectif de cette partie est de simuler le comportement des composites à partir des caractérisations faites sur les résidus de dégradation d'une part et de la matrice EPDM sans charges d'autre part. On tentera de corréliser ces résultats de simulation avec la caractérisation expérimentale des films de composites présentée dans la partie I.2).

### i. Fort taux de noirs de carbone

La Figure IV-24 montre la simulation (ronds jaunes et traits pointillés) des mesures expérimentales (carrés rouges et trait continu) pour le matériau A1 (25 wt% en noirs de carbone). Les absorptions d'eau des charges seules (carrés bleus) et de la matrice seule (carrés gris) ont été tracées pour montrer la forte affinité des charges avec l'eau par rapport à celle de la matrice.

On observe une bonne corrélation entre la simulation par la loi des mélanges et les mesures expérimentales sur l'ensemble de la gamme d'activité pour le matériau A1.

La Figure IV-25 montre la simulation pour le matériau A3 (32 wt% de noirs de carbone). Dans ce cas, on observe que la corrélation est bonne jusqu'à une activité en eau de 0,5. Au-delà, la simulation surestime la masse d'eau à l'équilibre. Malgré une corrélation qui n'est pas parfaite, la simulation par la loi des mélanges permet de retrouver le comportement particulier des matériaux chargés avec un fort taux en noirs de carbone.

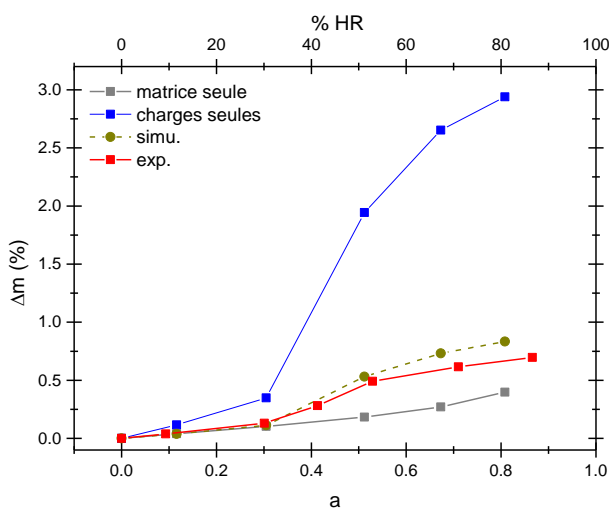


Figure IV-24 : simulation par la loi des mélanges de l'isotherme de sorption du matériau A1, de la matrice EPDM et des charges à 70°C

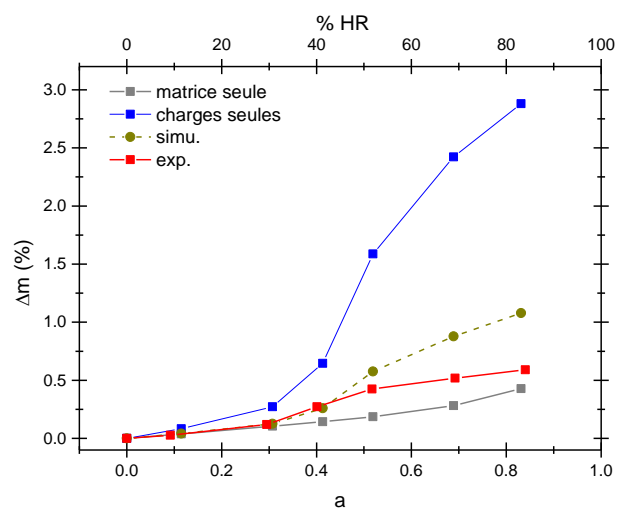


Figure IV-25 : simulation par la loi des mélanges de l'isotherme de sorption du matériau A3, de la matrice EPDM et des charges à 70°C

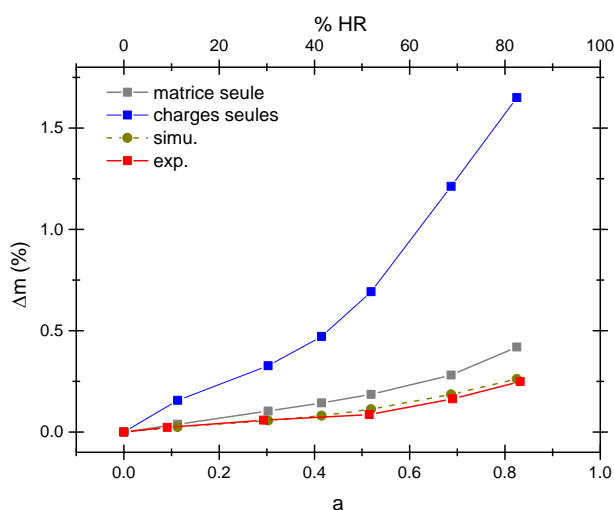
### ii. Faible taux ou absence de noirs de carbone

On a déterminé dans le Chapitre 2 que les autres matériaux industriels ont un taux en noirs de carbone plus faible que les matériaux A1 et A3 présentés ci-dessus.

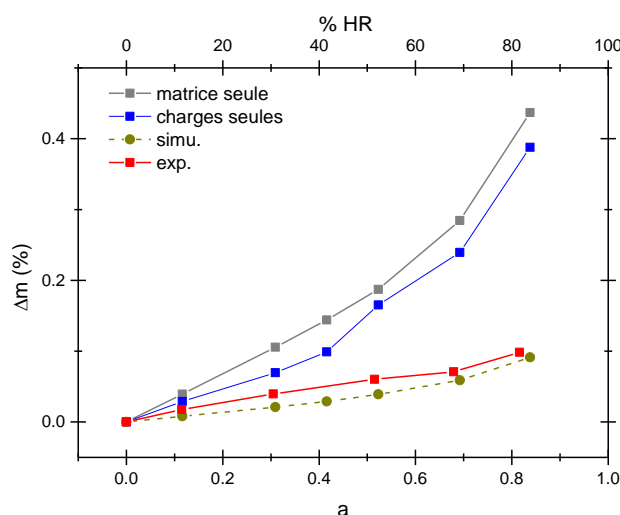
La Figure IV-26 montre la simulation par la loi des mélanges des données expérimentales de la prise en eau pour le matériau B1 (10 wt% en noirs de carbone). On observe une très bonne corrélation entre la simulation et les résultats expérimentaux. La contribution des charges est toujours supérieure à celle de la matrice. On explique cela par le taux de noirs de carbone qui reste important, mais pas suffisant pour générer une allure d'isotherme de sorption en forme de « S ».

La Figure IV-27 montre la simulation pour le matériau A5 (4 wt% en noirs de carbone). On observe que la corrélation est encore très bonne mais cette fois, les contributions de la matrice et des charges sont du même ordre de grandeur. Cela confirme qu'un plus faible

taux de noirs de carbone dans le mélange de charges provoque une plus faible prise en eau. Ainsi, les charges minérales ont par conséquent une beaucoup plus faible interaction avec l'eau que les noirs de carbone.



**Figure IV-26 : simulation par la loi des mélanges de l'isotherme de sorption du matériau B1, de la matrice EPDM et des charges à 70°C**



**Figure IV-27 : simulation par la loi des mélanges de l'isotherme de sorption du matériau A5, de la matrice EPDM et des charges à 70°C**

La Figure IV-28 montre la simulation pour le matériau A2 (1 wt% en noirs de carbone). Dans ce cas, on observe que la simulation sous-estime très largement la prise en eau du composite (à 85 %RH, la simulation prévoit 0,13 wt% de prise en eau et l'expérience donne seulement 0,4 wt%). L'une des explications que l'on peut avancer est l'incohérence entre le pourcentage massique en noirs de carbone (1 wt%) et la courbe de sorption de la charge seule (à 85 %RH, on a une prise en eau de 2,3 wt%). En effet, pour avoir cette absorption à cette activité, on a vu que le taux de noirs de carbone doit être au minimum de 20 wt%. Ainsi, on peut se poser plusieurs questions qui restent sans réponse :

- Est-ce qu'il n'y a pas d'erreur expérimentale sur la mesure de sorption des charges résiduelles ou du film de composite ?
- Est-ce qu'il n'y a pas dans le mélange de charge, une charge minérale non détectée qui absorbe d'avantage d'eau ?
- Est-ce que la loi des mélanges est validée pour tous les mélanges de charges ?

Enfin, la Figure IV-29 montre la simulation pour le matériau A4 (0 wt% en noirs de carbone). Dans ce cas, on observe que la corrélation entre la simulation et l'expérience est excellente. Comme pour le matériau A5, les absorptions des charges seules et de la matrice seule sont du même ordre de grandeur.

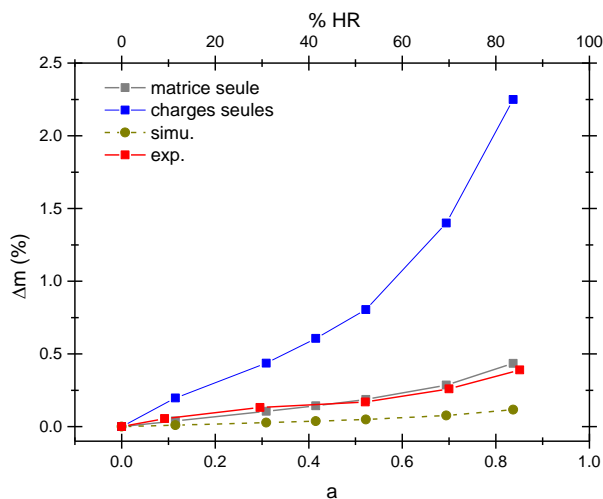


Figure IV-28 : simulation par la loi des mélanges de l'isotherme de sorption du matériau A2, de la matrice EPDM et des charges à 70°C

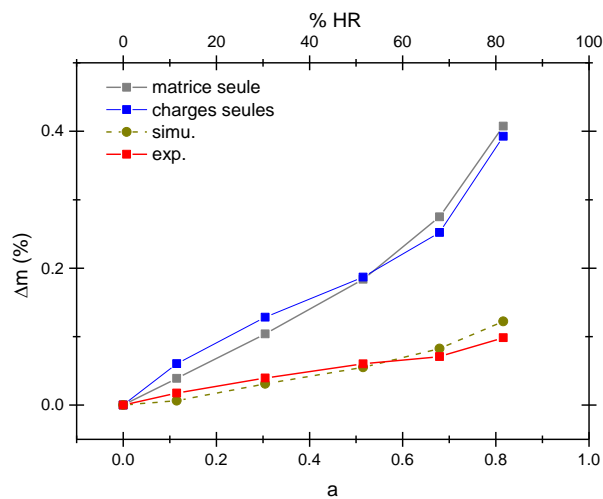


Figure IV-29 : simulation par la loi des mélanges de l'isotherme de sorption du matériau A4, de la matrice EPDM et des charges à 70°C

#### 4. Conclusion sur la prise d'eau à l'état initial

L'étude de la matrice EPDM sans charges a permis de mettre en évidence l'influence importante du gonflement lors du test en immersion dans l'eau distillée. En effet, le gonflement de l'élastomère provoque une forte augmentation de la masse d'eau à l'équilibre et un ralentissement de la cinétique de diffusion. Le système de réticulation a donc une importante fondamentale sur le comportement de la matrice EPDM. Les matériaux vulcanisés au soufre ont une solubilité plus importante et un coefficient de diffusion plus faible que les matériaux réticulés au peroxyde. On a identifié que le matériau réticulé au peroxyde a une réticulation beaucoup plus hétérogène que son homologue soufré, ce qui rend donc beaucoup plus sensible au gonflement. Ainsi, les modélisations avec les équations de Parks, GAB ou ENSIC sont satisfaisantes sur l'intervalle d'activité 0-0,98 et permettent de montrer que la formation de clusters d'eau est largement favorisée dans des matrices hydrophobes comme l'EPDM.

Lorsque l'on caractérise les EPDM formulés avec des charges, la présence de ces dernières a une forte influence sur l'absorption d'eau des EPDM. Le noir de carbone a une meilleure affinité avec l'eau que la matrice ou les charges minérales. Ainsi, puisque la matrice EPDM est hydrophobe, il est fondamental de connaître avec précision l'affinité des charges avec l'eau pour pouvoir simuler correctement le comportement du composite en fonction de l'activité en eau grâce à la loi des mélanges.



## II. Influence du vieillissement thermo-oxydant sur les propriétés de transport d'eau dans l'EPDM réticulé au peroxyde

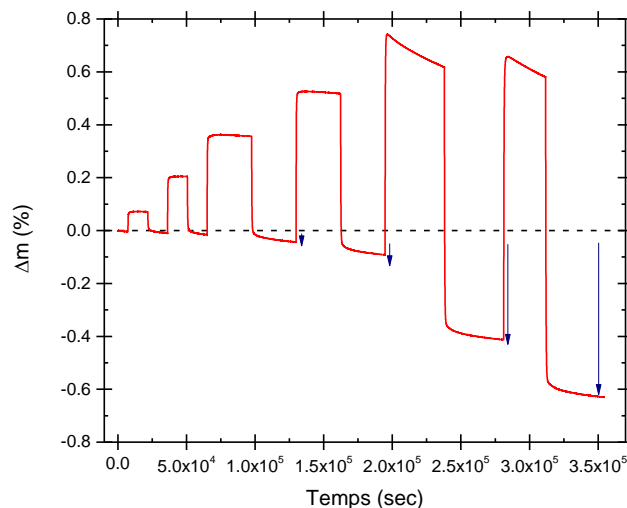
Dans le Chapitre 3, on a montré que le système de réticulation joue un rôle important dans les mécanismes de dégradation des EPDM. Par analogie, on va donc commencer par étudier l'EPDM sans charges réticulé avec du peroxyde pour déterminer l'influence du vieillissement thermo-oxydant sur les propriétés de transport d'eau. On discutera de son comportement d'abord sous atmosphère humide et ensuite en immersion.

### 1. Comportement sous atmosphère humide

#### a. Détermination de la solubilité

##### i. Mesure expérimentale

La Figure IV-30 montre l'évolution des courbes de sorption/désorption d'eau à 70°C en fonction de l'humidité relative d'un échantillon d'EPDM C préalablement vieilli 24h à 150°C dans l'air. Cet échantillon a été caractérisé par DVS avec des créneaux d'humidité relative de 10%, 30%, 50%, 70%, 90% et 95% HR à 70°C.

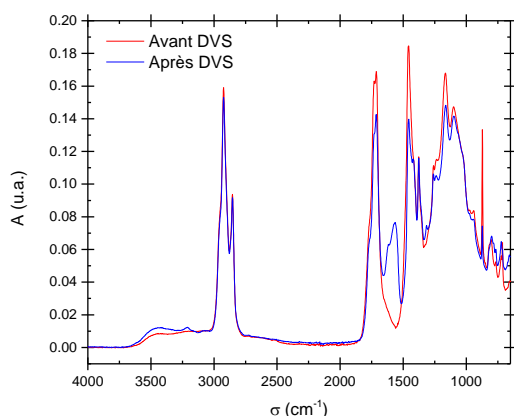


**Figure IV-30 : cycle de sorption/désorption d'eau à 70°C mesurés par DVS pour des créneaux d'humidité relative de 10%, 30%, 50%, 70%, 90% et 95% HR sur un échantillon d'EPDM C préalablement vieilli 24h à 150°C dans l'air**

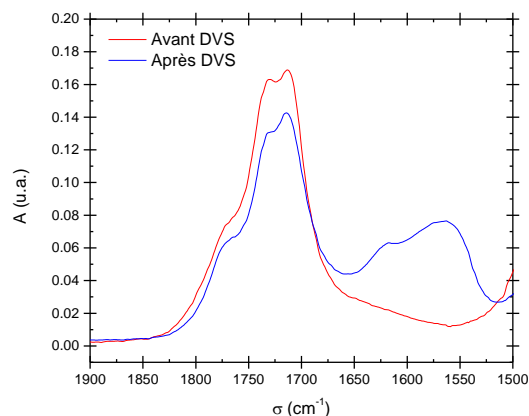
On observe deux phénomènes remarquables :

- Après chaque cycle de sorption/désorption, la masse finale est strictement inférieure à la masse initiale. L'exposition de l'échantillon à l'humidité relative a donc provoqué une perte de masse de l'échantillon mise en évidence après séchage.
- Pour les humidités relatives supérieures à 90%, une phase de diminution de la masse d'eau à l'équilibre apparaît sur les courbes de sorption.

Ainsi, la caractérisation par DVS permet de montrer que le vieillissement thermo-oxydant de la matrice a une influence importante sur les interactions eau/EPDM. Pour déterminer l'origine des pertes de masse, on s'intéresse à l'évolution des différentes fonctions chimiques de l'EPDM préalablement oxydé au cours du vieillissement humide. La Figure IV-31 montre les spectres IR-ATR de l'EPDM C préalablement vieilli 24h à 150°C dans l'air avant et après cycle de sorption/désorption en DVS. La principale modification se situe dans la zone des carbonyles (voir Figure IV-32).



**Figure IV-31 : spectres ATR de l'EPDM C vieilli 24h à 150°C dans l'air avant (courbe rouge) et après (courbe bleue) cycle de sorption/désorption en DVS à 70°C**

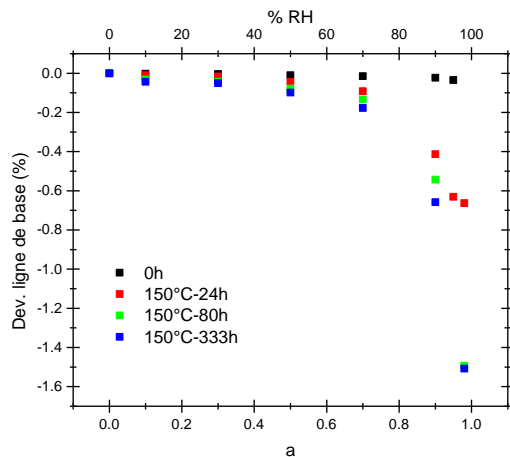


**Figure IV-32 : zoom de la Figure IV-31 dans la zone des carbonyles entre 1900  $\text{cm}^{-1}$  - 1500  $\text{cm}^{-1}$**

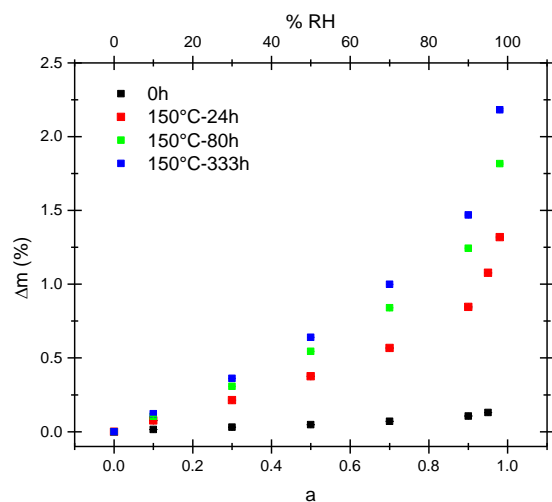
Le vieillissement humide provoque une diminution du signal IR entre 1675-1825  $\text{cm}^{-1}$  au profit de l'apparition d'un massif entre 1525-1650  $\text{cm}^{-1}$ . Ainsi, la présence d'eau dans l'échantillon a provoqué l'apparition de nombreuses fonctions carboxylate au détriment d'une diminution des fonctions acide/ester. On confirme ainsi les résultats obtenus par traitement  $\text{NH}_3$  (décrits dans le Chapitre 3), à savoir qu'une partie des carbonyles est hydrolysable. Cette hydrolyse va provoquer des coupures de chaîne et donc la perte de courts fragments macromoléculaires si les coupures se produisent près des extrémités de chaînes.

La Figure IV-33 montre l'évolution de la perte de masse après chaque cycle de sorption/désorption à 70°C en fonction de l'activité en eau pour différents états de d'oxydation de l'EPDM C à 150°C dans l'air. On observe que ce phénomène est négligeable aux faibles taux de conversion de l'oxydation et que la perte de masse est de plus en plus importante avec le vieillissement thermo-oxydant. Par souci de comparaison, on a choisi de déterminer la valeur maximale de la prise en eau aux différentes humidités relatives lorsqu'elle est maximale. On ne tenait pas compte du phénomène d'hydrolyse.

La Figure IV-34 montre l'évolution de la prise en eau maximale à 70°C avec l'activité en eau pour différents états d'oxydation de l'EPDM C à 150°C dans l'air. On observe que la prise en eau augmente de manière importante avec le vieillissement thermo-oxydant pour passer de 0,2 wt% initialement, jusqu'à 2,25 wt% après 333h.



**Figure IV-33 : perte de masse après chaque cycle de sorption/désorption à 70°C en fonction de l'activité en eau de l'EPDM C préalablement vieilli à 150°C dans l'air pendant différentes durées**

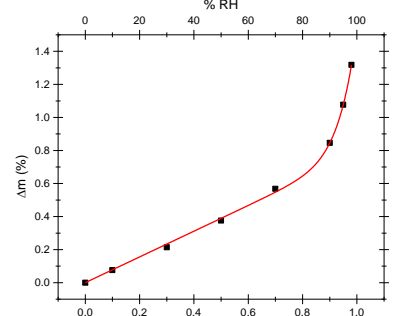
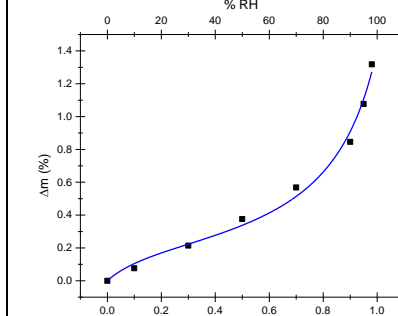
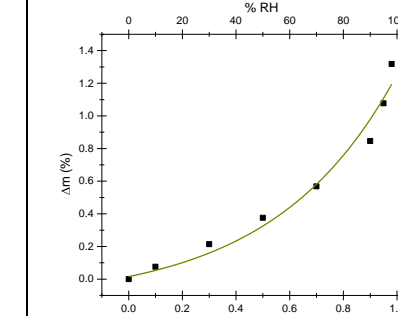


**Figure IV-34 : isothermes de sorption en fonction de l'activité en eau de l'EPDM C préalablement vieilli à 150°C dans l'air pendant différentes durées**

Pour quantifier l'influence des différentes fonctions oxygénées, on va modéliser l'ensemble des courbes de sorption avec les équations déjà utilisées pour caractériser l'état initial des EPDM modèles et analyser l'évolution des différents paramètres avec le vieillissement.

## ii. Modélisation

A l'état initial, les équations de Parks, GAB et ENSIC ont été identifiées comme potentiellement intéressantes (car ils présentent un sens physique et donne accès aux mécanismes supposés responsables de l'absorption d'eau) pour modéliser les isothermes de sorption des EPDM modèles.

Parks	GAB	ENSIC
$H = 0,78 \text{ g/g} \pm 0,02$	$C_G = 8 \pm 6$	$k_s = 2,5 \pm 0,4$
$B = 0,76 \pm 0,03$	$W_n = 0,23 \text{ g/g} \pm 0,04$	$k_p = 0,31 \pm 0,08$
$n = 16 \pm 1$	$k = 0,84 \pm 0,03$	-
$r^2 = 0,999389006 [0-0,98]$	$r^2 = 0,99245409 [0-0,98]$	$r^2 = 0,9750585 [0-0,98]$
		

**Tableau IV-9 : modélisation des isothermes de sorption à 70°C de l'EPDM C préalablement vieilli 24h à 150°C dans l'air par les équations de : a) Parks, b) GAB et c) ENSIC. Les valeurs des différents paramètres et les marges d'erreurs sont mentionnées.**

Le Tableau IV-9 montre la modélisation par ces trois équations des isothermes de sorption de l'EPDM C préalablement vieilli 24h à 150°C dans l'air. On observe que les modèles de Parks et de GAB décrivent très bien les résultats expérimentaux alors que le modèle d'ENSIC semble être un peu moins efficace.

Le Tableau IV-10 montre la modélisation pour l'échantillon vieilli 333h à 150°C dans l'air (état de dégradation le plus important étudié à cette température). Les corrélations sont identiques et les équations de Parks ou GAB peuvent être retenues pour modéliser la sorption d'eau quel que soit l'état d'oxydation du matériau.

Parks	GAB	ENSIC
$H = 1,35 \text{ g/g} \pm 0,05$	$C_G = 6 \pm 3$	$k_s = 2,6 \pm 0,3$
$B = 1,14 \pm 0,08$	$W_n = 0,45 \text{ g/g} \pm 0,08$	$k_p = 0,6 \pm 0,1$
$n = 14 \pm 2$	$k = 0,82 \pm 0,03$	-
$r^2 = 0,9985197 [0-0,98]$	$r^2 = 0,9933737 [0-0,98]$	$r^2 = 0,9792387 [0-0,98]$

Tableau IV-10 : modélisation des isothermes de sorption à 70°C de l'EPDM C préalablement vieilli 333h à 150°C dans l'air par les équations de : a) Parks, b) GAB et c) ENSIC. Les valeurs des différents paramètres et les marges d'erreurs sont mentionnées.

On a vu dans le Chapitre 3 que la masse volumique était l'un des marqueurs de vieillissement les plus intéressants pour caractériser l'incorporation d'oxygène dans le matériau.

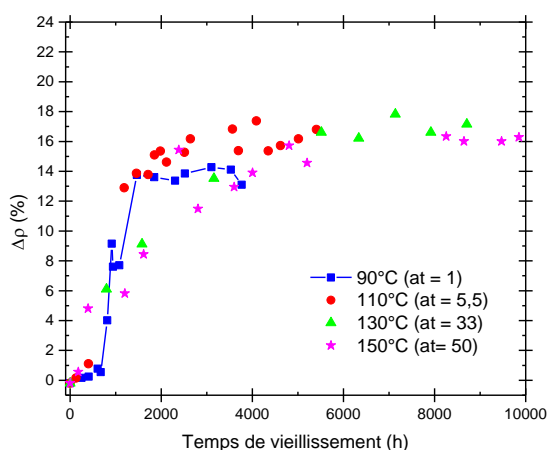


Figure IV-35 : courbe maîtresse de l'incrément de masse volumique à  $T_{réf.} = 90^\circ\text{C}$  vieilli dans l'air entre 90°C et 150°C

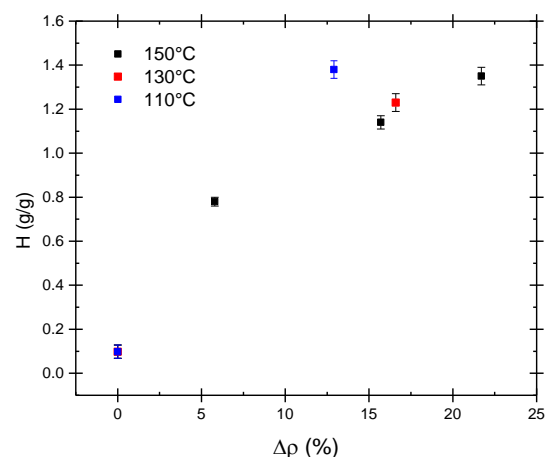


Figure IV-36 : évolution du paramètre H avec l'incrément de masse volumique vieilli dans l'air entre 110°C et 150°C

La Figure IV-35 rappelle la courbe maîtresse obtenue à la température de référence de 90°C pour l'évolution de l'incrément de masse volumique avec le temps de vieillissement. Ainsi, les Figure IV-36 à Figure IV-38 montrent la relation structure/propriété entre les paramètres du modèle de Parks et cet incrément de masse volumique pour l'ensemble états d'oxydation et des conditions de vieillissement humide à 70°C dans l'enceinte DVS.

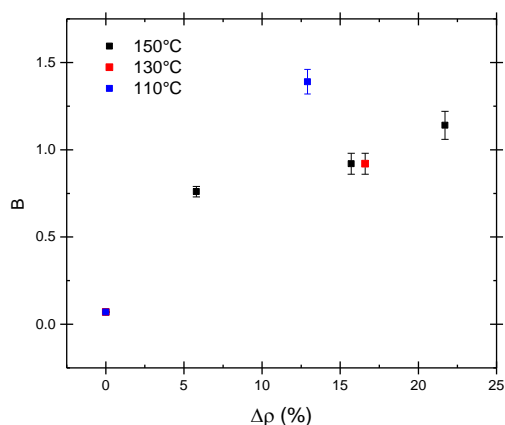


Figure IV-37 : évolution du paramètre B avec l'incrément de masse volumique vieilli dans l'air entre 110°C et 150°C

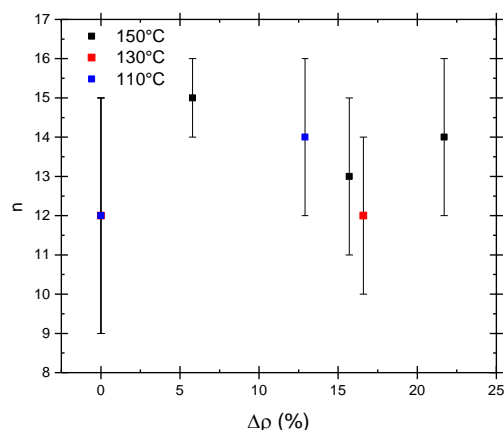


Figure IV-38 : évolution du paramètre n avec l'incrément de masse volumique vieilli dans l'air entre 110°C et 150°C

On observe bien que la constante de Henry H et le paramètre B augmentent avec l'incrément de masse volumique. Ainsi, les fonctions oxydées formées lors du vieillissement thermo-oxydant ont un impact direct sur la solubilité de l'eau dans l'EPDM. Si l'on regarde la taille des clusters (voir Figure IV-38), on observe que leur taille augmente aux faibles taux de conversion de l'oxydation (entre 0 et 5 % d'incrément de masse volumique) avant de légèrement aux plus forts taux de conversion.

De manière générale, pour pouvoir affiner le comportement du matériau avec le vieillissement et ainsi proposer une la relation structure/propriété entre l'état d'avancement de l'oxydation et la concentration d'eau à l'équilibre, il manque malheureusement des données expérimentales entre 0 et 10% d'incrément de masse volumique.

Les Figure IV-39 à Figure IV-41 montrent les relations entre les différents paramètres du modèle de GAB et l'incrément de masse volumique au cours du vieillissement thermo-oxydant dans l'air entre 110°C et 150°C. On observe que la masse maximale d'eau dans l'EPDM augmente avec la masse volumique (on passe de 0,05 à 0,46 g d'eau/g de polymère). Les fonctions oxydées « absorbent » donc davantage d'eau que les fonctions hydrocarbonées. Le paramètre d'interaction entre l'eau et l'EPDM semble être quant à lui constant avec l'incrément de masse volumique (voir Figure IV-40). La condensabilité des molécules d'eau sur la première couche d'eau liée à l'EPDM augmente légèrement avec la masse volumique (voir Figure IV-41). On observe une tendance identique pour les deux modélisations Les barres d'erreurs sur les paramètres du modèle de GAB étant plus importantes que pour ceux du modèle de Parks, on a choisi d'utiliser le modèle de Parks pour prédire l'évolution de la solubilité de l'eau avec l'avancement de l'oxydation.

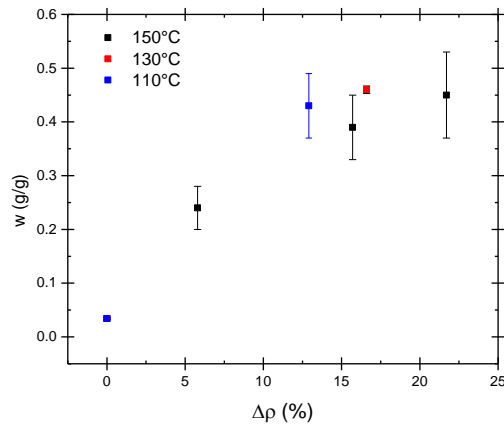


Figure IV-39 : évolution du paramètre  $w$  avec l'incrément de masse volumique vieilli dans l'air entre 110°C et 150°C

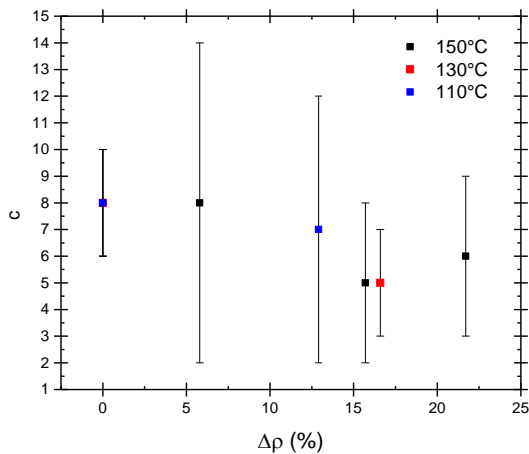


Figure IV-40 : évolution du paramètre  $C$  avec l'incrément de masse volumique vieilli dans l'air entre 110°C et 150°C

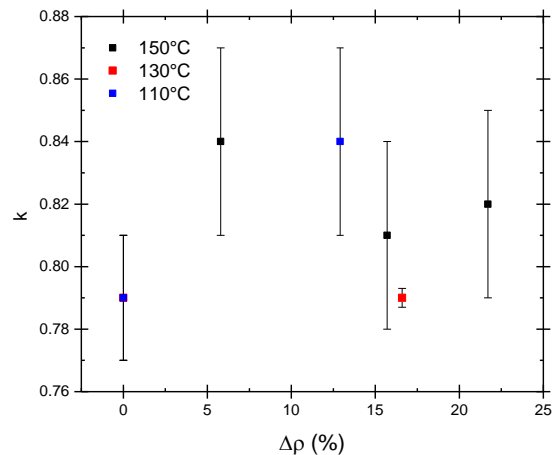


Figure IV-41 : évolution du paramètre  $k$  avec l'incrément de masse volumique vieilli dans l'air entre 110°C et 150°C

### b. Détermination du coefficient de diffusion et de la perméabilité

La Figure IV-42 montre l'évolution des courbes de sorption à 70°C en fonction de l'humidité relative pour un EPDM C vieilli 24h à 150°C dans l'air. On a vu que la solubilité d'eau augmente avec l'humidité relative mais on retrouve ici également le phénomène d'hydrolyse au-dessus de 90 %HR. La courbe de sorption à 98 %HR (carrés roses) est plus « bruitée » que les autres car on est dans les limites d'utilisation de l'enceinte DVS, mais cela n'empêche pas d'observer l'hydrolyse du matériau.

Pour déterminer le coefficient de diffusion à chaque humidité relative, on a simulé la courbe de sorption avec la décomposition de Crank optimisée jusqu'au plateau d'équilibre (déjà caractérisée dans la partie précédente). La loi de Fick permet de caractériser avec une très bonne précision la cinétique de diffusion d'eau quel que soit l'état d'oxydation du matériau. La Figure IV-43 montre l'évolution de la valeur du coefficient de diffusion en fonction de l'activité en eau pour trois états d'oxydation différents. On observe que la valeur du coefficient de diffusion diminue avec l'avancement de l'oxydation, mais que sa valeur est globalement constante quel que soit l'activité en eau.

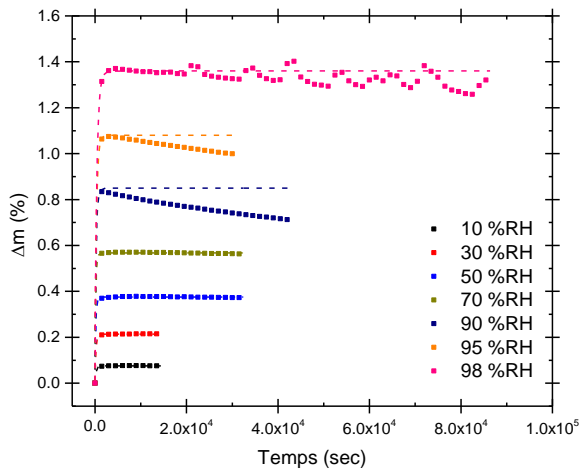


Figure IV-42 : évolution de la cinétique de sorption d'eau à 70°C en fonction de l'humidité relative à 70°C pour un EPDM C préalablement vieilli 24h à 150°C dans l'air

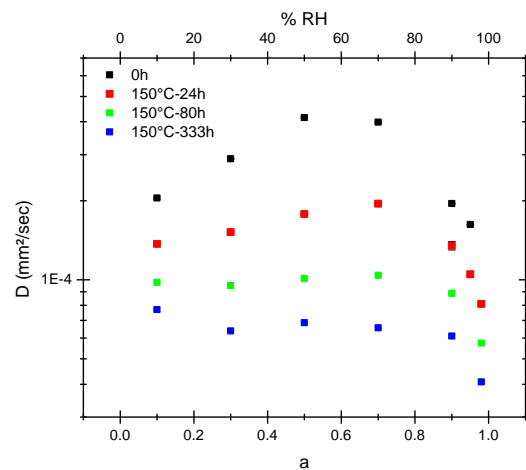


Figure IV-43 : évolution du coefficient de diffusion d'eau en fonction de l'activité dans l'EPDM C préalablement vieilli à 150°C dans l'air pendant différentes durées

Ainsi, on peut déterminer un coefficient de diffusion moyen pour chaque état d'oxydation et tracer la relation structure/propriété entre l'incrément de masse volumique et le coefficient de diffusion pour l'ensemble des échantillons caractérisés (voir Figure IV-44). On observe que les données expérimentales se superposent bien pour les trois températures de vieillissement et qu'il y a une diminution du coefficient de diffusion avec l'avancement de l'oxydation pour passer de  $3 \cdot 10^{-4}$  à  $7 \cdot 10^{-5}$  mm<sup>2</sup>/sec sur la gamme d'incrément de masse volumique étudié.

Dans la mesure où la loi de Fick est vérifiée, la perméabilité peut être déterminée par le produit du coefficient de diffusion par la constante de Henry.

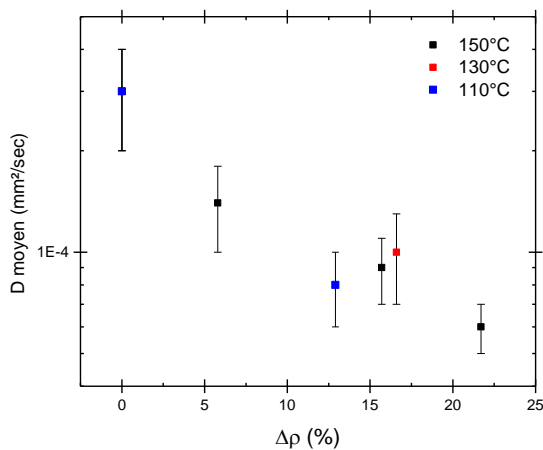


Figure IV-44 : évolution du coefficient de diffusion avec l'incrément de masse volumique vieilli dans l'air entre 110°C et 150°C

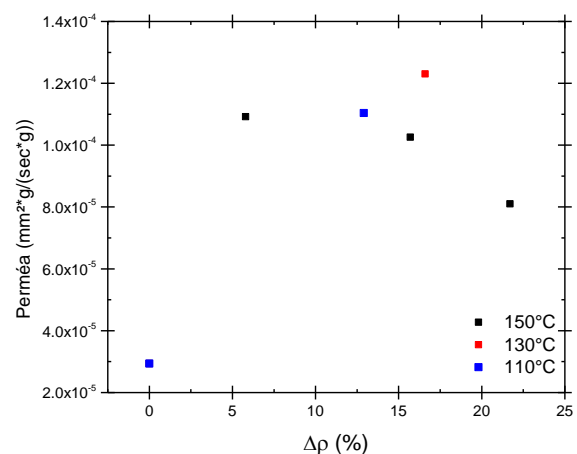


Figure IV-45 : évolution de la perméabilité avec l'incrément de masse volumique vieilli dans l'air entre 110°C et 150°C

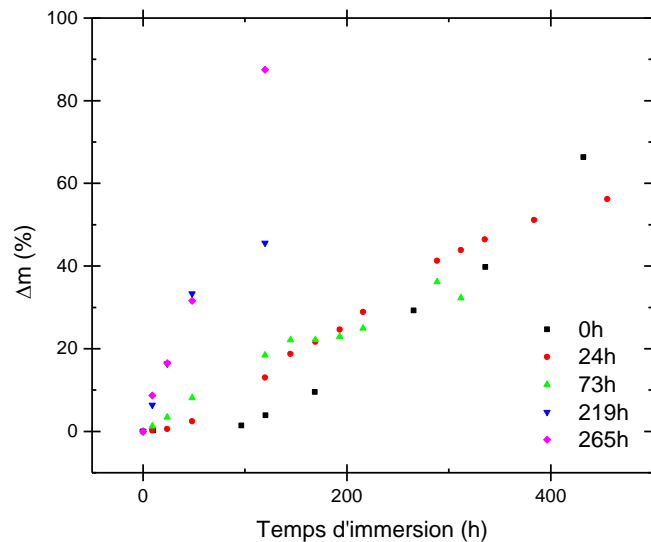
La Figure IV-45 montre l'évolution de la perméabilité en fonction de l'incrément de masse volumique. On observe que la perméabilité semble augmenter d'environ une décade avec l'incrément de masse volumique pour passer de  $3 \cdot 10^{-5}$  à  $1,2 \cdot 10^{-4}$  mm<sup>2</sup>·g<sub>eau</sub>·s<sup>-1</sup>·g<sub>pol</sub><sup>-1</sup>.

## 2. Comportement en immersion dans l'eau distillée

### a. Cinétique de diffusion

A l'état initial, on a montré que le gonflement joue un rôle important dans la prise en eau de l'EPDM.

La Figure IV-46 montre l'évolution de la courbe de sorption à 70°C en fonction de la durée de vieillissement thermo-oxydant à 110°C dans l'air pour l'EPDM C.

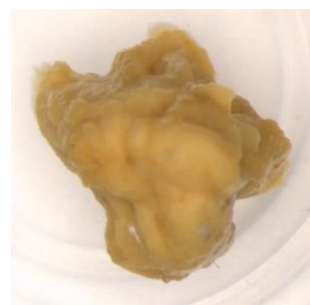


**Figure IV-46 : courbes de sorption à 70°C de l'EPDM C préalablement vieilli à 110°C dans l'air pendant plusieurs durées (à court terme)**

Pour une durée de vieillissement thermo-oxydant comprise entre 0 et 265h, le coefficient de diffusion d'eau augmente avec l'avancement de l'oxydation aux faibles taux de conversion. En effet, le matériau atteint la masse d'eau à l'équilibre après environ 400h d'immersion à l'état initial (mais aussi vieilli pendant seulement 24h/73h). En revanche, quand il est vieilli 219 et 265h, le plateau d'équilibre est atteint après seulement 100h d'immersion. Le test en immersion est arrêté dès que les propriétés mécaniques du matériau ne sont plus suffisantes pour être manipulé ou lorsqu'il a totalement perdu sa forme de film (voir Figure IV-47 et Figure IV-48).



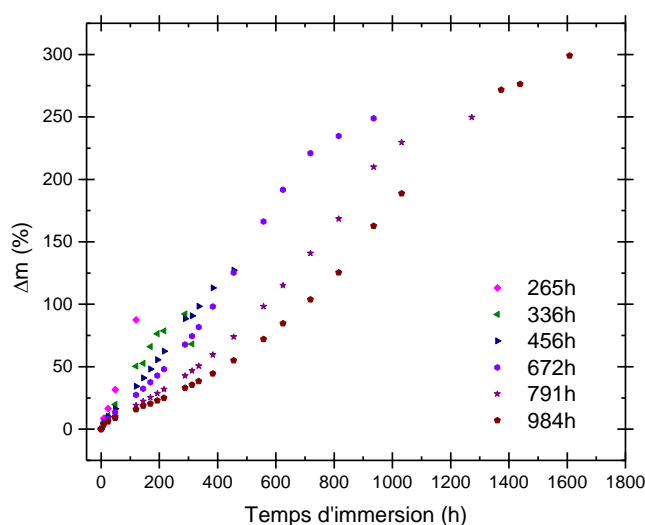
**Figure IV-47 : échantillon trop fragile pour être manipuler après un test en immersion**



**Figure IV-48 : échantillon ayant perdu totalement sa forme de film après le test en immersion**

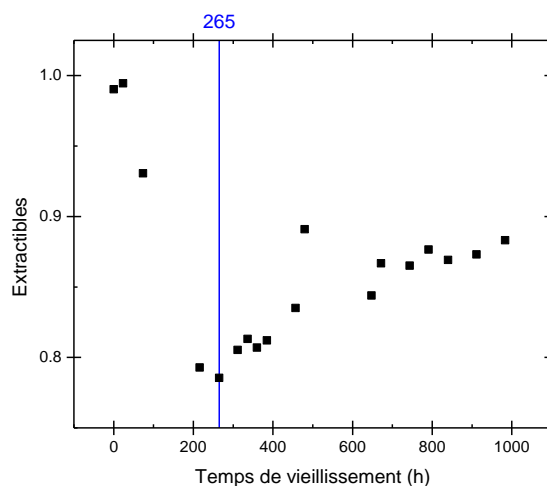


La Figure IV-49 montre l'évolution de la courbe de sorption à 70°C en fonction de la durée de vieillissement (après 265h) à 110°C dans l'air. A l'inverse de la Figure IV-48, la cinétique de diffusion diminue avec l'avancement de l'oxydation aux forts taux de conversion. De plus, il est important de noter que la masse d'eau maximale admise par l'échantillon augmente avec l'avancement de l'oxydation. On semble donc augmenter les propriétés de gonflement du matériau.



**Figure IV-49 : courbes de sorption à 70°C de l'EPDM C préalablement vieilli à 110°C dans l'air pendant plusieurs durées (à long terme)**

Or les propriétés de gonflement d'un élastomère sont directement liées à sa masse moléculaire entre deux nœuds de réticulation. On a déterminé dans le Chapitre 3 que le mécanisme de vieillissement thermo-oxydant à l'échelle macromoléculaire d'un EPDM réticulé au peroxyde est d'abord un mécanisme de type coupures de chaîne puis de réticulation. Pour rappel, le taux d'extractibles est l'un des marqueurs de vieillissement les plus pertinents à cette échelle.

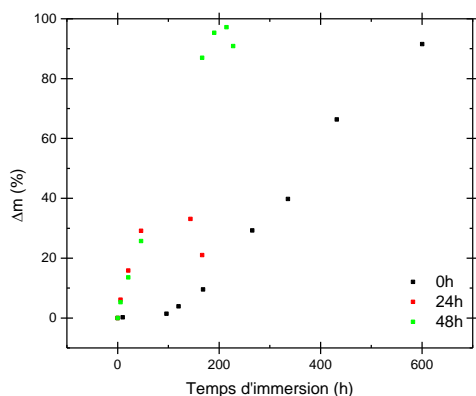


**Figure IV- 50 : évolution du taux d'extractibles (déterminé par gonflement) dans l'air à 110°C**

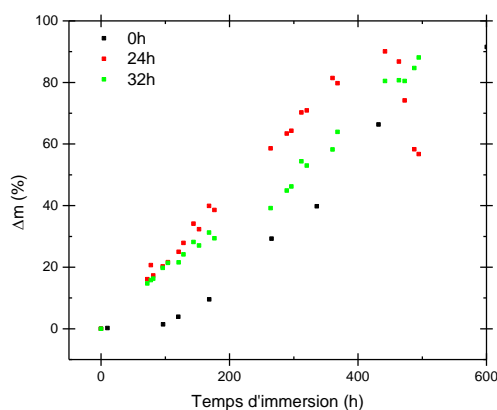
On observe ainsi que la modification de cinétique de diffusion d'eau dans le matériau est en excellente corrélation avec l'inversion de tendance du taux d'extractibles (265h de vieillissement). Ainsi, on peut affirmer que les coupures du chaîne au cours du

vieillessement thermo-oxydant facilitent la pénétration de l'eau dans la matrice et que la réticulation du matériau avec le vieillissement ralentit la pénétration d'eau.

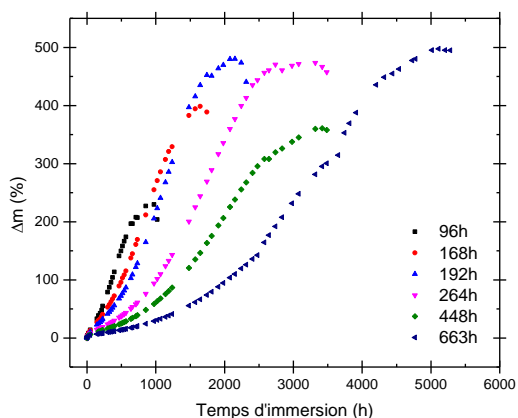
La caractérisation en immersion faite sur les campagnes de vieillissement à 130 °C et 150 °C sont détaillés sur les Figure IV-51 et Figure IV-52 pour la phase de coupure de chaîne, et sur les Figure IV-53 et Figure IV-54 pour la phase de réticulation. On observe que la corrélation avec la mesure du taux d'extractibles est excellente (voir Figure IV-55 et Figure IV-56) avec une modification de l'allure des courbes de sorption d'eau après 50h de vieillissement thermo-oxydant à 130 °C et après 30h de vieillissement à 150 °C.



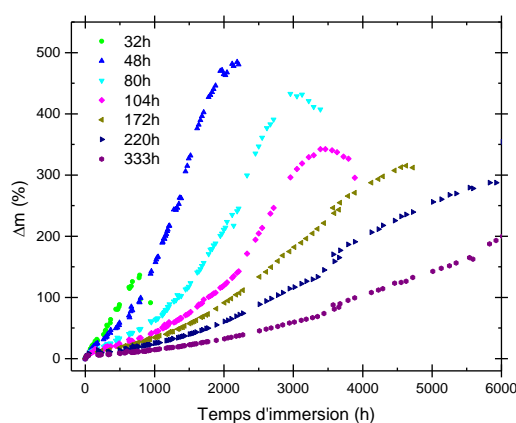
**Figure IV-51 : courbes de sorption à 70°C de l'EPDM C préalablement vieilli à 130°C dans l'air entre 0 et 48h**



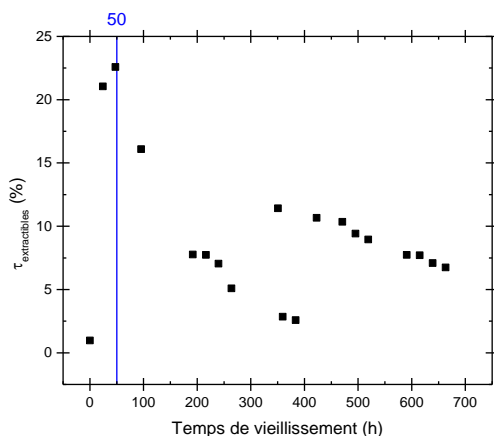
**Figure IV-52 : courbes de sorption à 70°C de l'EPDM C préalablement vieilli à 150°C dans l'air entre 0 et 32h**



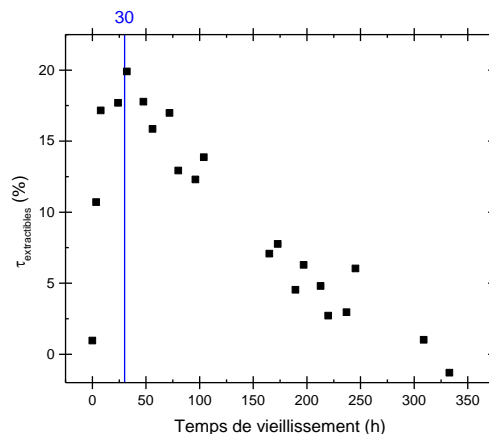
**Figure IV-53 : courbes de sorption à 70°C de l'EPDM C préalablement vieilli à 130°C dans l'air entre 48 et 663h**



**Figure IV-54 : courbes de sorption à 70°C de l'EPDM C préalablement vieilli à 130°C dans l'air entre 32 et 333h**

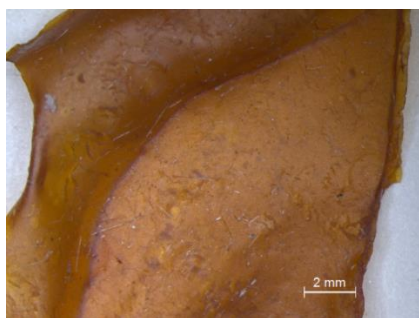


**Figure IV-55 : évolution du taux d'extractibles (déterminé par gonflement) en fonction du temps de vieillissement dans l'air à 130°C**



**Figure IV-56 : évolution du taux d'extractibles (déterminé par gonflement) en fonction du temps de vieillissement dans l'air à 150°C**

Malgré la très grande quantité d'eau qui peut être absorbée par le matériau lorsqu'il est suffisamment vieilli (pas loin de 500% de prise en masse), le matériau est toujours manipulable. La Figure IV-57 montre un cliché en cours de séchage d'un échantillon vieilli 448h à 130°C dans l'air puis immergé 3500h à 70°C dans l'eau distillée (350% de prise en masse). On observe clairement sur la partie gauche du cliché un bourrelet qui est encore plein d'eau, et sur la partie droite du cliché, une zone quasi sèche. La Figure IV-58 montre un cliché en cours de séchage d'un échantillon vieilli 333h à 150°C dans l'air puis immergé 6000h à 70°C dans l'eau distillée (130% de prise en masse). Hélas, la masse de l'échantillon continuait d'augmenter mais le test a été arrêté par manque de temps. On peut voir qu'il possède encore une structure convenable et reste facilement manipulable.



**Figure IV-57 : cliché d'un échantillon préalablement vieilli 448h à 130°C dans l'air et 3500h d'immersion dans l'eau distillée à 70°C**



**Figure IV-58 : cliché d'un échantillon préalablement vieilli 333h à 150°C dans l'air et 6000h d'immersion dans l'eau distillée à 70°C**

Si l'effet du gonflement est indéniable lors du test en immersion, l'hydrolyse qui a été caractérisée lors de l'étude en enceinte DVS est toujours présente. En effet, la Figure IV-59 montre un zoom des spectres IR dans la zone des carbonyles entre 1500-1900  $\text{cm}^{-1}$  d'un échantillon préalablement vieilli 265 h à 110°C dans l'air avant (en rouge) et après 100 h d'immersion à 70°C dans l'eau distillée (en bleu). On retrouve la diminution du massif des carbonyles compris entre 1850-1675  $\text{cm}^{-1}$  au profit d'une augmentation du massif des carboxylates entre 1675-1525  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui caractérise bien l'hydrolyse des fonctions acides/ esters en présence d'eau.

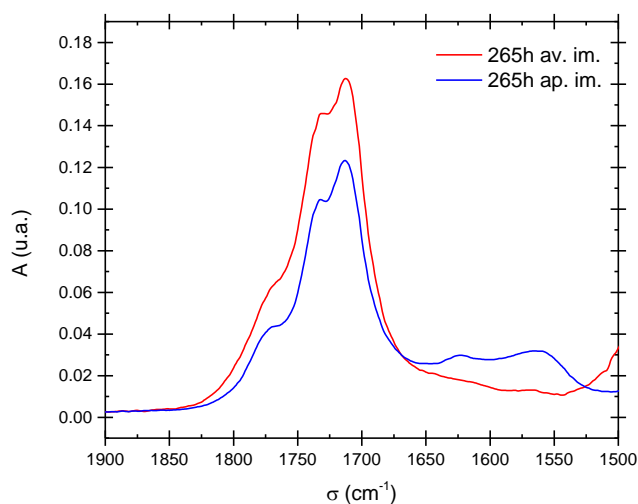


Figure IV-59 : spectres ATR d'un EPDM C préalablement vieilli 265h à 110°C dans l'air avant (courbe rouge) et après 100 h en immersion (courbe bleu, échantillon sec)

### b. Détermination de la solubilité maximale

On a vu que la cinétique de diffusion d'eau est très dépendante de l'état de dégradation du matériau et qu'il n'y a pas vraiment de régime d'équilibre lors de cette étude. On détermine ainsi la solubilité maximale comme la masse maximale d'eau que l'échantillon peut emmagasiner avant de complètement se décomposer (et voir sa masse commencer à diminuer). Ainsi, la Figure IV-60 montre l'évolution de la prise maximale d'eau de l'échantillon en fonction du temps de vieillissement dans l'air. Seule la courbe maîtresse obtenue pour une température de référence de 110°C est présentée. La Figure IV-61 montre un zoom de cette courbe sur les premiers temps de vieillissement.

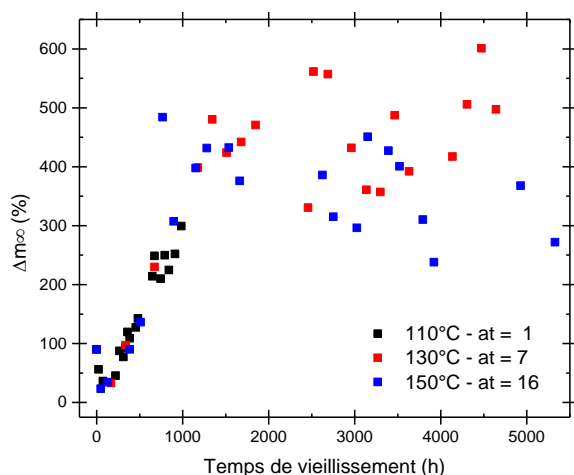


Figure IV-60 : courbe maîtresse (Tréf. = 110°C) de la prise maximale d'eau en fonction du temps de vieillissement dans l'air

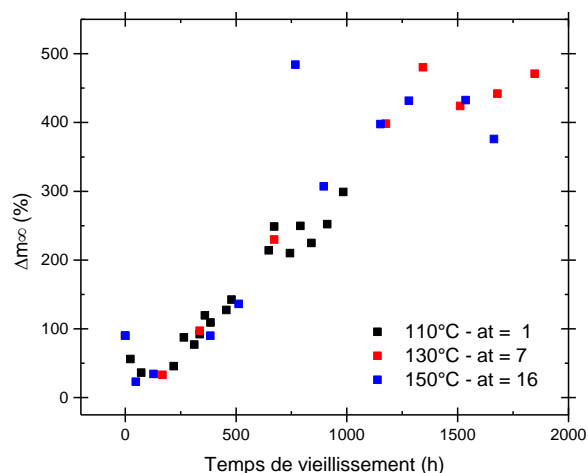


Figure IV-61 : zoom de la Figure IV-60 entre 0-2000h de vieillissement

On observe que durant la phase de coupure de chaîne (inférieure à 250h de vieillissement à 110°C dans l'air), on a une diminution de la masse maximale admise dans le matériau alors que durant la phase de réticulation (après 250h à 110°C dans l'air), la masse maximale

d'eau augmente pour finalement se stabiliser autour d'une valeur asymptotique de 450% (à partir de 1800h environ). La dispersion des résultats reste toutefois assez importante comme on peut le voir pour les temps extrapolés entre 2000h et 5000h. En revanche, durant la période transitoire entre 250h et 1250h, on observe que la superposition des résultats est convenable.

La Figure IV-62 montre la courbe d'Arrhenius du facteur de glissement associé à la prise maximale d'eau. L'énergie d'activation obtenue est de l'ordre de 94 kJ/mol.

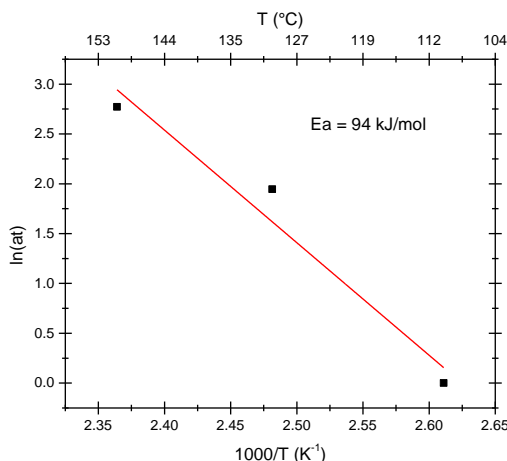


Figure IV-62 : courbe d'Arrhenius du facteur de glissement associé à la prise en eau maximale en fonction du temps de vieillissement dans l'air

Pour compléter l'interprétation, il est intéressant de corréliser l'évolution de la masse d'eau maximale avec une propriété du matériau. La Figure IV-63 montre la corrélation avec la masse entre deux nœuds de réticulation et la Figure IV-64 montre la corrélation avec l'incrément de masse volumique. Dans les deux cas, on observe que les données obtenues à 150°C ont une moins bonne corrélation avec celles obtenues à 110°C/130°C.

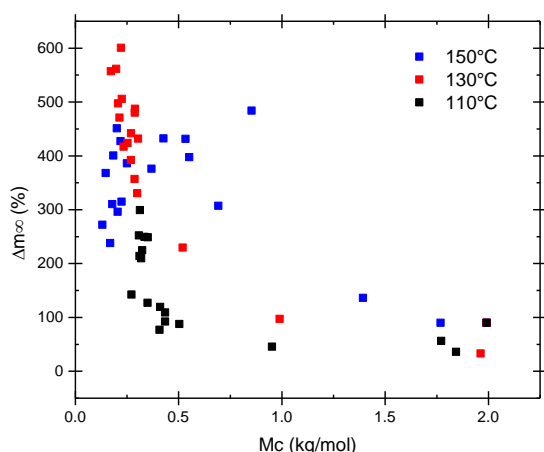


Figure IV-63 : évolution de la masse maximale d'eau avec la masse entre deux nœuds de réticulation

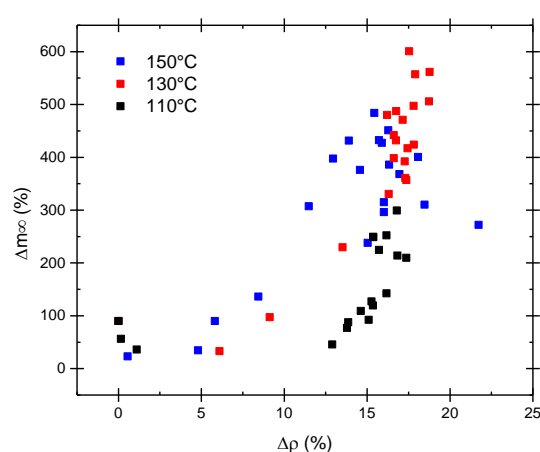


Figure IV-64 : évolution de la masse maximale d'eau avec l'incrément de masse volumique

La corrélation avec la masse entre deux nœuds de réticulation permet de montrer qu'une réticulation inférieure à 0,5 kg/mol à une très forte influence sur le gonflement du

matériau. En effet, réduire la masse entre nœuds de réticulation renforce les propriétés élastiques du matériau et permet à ce dernier de gonfler de manière beaucoup plus importante. Cependant, on a vu que la masse entre nœuds de réticulation n'est pas le marqueur de vieillissement le plus pertinent à l'échelle macromoléculaire (car il n'est pas possible de mettre en évidence les coupures de chaîne et n'évolue pas de manière synchrone avec les autres propriétés). La masse volumique a été identifiée comme un marqueur de vieillissement plus intéressant. En effet, on observe que pour une incorporation d'oxygène faible (i.e. un incrément de masse volumique inférieure à 2,5 %), la masse maximale d'eau diminue avant d'augmenter de manière importante.

### 3. Conclusion

On a montré que le vieillissement thermo-oxydant a une influence importante sur les propriétés de sorption d'eau de l'EPDM réticulé au peroxyde. L'apparition des fonctions oxydées engendre une augmentation de la masse maximale d'eau couplée à une diminution du coefficient de diffusion. Comme on l'a montré à l'état initial, les mécanismes de diffusion d'eau sont différents en immersion et sous atmosphère humide. En effet, l'analyse sous atmosphère humide permet d'étudier le comportement du matériau sous atmosphère inerte avec une influence du gonflement assez réduite (modélisation possible avec la loi de Fick et les modèles de Parks/GAB). Elle permet d'identifier les mécanismes physico-chimiques responsables de l'absorption d'eau et de déterminer les paramètres structuraux associés. Le test en immersion est très dépendant de la densité de réticulation du matériau. En effet, la densité de réticulation est un paramètre qui évolue avec le vieillissement oxydant et qui a un impact très important sur les propriétés de transports d'eau. L'absorption d'une très grande quantité d'eau (pouvant monter jusqu'à 600%) s'accompagne inévitablement d'un gonflement de la matrice. Plus généralement, l'eau a un impact irréversible sur les matériaux oxydés à travers la réaction d'hydrolyse que l'on peut mettre en évidence à partir de 90 %HR soit par l'apparition d'une perte de masse en DVS, soit par la formation d'extractibles en dans l'eau distillée ou encore par la transformation de fonction carbonyles en carboxylates.

### III. Influence du vieillissement thermo-oxydant sur les propriétés de transport d'eau dans l'EPDM réticulé au soufre

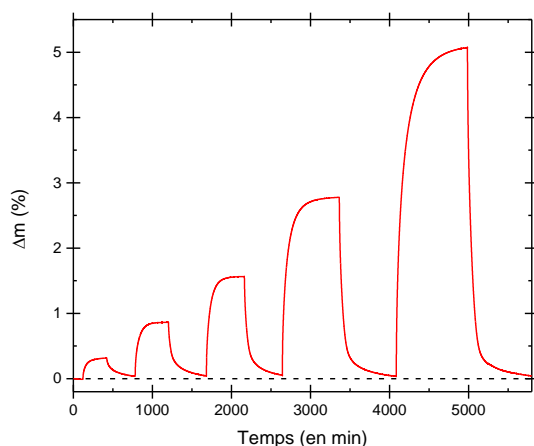
Dans le Chapitre 3, on a mis en évidence des différences de comportement importante lors du vieillissement thermo-oxydant entre un EPDM réticulé au peroxyde et au soufre. Par analogie à la partie précédente, on caractérisera d'abord l'influence du vieillissement thermique sur la caractérisation en atmosphère gazeuse puis ensuite sur le test en immersion.

#### 1. Comportement sous atmosphère humide

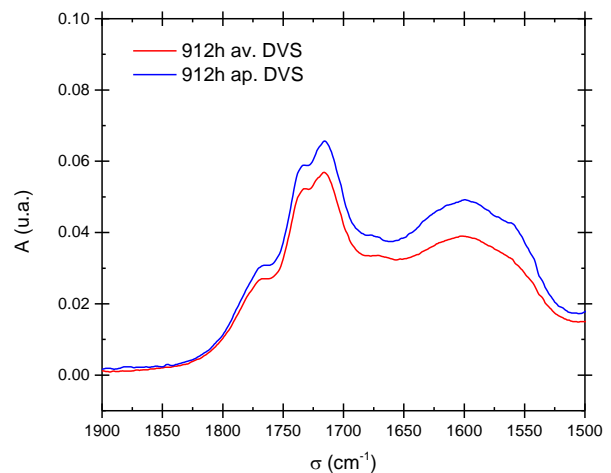
##### a. Détermination de la solubilité

##### i. Mesure expérimentale

La Figure IV-65 montre un exemple d'évolution de la prise en eau en fonction de la durée d'exposition à différentes humidités relatives (10-30-50-70-90 %HR) pour un échantillon d'EPDM réticulé au soufre (ici l'EPDM B avec 1,2 phr de soufre) ayant préalablement subi 912h de vieillissement thermo-oxydant dans l'air à 160°C. Cette allure est identique pour les deux matériaux sans charges réticulés au soufre mais assez différente de celle de l'EPDM réticulé au peroxyde. En effet, on observe que, après un cycle de sorption/desorption, la masse est identique à la masse initiale (voir la différence par rapport à la Figure IV-30). Dans le cas de l'EPDM réticulé au peroxyde, la perte de masse avait été attribuée à une hydrolyse de la matrice. Dans le cas de l'EPDM réticulé au soufre, on observe que les spectres IR avant et après passage en DVS sont quasiment identiques (voir Figure IV-66 par rapport à la Figure IV-32).



**Figure IV-65 : cycles de sorption/désorption d'eau à 70°C mesurés par DVS pour des créneaux d'humidité relative de 10%, 30%, 50%, 70% et 90 %HR sur un échantillon d'EPDM B préalablement vieilli 912h à 160°C dans l'air**



**Figure IV-66 : spectres ATR entre 1900-1500 cm⁻¹ de l'EPDM B préalablement vieilli 912h à 160°C dans l'air avant (courbe rouge) et après (courbe bleue, échantillon sec) le cycle de sorption/désorption à 70°C**

En effet, on a vu dans le Chapitre 3 que la présence de soufre induit une diminution de la quantité totale de produit d'oxydation obtenue par rapport au peroxyde. De plus, les carboxylates sont formées directement à l'issue du vieillissement thermo-oxydant ce qui n'est pas le cas pour l'EPDM réticulé au peroxyde. Or, ces carboxylates sont les résidus de la réaction de l'eau avec les fonctions hydrolysables comme les acides ou les esters. Ainsi, l'hydrolyse induite par l'eau sur les produits d'oxydation est réduite et donc on n'observe pas de perte de masse sur les temps d'études étudiés en DVS.

La Figure IV-67 montre l'évolution de la masse d'eau à l'équilibre en fonction de l'activité en eau pour différents états de dégradation de l'EPDM B après vieillissement thermique à 160°C dans l'air. Comme pour l'EPDM réticulé au peroxyde, on observe que la masse d'eau à l'équilibre augmente de manière importante avec le temps de vieillissement.

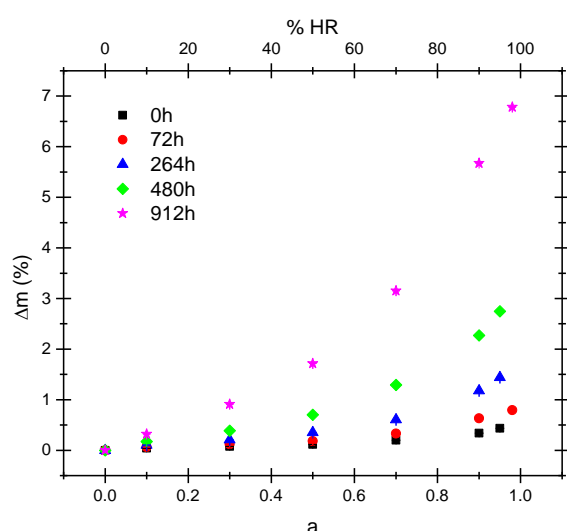


Figure IV-67 : isothermes de sorption en eau à 70°C en fonction de l'activité en eau pour l'EPDM B préalablement vieilli dans l'air à 160°C dans l'air pendant différentes durées

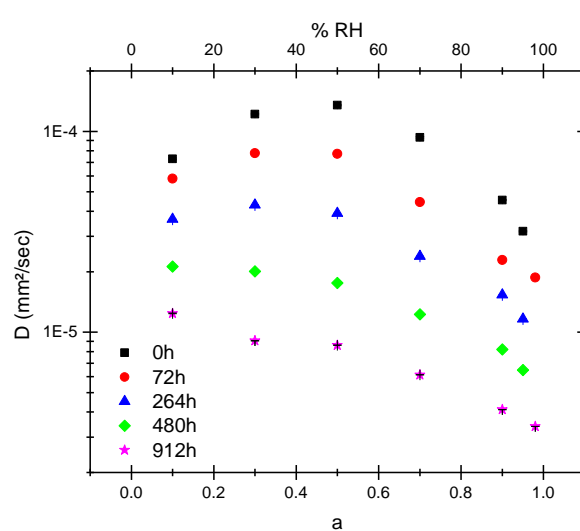


Figure IV-68 : évolution du coefficient de diffusion d'eau en fonction de l'activité en eau dans l'EPDM B préalablement vieilli dans l'air à 160°C dans l'air pendant différentes durées

La Figure IV-68 montre l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de l'activité en eau pour l'EPDM B. A contrario, le coefficient de diffusion diminue lorsque le vieillissement thermique est plus important (comme pour l'EPDM réticulé au peroxyde).

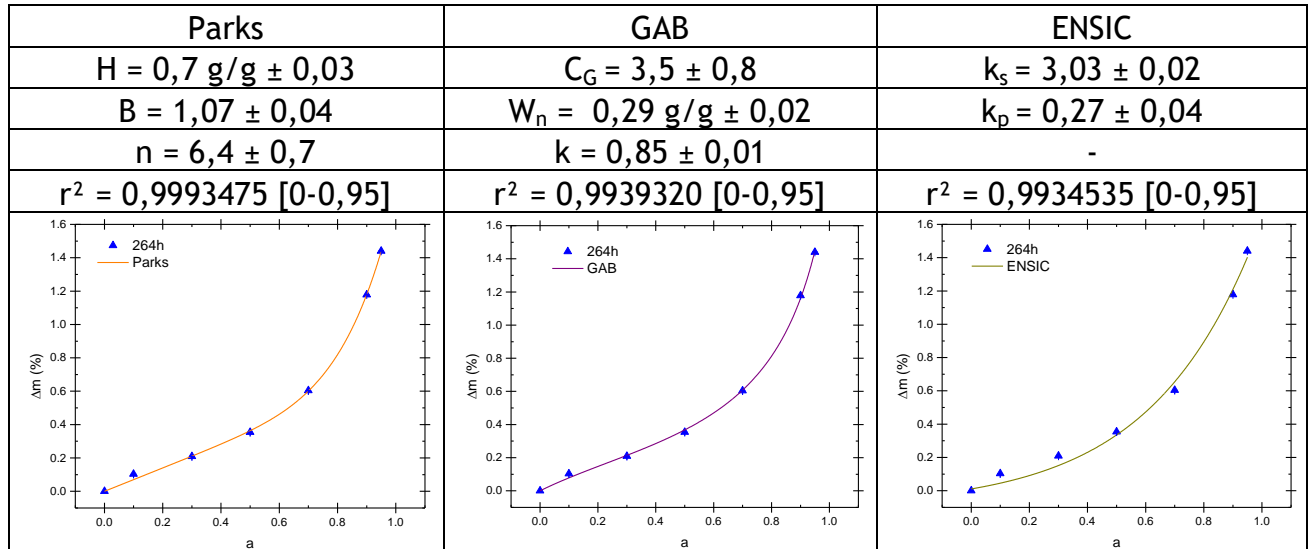
Pour chaque température de vieillissement (170°C, 160°C et 150°C pour rappel), les deux EPDM réticulés au soufre ont été caractérisés par DVS dans 4 états de dégradation différents. Ainsi, 12 états de dégradations différents ont été caractérisés par DVS pour chaque matériau.

Les isothermes de sorption à 70°C ont été modélisées à l'aide des principaux modèles disponibles dans la littérature dans le but de rechercher une corrélation directe entre l'état de dégradation et les propriétés de sorption d'eau dans des EPDM réticulés au soufre.



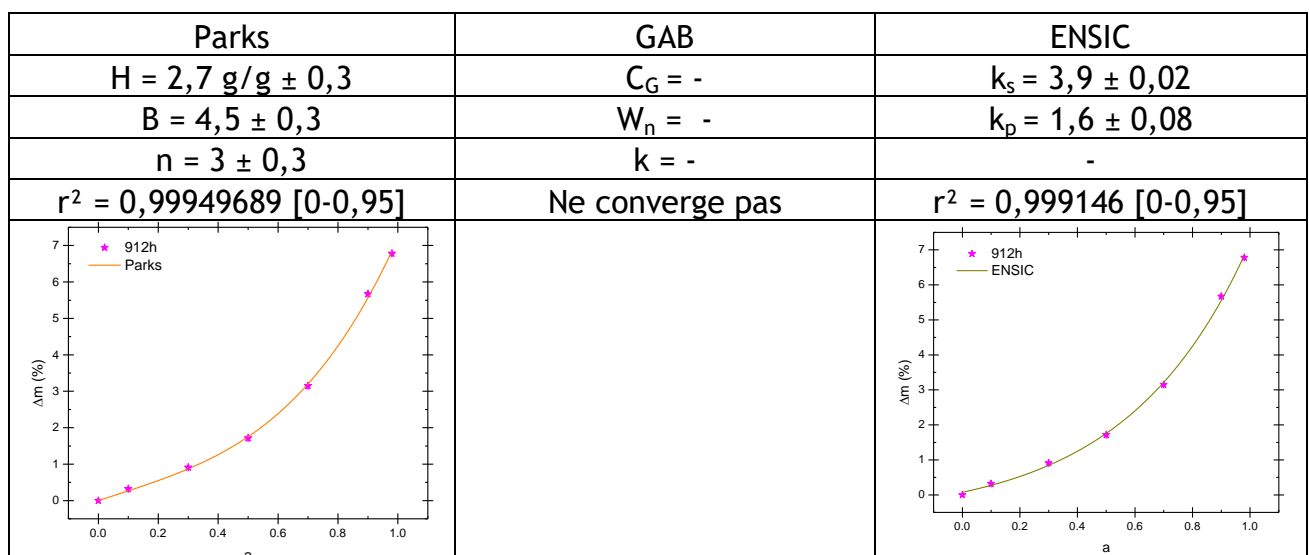
## ii. Modélisation

Le Tableau IV-11 montre la corrélation entre les données expérimentales et les différents modèles de sorption pour l'échantillon d'EPDM B après 264h d'exposition dans l'air à 160°C. Comme pour l'EPDM C, les trois modèles utilisés sont en bon accord avec l'expérience sur l'ensemble du domaine d'activité étudié [0-0,95].



**Tableau IV-11 : modélisation des isothermes de sorption à 70°C de l'EPDM B préalablement vieilli 264h dans l'air à 160°C par les équations de : a) Parks, b) GAB et c) ENSIC. Les valeurs des différents paramètres et les marges d'erreur sont mentionnées.**

Le Tableau IV-12 récapitule les modélisations pour l'échantillon d'EPDM B qui a été préalablement vieilli 912h dans l'air à 160°C. Dans ce cas, on observe que le modèle de GAB ne converge pas sur l'intervalle d'activité [0-0,95]. En revanche, les modèles de Parks et d'ENSIC permettent de rendre compte fidèlement des données expérimentales.



**Tableau IV-12 : modélisation des isothermes de sorption à 70°C de l'EPDM B préalablement vieilli 912h dans l'air à 160°C par les équations de : a) Parks, b) GAB et c) ENSIC. Les valeurs des différents paramètres et les marges d'erreur sont mentionnées.**

Ainsi, on observe que pour des états de dégradation très avancés, le modèle de GAB ne permet plus de rendre compte des données expérimentales sur l'intervalle d'activité le plus large possible. Puisque le modèle d'ENSIC n'était pas le plus fiable sur les matériaux à l'état initial, on a décidé de conserver le modèle de Parks pour le reste de l'étude. En effet, le modèle de Parks permet de rendre compte très fidèlement de l'évolution de la masse d'eau à l'équilibre en fonction de l'activité en eau quel que soit l'état de dégradation du matériau.

Ainsi, pour compiler l'ensemble des résultats obtenus dans cette partie de l'étude, on va observer l'évolution des différents paramètres du modèle de Parks avec les marqueurs de vieillissement à savoir l'incrément de masse volumique ou l'absorbance IR normalisée des carbonyles.

Les Figure IV-69 à Figure IV-74 montrent les relations structure/propriété obtenues en compilant les données pour les deux EPDM modèles (A et B) réticulés au soufre. On observe que les résultats obtenus pour les trois températures de vieillissement thermo-oxydant et pour les deux EPDM se superposent bien pour former une courbe maîtresse.

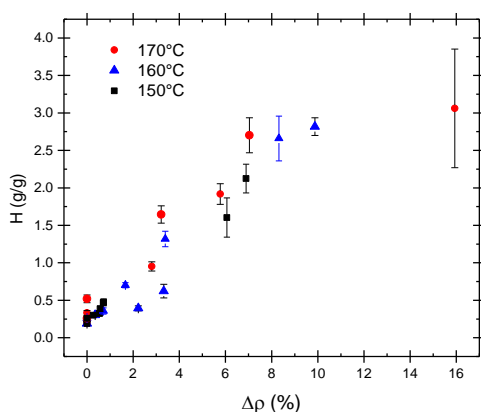


Figure IV-69 : évolution du paramètre H du modèle de Parks avec l'incrément de masse volumique pour les deux EPDM modèles réticulés au soufre

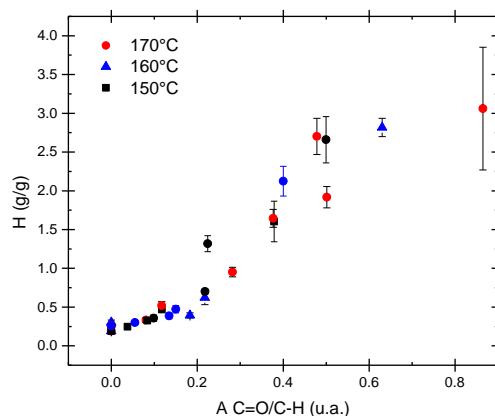


Figure IV-70 : évolution du paramètre H du modèle de Parks avec l'absorbance IR des carbonyles pour les deux EPDM modèles réticulés au soufre

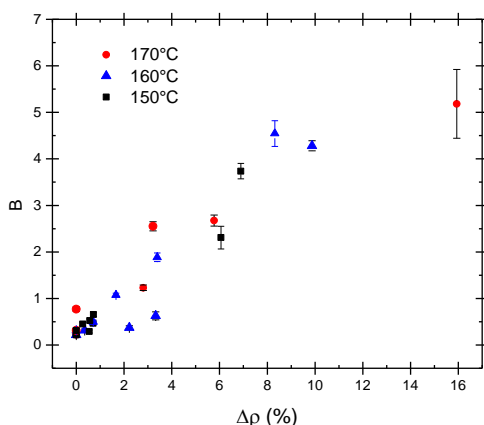


Figure IV-71 : évolution du paramètre B du modèle de Parks avec l'incrément de masse volumique pour les deux EPDM modèles réticulés au soufre

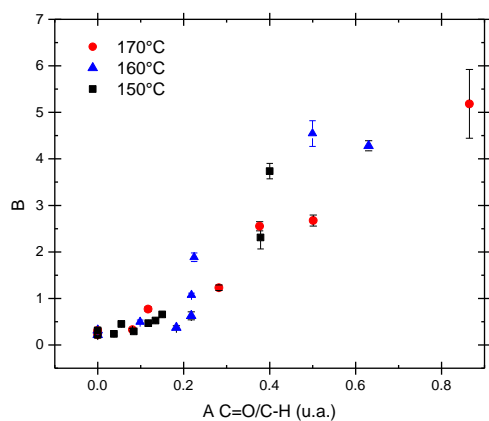
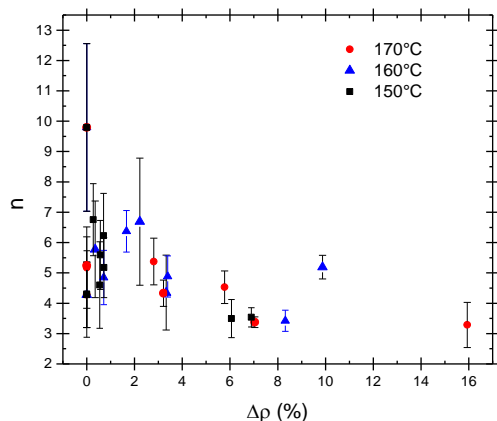
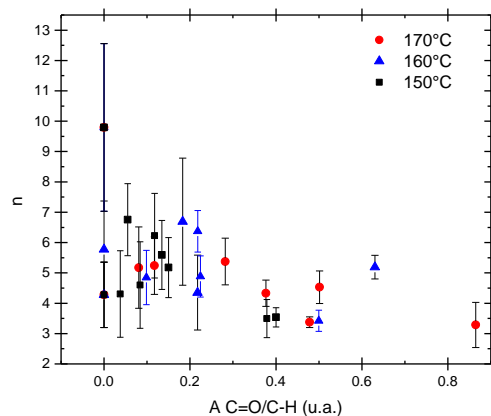


Figure IV-72 : évolution du paramètre B du modèle de Parks avec l'absorbance IR des carbonyles pour les deux EPDM modèles réticulés au soufre



**Figure IV-73 : évolution du paramètre n du modèle de Parks avec l'incrément de masse volumique pour les deux EPDM modèles réticulés au soufre**

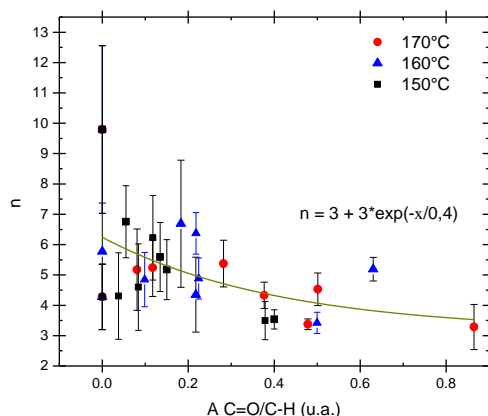


**Figure IV-74 : évolution du paramètre n du modèle de Parks avec l'absorbance IR des carbonyles pour les deux EPDM modèles réticulés au soufre**

Les paramètres « H » et « B » du modèle de Parks augmentent avec l'avancement de l'oxydation tandis que le paramètre « n » diminue.

On observe que la solubilité d'un EPDM soufré peut monter jusqu'à 3,5 g d'eau/ g de polymère pour les niveaux d'oxydation investigués, alors que celle d'un EPDM réticulé au peroxyde est de 1,5 g/g. On observe que le paramètre « n » est plus petit dans l'EPDM réticulé au soufre (il varie entre 7 et 3) que dans l'EPDM réticulé avec du peroxyde (il varie entre 12 et 16).

Pour pouvoir déterminer l'évolution des propriétés de sorption d'eau aux états d'oxydation non étudiés, il est nécessaire de définir au préalable un modèle mathématique qui rend compte de ces évolutions. Pour l'évolution du paramètre « n », on a choisi d'utiliser une exponentielle décroissante (voir Figure IV-75).



**Figure IV-75 : optimisation mathématique de la loi d'évolution du paramètre n avec l'absorbance IR en carbonyles**

Pour l'évolution des paramètres « H » et « B », le choix et l'optimisation mathématique de la loi d'évolution sont plus difficiles. En effet, on peut utiliser deux fonctions mathématiques. La sigmoïde (voir Figure IV-76) permet de rendre compte fidèlement des données expérimentales quel que soit l'état d'oxydation du matériau. La principale hypothèse faite avec ce modèle est l'obtention d'une solubilité maximale au-delà d'une

absorbance normalisée IR critique en carbonyles de 0,8. Ainsi, si l'on ne tient pas compte du seul point expérimental mesurée pour un état de forte dégradation, on peut plutôt envisager d'utiliser une fonction exponentielle croissante (voir Figure IV-77). Dans ce cas, on garde à l'esprit que le modèle diverge des données expérimentales aux forts taux de conversion du processus d'oxydation.

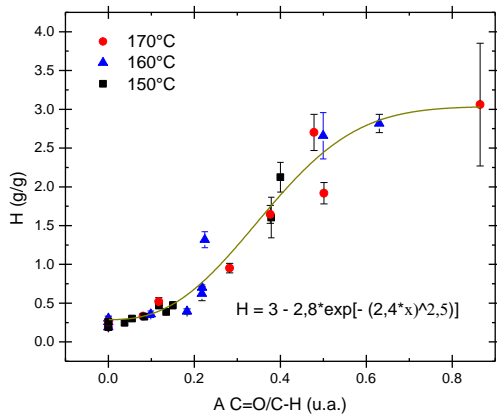


Figure IV-76 : optimisation mathématique de la loi d'évolution du paramètre H avec l'absorbance IR en carbonyles. Cas d'une sigmoïde.

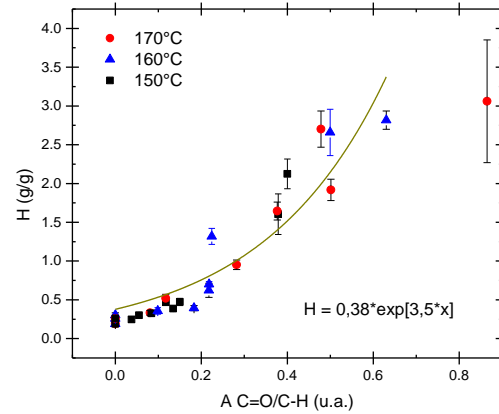


Figure IV-77 : optimisation mathématique de la loi d'évolution du paramètre H avec l'absorbance en carbonyles. Cas d'une exponentielle.

Il est très difficile de trancher sur la question du meilleur modèle uniquement sur la base d'un calcul d'optimisation. On peut envisager de faire des hypothèses pour essayer de préférer l'un des modèles par rapport à l'autre, mais sans être certain de la véracité de l'analyse. Le Tableau IV-13 récapitule l'ensemble des relations structures/propriétés que l'on peut obtenir en prenant la masse volumique ou l'absorbance IR des carbonyles comme marqueur de vieillissement.

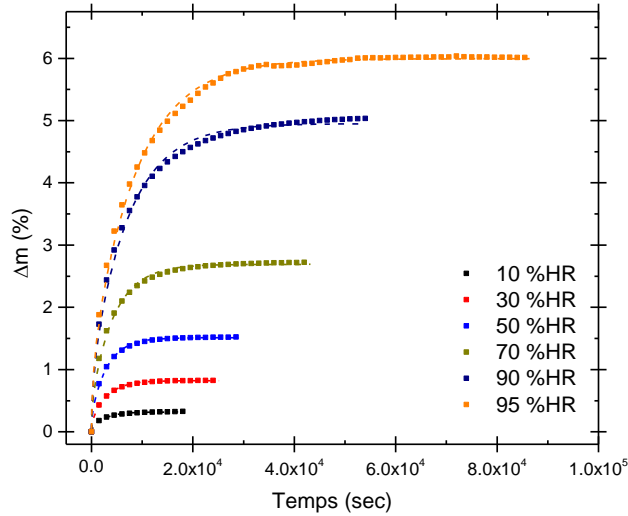
	Loi mathématique	Masse volumique	Carbonyles
H	Sigmoïde	$H = 3,1 - 2,9 * \exp(-0,16 * x)^{1,8}$	$H = 3 - 2,8 * \exp(-(2,4 * x)^{2,5})$
	Exp.	$H = 0,5 * \exp(0,19 * x)$	$H = 0,38 * \exp(3,5 * x)$
B	Sigmoïde	$B = 5 - 4,5 * \exp(-0,1 * x)^{1,9}$	$B = 3 - 2,8 * \exp(-(2,4 * x)^{2,5})$
	Exp.	$B = 0,7 * \exp(0,21 * x)$	$B = 0,5 * \exp(3,7 * x)$
n	Exp.	$n = 3 + 3 * \exp(-x/7)$	$n = 3 + 3 * \exp(-x/0,4)$

Tableau IV-13 : récapitulatif des différentes relations mathématiques décrivant l'évolution des paramètres du modèle de Parks avec les marqueurs de vieillissement

Pour tenter de discriminer ces différentes lois, on va les implémenter dans la loi des mélanges pour simuler le comportement en sorption des EPDM industriels. En effet, les EPDM industriels ont aussi été caractérisés par DVS après vieillissement thermique et les résultats de la simulation ont été confrontés avec l'expérience.

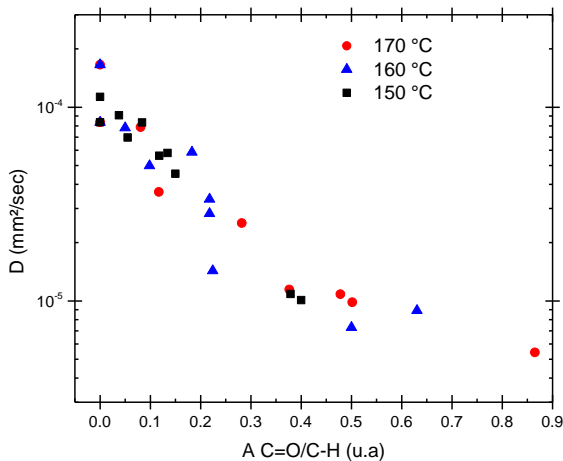
## b. Détermination du coefficient de diffusion et de perméabilité

La Figure IV-78 montre l'évolution des courbes de sorption à 70°C en fonction de l'humidité relative pour l'EPDM B préalablement vieilli 912h à 160°C dans l'air. On observe que la loi de Fick s'applique toujours. Plus généralement, la loi de Fick peut être utilisée pour caractériser les EPDM réticulés au soufre quel que soit leur état de dégradation.

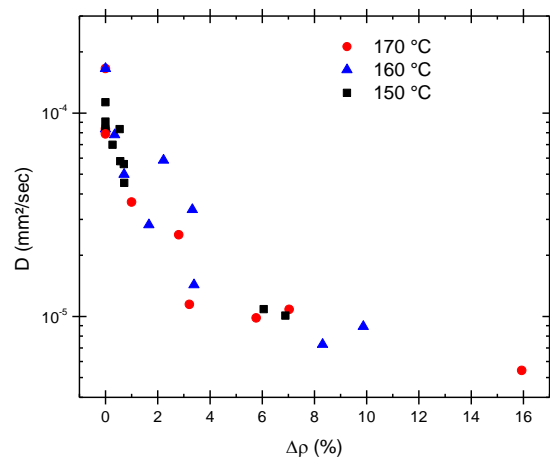


**Figure IV-78 : évolution des courbes de sorption d'eau à 70°C en fonction de l'humidité relative pour un EPDM B préalablement vieilli 912h à 160°C dans l'air**

On a observé (voir Figure IV-68) que le coefficient de diffusion était quasi constant avec l'activité en eau. Ainsi, on calcule le coefficient moyen obtenu pour les différents états d'oxydation et l'on regarde l'évolution de ce coefficient avec les deux marqueurs de vieillissement (l'absorbance IR voir Figure IV-79 et la masse volumique voir Figure IV-80). On observe que le coefficient de diffusion diminue d'un ordre de grandeur avec l'avancement de l'oxydation pour passer de  $10^{-4}$  à  $7 \cdot 10^{-6}$  mm<sup>2</sup>/sec.



**Figure IV-79 : évolution du coefficient de diffusion avec l'absorbance IR en carbonyles pour les deux EPDM réticulés au soufre dans l'air entre 150°C et 170°C**



**Figure IV-80 : évolution du coefficient de diffusion avec l'incrément de masse volumique pour les deux EPDM réticulés au soufre dans l'air entre 150°C et 170°C**

Ainsi, on peut supposer que la décroissance du coefficient de diffusion avec l'avancement de l'oxydation suit une loi exponentielle. Les Figure IV-81 et Figure IV-82 montrent cette corrélation. Dans les deux cas, on observe que la corrélation n'est pas optimale pour les très forts taux de conversion de l'oxydation.

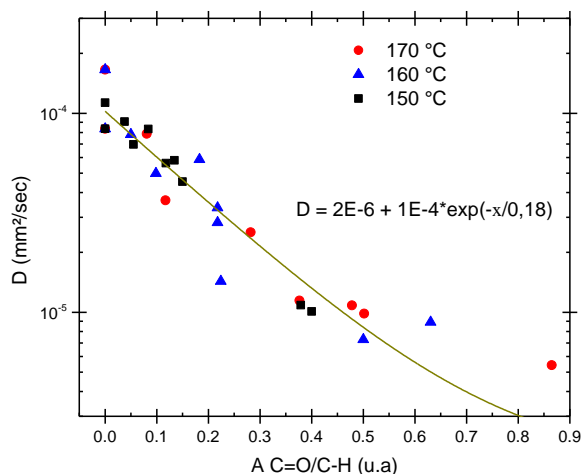


Figure IV-81 : modélisation par une loi exponentielle de l'évolution du coefficient de diffusion avec l'absorbance IR en carbonyles dans l'air entre 150°C et 170°C

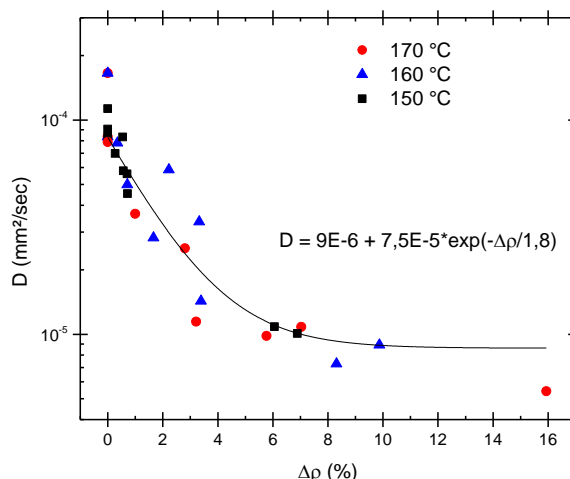


Figure IV-82 : modélisation par une loi exponentielle de l'évolution du coefficient de diffusion avec l'incrément de masse volumique dans l'air entre 150°C et 170°C

Comme dans le cas de l'EPDM réticulé au peroxyde, la perméabilité est calculée par produit des coefficients de diffusion et de solubilité puisque le modèle de Fick s'applique. Ainsi, la Figure IV-83 montre l'évolution de la perméabilité avec l'incrément de masse volumique. On observe qu'elle reste constante dans un intervalle compris entre  $1,5 \cdot 10^{-5}$  à  $3,3 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^2 \cdot \text{g}_{\text{eau}} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{pol}}^{-1}$  quel que soit l'état d'avancement de l'oxydation.

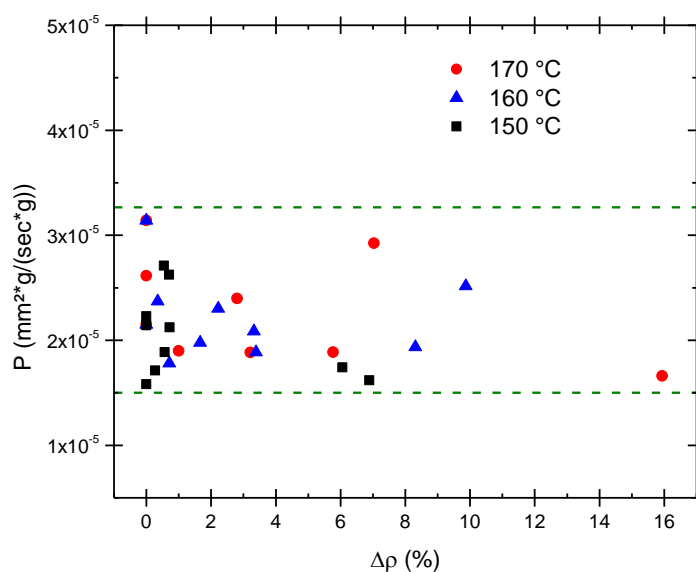


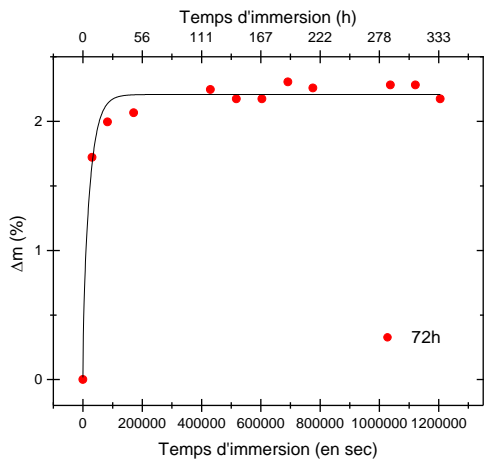
Figure IV-83 : évolution de la perméabilité avec l'incrément de masse volumique pour les deux EPDM réticulés au soufre dans l'air entre 150°C et 170°C

## 2. Comportement en immersion dans l'eau distillée

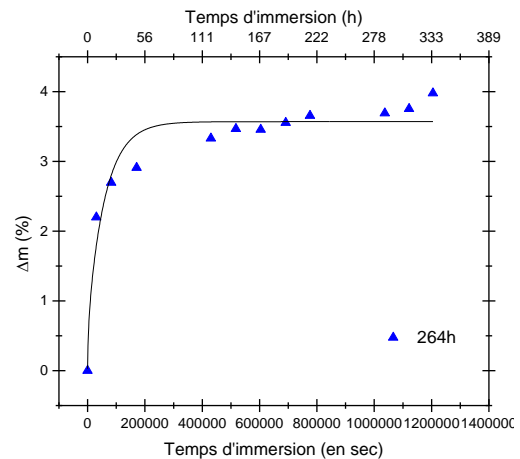
### a. Détermination de la diffusion

#### i. Solution de Crank

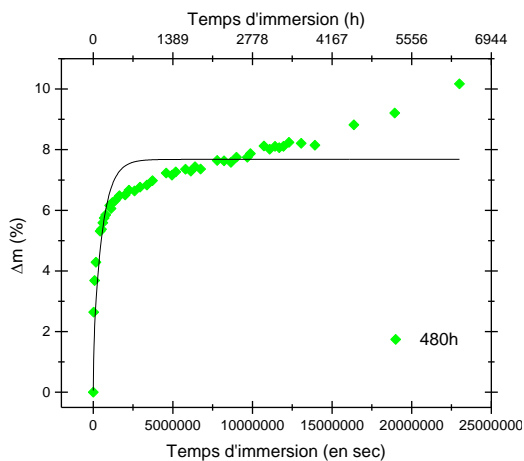
Les Figure IV-84 à Figure IV-87 montrent les courbes de sorption de l'eau en immersion dans l'eau distillée et les modélisations par les solutions de Crank pour des échantillons d'EPDM A (4 phr de soufre) préalablement vieilli 72h, 264h, 480h et 912h à 160°C dans l'air. On observe qu'après 72h de vieillissement thermo-oxydant à 160°C, la diffusion d'eau est toujours de type Fickienne.



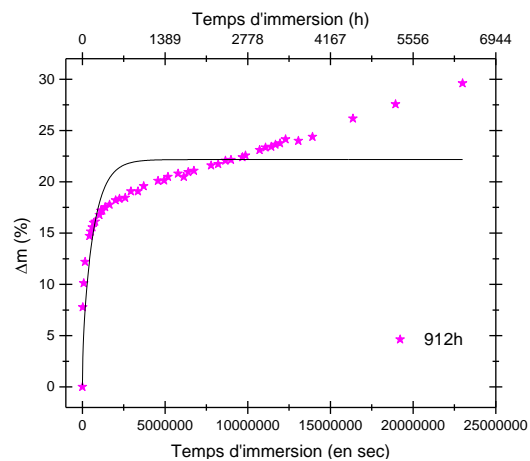
**Figure IV-84 : modélisation de la courbe de sorption à 70°C de l'EPDM A préalablement vieilli 72h à 160°C dans l'air par la solution de Crank**



**Figure IV-85 : modélisation de la courbe de sorption à 70°C de l'EPDM A préalablement vieilli 264h à 160°C dans l'air par la solution de Crank**



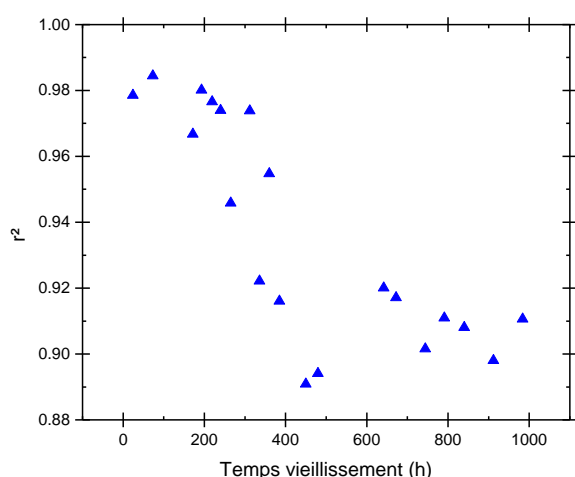
**Figure IV-86 : modélisation de la courbe de sorption à 70°C de l'EPDM A préalablement vieilli 480h à 160°C dans l'air par la solution de Crank**



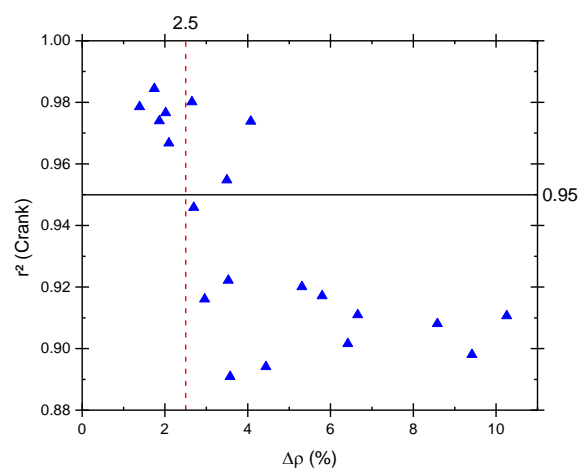
**Figure IV-87 : modélisation de la courbe de sorption à 70°C de l'EPDM A préalablement vieilli 912h à 160°C dans l'air par la solution de Crank**

A partir de 264h à 160°C, on observe que la solution de Crank ne permet plus de décrire avec précision la totalité de la courbe de sorption. En effet, un écart avec les données expérimentales est observé. Cet écart augmente avec l'avancement de l'oxydation, le plateau d'équilibre a totalement disparu. Il est remplacé par une dérive linéaire avec le temps d'immersion, dont la pente augmente avec l'avancement de l'oxydation.

Pour essayer de délimiter le domaine de validité de la solution de Crank, on peut utiliser le coefficient de corrélation. La Figure IV-88 montre l'évolution du coefficient de corrélation résultant de la modélisation avec la solution de Crank pour la série d'échantillons d'EPDM A vieillis à 160°C dans l'air. On observe qu'il est possible de délimiter un domaine de validité du modèle de Crank lorsque  $r^2 > 0,95$ . A partir de 200h de vieillissement thermo-oxydant à 160°C dans l'air, ce coefficient diminue fortement pour passer en dessous de cette limite



**Figure IV-88 : évolution du coefficient de corrélation pour l'EPDM A préalablement vieilli à 160°C dans l'air**



**Figure IV-89 : évolution du coefficient de corrélation en fonction de l'incrément de masse volumique pour l'EPDM A préalablement vieilli à 160°C dans l'air**

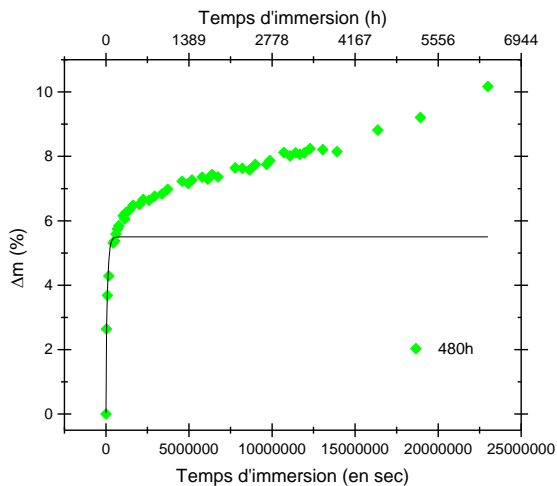
Le problème d'utiliser  $r^2$  comme critère de validité est qu'il n'est pas absolu. En effet, la diminution de sa valeur peut provenir de deux causes distinctes :

- une mauvaise simulation des données expérimentales par le modèle (comme on peut le voir sur la Figure IV-87 par exemple).
- Une forte dispersion des données expérimentales. En effet, on a vu que la dispersion expérimentale est assez importante aux faibles taux de conversion de l'oxydation. Le modèle va donc rendre compte de la tendance générale de la courbe expérimentale, mais le coefficient de corrélation sera artificiellement plus faible.

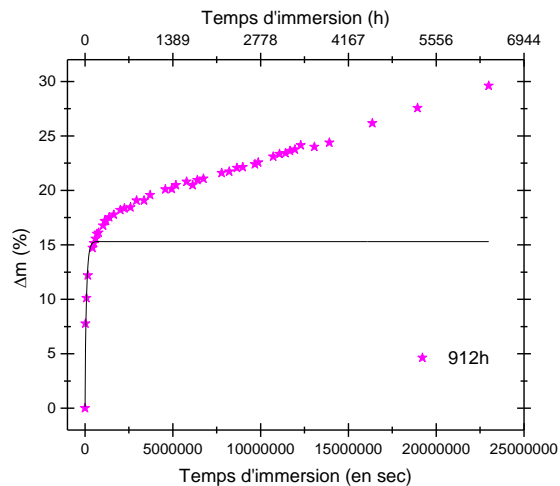
Dans notre cas, on peut observer que la dispersion expérimentale est assez faible pour le vieillissement thermo-oxydant préalable dans l'air à 160°C.

En effet, la masse d'eau incorporée dans la matrice est importante (on atteint jusqu'à 30 wt% sur la Figure IV-87), ce qui réduit l'incertitude expérimentale.



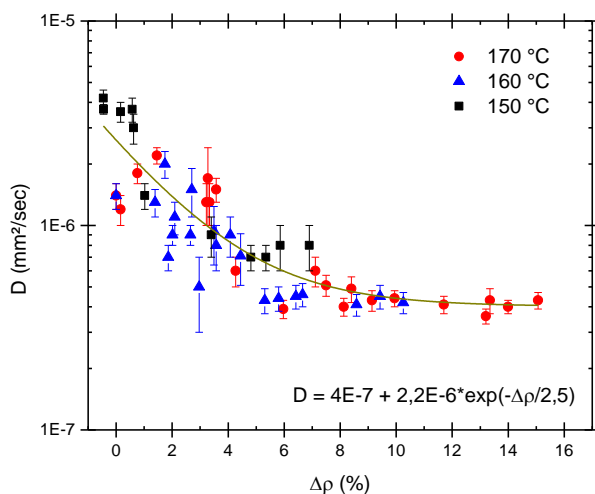


**Figure IV-90 : optimisation de la modélisation par la solution de Crank pour la détermination du coefficient de diffusion à 70°C de l'EPDM A préalablement vieilli 480h à 160°C dans l'air**

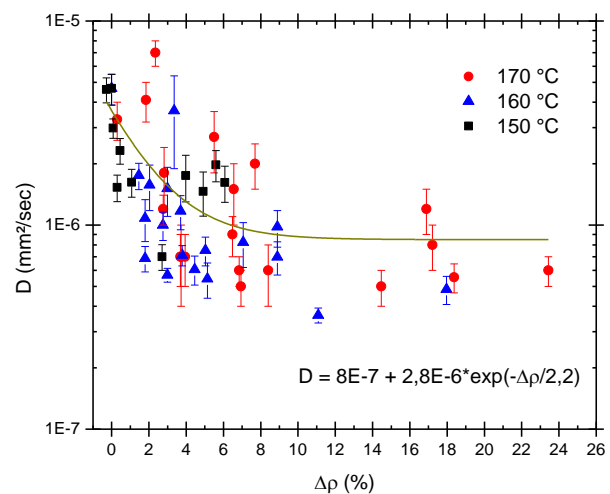


**Figure IV-91 : optimisation de la modélisation par la solution de Crank pour la détermination du coefficient de diffusion à 70°C de l'EPDM A préalablement vieilli 912h à 160°C dans l'air**

Pour déterminer le coefficient de diffusion avec la solution de Crank pour les échantillons qui ont subi un incrément de masse volumique supérieur à 2,5%, il est nécessaire de réduire le domaine de validité de la loi de Fick. Il faut donc trouver un paramètre objectif pour déterminer ce domaine de validité. Le paramètre que l'on a choisi est une valeur minimale de la dérivée de la variation de masse (en %) en fonction du temps d'immersion (en sec) qui vaut  $3 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ . Ainsi, l'optimisation de la solution de Crank se limite au domaine où la dérivée de la prise d'eau en fonction du temps d'immersion est supérieure à  $3 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ . Les Figure IV-90 et Figure IV-91 montrent l'optimisation de la solution de Crank sur ce domaine de validité.



**Figure IV-92 : évolution du coefficient de diffusion avec l'incrément de masse volumique pour l'EPDM A entre 150°C et 170°C dans l'air. Proposition d'une courbe de tendance.**



**Figure IV-93 : évolution du coefficient de diffusion avec l'incrément de masse volumique et sa modélisation pour l'EPDM B entre 150°C et 170°C dans l'air. Proposition d'une courbe de tendance.**

Ainsi, les Figure IV-92 et Figure IV-93 compilent l'ensemble des coefficients de diffusion déterminés à l'aide de la solution de Crank (sur l'ensemble des points expérimentaux si  $\Delta\rho < 2,5\%$  ou sur les premiers points expérimentaux si à terme  $\Delta\rho > 2,5\%$ ) pour les deux EPDM réticulés au soufre.

On observe que la diffusion d'eau est légèrement plus rapide pour l'EPDM B qui contient 1,2 phr de soufre que dans à l'EPDM A qui en contient 4 phr. Cependant, l'écart est assez faible et l'on peut faire raisonnablement l'approximation que l'évolution du coefficient de diffusion au cours du vieillissement thermo-oxydant ne dépend pas du taux de soufre.

Par comparaison avec la Figure IV-80 qui compile l'ensemble des coefficients de diffusion mesurés par DVS, on observe que la diffusion d'eau est environ dix fois plus faible en immersion dans l'eau distillée qu'en atmosphère humide.

Utiliser la solution de Crank permet de prédire avec une bonne précision le coefficient de diffusion mais ne permet pas de rendre compte de l'absence de masse d'eau à l'équilibre pour les matériaux oxydés (voir Figure IV-91). Pour caractériser cette déviation à la loi de Fick, il est nécessaire d'utiliser des modèles plus complexes comme celui de Carter-Kibler.

## ii. Modèle de Carter-Kibler

Ce modèle a été décrit au Chapitre 1. Pour rappel, deux hypothèses doivent être vérifiées pour pouvoir utiliser la forme simplifiée ce modèle :

- i) Aucune modification physico-chimique du matériau.
- ii)  $(\beta, \gamma) \ll k = \pi^2 D / e^2$  avec  $\beta$  : probabilité de passage de l'état lié à l'état libre,  $\gamma$  : probabilité de passage de l'état libre à l'état lié,  $D$  : coefficient de diffusion et  $e$  : l'épaisseur.

La seconde hypothèse a été formulée en 1978 par les auteurs sans pouvoir la quantifier de manière précise [12]. Grâce à l'avènement de l'informatique, il a été montré qu'il y a une bonne corrélation entre la forme complexe et la forme simplifiée (qui a été utilisée ici) du modèle de Carter-Kibler si  $(\beta, \gamma) < 0,02 * (\pi^2 D / e^2)$  [13].

La Figure IV-94 montre la simulation par le modèle de Carter-Kibler avec des courbes de sorption à 70°C en immersion dans l'eau distillée des échantillons d'EPDM A (4 phr de soufre) préalablement vieillis à 160°C dans l'air entre 72h et 912h. On observe une bonne adéquation des modèles avec l'ensemble des données expérimentales obtenues pour les deux taux de soufre distinct.

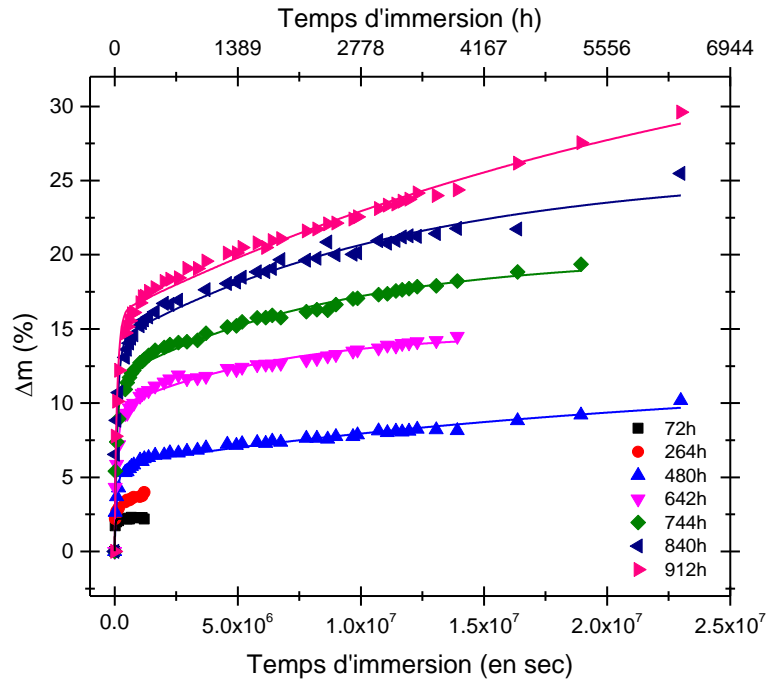


Figure IV-94 : modélisation des courbes de sorption à 70°C dans l'eau distillée de l'EPDM A préalablement vieilli à 160°C dans l'air pendant plusieurs durées par le modèle de Carter-Kibler

Les Figure IV-95 à Figure IV-97 montrent l'évolution des trois derniers paramètres du modèle de Carter-Kibler (puisque D a déjà été déterminé par la solution de Crank optimisée) en fonction de l'incrément de masse volumique pour l'EPDM A. Les résultats obtenus pour l'EPDM B sont présentés en Annexe L.

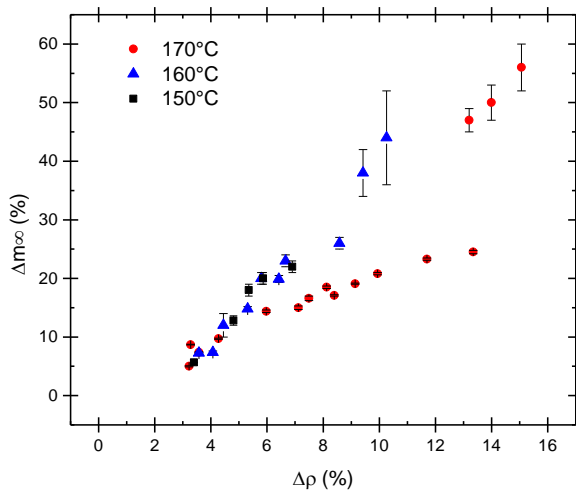


Figure IV-95 : évolution du paramètre  $\Delta m_\infty$  du modèle de Carter-Kibler avec l'incrément de masse volumique pour l'EPDM A

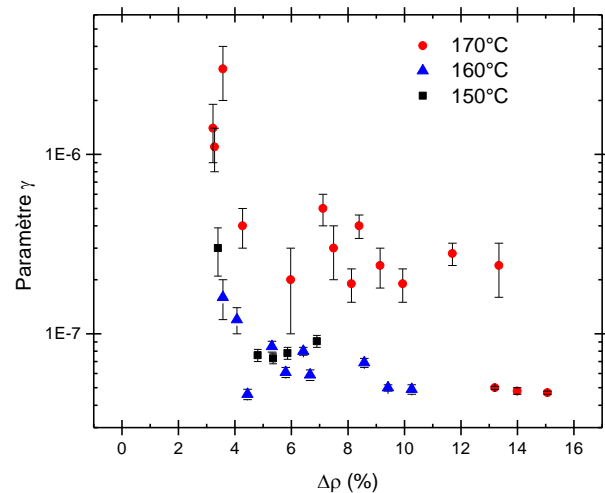


Figure IV-96 : évolution du paramètre  $\gamma$  du modèle de Carter-Kibler avec l'incrément de masse volumique pour l'EPDM A

La Figure IV-98 confirme que le modèle de Carter-Kibler est en bon accord avec les données expérimentales puisque  $r^2$  est compris entre [0,97-1].

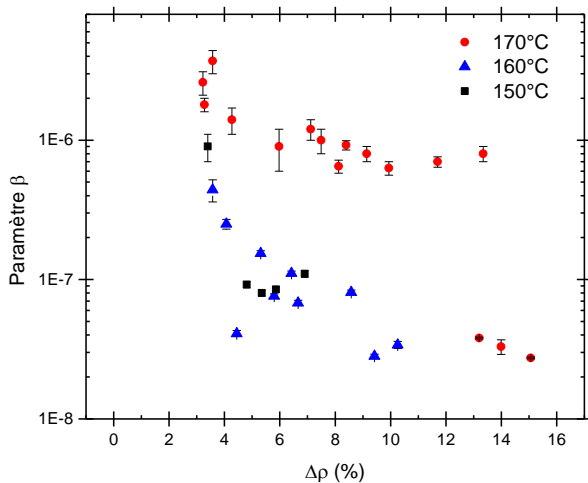


Figure IV-97 : évolution du paramètre  $\beta$  du modèle de Carter-Kibler avec l'incrément de masse volumique pour l'EPDM A

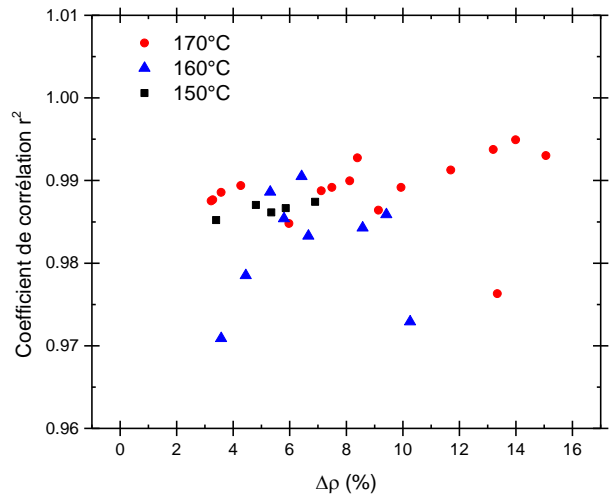


Figure IV-98 : évolution du coefficient de corrélation avec l'incrément de masse volumique pour l'EPDM A

Avant de tirer des conclusions sur l'évolution de ces paramètres, il est primordial de vérifier si les hypothèses du départ du modèle sont vérifiées. On va commencer par vérifier la seconde hypothèse ii). Ainsi, les Figure IV-99 et Figure IV-100 montrent l'évolution du rapport entre les paramètres ( $\beta$ ,  $\gamma$ ) et  $0,02*(\pi^2D/e^2)$  en fonction de l'incrément de masse volumique.

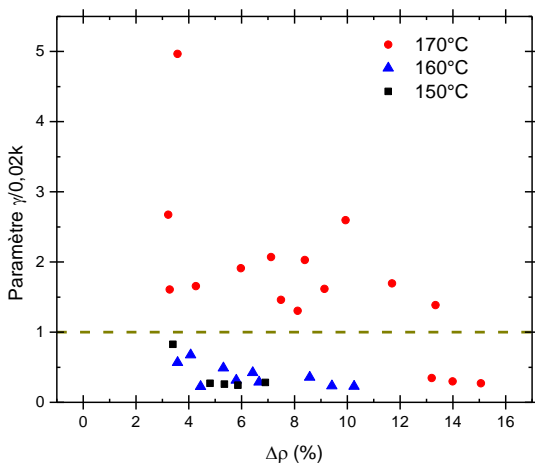


Figure IV-99 : vérification de l'hypothèse ii) pour le paramètre  $\gamma/0,02k$  pour l'EPDM A

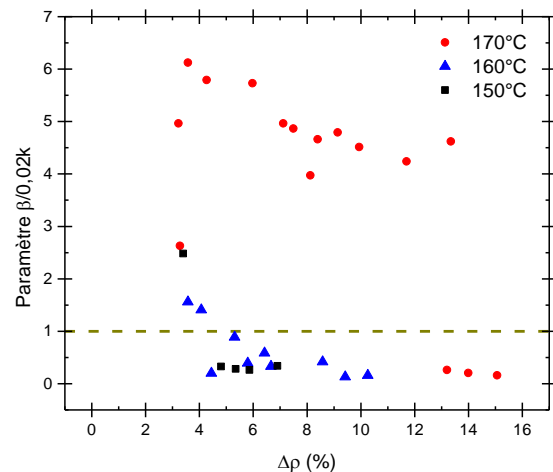


Figure IV-100 : vérification de l'hypothèse ii) pour le paramètre  $\beta/0,02k$  pour l'EPDM A

La forme simplifiée du modèle de Carter-Kibler est valable si les deux rapports sont simultanément inférieurs à 1. On observe ainsi qu'il est possible d'avoir un bon coefficient de corrélation alors que l'hypothèse de validité n'est pas vérifiée (ensemble des points qui sont sous la ligne en pointillé). Ainsi, les points qui ne respectent pas cette hypothèse seront supprimés par la suite.

Si l'on compile les résultats de la modélisation par la solution de Crank (si  $\Delta\rho < 2,5\%$ ) et le modèle de Carter-Kibler (si  $\Delta\rho > 2,5\%$ ), on observe que la masse à l'infini augmente de façon importante (de 2% à 55%) lorsque l'incrément de masse volumique est supérieure à

3% pour l'EPDM A (voir Figure IV-101). Pour les paramètres d'interaction du modèle de Carter-Kibler, on observe que les valeurs moyennes sont assez proches [ $\gamma = (6 \pm 2) \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$  et  $\beta = (7 \pm 4) \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$  pour l'EPDM A et  $\gamma = (1,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  et  $\beta = (2 \pm 1) \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  pour l'EPDM B] malgré le grand nombre d'échantillons testés sous différentes conditions d'exposition. Les paramètres  $\gamma$  et  $\beta$  sont toutes fois très proches alors que les liaisons hydrogènes (quelques dizaines de kJ/mol) sont beaucoup plus énergétiques que les liaisons de Van Der Walls (quelques kJ/mol).

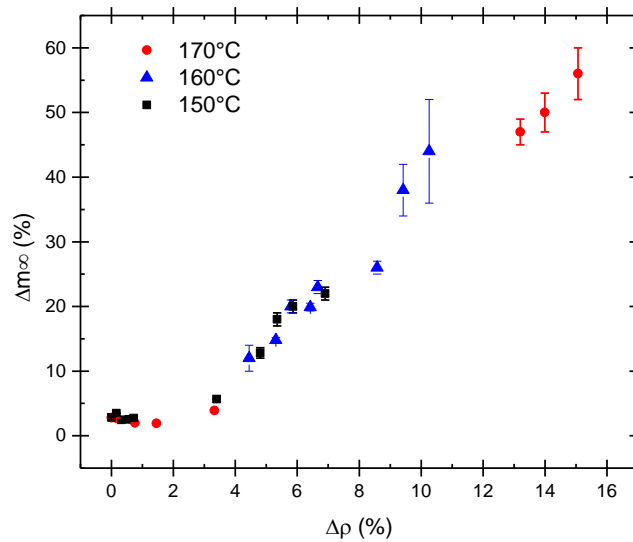


Figure IV-101 : évolution de la masse à l'équilibre avec l'incrément de masse volumique pour l'EPDM A préalablement vieilli entre 150°C et 170°C dans l'air

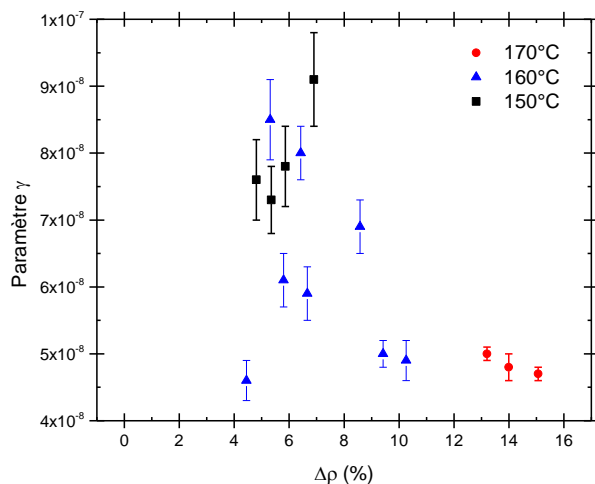


Figure IV-102 : évolution du paramètre  $\gamma$  avec l'incrément de masse volumique pour l'EPDM A préalablement vieilli entre 150°C et 170°C dans l'air

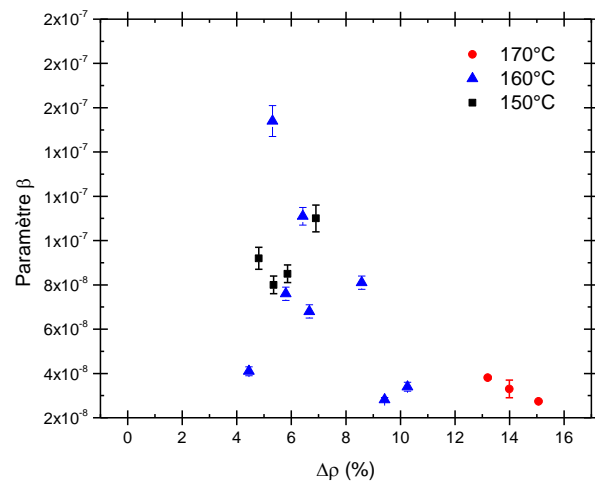
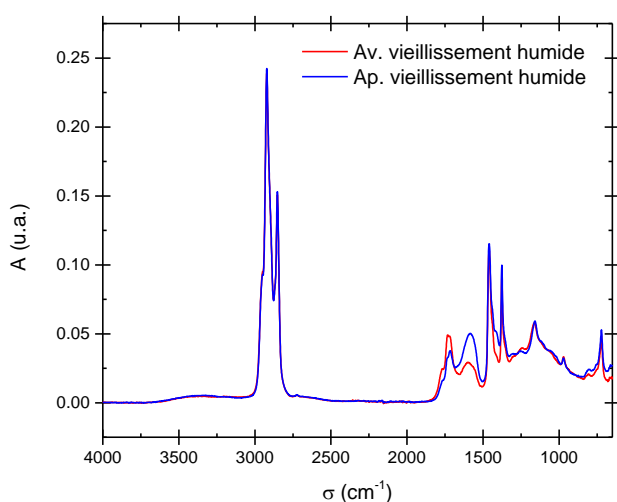


Figure IV-103 : évolution du paramètre  $\beta$  avec l'incrément de masse volumique pour l'EPDM A préalablement vieilli entre 150°C et 170°C dans l'air

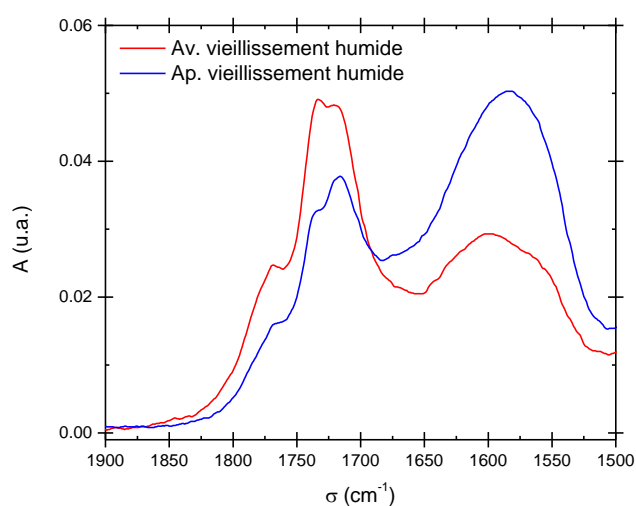
En effet, une molécule d'eau devrait plus facilement s'attacher que se détacher d'un site oxydé, ce qui devrait conduire à des différences plus importantes entre les deux paramètres.

Pour vérifier complètement les hypothèses du modèle de Carter-Kibler, il faut vérifier la première à savoir l'absence de modification physico-chimique du matériau induite par

l'eau. La Figure IV-104 montre la comparaison des spectres IR d'un EPDM A préalablement vieilli 385h à 170 °C dans l'air avant (courbe rouge) et après (courbe bleue) immersion dans l'eau distillée à 70 °C. On observe que la superposition des deux spectres est très bonne, mais il existe une différence importante dans la zone des carbonyles. En effet, la Figure IV-105 montre un zoom de la zone des carbonyles entre 1900-1500 cm<sup>-1</sup>. On observe qu'il y a une diminution du massif des carbonyles entre 1800-1675 cm<sup>-1</sup> au profit d'une augmentation du massif des carboxylates entre 1675-1500 cm<sup>-1</sup>. Ainsi, on observe qu'il y a une hydrolyse de certaines fonctions carbonyles (en particulier des esters) pour former des carboxylates et des alcools. On peut donc considérer que l'hypothèse du modèle de Carter-Kibler n'est pas vérifiée dans ce cas, et il faut mieux utiliser un modèle décrivant avec précision les modifications induites par l'eau et ses conséquences pour décrire ce comportement.



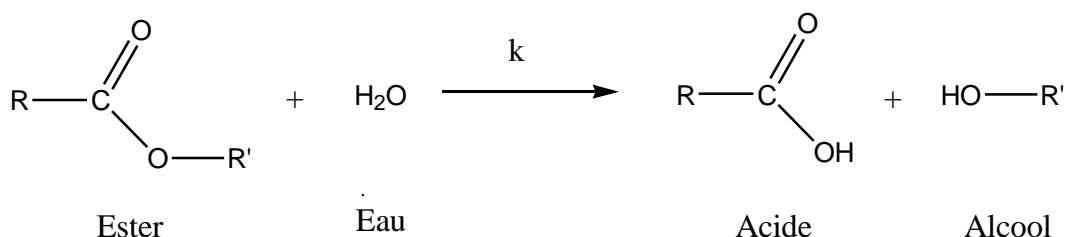
**Figure IV-104 : comparaison des spectres ATR d'un EPDM A préalablement vieilli 384h à 170°C dans l'air avant (courbe rouge) et après (courbe bleue, échantillon sec) 405h en immersion dans l'eau distillée à 70°C**



**Figure IV-105 : zoom de la Figure IV-104 dans la zone des carbonyles entre 1900 - 1500 cm<sup>-1</sup>**

### iii. Modèle d'hydrolyse

A travers l'étude par traitement NH<sub>3</sub> et les caractérisations IR avant et après vieillissement humide, on a mis en évidence que le vieillissement thermo-oxydant des EPDM conduit majoritairement à la formation de fonctions carbonyles hydrolysables comme les esters.



**Figure IV-106 : réaction d'hydrolyse des fonctions esters de constante de vitesse k**

La réaction d'hydrolyse est une réaction d'addition de l'eau sur une fonction chimique de type ester pour former une fonction acide carboxylique et une fonction alcool (voir Figure

IV-106). Cette réaction provoque l'apparition de deux fonctions hydrophiles très polaires (acide + alcool) alors qu'initialement, il n'y en avait qu'une modérément polaire (ester). Pour caractériser la cinétique de cette réaction chimique, on utilise une constante de réaction que l'on note  $k$ .

Ainsi, on propose d'établir un modèle de diffusion/réaction sur la base de différentes hypothèses :

- La formation de liaisons hydrogènes est beaucoup plus rapide pour des fonctions ester/acide/alcool que la réaction d'hydrolyse. Ainsi, on suppose que la complexation des différentes fonctions chimiques polaires par l'eau est instantanée devant la réaction d'hydrolyse.
- La diffusion de l'eau se fait selon un processus Fickien. Lorsque la concentration en eau est suffisante, la réaction d'hydrolyse démarre. Ainsi, on suppose que l'activité de l'eau est très importante et quasi constante lors de la réaction d'hydrolyse. On suppose donc que l'activité en eau reste constante à 1.
- La réaction d'hydrolyse est supposée irréversible et sans perte de masse.
- L'hydrolyse est supposée homogène dans l'épaisseur du matériau.

Le modèle de diffusion/réaction que l'on propose repose donc sur le schéma suivant :

1<sup>ère</sup> étape : diffusion d'eau dans la matrice selon la loi de Fick. Comme on l'a vu précédemment, l'utilisation de la solution de Crank pour déterminer le coefficient de diffusion est possible. Ainsi, le coefficient de diffusion est ralenti lorsque les fonctions oxydées polaires sont présentes et la présence des fonctions oxydées polaires augmente la solubilité de l'eau dans les matériaux. A ce stade, il n'y a pas donc pas de dégradation chimique induite par l'eau.

2<sup>nde</sup> étape : lorsque la quantité d'eau devient suffisante dans la matrice, les fonctions oxydées polaires sont noyées au milieu des molécules d'eau. Selon l'hypothèse faite précédemment, l'addition d'une molécule d'eau ne va pas changer la concentration en eau et va doubler la quantité de fonctions polaires.

3<sup>ème</sup> étape : la concentration en fonction polaire va donc augmenter et donc renforcer l'affinité entre l'eau et le matériau. Selon l'hypothèse précédente, on suppose que la diffusion d'eau est suffisamment grande devant la réaction d'hydrolyse pour que l'incorporation de nouvelle molécule d'eau due à l'apparition de fonction alcool et acides dans le matériau soit instantanée devant leur vitesse d'apparition.

Ainsi, grâce à la cinétique chimique, on va pouvoir déterminer les concentrations relatives des différentes espèces chimiques :

$$[Acide]_t = [Alcool]_t = [Ester]_0 - [Ester]_t \quad IV.1)$$

$$-\frac{d([Ester]_t)}{dt} = \frac{d([Acide]_t)}{dt} = \frac{d([Alcool]_t)}{dt} = k * [Ester]_t * [Eau] \quad IV.2)$$

En supposant que  $[eau] = a_{eau} = 1$  à l'issue de la 1<sup>ère</sup> étape, on peut résoudre l'équation différentielle IV.2) pour obtenir la concentration en esters (Equation IV.3)) et donc par conservation de la matière, la concentration en acides et en alcools (Equation IV. 4)).

$$[Ester]_t = [Ester]_0 * \exp(-k * t) \quad IV.3)$$

$$[Acide]_t = [Alcool]_t = [Ester]_0 * (1 - \exp(-k * t)) \quad IV.4)$$

Ainsi, la concentration en fonctions polaires avec l'hydrolyse est donc égale à :

$$[Ester]_t + [Acide]_t + [Alcool]_t = [Ester]_0 * (2 - \exp(-k * t)) \quad IV.5)$$

On supposant que la diffusion ne provoque pas de dégradation sur les premiers temps de diffusion (sur le domaine de validité que l'on a identifié dans la partie 2.a.i), la solution de Crank donne le coefficient de diffusion et la prise d'eau à l'infini en absence d'hydrolyse. Cette prise en eau peut donc être directement liée à la concentration en fonctions hydrophiles pour obtenir la relation suivante :

$$\Delta m_{\infty} (Crank) \propto [Fonctions oxydées]_0 \quad IV.6)$$

Ainsi, la prise en eau due à l'hydrolyse peut se quantifier de la même façon :

$$\Delta m_{\infty} (Hydrolyse) \propto [Fonctions oxydées]_{tot} - [Fonctions oxydées]_0 \quad IV.7)$$

On obtient donc que la prise en eau du matériau global résulte de la somme des contributions Fickienne et de l'hydrolyse selon l'équation :

$$\Delta m(t) = \Delta m_{Crank}(t) + \Delta m_{Hydrolyse}(t) \quad IV.8)$$

$$\text{Avec } \Delta m_{Crank}(t) = \Delta m_{\infty}(Crank) * \left[ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} * \exp\left(-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{e^2}\right) \right] \quad IV.9)$$

$$\Delta m_{Hydrolyse}(t) = \Delta m_{\infty}(Hydrolyse) * (1 - \exp(-k * t)) \quad IV.10)$$

On va détailler les résultats de la modélisation pour l'EPDM A (4 phr de soufre), tandis que les résultats pour l'EPDM B seront présentés en Annexe L. La Figure IV-107 montre l'évolution du coefficient de corrélation au carré en fonction de l'incrément de masse volumique lorsque le modèle d'hydrolyse a dû être utilisé (pour des incréments de masse volumique supérieurs à 2%). On observe que le modèle d'hydrolyse est en bon accord avec les données expérimentales. La Figure IV-108 montre l'évolution de la masse à l'équilibre en supposant qu'il n'y a pas d'hydrolyse (paramètre «  $\Delta m_{\infty}(Crank)$  »). On observe que pour un incrément de masse volumique compris entre 2 et 12 wt%, il y a une forte augmentation de la prise en eau pour passer de 2 à 20 wt%. Au-delà, la valeur semble tendre vers un plateau d'équilibre. Cette évolution en forme de sigmoïde ressemble beaucoup à celle du coefficient de Henry déterminé au préalable (voir Figure IV-69). En effet, on rappelle que le modèle de Fick est suffisant pour décrire les courbes de sorption obtenues sous atmosphère humide. L'évolution du coefficient de diffusion a été présentée dans la partie 2.a.i).



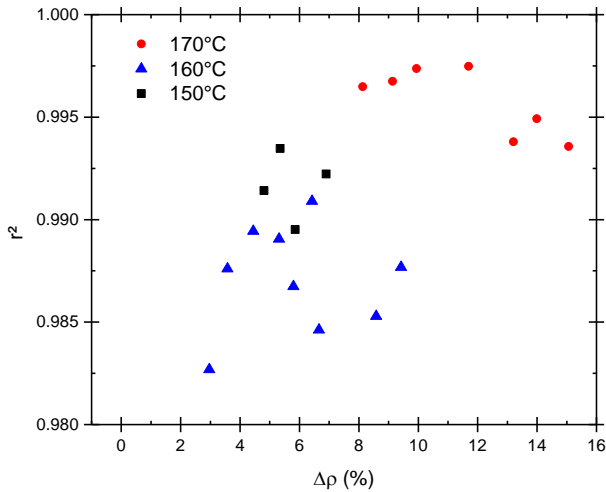


Figure IV-107 : évolution du coefficient de corrélation au carré en fonction de l'incrément de masse volumique pour l'EPDM A

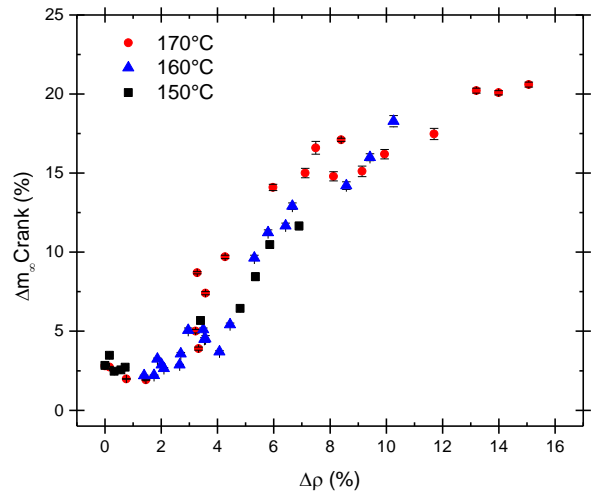


Figure IV-108 : évolution du paramètre  $\Delta m_{\infty} \text{Crank}$  en fonction de l'incrément de masse volumique pour l'EPDM A

Les Figure IV-109 et Figure IV-110 montrent l'évolution des paramètres d'hydrolyse en fonction de l'incrément de masse volumique. On observe que la masse d'eau supplémentaire qui entre dans le matériau à cause de la réaction d'hydrolyse augmente de manière quasi-linéaire avec l'incrément de masse volumique. En effet, l'augmentation de la quantité de fonctions oxydées polaires au cours du vieillissement provoque l'augmentation de la quantité d'eau dans le matériau (voir Figure IV-109).

Pour la constante d'hydrolyse (i.e. paramètre  $k$ ), on observe qu'il y a une tendance à la diminution avec l'incrément de masse volumique (on passe de  $8 \cdot 10^{-7}$  à  $3 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ ). Cette diminution n'est pas facilement explicable. En effet, d'un point de vue cinétique, si on considère que la nature chimique des fonctions hydrolysées est identique quel que soit le temps de vieillissement, la constante de réaction doit rester constante (puisque la température d'immersion est de  $70^\circ\text{C}$  pour l'ensemble des tests).

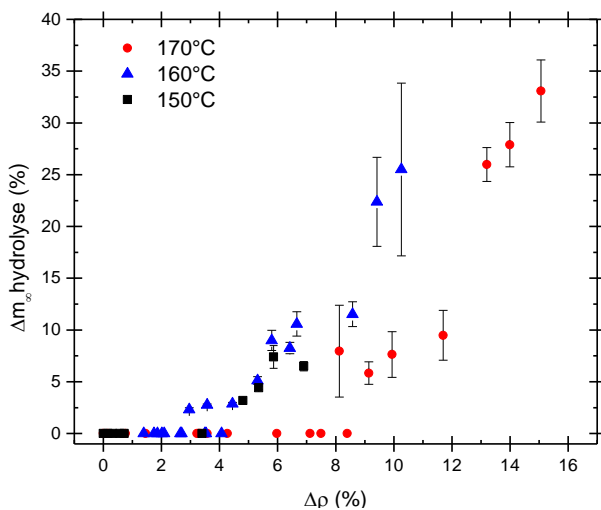


Figure IV-109 : évolution du paramètre  $\Delta m_{\infty} \text{hydrolyse}$  en fonction de l'incrément de masse volumique pour l'EPDM A

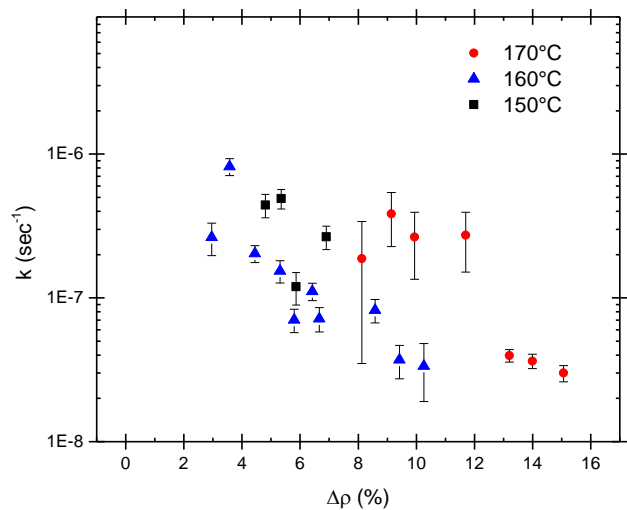


Figure IV-110 : évolution du paramètre  $k$  en fonction de l'incrément de masse volumique pour l'EPDM A

Pour expliquer cette déviation, on peut proposer diverses explications :

- Importance du gonflement lorsque la quantité d'eau devient trop importante. En effet, on peut envisager qu'une augmentation de la masse de 70% de l'échantillon induise une déformation du matériau.
- Des cinétiques d'hydrolyse différentes pour des fonctions oxydées différentes. Même si cela n'a pas été mis en évidence par spectrométrie IR, les constantes d'hydrolyse d'un ester ou d'un anhydride sont différentes.
- Des hypothèses initiales trop fortes.

De plus, ce modèle n'est applicable que s'il n'y a pas d'extractible. En effet, si on perd des fonctions oxydées par passage en solution des fragments de chaîne, l'équation de conservation de la masse (Eq. IV.5)) n'est pas vérifiée et limite le domaine d'étude. La Figure IV-111 montre l'évolution du taux d'extractibles après immersion dans l'eau distillée à 70°C en fonction de l'incrément de masse volumique dû au vieillissement thermo-oxydant. On observe qu'il reste très faible ( $\tau > 0,96$ ) mais qu'il a tendance à augmenter avec l'incrément de masse volumique. Ainsi, l'hydrolyse provoque la rupture de certaines portions de chaîne et si elles sont suffisamment courtes, elles peuvent migrer en dehors la matrice. C'est peut-être une cause de la diminution de la constante de vitesse de la réaction d'hydrolyse...

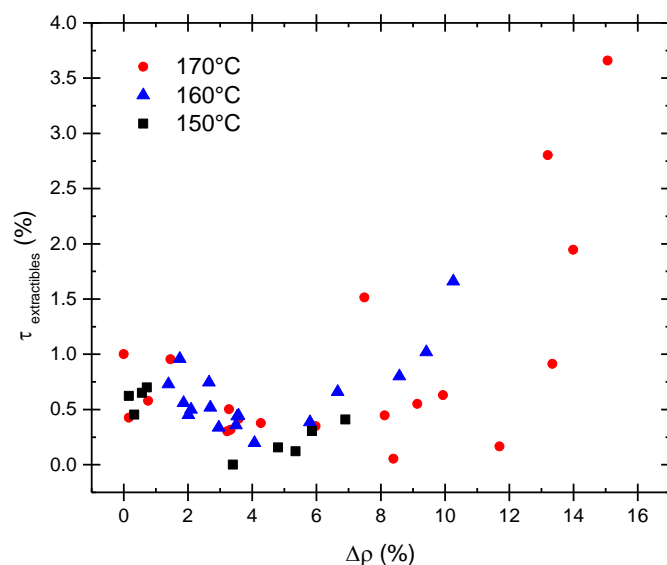


Figure IV-111 : évolution du taux d'extractibles après immersion de l'EPDM A préalablement vieilli entre 150°C et 170°C dans l'air

Ce modèle d'hydrolyse est donc à utiliser avec précaution sur l'EPDM réticulé au peroxyde puisqu'on a mis en évidence une très forte quantité d'extractibles aux fort taux de conversion de l'oxydation.

### 3. Conclusions

Par analogie au vieillissement thermo-oxydant, le système de réticulation a une importance fondamentale dans l'étude des propriétés de transport d'eau. D'un point de vue global, l'influence du vieillissement thermo-oxydant est identique sur les propriétés de transport

d'eau des EPDM réticulés au soufre ou au peroxyde (augmentation de la solubilité, diminution du coefficient de diffusion et une perméabilité constante quel que soit le taux de vieillissement). Les modifications chimiques induites par l'eau sur les EPDM réticulés au soufre sont réduites. En effet, l'analyse sous atmosphère humide a permis de montrer que le modèle de Parks est celui qui permet de rendre le mieux compte de la solubilité d'eau quel que soit l'état d'oxydation du matériau. Grâce à la multiplicité des essais, il est ainsi possible d'établir des relations structures/propriétés entre les paramètres du modèle de Parks et un marqueur de vieillissement bien choisi (l'absorbance IR en carbonyles ou l'incrément de masse volumique). Le coefficient de diffusion est déterminé par la solution de Crank sans difficulté et permet d'obtenir une relation structure/propriété entre le coefficient de diffusion et les deux marqueurs de vieillissement.

Le test en immersion a encore une fois mis en évidence de forte déviation avec la solution de Crank. En effet, une déviation linéaire a été mise en évidence aux fort taux de conversion de l'oxydation. Le modèle de Carter-Kibler permet de rendre compte fidèlement des résultats, mais l'hypothèse de la non modification chimique du matériau par l'eau est mise en défaut (notamment par spectrométrie IR). Il est donc nécessaire d'utiliser un modèle d'hydrolyse pour de rendre compte de la prise en eau avec une très bonne précision.

Ces caractérisations ont permis de déterminer et de modéliser l'absorption d'eau des EPDM réticulés au soufre aussi bien sous atmosphère humide qu'en immersion.

#### IV. Influence du vieillissement thermo-oxydant sur les propriétés de transport d'eau des EPDM industriels

Après avoir étudié le comportement des EPDM réticulés au soufre sans charge, on va s'intéresser au comportement de ces mêmes EPDM formulés notamment avec des charges. L'étude va uniquement porter sur leur caractérisation sous atmosphère humide. En effet, on a identifié que l'analyse des résultats en immersion dans l'eau distillée résulte d'un couplage entre le gonflement, l'hydrolyse et le taux d'extractibles qui est complexe. Ainsi, on va s'attacher ici à simuler le comportement en sorption pour une humidité relative comprise entre 0 et 90 % des EPDM industriels dans différents états d'oxydation, et comparer ces simulations à l'expérience. On commencera par présenter l'évolution de la solubilité dans les différents EPDM industriels que l'on tentera de prédire avec la loi des mélanges, d'abord pour les matériaux avec des forts taux en noirs de carbone et ensuite pour des matériaux sans noir de carbone. Dans un second temps, on présentera l'évolution du coefficient de diffusion.

##### 1. Détermination de la solubilité

###### a. Présentation de la loi des mélanges

La loi des mélanges a été utilisée pour caractériser la sorption des EPDM avec charges à l'état initial (voir partie I.3.b)). On a montré qu'à l'état initial, la solubilité des composites résulte de deux contributions : celle des charges et celle de la matrice. Puisque la matrice EPDM est très hydrophobe, les charges hydrophiles comme le noir de carbone pilotent la

prise en eau tandis que les charges minérales (plutôt hydrophobes) diminuent la contribution de la matrice en réduisant l'impact du gonflement.

Pour caractériser le vieillissement des EPDM industriels, on a identifié différents marqueurs de vieillissement intéressants à suivre : la masse volumique et l'absorbance IR des carbonyles. Ainsi, il est nécessaire d'ajouter une hypothèse supplémentaire au modèle :

- on suppose que dans les EPDM industriels, le vieillissement n'affecte pas les charges (aussi bien minérales qu'organiques) mais uniquement la matrice. Autrement dit, l'ensemble des produits d'oxydation sont formés dans la matrice. Ainsi, la modification des propriétés de sorption du composite est uniquement due à la modification chimique de la matrice EPDM.

La loi des mélanges s'écrit donc :

$$\Delta m_{composite} = \omega_{NDC} * \Delta m_{charges\ sous\ N_2} + \omega_{EPDM} * \Delta m_{matrice(vieilli)} * [1 - \omega_{charges\ minérales}]$$

#### Équation 2 : loi des mélanges de prise en eau à l'équilibre des composites EPDM vieillis

avec  $\Delta m_{matrice(vieilli)}$  : masse à l'équilibre de la matrice EPDM réticulée au soufre vieilli modélisée sur les EPDM sans charges (voir Tableau IV-13). Les autres paramètres de la simulation ( $\omega_{NDC}$  : fraction massique en noirs de carbone,  $\omega_{EPDM}$  : fraction massique en matrice EPDM et  $\omega_{charges\ minérales}$  : fraction massique en charges minérales.  $\Delta m_{charges\ sous\ N_2}$  : prise en eau en fonction de l'activité des résidus de dégradation sous  $N_2$  des matériaux composites) sont maintenus constants et identique à l'état initial du matériau.

Ainsi, la démarche est de déterminer l'incrément de masse volumique (par densitométrie) ou l'absorbance IR des carbonyles des différents EPDM industriels vieillis. Une fois cette mesure faite, on simule la quantité d'eau que doit absorber la matrice EPDM seule (paramètre  $\Delta m_{matrice(vieilli)}$ ) de l'Équation 2 grâce aux différents modèles du Tableau IV-13. Enfin, on ajoute la contribution des charges (pondérée par les fractions massiques respectives) pour chaque formulation.

#### b. Simulation dans le cas d'un fort taux en noirs de carbone

Pour rappel, les formulations des différents EPDM industriels sont données en Chapitre 2. Les matériaux A1 et A3 sont les matériaux avec un très fort taux de noirs de carbone (respectivement 25 wt% et 32 wt%). On a identifié qu'à l'état initial, le comportement en sorption entre 0 et 90 %HR est particulier avec cette forme de « S » mis en évidence autour de 40 %HR. Les Figure IV-112 et Figure IV-113 montrent les isothermes de sorption pour différents états d'oxydation des EPDM industriels A1 et A3. Pour ces deux matériaux, on observe que le vieillissement thermo-oxydant dans l'air induit une augmentation de la solubilité de l'eau dans le matériau. L'allure en forme de « S » semble s'estomper avec le vieillissement, ce qui semble indiquer que l'impact des charges est réduit avec le vieillissement.

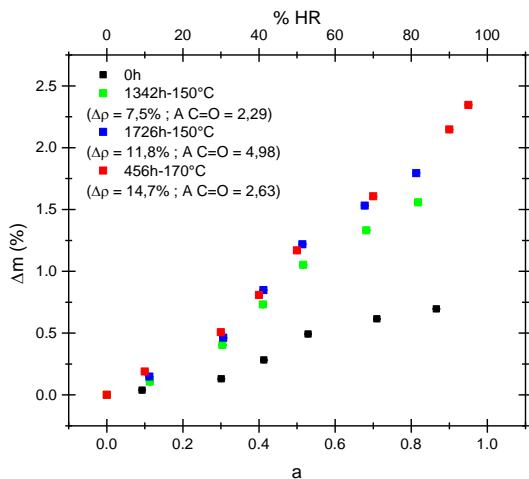


Figure IV-112 : isotherme de sorption à 70°C en fonction de l'activité en eau pour différents états d'oxydation de l'EPDM A1

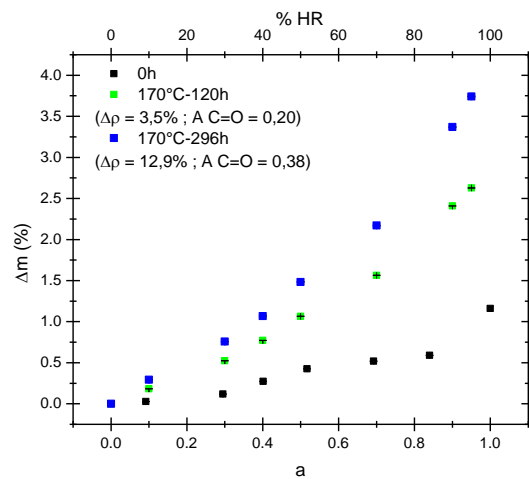


Figure IV-113 : isotherme de sorption à 70°C en fonction de l'activité en eau pour différents états d'oxydation de l'EPDM A3

i. Identification de la loi de comportement de la matrice EPDM

On a vu, dans le Tableau IV-13, que l'évolution de la masse à l'équilibre avec le marqueur de vieillissement peut être modélisée par une fonction sigmoïde ou une exponentielle. Dans ce cas, on va utiliser l'absorbance IR des carbonyles comme marqueur du vieillissement. La simulation sera faite sur l'évolution de l'isotherme de sorption de l'EPDM A1 préalablement vieilli 1342h à 150°C dans l'air (marqueurs verts sur la Figure IV-112).

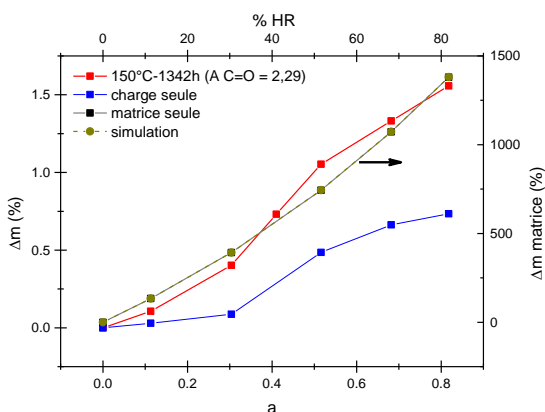


Figure IV-114 : simulation de l'isotherme de sorption à 70°C du composite A1 préalablement vieilli 1342h à 150°C dans l'air en utilisant la loi exponentielle pour l'absorption d'eau de la matrice

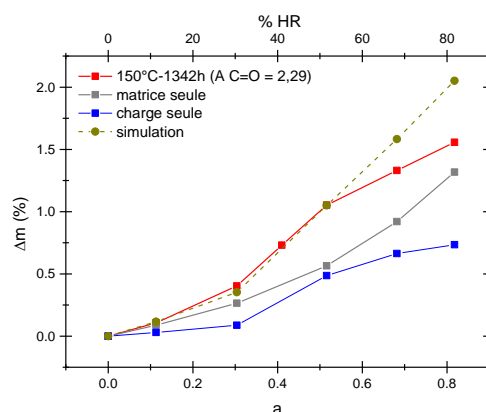


Figure IV-115 : simulation de l'isotherme de sorption à 70°C du composite A1 préalablement vieilli 1342h à 150°C dans l'air en utilisant la loi sigmoïde pour l'absorption d'eau de la matrice

La Figure IV-114 montre l'isotherme de sorption du composite en supposant que l'absorption d'eau de la matrice sans charge est de type exponentielle pour les paramètres H et B (voir Tableau IV-13).

En bleu, on représente la contribution des charges et en gris, la contribution de la matrice. On observe qu'une absorbance IR mesurée de 2,29 induit une prévision de sorption de la matrice pouvant aller jusqu'à 1500 wt% tandis que l'expérience donne une prise en eau

maximale d'eau de 1,5 wt%. Ainsi, la contribution de la matrice est très largement surestimée ce qui rend la simulation des résultats expérimentaux du composite totalement impossible.

La Figure IV-115 montre la simulation avec une évolution des paramètres H et B suivant une loi de type sigmoïde. On observe que la simulation (courbe jaune en pointillés) est en très bon accord avec les points expérimentaux. De plus, on observe que les contributions de la matrice (courbe grise) et des charges (courbe bleue) sont du même ordre de grandeur. Ce résultat est généralisable pour l'ensemble des forts taux de conversion de l'oxydation. En effet, utiliser une relation structure/propriété de type exponentielle croissante pour les paramètres H et B en fonction des marqueurs de vieillissement conduit à une divergence du modèle aux forts taux de conversion. Toutes les simulations suivantes seront donc faites avec les lois qui sont récapitulées ci-dessous :

	Loi mathématique	Masse volumique	Carbonyles
H	Sigmoïde	$H = 3,1 - 2,9 \cdot \exp(-(0,16 \cdot x)^{1,8})$	$H = 3 - 2,8 \cdot \exp(-(2,4 \cdot x)^{2,5})$
B	Sigmoïde	$B = 5 - 4,5 \cdot \exp(-(0,1 \cdot x)^{1,9})$	$B = 3 - 2,8 \cdot \exp(-(2,4 \cdot x)^{2,5})$
n	Exp.	$n = 3 + 3 \cdot \exp(-x/7)$	$n = 3 + 3 \cdot \exp(-x/0,4)$

Tableau IV-14 : rappel des lois mathématiques utilisées pour la simulation des isothermes de sorption des composites

## ii. Comparaison entre les deux marqueurs de vieillissement

Les Figure IV-116 et Figure IV-117 montrent les simulations de l'isotherme de sorption à 70°C de l'EPDM A1 préalablement vieilli 1726h à 150°C dans l'air en utilisant la masse volumique et l'absorbance IR des carbonyles.

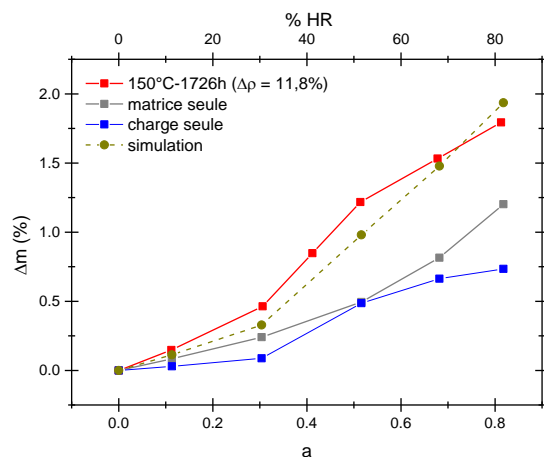


Figure IV-116 : simulation de l'isotherme de sorption à 70°C de l'EPDM A1 préalablement vieilli 1726h à 150°C dans l'air en utilisant la masse volumique comme marqueur de vieillissement

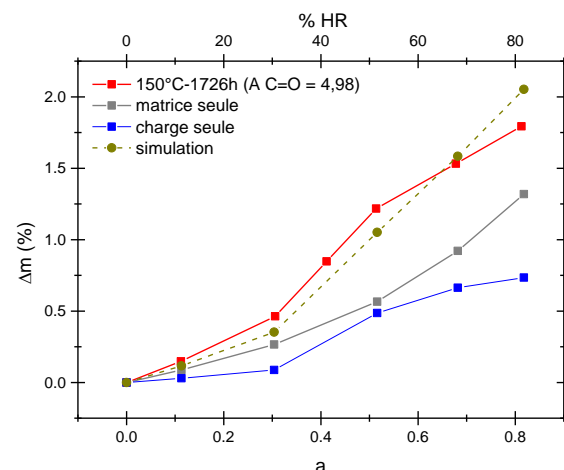
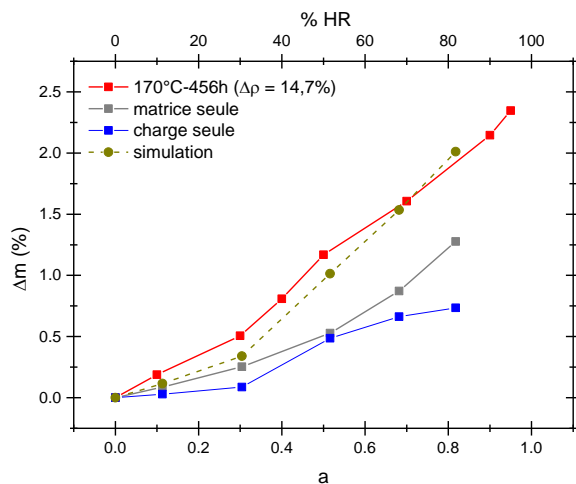
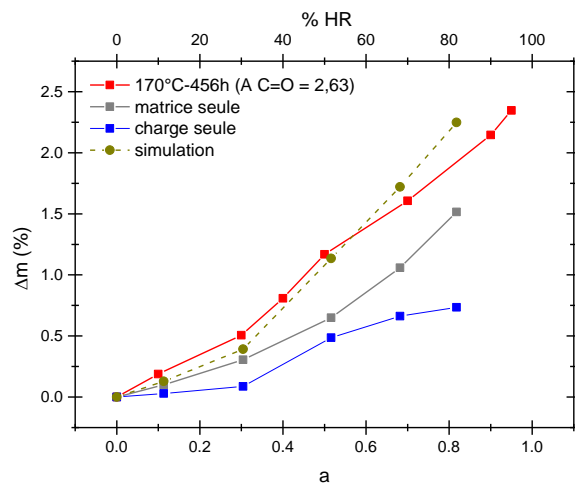


Figure IV-117 : simulation de l'isotherme de sorption de l'EPDM A1 préalablement vieilli 1726h à 150°C dans l'air en utilisant l'absorbance IR des carbonyles comme marqueur de vieillissement

Pour les deux marqueurs de vieillissement, l'accord entre la simulation et l'expérience est très bon.



**Figure IV-118 : simulation de l'isotherme de sorption à 70°C de l'EPDM A1 préalablement vieilli 456h à 170°C dans l'air en utilisant la masse volumique comme marqueur de vieillissement**



**Figure IV-119 : simulation de l'isotherme de sorption de l'EPDM A1 préalablement vieilli 456h à 170°C dans l'air en utilisant l'absorbance IR des carbonyles comme marqueur de vieillissement**

Les Figure IV-118 et Figure IV-119 montrent les simulations de l'isotherme de sorption de l'EPDM A1 préalablement vieilli 456h à 170°C en utilisant la masse volumique et l'absorbance IR des carbonyles. On observe encore une fois que l'accord entre la simulation et l'expérience est très bon. Il ne semble donc pas évident de discriminer la masse volumique et l'absorbance IR des carbonyles. C'est un résultat généralisable à l'ensemble des matériaux comme on va le voir par la suite. Les deux marqueurs de vieillissement sont intéressants à suivre. A titre personnel, j'ai une préférence pour le suivi de la masse volumique qui est une mesure globale du taux d'oxygène et sa mesure n'est pas affectée par la présence de noir de carbone comme peut l'être l'absorbance IR. Par souci de concision, on présentera par la suite uniquement les simulations utilisant l'incrément de masse volumique comme marqueur de vieillissement (celles impliquant l'absorbance IR des carbonyles seront présentées en Annexe M).

### iii. Généralisation aux formulations avec un très fort taux en noirs de carbone

Le matériau industriel A3 contient 32 wt% de noir de carbone (taux le plus important testé parmi les 6 EPDM industriels). Les Figure IV-120 et Figure IV-121 montrent les simulations des isothermes de sorption à 70°C obtenues pour deux états d'oxydation de l'EPDM A3 ( $\Delta\rho = 3,5\%$  et  $12,9\%$ ). On observe l'accord entre la théorie et l'expérience est un peu moins bon dans ce cas, mais la tendance est fidèlement représentée (notamment sur la Figure IV-120).

Suite aux hypothèses de la simulation, on observe que la contribution de la matrice par rapport à celles des charges augmente au cours du vieillissement. En effet, la matrice devient de plus en plus polaire et renforce donc son interaction avec l'eau. On observe donc que l'impact du noir de carbone diminue avec le vieillissement des matériaux (évolution des courbes grises par rapport aux courbes bleues). On observe ce résultat dans

l'allure des isothermes de sorption qui est modifiée. La forme en « S » s'adoucit avec le vieillissement.

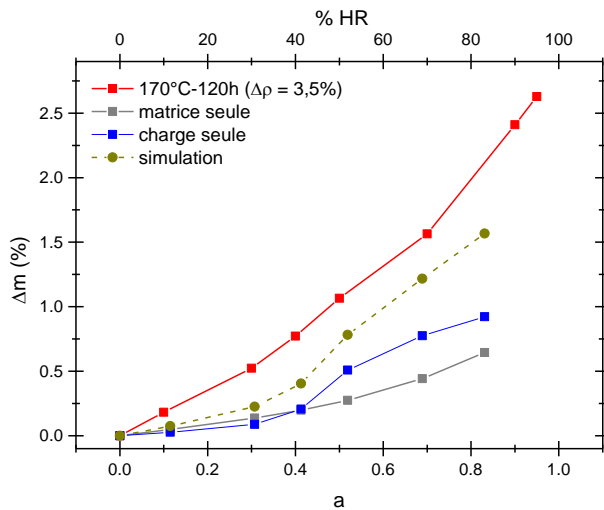


Figure IV-120 : simulation de l'isotherme de sorption à 70°C pour l'EPDM A1 préalablement vieilli 120h à 170°C dans l'air en utilisant la masse volumique comme marqueur de vieillissement

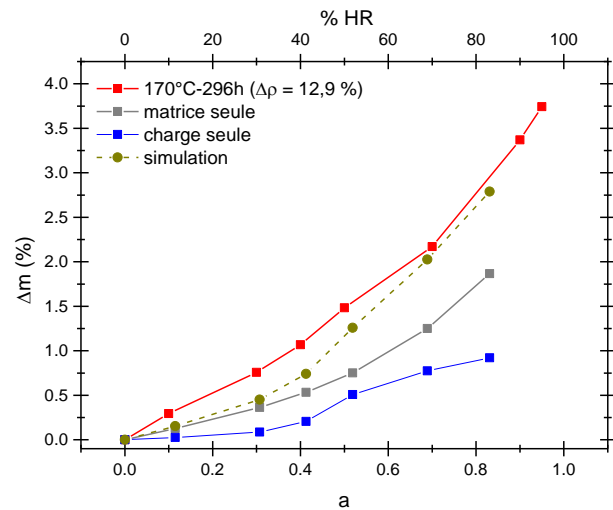


Figure IV-121 : simulation de l'isotherme de sorption de l'EPDM A1 préalablement vieilli 296h à 170°C dans l'air en utilisant la masse volumique comme marqueur de vieillissement

c. Simulation dans le cas d'un taux « intermédiaire » en noirs de carbone

Les composites A5 et B1 ont été identifiés avec des taux en noirs de carbone de 4 wt% et 10 wt%. Les Figure IV-122 et Figure IV-123 récapitulent les données expérimentales obtenues pour différents états d'oxydation de ces deux matériaux.

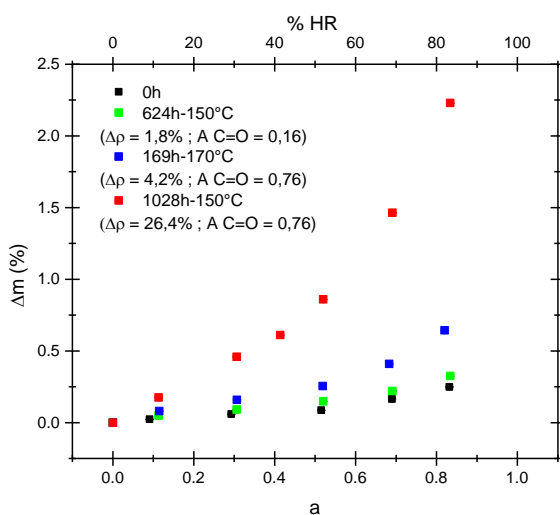


Figure IV-122 : isothermes de sorption à 70°C de l'EPDM A5 pour différents états d'oxydation

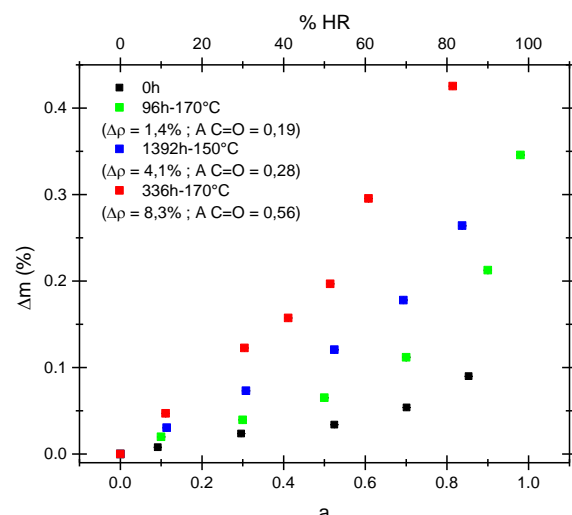


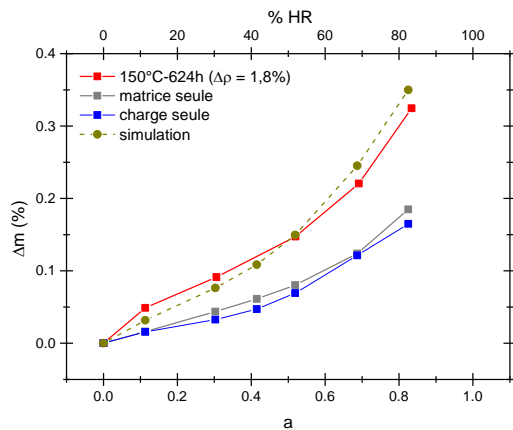
Figure IV-123 : isothermes de sorption à 70°C de l'EPDM B1 pour différents états d'oxydation

La prise en eau du matériau avec 10 wt% en noirs de carbone est supérieure à celle avec 5 wt% en noirs de carbone. De plus, on retrouve l'augmentation de la prise en eau avec

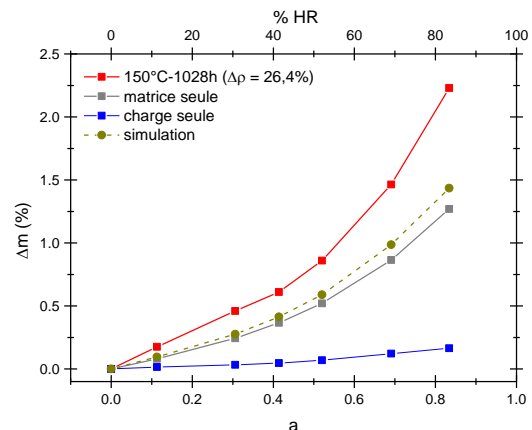


l'oxydation du matériau. Par souci de concision, on va distinguer par la suite les simulations obtenues aux faibles et forts taux de conversion de l'oxydation.

Les Figure IV-124 et Figure IV-125 montrent des simulations pour deux états de dégradation ( $\Delta\rho = 1,8\%$  et  $26,4\%$ ) très différents pour le matériau B1 (10 wt% en noirs de carbone). On observe que pour les faibles taux de conversion, la simulation est en très bonne adéquation avec l'expérience (voir Figure IV-124). Aux forts taux de conversion, la simulation semble sous-estimer l'absorption d'eau par le matériau (voir Figure IV-125).

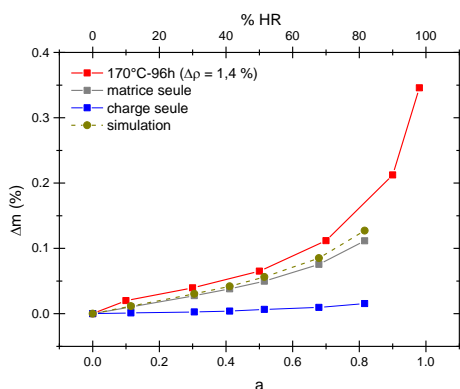


**Figure IV-124 : simulation de l'isotherme de sorption pour l'EPDM B1 préalablement vieilli 624h à 150°C dans l'air en utilisant la masse volumique comme marqueur de vieillissement**

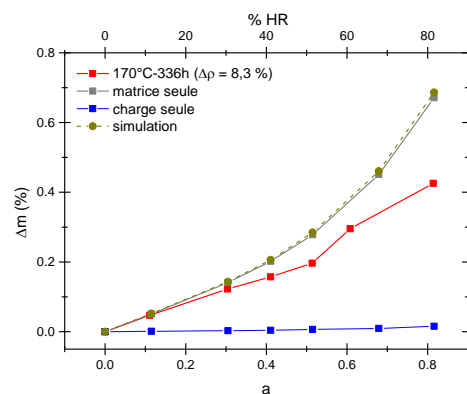


**Figure IV-125 : simulation de l'isotherme de sorption pour l'EPDM B1 préalablement vieilli 1028h à 150°C dans l'air en utilisant la masse volumique comme marqueur de vieillissement**

Les Figure IV-126 et Figure IV-127 montrent des simulations sur deux états de dégradation ( $\Delta\rho = 1,4\%$  et  $8,3\%$ ) différents pour le matériau A5 (4 wt% en noirs de carbone). On observe que les simulations sont en bon accord avec l'expérience.



**Figure IV-126 : simulation de l'isotherme de sorption pour l'EPDM A5 préalablement vieilli 96h à 170°C dans l'air en utilisant la masse volumique comme marqueur de vieillissement**



**Figure IV-127 : simulation de l'isotherme de sorption pour l'EPDM A5 préalablement vieilli 336h à 170°C dans l'air en utilisant la masse volumique comme marqueur de vieillissement**

d. Simulation dans le cas d'une absence de noir de carbone

Les composites A2 et A4 sont les matériaux avec le moins de noirs de carbone (respectivement 1 wt% et 0 wt%). La robustesse du modèle est poussée à son maximum puisque le paramètre  $\omega_{\text{NDC}}$  (pourcentage massique en noir de carbone) est très faible pour ces matériaux. Ainsi, cela revient à regarder l'impact des charges minérales seules (sans noir de carbone) sur l'absorption d'eau. Les Figure IV-128 et Figure IV-129 récapitulent les données expérimentales obtenues pour les matériaux A2 et A4 dans différents états d'oxydation.

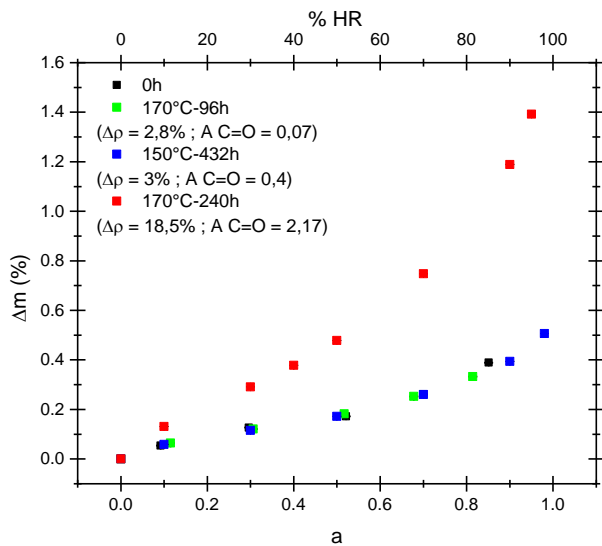


Figure IV-128 : évolution de l'isotherme de sorption à 70°C de l'EPDM A2 pour différents états d'oxydation

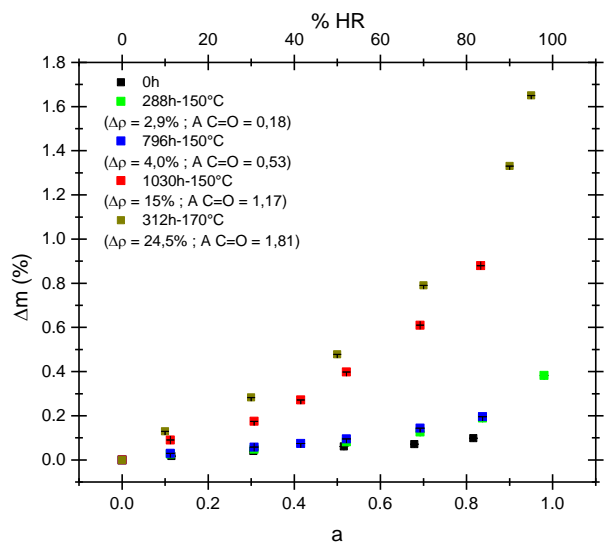


Figure IV-129 : évolution de l'isotherme de sorption à 70°C de l'EPDM A4 pour différents états d'oxydation

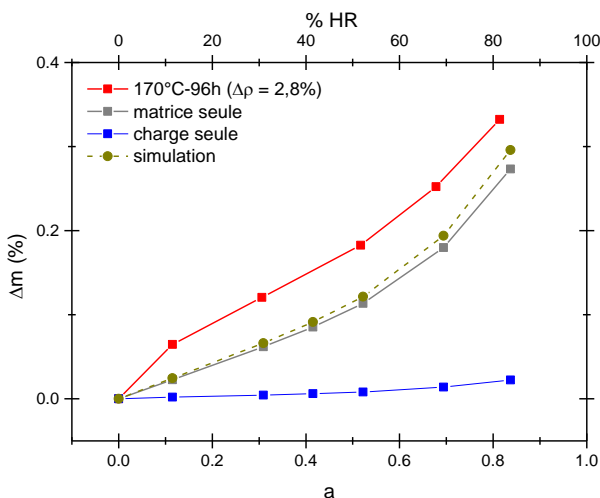


Figure IV-130 : simulation de l'isotherme de sorption pour l'EPDM A2 préalablement vieilli 96h à 170°C dans l'air en utilisant la masse volumique comme marqueur de vieillissement

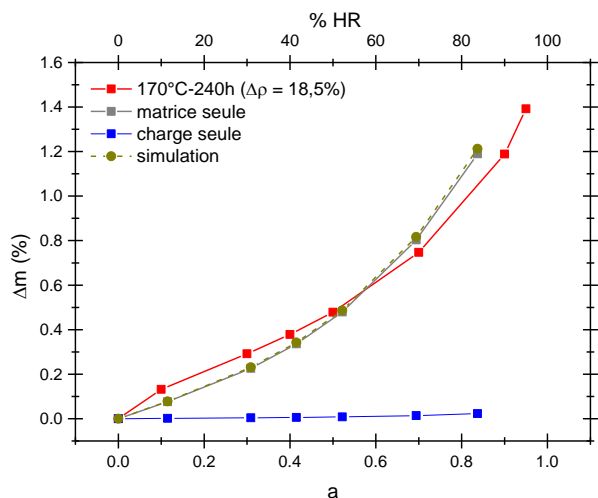
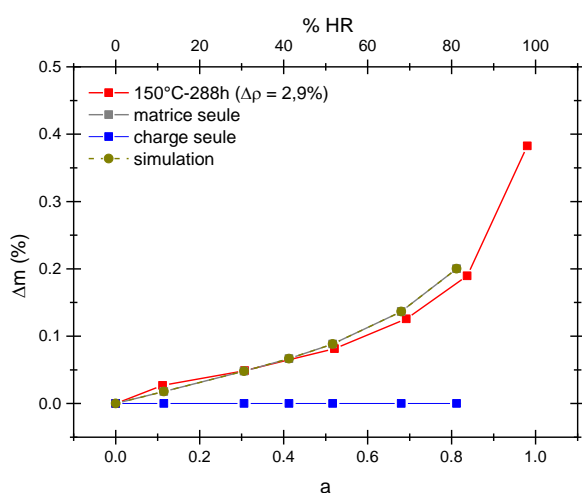


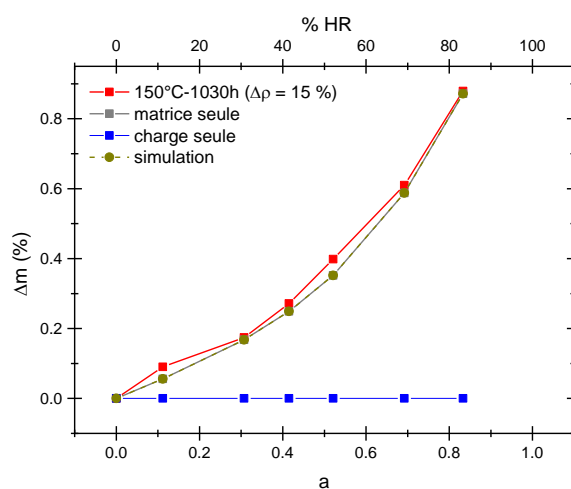
Figure IV-131 : simulation de l'isotherme de sorption pour l'EPDM A2 préalablement vieilli 240h à 170°C dans l'air en utilisant la masse volumique comme marqueur de vieillissement

Les Figure IV-130 et Figure IV-131 montrent les simulations sur deux états de dégradation ( $\Delta\rho = 2,8\%$  et  $18,5\%$ ) différents pour le matériau A2 (1 wt% en noirs de carbone). On retrouve l'incertitude sur la simulation pour les faibles taux de conversion de l'oxydation. En effet, à l'état initial, la loi des mélanges sous-estime largement la prise en eau du composite A2 (voir Figure IV-28). Aux faibles taux de conversion, l'erreur n'est pas totalement compensée. En revanche, aux forts taux de conversion, on observe que la simulation est en excellent accord avec l'expérience.

Cela laisse penser que les erreurs de simulation sur le matériau A2 sont probablement dues à une mauvaise caractérisation de l'échantillon. En effet, soit la composition en noir de carbone n'est pas exacte ou la caractérisation de la sorption des charges n'est pas exacte.



**Figure IV-132 : simulation de l'isotherme de sorption pour l'EPDM A4 préablement vieilli 288h à 150°C dans l'air en utilisant la masse volumique comme marqueur de vieillissement**



**Figure IV-133 : simulation de l'isotherme de sorption pour l'EPDM A4 préablement vieilli 1030h à 150°C dans l'air en utilisant la masse volumique comme marqueur de vieillissement**

Les Figure IV-132 et Figure IV-133 montrent les simulations sur deux états de dégradation ( $\Delta\rho = 2,9\%$  et  $15\%$ ) différents pour le matériau A4 (sans noir de carbone).

Dans ce cas, la sorption du composite est uniquement due à la contribution de la matrice vieillie pondérée par le taux de charges minérales (45 wt%). Ainsi, l'isotherme de sorption de la matrice seule (courbe grise) et sa simulation (courbe jaune) sont superposées.

Malgré l'absence de noir de carbone, on observe que la simulation est encore une fois en excellent accord avec l'expérience.

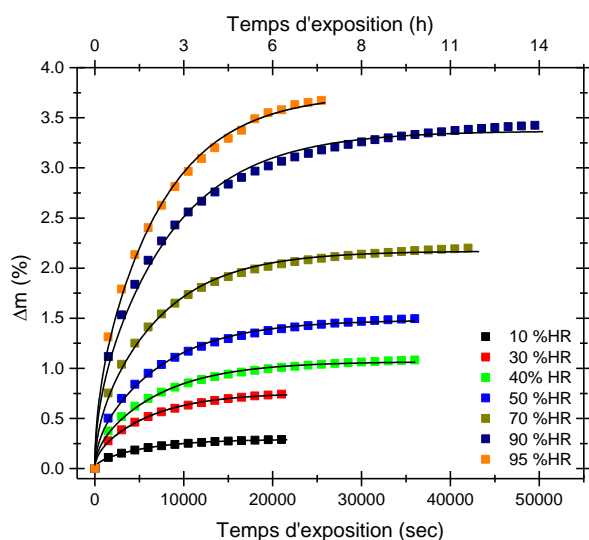
Ainsi, on a montré que la simulation des isothermes de sorption des EPDM avec des taux de charges importants est possible en connaissant, d'un côté, la formulation des différents matériaux et, d'un autre côté, les propriétés de sorption des charges incorporées dans la matrice EPDM. Ce modèle rend compte fidèlement des différentes allures obtenues pour les différents matériaux industriels et permet de simuler avec une précision satisfaisante l'évolution de la prise en eau des matériaux avec le vieillissement.

Si les hypothèses de dégradation unique de la matrice et de relative stabilité des charges ne semblent pas être mises en défaut, la simulation soulève certaines questions. En effet, les pourcentages massiques des différents constituants des matériaux (matrices et charges) sont supposés constants. C'est certainement une hypothèse très forte. Par exemple, le rôle

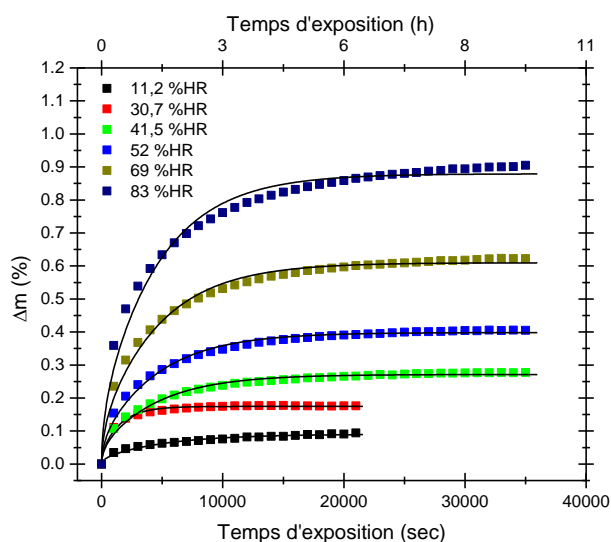
des huiles paraffiniques est négligé sur les propriétés de sorption, mais son départ de la matrice avec le vieillissement thermique et humide (évaporation, extraction, lessivage, etc.) modifie les fractions massiques des charges et de la matrice restante.

## 2. Détermination de la diffusion

Les Figure IV-134 et Figure IV-135 montrent la cinétique de sorption pour un échantillon d'EPDM avec un fort taux en noirs de carbone (A3) préalablement vieilli 296h à 170°C dans l'air et un échantillon sans noir de carbone (A4) préalablement vieilli 1030h à 150°C dans l'air. Les traits pleins montrent la modélisation par la solution de Crank.



**Figure IV-134 : évolution de la courbe de sorption en fonction de l'humidité relative 70°C pour un échantillon de l'EPDM A3 préalablement vieilli 296h à 170°C dans l'air**



**Figure IV-135 : évolution de la courbe de sorption en fonction de l'humidité relative à 70°C pour un échantillon de l'EPDM A4 préalablement vieilli 1030h à 150°C dans l'air**

On observe que la solution de Crank est en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux quel que soit la composition du matériau et le taux d'oxydation. Comme pour les EPDM sans charge, on observe qu'au-delà de 70 %HR, il y a une légère déviation de la solution de Crank due à l'hydrolyse du matériau.

Les Figure IV-136 et Figure IV-137 montrent l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de l'humidité pour différents états d'oxydation dans l'air pour un EPDM avec un fort taux en noirs de carbone (A3) et un EPDM sans noir de carbone (A4). On observe que le coefficient de diffusion diminue au cours du vieillissement, mais qu'il est globalement constant quel que soit l'humidité relative.

Ainsi, on peut déterminer un coefficient de diffusion moyen sur tout l'intervalle d'activité en eau. L'ensemble des valeurs obtenues pour les 6 EPDM industriels a été compilé sur la Figure IV-138. On observe que le coefficient de diffusion diminue avec l'incrément de masse volumique mais que la nature chimique des charges ne joue pas de rôle particulier puisque le coefficient de diffusion est compris entre  $10^{-4}$  et  $10^{-5}$  mm<sup>2</sup>/sec pour tous les EPDM industriels et quel que soit leur état d'oxydation. Ainsi, le coefficient de diffusion de l'EPDM avec charges est plus important que celui de l'EPDM sans charge.

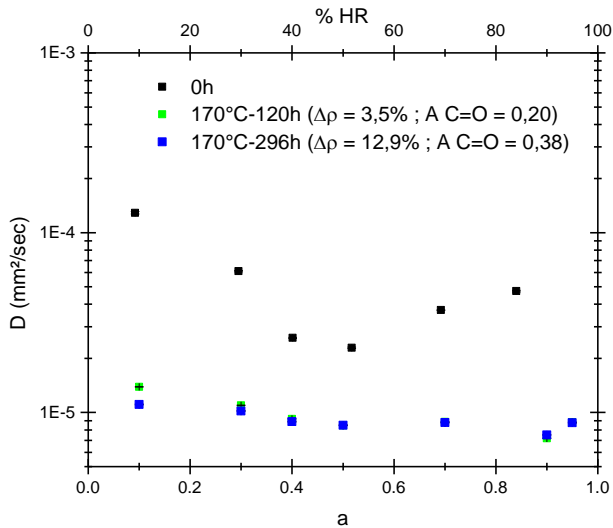


Figure IV-136 : évolution du coefficient de diffusion en fonction de l'activité en eau pour différents états d'oxydation de l'EPDM A3

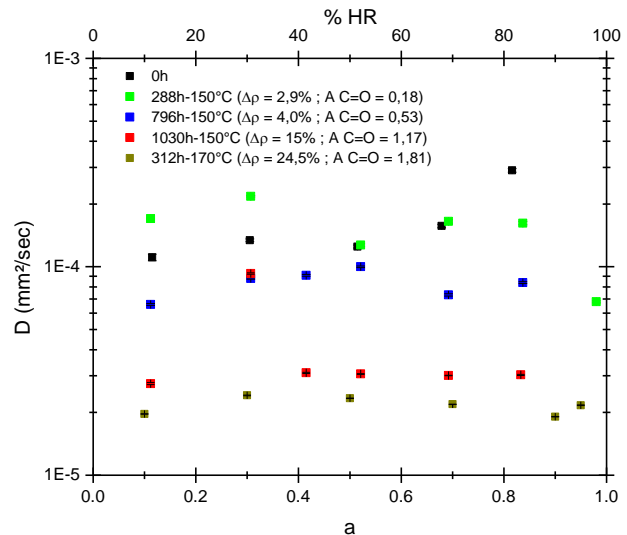


Figure IV-137 : évolution du coefficient de diffusion en fonction de l'activité en eau pour différents états d'oxydation de l'EPDM A4

La simulation de ce comportement n'est pas évidente pour deux raisons :

- La diffusion d'eau n'est pas uniquement pilotée par les fonctions polaires de la matrice. En effet, la simulation à partir de l'équation de la Figure IV-93 sur l'EPDM sans charge est tracée sur la Figure IV-138 (triangle jaune). La simulation tient compte des pourcentages massiques dans chaque EPDM pour pouvoir être comparable. On observe que la simulation est plutôt autour de  $10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$ . L'effet des charges ne peut pas être négligé.
- Déterminer l'impact des charges est un véritable challenge. En effet, utiliser la loi des mélanges pour simuler le comportement du coefficient de diffusion demande la connaissance du comportement des charges seules (puisque c'est un paramètre d'entrée du modèle). Les résidus de dégradations qui sont récupérés après pyrolyse sont à l'état de poudre avec un arrangement et donc une porosité interstitielle très différente. La diffusion d'eau dans des matériaux avec des porosités importantes ne suit pas la loi de Fick mais plutôt la loi de Darcy. Contrairement à la loi de Fick, le transport d'eau à l'état liquide est possible dans ce genre de matériau si la porosité est importante (typiquement pour des matériaux comme le sable ou le béton).

Si la simulation du coefficient de diffusion est complexe, le processus de diffusion dans le composite est de nature Fickienne. Ainsi, on peut calculer la perméabilité à l'eau des matériaux par le produit des coefficients de diffusion et de solubilité. La Figure IV-139 montre l'évolution de la perméabilité avec l'incrément de masse volumique. On observe que la perméabilité est constante au cours du vieillissement oxydant et vaut  $(2 \pm 0,6) \cdot 10^{-5} \text{ g}_{\text{eau}} \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{pol.}}^{-1}$ . Malgré la très grande différence de formulation, on observe que la perméabilité moyenne obtenue pour tous les EPDM industriels est identique à celle obtenue pour les EPDM sans charge quel que soit leur état d'oxydation (voir Figure IV-83). L'ajout des charges ne semble donc pas modifier particulièrement la perméabilité à l'eau. On retrouve le même résultat que pour les EPDM sans charge à savoir que la diminution du coefficient de diffusion est compensée par l'augmentation de la solubilité au cours du vieillissement thermo-oxydant.

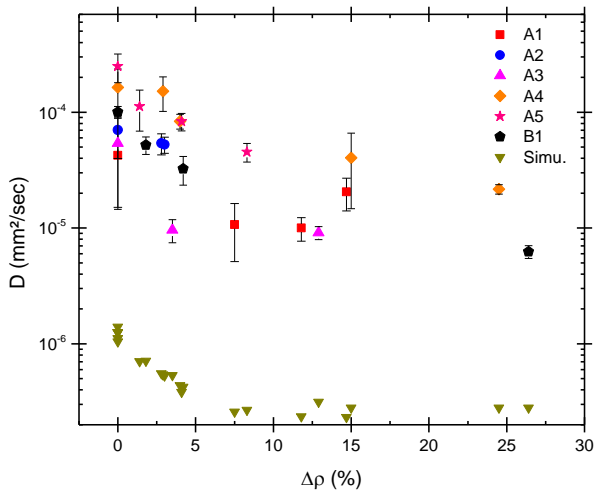


Figure IV-138 : évolution du coefficient de diffusion avec l'incrément de masse volumique pour les 6 EPDM industriels

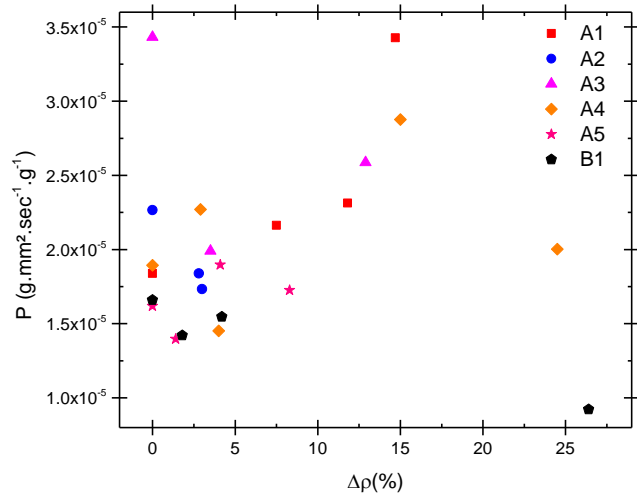


Figure IV-139 : évolution de la perméabilité avec l'incrément de masse volumique pour les 6 EPDM industriels

### 3. Conclusion

La formulation des EPDM réticulés au soufre ne modifie pas les conclusions faites sur les EPDM sans charges ( augmentation de la solubilité, diminution du coefficient de diffusion et perméabilité constante quel que soit le taux d'oxydation). Il est possible de simuler (grâce à la loi des mélanges) le comportement des matériaux industriels connaissant leur formulation et le comportement de la matrice sans charge au cours du vieillissement. La masse d'eau à l'équilibre du composite résulte de la somme des contributions des charges et de la matrice. Au cours du vieillissement thermo-oxydant, la contribution relative de la matrice par rapport à celle des charges augmente. La cinétique de diffusion est plus rapide dans les composites que dans la matrice sans charge. La perméabilité reste constante au cours du vieillissement thermo-oxydant et indépendante de la formulation.

## Conclusion du chapitre

La diffusion d'eau dans un matériau aussi hydrophobe que l'EPDM nécessite une caractérisation fine qui n'est pas évidente. La DVS est une technique de caractérisation de grande précision qui permet de suivre en continu, sous des conditions d'humidité et de température contrôlées l'évolution de la masse de l'échantillon. La caractérisation d'un même matériau sous atmosphère humide contrôlée et en immersion dans l'eau distillée a permis de mettre en lumière un impact important du gonflement de l'élastomère sur ses propriétés de sorption d'eau. A l'état initial, on a montré que la prise en eau des matériaux formulés est principalement contrôlée par l'affinité des charges avec l'eau.

Le vieillissement oxydant a provoqué des modifications chimiques importantes de la matrice EPDM avec l'apparition de fonctions oxydées polaires et une modification de la densité de réticulation (le mécanisme de vieillissement dépend du système de réticulation). De manière générale, le vieillissement thermo-oxydant provoque une augmentation de la solubilité et une diminution du coefficient de diffusion d'eau. Les deux effets se compensent quasi-parfaitement pour conserver la perméabilité constante quel que soit la formulation et l'état d'oxydation. Grâce à l'utilisation de la solution de Crank et du modèle de Parks, on a pu établir des relations structure/propriété entre les propriétés de transport d'eau (aussi bien la solubilité que le coefficient de diffusion) et des marqueurs de vieillissement caractéristiques (l'incrément de masse volumique ou l'absorbance des carbonyles).

Les fonctions carbonyles sont majoritairement hydrolysables et le vieillissement humide provoque une modification chimique de la matrice EPDM (hydrolyse) que l'on caractérise par l'apparition d'extractibles ou des fonctions carboxylates en spectrométrie IR.

Ainsi, il est possible d'utiliser la prise en eau de la matrice pour caractériser son état de dégradation et simuler son comportement.

Il existe de nombreuses pistes de travail possible pour compléter ce travail. L'un des verrous mis en lumière est la compréhension de l'influence des charges sur les propriétés de transport d'eau. L'effet des charges est prépondérant dans ce type de matériau initialement hydrophobe mais reste bien mystérieux pour le moment.

Le noir de carbone est la charge qui a la plus grande influence sur les propriétés de transport d'eau. Cependant, la nature du grade, la taille, le traitement de surface, la fraction massique, etc. sont autant de paramètres qui peuvent avoir une influence. Ainsi, faire des matériaux modèles en connaissant exactement la composition des additifs incorporés dans la matrice permettrait d'étudier avec précision l'influence des charges.

Plus généralement, les interactions entre l'eau et la matrice sont un verrou scientifique à lever. A travers les résultats présentés, l'apparition des fonctions oxydées polaires augmente l'affinité de la matrice avec l'eau grâce à la multiplication des liaisons hydrogènes. En revanche, l'organisation spatiale autour des sites polaires reste inconnue. Est-ce que les molécules d'eau sont simplement liées ou doublement liées aux sites hydrophiles de la matrice ? Des techniques d'analyse fine à l'échelle moléculaire comme la RMN peuvent peut-être aider à lever ce verrou.

## Références Bibliographiques

- [1] D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition, CRC Press, 2009.
- [2] Y. Jean, «Positron Annihilation Spectroscopy for Chemical Analysis : A Novel Probe for Microstructural Analysis of Polymers,» *J. Microchemical*, vol. 42, pp. 72-102, 1990.
- [3] D. Kilburn, D. Bamford, T. Lüpke, G. Dlubek, T. Menke et M. Alam, «Free volume and glass transition in ethylene/1-octene copolymers : positron lifetime studies and dynamic mechanical analysis,» *Polymer*, vol. 43, pp. 6973-6983, 2002.
- [4] K. Ito et Y. Ujihira, «Positronium Diffusion in Polystyrene at Low Temperatures,» *Polymer J.*, vol. 30, pp. 566-570, 1998.
- [5] R. Kusmar et R. Prasad, «Ion induced modification in free volume in PN-6 and PES polymers by positron annihilation lifetime studies,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 256, pp. 238-242, 2007.
- [6] B. Soares, M. Almeida, C. Ranganathaiah et M. D. Urs, «The characterization of PP/NBR blends by positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) : The effect of composition and dynamic vulcanization,» *Polymer Testing*, vol. 26, pp. 88-94, 2007.
- [7] Y. Wang, H. Nakanishi et Y. Jean, «Positron Annihilation in Amine-cured Epoxy Polymers\_Pressure Dependence,» *Journal of Polymer Science Part B*, vol. 28, pp. 1431-1441, 1990.
- [8] D. E. Nasha, E. Gomaa et S. Abd-El-Messieh, «Study of Electrical, Mechanical and Nanoscale Free Volume Properties of NBR and EPDM rubber reinforced by Bentonite or Kaolin,» *Journal of Polymer science Part B*, vol. 47, pp. 1825-1838, 2009.
- [9] G. Dlubek, U. De, J. Pionteck, N. Arutyunos, M. Edelman et R. Krause-Rehberg, «Temperature Dependence of Free Volume in Pure and Silica-Filled PDMS from Positron Lifetime and PVT Experiments,» *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 206, pp. 827-840, 2005.
- [10] G. Dlubek, A. Gupta, J. Pionteck, R. Häbler, R. Krause-Rehberg, H. Kaspar et K. Lochhaas, «Glass transition and free volume in the mobile (MAF) and rigid (RAF) amorphous fractions of semicrystalline PTFE : a positron lifetime and PVT study,» *Polymer*, vol. 46, pp. 6075-6089, 2005.
- [11] J. L. Valentin, P. Posadas, A. Fernandez-Torres, M. Malmierca, L. Gonzalez, W. Chassé et K. Saalwächter, «Inhomogeneities and Chain Dynamics in Diene Rubbers Vulcanized with Different Cure Systems,» *Macromolecules*, vol. 43, pp. 4210-4222, 2010.
- [12] H. G. Carter et K. Kibler, «Langmuir-type model for anomalous moisture diffusion in composite resins,» *J. Compo. Mat.*, 1978.
- [13] P. Gilomini et J. Verdu, «On the role of hydrogen bonding on water absorption in polymers,» *Polymer*, vol. 142, pp. 164-169, 2018.
- [14] C. L. Soles et A. Yee, «A Discussion of The Molecular Mechanisms of Moisture Transport in Epoxy Resins,» *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 38, pp. 792-802, 2000.





## Conclusion générale et Perspectives

---

L'ensemble des travaux présentés dans ce manuscrit a permis de déterminer l'influence du système de réticulation et de la formulation sur le vieillissement thermique des différents matériaux EPDM d'une part, et de caractériser les propriétés de transport d'eau en fonction de l'état d'oxydation des différents matériaux EPDM d'autre part.

Concernant le vieillissement thermique, la matrice EPDM pure (non chargée) réticulée au peroxyde présente une résistance à l'oxydation beaucoup plus faible (3h à 150°C) que la même matrice réticulée au soufre (500h à 150°C). On peut expliquer cette différence de comportement par des différences importantes au niveau du mécanisme de dégradation.

- L'EPDM réticulé au peroxyde possède une période d'induction à l'oxydation pendant laquelle aucune évolution structurale n'est détectée (typiquement jusqu'à 900h à 90°C). Par la suite, de nombreuses coupures de chaîne et de nombreux produits d'oxydation (hydroperoxydes et carbonyles) apparaissent (entre 900h et 1800h à 90°C). Au-delà de 1800h à 90°C, le mécanisme de dégradation se modifie avec une réticulation prédominante de la matrice EPDM et une stabilisation de l'ensemble des marqueurs chimiques de vieillissement.
- En revanche, pour l'EPDM réticulé au soufre, la phase de coupures de chaîne est absente et la concentration en produits d'oxydation est plus faible. Cette meilleure résistance à l'oxydation du matériau est directement imputable à la présence de soufre. En effet, les structures soufrées ont un important effet stabilisant car elles décomposent par voie non radicalaire les hydroperoxydes, ce qui ralentit considérablement la vitesse d'amorçage du processus de dégradation. Cet effet stabilisant du soufre est d'autant plus important que le taux de soufre est élevé. Cependant, un fort taux de soufre génère de longs ponts poly-sulfures instables, qui se décomposent quand la température s'élève, provoquant ainsi l'apparition de phénomènes de réversion/maturation qui ne sont pas forcément désirés.

Il y a cependant des points communs entre les comportements de ces deux matériaux qui ont pu être identifiés, avec notamment une bonne corrélation entre les évolutions de la concentration en carbonyles et de la masse volumique. Il a été montré que ces deux grandeurs sont des marqueurs intéressants pour caractériser l'état de dégradation du matériau. De plus, on a montré que les carbonyles sont majoritairement des esters, c'est-à-dire des produits hydrolysables qui vont établir de fortes interactions avec les molécules d'eau.

La formulation des matériaux avec l'ajout de charges et autres additifs complexifie encore plus l'analyse des résultats et la compréhension des mécanismes de vieillissement. Pour compenser cette perte de résistance et notamment, pour rallonger la période d'induction à l'oxydation des matériaux, on rajoute souvent des charges carbonées dans la formulation. Le noir de carbone est connu pour être un bon stabilisant thermique (à haute température) et photochimique.

En ce qui concerne la prédiction de durée de vie, pour l'ensemble des matériaux, la loi d'Arrhenius est à utiliser avec parcimonie. En effet, son utilisation est possible sur un intervalle de température qui est difficile à identifier. D'une manière générale, on a montré que les essais de vieillissement faits au-delà de 170°C ne représentent pas un vieillissement dit accéléré. Le mécanisme de vieillissement à des températures aussi hautes est différent de celui caractérisé à des températures plus basses. Une mauvaise utilisation de la loi d'Arrhenius en dehors de son intervalle de validité provoque souvent une surestimation importante de la durée de vie des matériaux.

Les perspectives sur la compréhension des mécanismes de vieillissement thermique des matériaux EPDM sont nombreuses. En effet, on peut lister de manière non exhaustive le rôle de l'interface charge/matrice, le mécanisme d'apparition des hydroperoxydes en présence de soufre ou encore, les conséquences de l'oxydation sur les propriétés mécaniques.

Concernant les propriétés de transport d'eau, il a été nécessaire de caractériser les différents matériaux EPDM à l'état initial, ce qui est un véritable challenge pour des matériaux hydrophobes. Cependant, cette étape a été nécessaire pour partir d'un état de référence.

On a ainsi montré que l'influence du système de réticulation sur l'absorption d'eau est assez faible. De plus, il est apparu qu'un phénomène de gonflement se manifeste lors du test en immersion dans l'eau distillée et qu'il influence le comportement de la matrice EPDM, contrairement aux tests en atmosphère humide. En effet, l'analyse des isothermes de sorption confirme la formation de clusters d'eau aux fortes activités pour des matériaux ayant une très faible affinité avec l'eau. Cependant, la cinétique de diffusion est contrôlée par la loi de Fick et les isothermes de sorption peuvent être modélisées par la loi de Parks sur l'intervalle 0-98 %HR, bien entendu quand la matrice EPDM n'est pas chargée.

La caractérisation des matériaux EPDM formulés avec des charges a permis de mettre en lumière une forte influence des charges sur la cinétique de sorption d'eau. Si les charges minérales sont globalement inertes, le noir de carbone a une forte affinité avec l'eau. On a proposé une piste de réflexion pour modéliser, grâce à la loi des mélanges, le comportement de sorption des différents composites à partir des propriétés élémentaires des charges et de la matrice EPDM caractérisées au préalable et séparément.

La caractérisation des matrices EPDM non chargées dans différents états d'oxydation a permis de mettre en lumière une forte influence de l'état d'oxydation sur les propriétés de transport d'eau à travers :

- Une augmentation de la solubilité avec l'avancement de l'oxydation ;
- Une diminution de la cinétique de diffusion avec l'avancement de l'oxydation ;
- Une hydrolyse des esters en acides carboxyliques, suivie par la transformation de ces derniers en carboxylates.

L'analyse en atmosphère humide a permis d'établir des relations structure/propriété entre les coefficients de solubilité et de diffusion d'eau et la masse volumique (ou la concentration des carbonyles) des matériaux vierges et oxydés. L'augmentation du

coefficient de solubilité et la diminution du coefficient de diffusion au cours du vieillissement thermique sont deux phénomènes qui se compensent puisque le produit de ces deux grandeurs, c'est-à-dire la perméabilité à l'eau des EPDM, semble être inchangé quel que soit l'état d'oxydation.

L'effet du gonflement lors du test en immersion est encore plus marqué quand les échantillons sont oxydés. En effet, on a vu que la densité de réticulation variait de manière importante avec le vieillissement thermique. Ainsi, lorsqu'il y a des coupures de chaîne, le matériau se fragilise et la cinétique de diffusion d'eau devient plus rapide. En revanche lorsqu'il y a réticulation, l'augmentation de la densité de réticulation va permettre au matériau de mieux résister à la formation de clusters d'eau et donc, d'avoir une plus grande déformabilité.

Le modèle Carter-Kibler n'a pas permis de modéliser les courbes de sorption en immersion dans l'eau distillée des matrices EPDM réticulées au soufre car ses hypothèses de base ont été mise en défaut, notamment en raison de la présence de la réaction d'hydrolyse des fonctions ester.... On a donc proposé d'utiliser un modèle de diffusion/réaction pour les matériaux EPDM vieillis, qui est probablement trop simpliste mais qui permet de rendre compte de la déviation au modèle de Fick aux forts taux d'avancement de l'oxydation.

La caractérisation par DVS des matériaux EPDM formulés après vieillissement thermique a permis de valider la loi des mélanges en supposant que le vieillissement n'affecte que la matrice EPDM. Autrement dit, la connaissance des propriétés élémentaires des charges à l'état initial et de la matrice en fonction de l'état d'oxydation semblent suffire pour simuler, grâce à la loi des mélanges, le comportement en sorption des composites.

Les perspectives sur la compréhension des mécanismes de transport d'eau sont nombreuses. Encore une fois, l'influence des charges sur les propriétés de sorption est très importante et mal connue. En première approximation, l'additivité des contributions élémentaires de la matrice et des charges semble être possible. Cependant, est-ce que l'eau continue de migrer à travers la matrice seule ? Ou préfère-t-elle diffuser le long du réseau de charges ?

On peut également parler de l'organisation des molécules d'eau autour des liaisons oxydées ou encore de la formation de clusters d'eau, qui sont aussi deux points encore mal connus. En effet, sonder la matière à des échelles aussi petites reste un véritable challenge.

Concernant les perspectives générales d'un point de vue industriel, il semble très important de pouvoir récupérer des échantillons vieillis sur le terrain pour pouvoir comparer les résultats d'un vieillissement naturel et d'un vieillissement accéléré en laboratoire. L'une des principales perspectives est la compréhension et la détermination des relations structure/propriété entre la concentration maximale d'eau absorbée et l'avancement de l'oxydation dans la jonction d'une part, et la concentration maximale d'eau et la fonction principale de la jonction : l'isolation électrique, d'autre part. En effet, il est actuellement impossible de savoir à partir de quelle concentration en eau l'isolation électrique n'est plus assurée par la jonction. Cependant, la caractérisation expérimentale à effectuer est très ardue. En effet, faire des mesures de courant dans un matériau isolant et hydrophobe

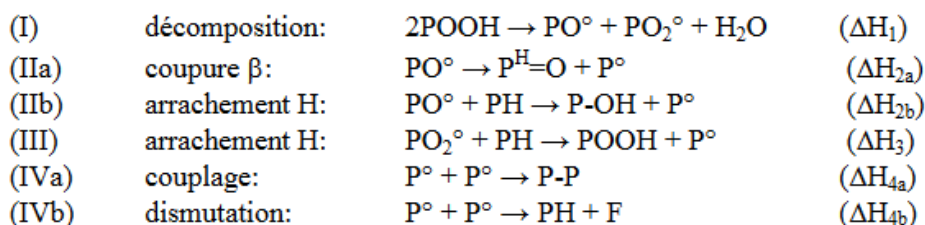
est un premier challenge, et arriver à conserver constante la concentration en eau (et la faire varier dans un second temps) pendant une mesure électrique est un second challenge. Pour capitaliser les résultats de cette thèse et pouvoir ensuite ajouter les futures contributions sur la durabilité des jonctions, il apparaît judicieux de commencer à utiliser la simulation numérique par éléments finis qui permettra de coupler les effets de la température, du vieillissement thermo-oxydant, des propriétés de transport d'eau et d'isolation électrique dans le cadre de l'application industrielle visée.

## Annexes

### Annexe A : Calcul thermochimie décomposition des hydroperoxydes

La décomposition des hydroperoxydes est un mécanisme thermiquement activé qui a lieu lors de la montée en température dans le four de la DSC.

En supposant que la décomposition de l'hydroperoxyde est bimoléculaire, le schéma mécanistique est le suivant [1] :



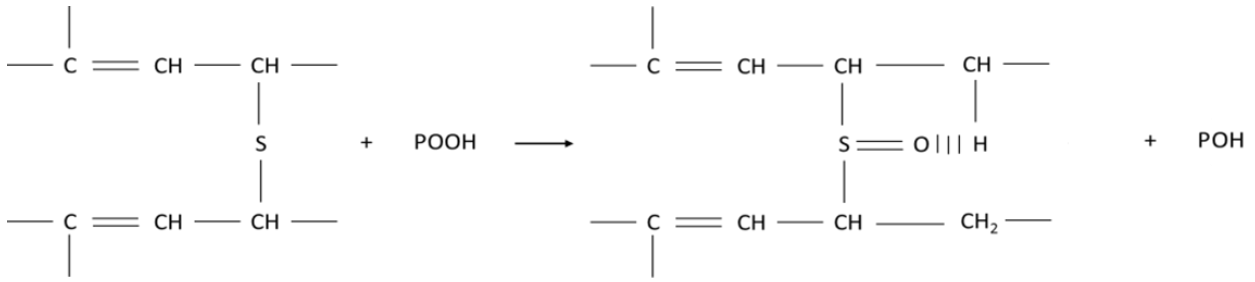
Ainsi, une première façon de faire un bilan énergétique est de faire le décompte des liaisons rompues/formées entre les états initiaux et finaux. Le Tableau V-1 récapitule l'ensemble des énergies de liaisons mise en jeu.

Liaison chimique	Energie de dissociation (kJ.mol <sup>-1</sup> )
O-O	148
OO-H	376
C-O	341
O-H	460
HO-H	498
>CH-H	393
>CH-CH <sub>2</sub> -	343
>CH-CH<	328
-CH=CH-	(2×) 303

**Tableau V-1 : énergie de liaisons des espèces impliquées dans la décomposition des hydroperoxydes issues de la littérature [1]**

Le calcul est détaillé dans la thèse de Da Cruz [1] et la chaleur de réaction globale est ainsi de -291,2 kJ/mol. La réaction est donc bien globalement exothermique et provoque donc un dégagement de chaleur lors de la décomposition.

La présence du soufre modifie le mécanisme de décomposition. En effet, Colclough [2] décrit le mécanisme de décomposition d'un hydroperoxyde assisté par les atomes de soufre comme suit. Le produit de la réaction est un alcool.



Ainsi, le bilan thermochimique possible est :

Dissociation des liaisons	Formation des liaisons
O-O (Hydroperoxyde)	S=O (Sulfoxyde)
O-H (Hydroperoxyde)	O-H (Alcool)

$$\Delta H_{\text{dec.}} \text{POOH} = E(\text{S} = \text{O}) + E(\text{PO} - \text{H}) - E(\text{OO} - \text{H}) - E(\text{O} - \text{O})$$

$$\Delta H_{\text{dec.}} \text{POOH} = 548 + 460 - 148 - 376 = 484 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

avec  $E(\text{S}=\text{O}) = 548 \text{ kJ/mol}$ .

Grâce au passage par l'intermédiaire sulfoxyde, la réaction devient globalement endothermique ce qui confirme les observations expérimentales.

## Annexe B : Caractérisation des différents additifs pour les matériaux modèles

Des analyses DSC et IRTF de tous les additifs incorporés de formulation ont été faites. Même si leur formule chimique de base est connue (comme le MBTS ou le TMTD), ces additifs ne sont jamais ajoutés purs mais mélangés avec d'autres ingrédients de formulation inconnus. Signalons que le ZnO n'a aucune réponse ni en DSC ni en IRTF.

Matrice Nordel IP 4520 :

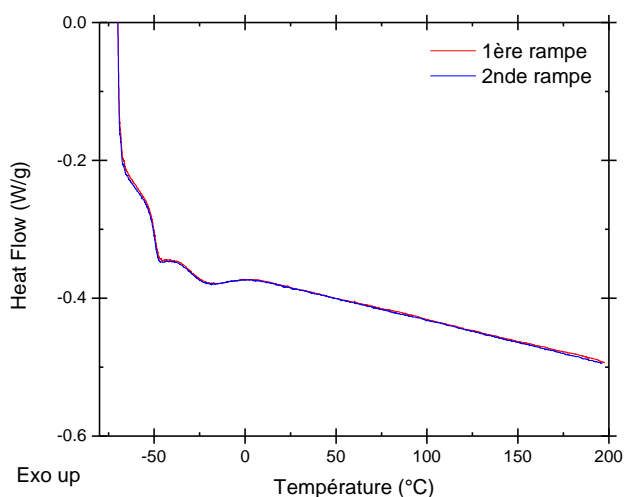


Figure V-1 : thermogramme DSC de la gomme Nordel IP4520

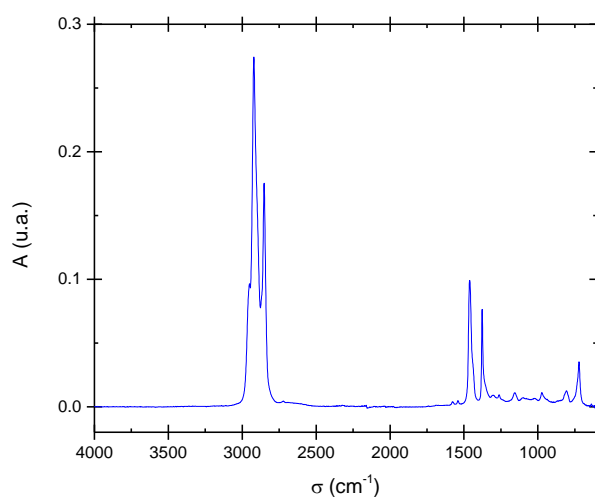


Figure V-2 : spectre ATR du Nordel IP 4520

Acide stéarique :

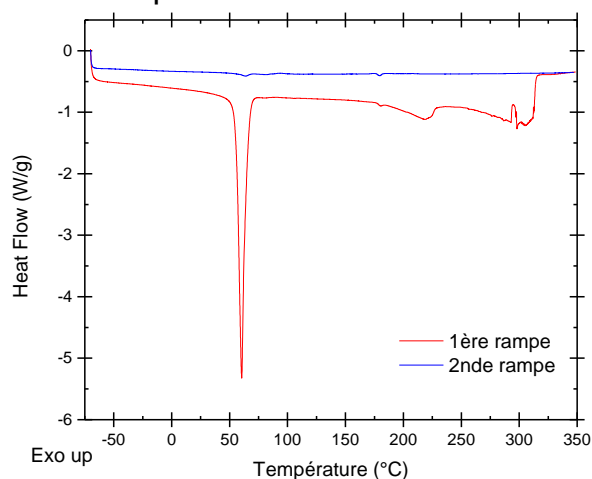


Figure V-3 : thermogramme DSC de l'acide stéarique

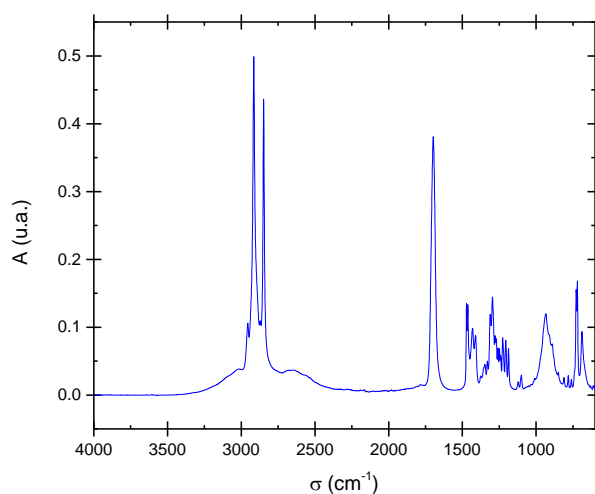


Figure V-4 : spectre ATR de l'acide stéarique



MBTS :

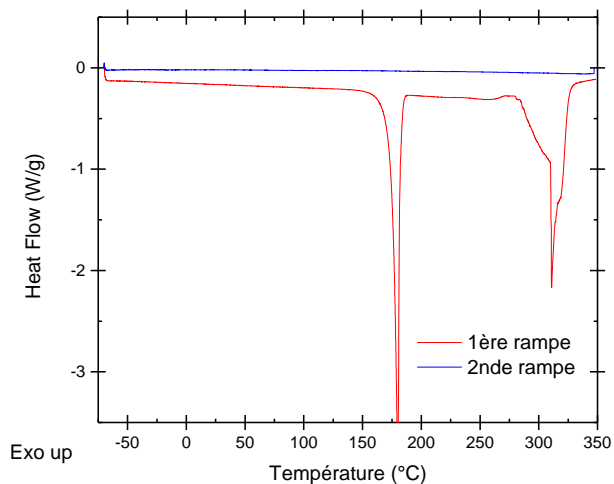


Figure V-5 : thermogramme DSC de MBTS

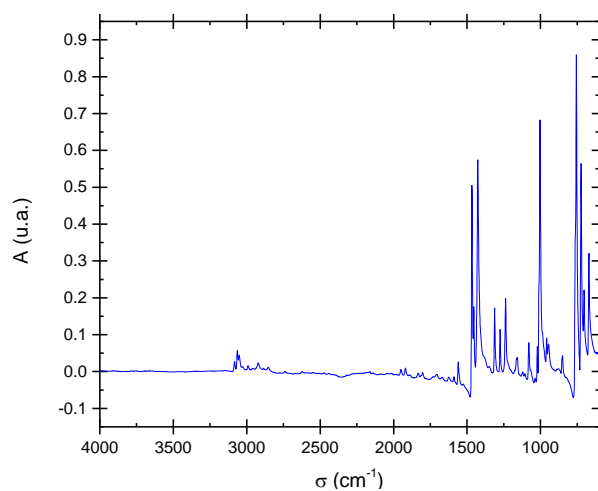


Figure V-6 : spectre ATR de MBTS

TMTD

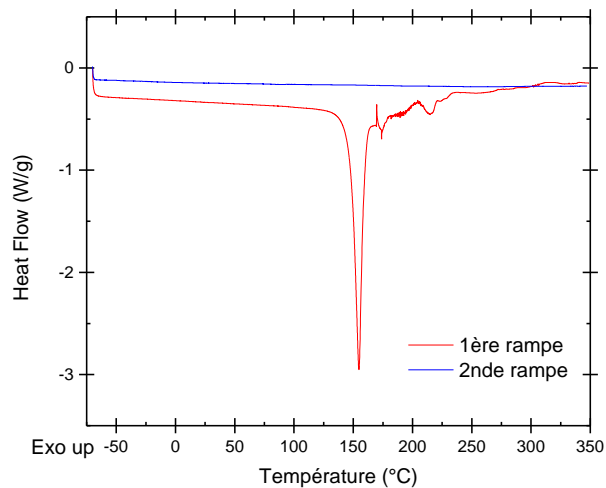


Figure V-7 : thermogramme DSC de TMTD

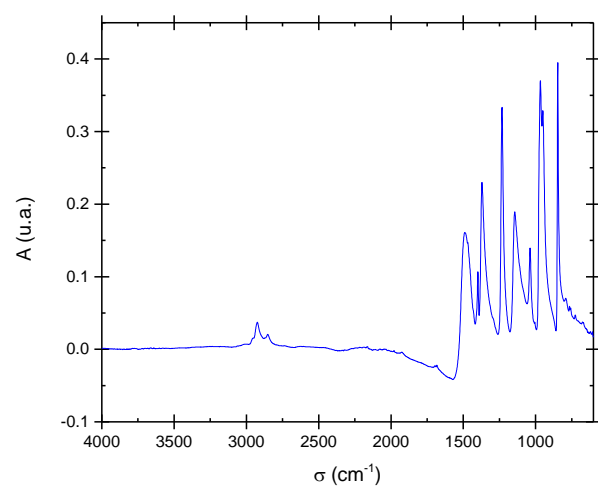


Figure V-8 : spectre ATR de TMTD

Luperox

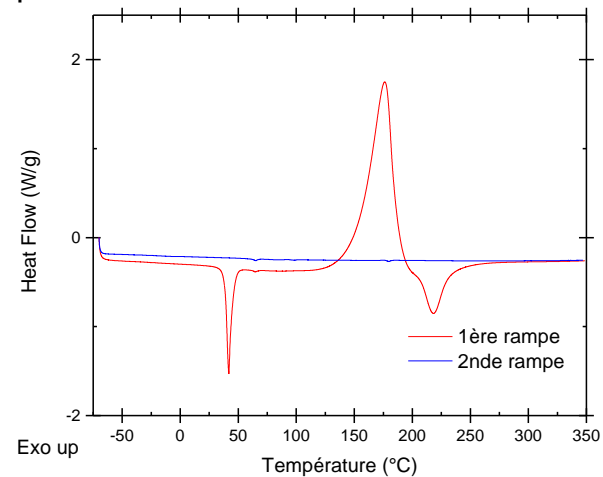


Figure V-9 : thermogramme DSC de Luperox

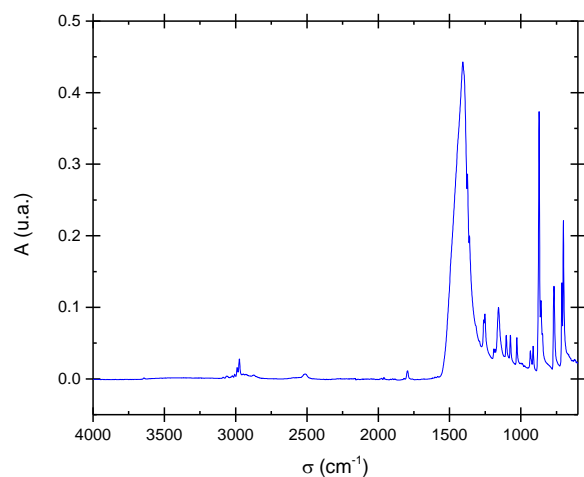


Figure V-10 : spectre ATR de Luperox

### TAC 70

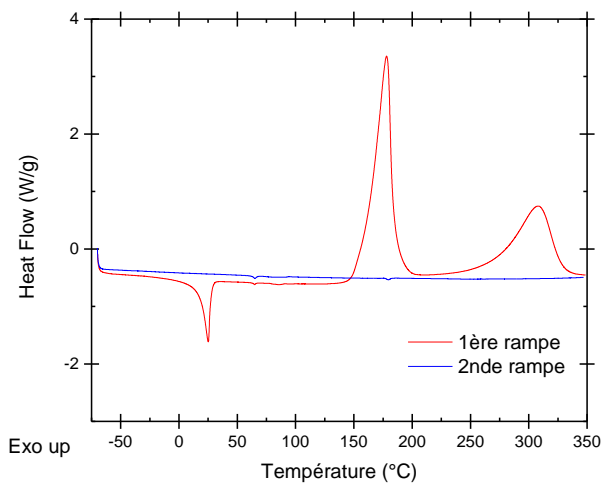


Figure V-11 : thermogramme DSC de TAC 70

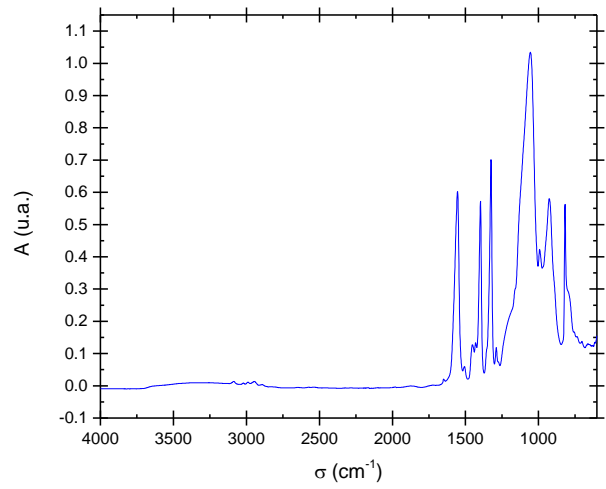


Figure V-12 : spectre ATR de TAC 70

Annexe C : Influence de la vitesse de chauffage sur la résistance thermique des EPDM industriels déterminée par ATG.

L'influence de la vitesse de chauffage sur les phénomènes de dégradation est importante. Afin d'observer son influence, les différents thermogrammes ATG obtenus pour un même matériau sont normalisés entre 0% et 100%. On détermine les fractions  $Z_0$  et  $Z_1$  (voir Figure V-13) pour étalonner le thermogramme ATG selon la formule suivante (avec  $Y$  : valeur initiale et  $Y_f$  : valeur finale) et ainsi, obtenir la courbe de la Figure V-14 :

$$Y_f = \frac{Y - Z_0}{Z_1} * Y$$

Équation 3 : Etalonnage des thermogrammes ATG entre 0% et 100%

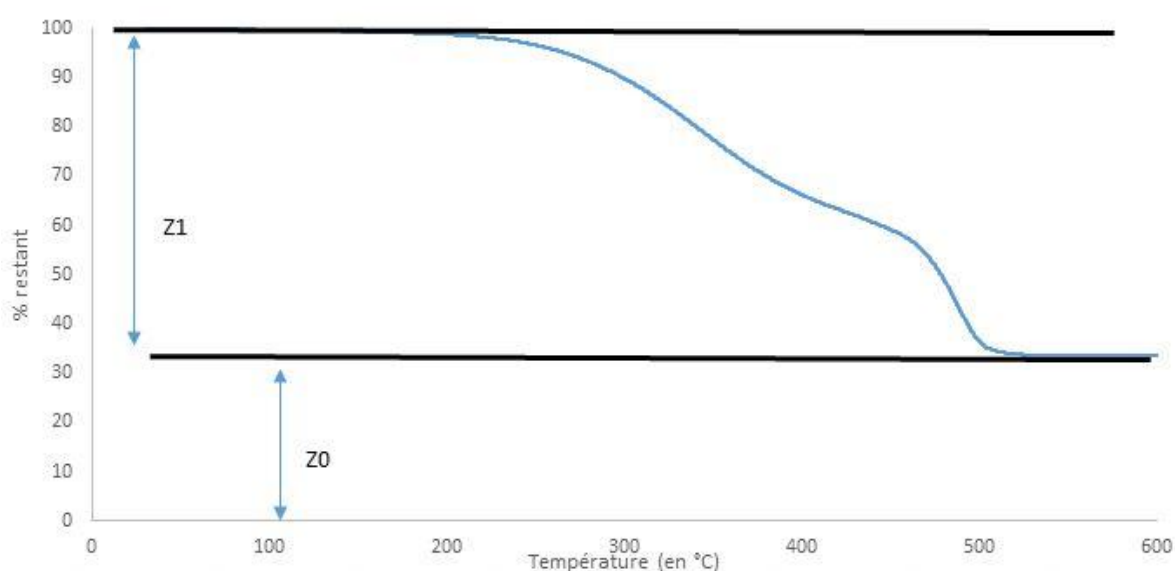


Figure V-13 : détermination des fractions  $Z_1$  et  $Z_0$  pour étalonner les thermogrammes ATG

La Figure V-16 récapitule l'ensemble des thermogrammes ATG normalisées des six EPDM pour trois rampes de températures différentes ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  et  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ). On observe que les cinétiques de dégradation sont différentes. Les transitions sont mieux décorrélées avec une vitesse de chauffage faible. La vitesse de chauffage a un impact très prononcée sur les thermogrammes ATG de nos matériaux étudiés (voir Figure V-15).

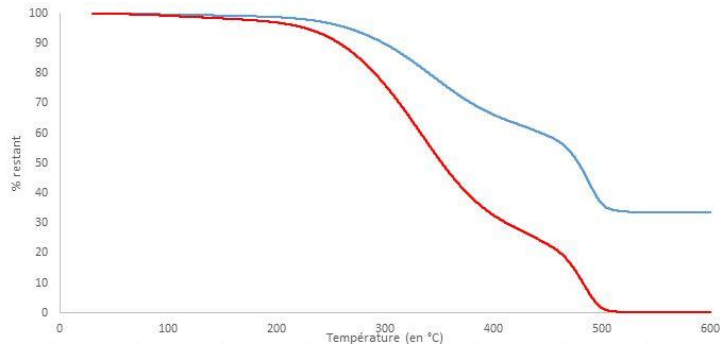


Figure V-14 : exemple de courbe ATG mesurée (en bleu) et sa courbe étalonnée (en rouge)

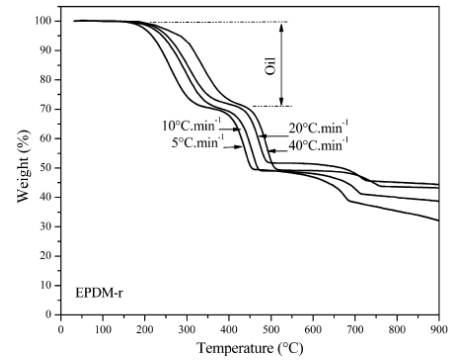


Figure V-15 : influence de la rampe de température sur la dégradation en ATG sous N<sub>2</sub> jusqu'à 600°C [3]

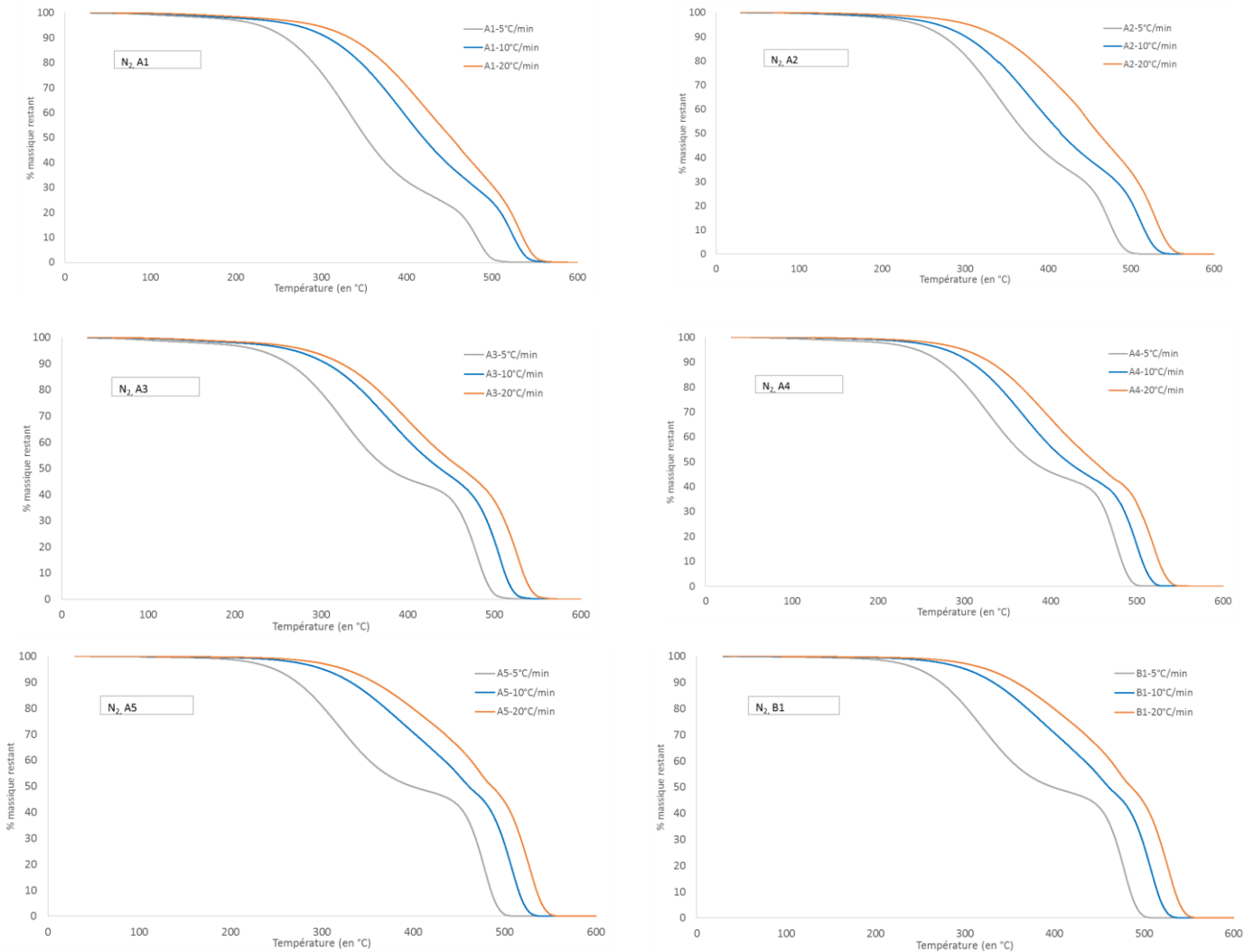


Figure V-16 : ensemble des courbes étalonnées sous atmosphère 100% N<sub>2</sub> à 5°C/min, 10°C/min et 20°C/min.

Annexe D : Déconvolution des massifs IR entre 500 et 1900  $\text{cm}^{-1}$  des résidus de pyrolyse sous  $\text{O}_2$  à 600°C des matériaux industriels

La Figure V-17 montre la déconvolution du massif IR pour l'EPDM A1.

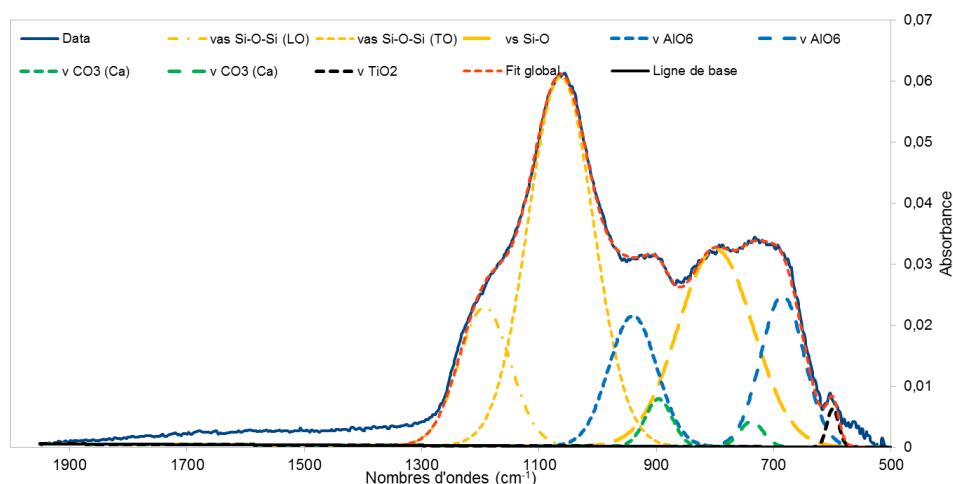


Figure V-17 : déconvolution sur la zone 500  $\text{cm}^{-1}$ / 1900  $\text{cm}^{-1}$  des résidus de pyrolyse sous  $\text{O}_2$  à 600°C de l'EPDM A1

On retrouve les vibrations IR de quatre molécules différentes :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{AlO}_6$ ,  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{TiO}_2$ .

Espèce chimique	Liaison	Type de vibration	Nombre d'onde expérimentale	Nombre d'onde théorique [4], [5]
$\text{SiO}_2$	Si-O-Si	Elongation antisymétrique (LO mode)	1193 $\text{cm}^{-1}$	1175 $\text{cm}^{-1}$
	Si-O-Si	Elongation antisymétrique (TO mode)	1063 $\text{cm}^{-1}$	1075 $\text{cm}^{-1}$
	Si-O-Si	Elongation symétrique	799 $\text{cm}^{-1}$	790 $\text{cm}^{-1}$
$\text{AlO}_6$ (hexagonale)	Al-O	-	940 $\text{cm}^{-1}$	957 $\text{cm}^{-1}$
	Al-O	-	685 $\text{cm}^{-1}$	674 $\text{cm}^{-1}$
$\text{CaCO}_3$	C-O <sub>3</sub>	-	896 $\text{cm}^{-1}$	873 $\text{cm}^{-1}$
	C-O <sub>3</sub>	-	738 $\text{cm}^{-1}$	713 $\text{cm}^{-1}$
$\text{TiO}_2$	Ti-O	-	599 $\text{cm}^{-1}$	588 $\text{cm}^{-1}$

Tableau V-1 : attribution des bandes d'absorption IR caractéristiques des résidus de pyrolyse sous  $\text{O}_2$  à 600°C de l'EPDM A1

La Figure V-18 montre la déconvolution du massif IR de l'EPDM A2.

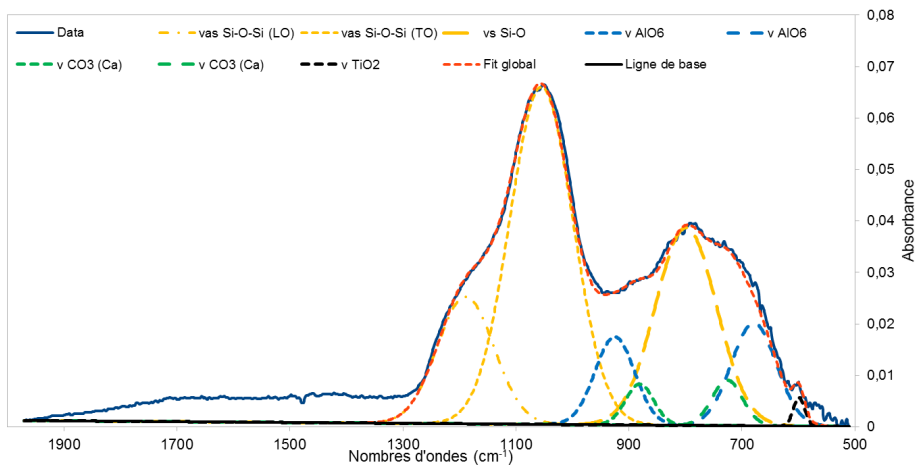


Figure V-18 : déconvolution sur la zone 500 cm<sup>-1</sup>/ 1900 cm<sup>-1</sup> des résidus de pyrolyse sous O<sub>2</sub> à 600°C de l'EPDM A2

Espèce chimique	Liaison	Type de vibration	Nombre d'onde expérimentale	Nombre d'onde théorique [4], [5]
SiO <sub>2</sub>	Si-O-Si	Elongation antisymétrique (LO mode)	1189 cm <sup>-1</sup>	1175 cm <sup>-1</sup>
	Si-O-Si	Elongation antisymétrique (TO mode)	1055 cm <sup>-1</sup>	1075 cm <sup>-1</sup>
	Si-O-Si	Elongation symétrique	799 cm <sup>-1</sup>	790 cm <sup>-1</sup>
AlO <sub>6</sub> (hexagonale)	Al-O	-	925 cm <sup>-1</sup>	957 cm <sup>-1</sup>
	Al-O	-	679 cm <sup>-1</sup>	674 cm <sup>-1</sup>
CaCO <sub>3</sub>	C-O <sub>3</sub>	-	881 cm <sup>-1</sup>	873 cm <sup>-1</sup>
	C-O <sub>3</sub>	-	726 cm <sup>-1</sup>	713 cm <sup>-1</sup>
TiO <sub>2</sub>	Ti-O	-	599 cm <sup>-1</sup>	588 cm <sup>-1</sup>

Tableau V-2 : attribution des bandes d'absorption IR caractéristiques des résidus de pyrolyse sous O<sub>2</sub> à 600°C de l'EPDM A2

La Figure V-19 montre la déconvolution du massif IR pour l'EPDM A4. La pyrolyse du CaCO<sub>3</sub> est quasiment totale et l'on retrouve uniquement la silice et les aluminates.

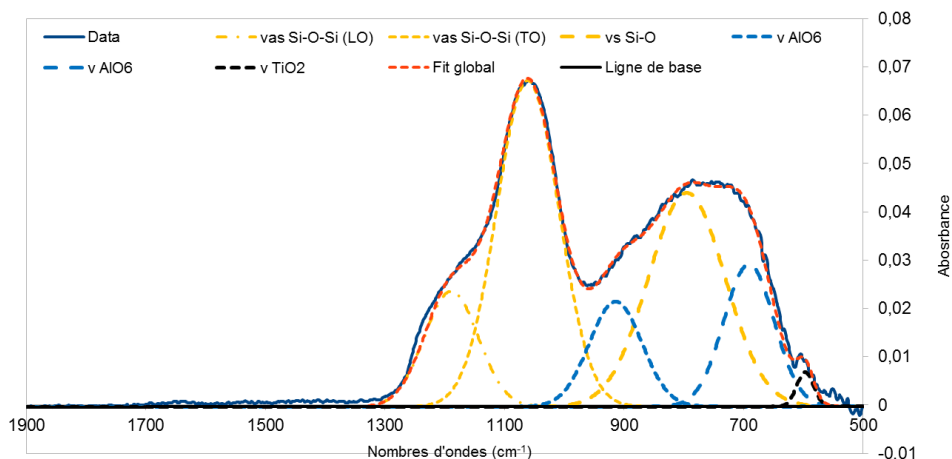


Figure V-19 : déconvolution sur la zone 500 cm<sup>-1</sup>/ 1900 cm<sup>-1</sup> des résidus de pyrolyse sous O<sub>2</sub> à 600°C de l'EPDM A4

Espèce chimique	Liaison	Type de vibration	Nombre d'onde expérimentale	Nombre d'onde théorique [4], [5]
SiO <sub>2</sub>	Si-O-Si	Elongation antisymétrique (LO mode)	1189 cm <sup>-1</sup>	1175 cm <sup>-1</sup>
	Si-O-Si	Elongation antisymétrique (TO mode)	1061 cm <sup>-1</sup>	1075 cm <sup>-1</sup>
	Si-O-Si	Elongation symétrique	795 cm <sup>-1</sup>	790 cm <sup>-1</sup>
AlO <sub>6</sub> (hexagonale)	Al-O	-	914 cm <sup>-1</sup>	957 cm <sup>-1</sup>
	Al-O	-	691 cm <sup>-1</sup>	674 cm <sup>-1</sup>
TiO <sub>2</sub>	Ti-O	-	594 cm <sup>-1</sup>	588 cm <sup>-1</sup>

Tableau V-3 : attribution des bandes d'absorption IR caractéristiques des résidus de pyrolyse sous O<sub>2</sub> à 600°C de l'EPDM A4

La Figure V-20 montre la déconvolution du massif IR pour l'EPDM B1.

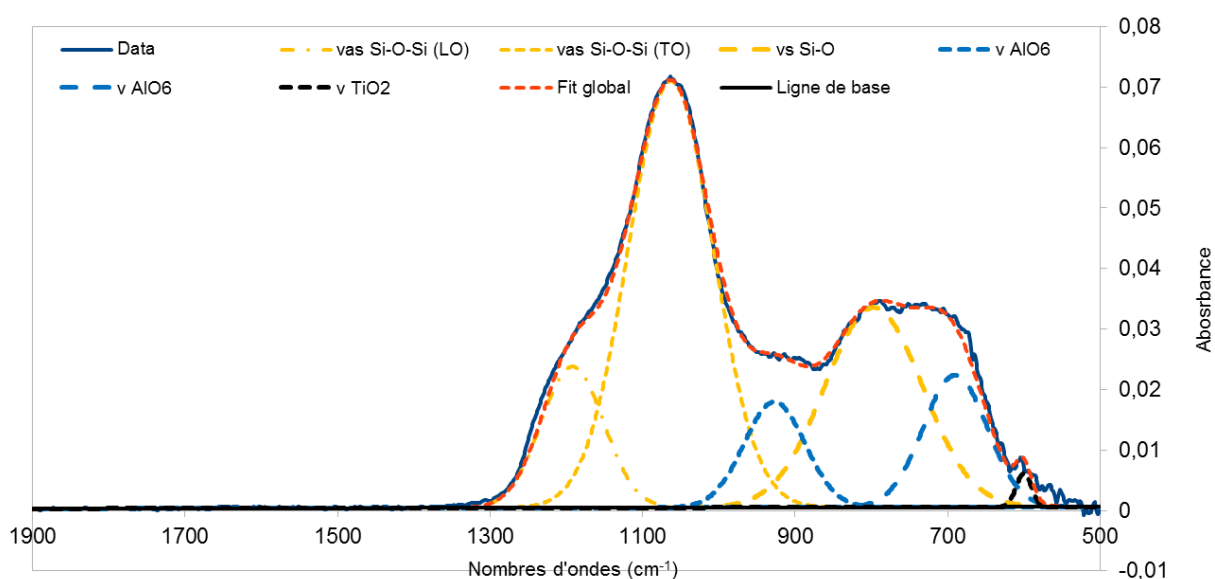


Figure V-20 : déconvolution sur la zone 500 cm<sup>-1</sup>/ 1900 cm<sup>-1</sup> des résidus de pyrolyse sous O<sub>2</sub> à 600°C de l'EPDM B1

Espèce chimique	Liaison	Type de vibration	Nombre d'onde expérimentale	Nombre d'onde théorique [4], [5]
SiO <sub>2</sub>	Si-O-Si	Elongation antisymétrique (LO mode)	1192 cm <sup>-1</sup>	1175 cm <sup>-1</sup>
	Si-O-Si	Elongation antisymétrique (TO mode)	1063 cm <sup>-1</sup>	1075 cm <sup>-1</sup>
	Si-O-Si	Elongation symétrique	797 cm <sup>-1</sup>	790 cm <sup>-1</sup>
AlO <sub>6</sub> (hexagonale)	Al-O	-	927 cm <sup>-1</sup>	957 cm <sup>-1</sup>
	Al-O	-	690 cm <sup>-1</sup>	674 cm <sup>-1</sup>
TiO <sub>2</sub>	Ti-O	-	600 cm <sup>-1</sup>	588 cm <sup>-1</sup>

Tableau V-4 : attribution des bandes d'absorption IR caractéristiques des résidus de pyrolyse sous O<sub>2</sub> à 600°C de l'EPDM B1

Pour les matériaux qui ont un taux de charges minérales faible (EPDM A3 et A5), il est difficile d'obtenir des spectres IR bien résolus (voir Figure V-21).

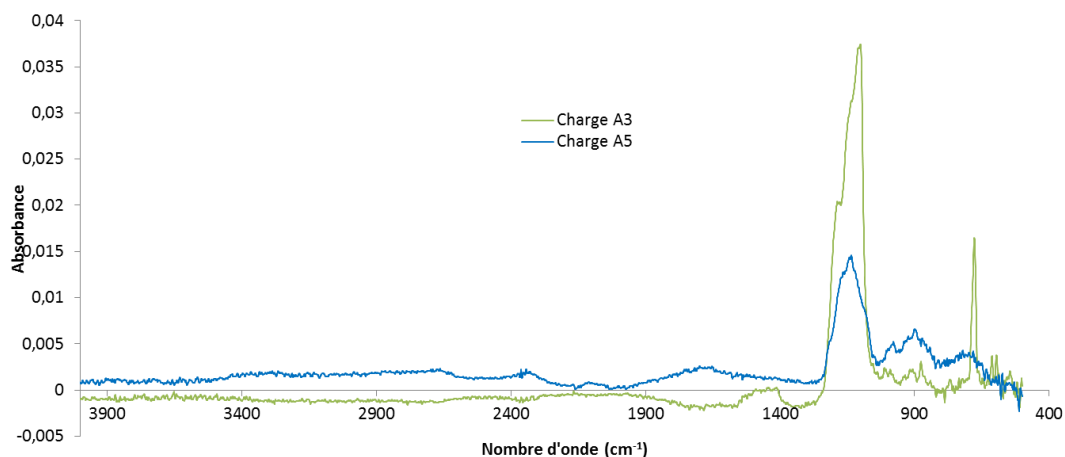


Figure V-21 : spectres ATR des résidus de pyrolyse sous O<sub>2</sub> à 600°C des EPDM A3 (courbe verte) et A5 (courbe bleue)

La Figure V-22 montre la déconvolution du massif IR pour l'EPDM A3. La zone caractéristique de la présence de silice est différente par rapport aux autres EPDM. De plus, la déconvolution met en évidence la présence d'un troisième pic dans le massif que nous n'avons pas réussi à attribuer.

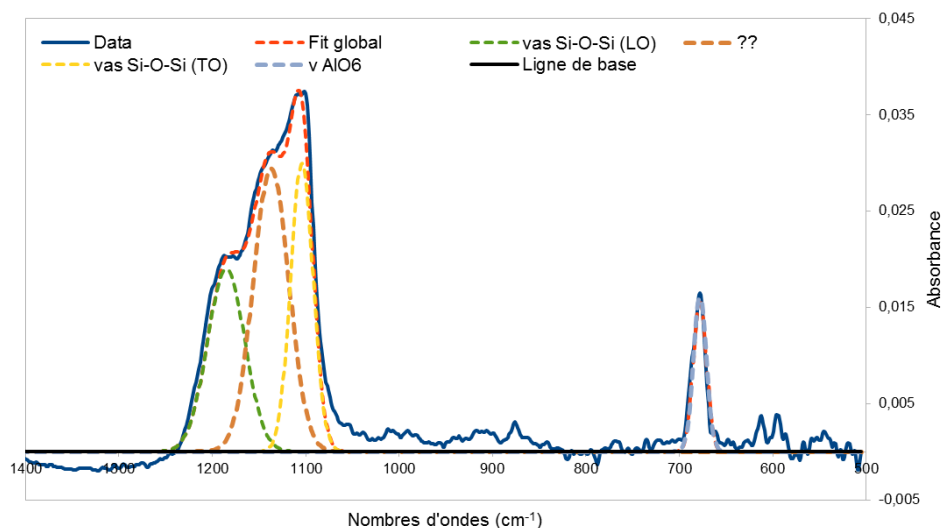


Figure V-22 : déconvolution sur la zone 500 cm<sup>-1</sup>/1900 cm<sup>-1</sup> des résidus de pyrolyse sous O<sub>2</sub> à 600°C de l'EPDM A3

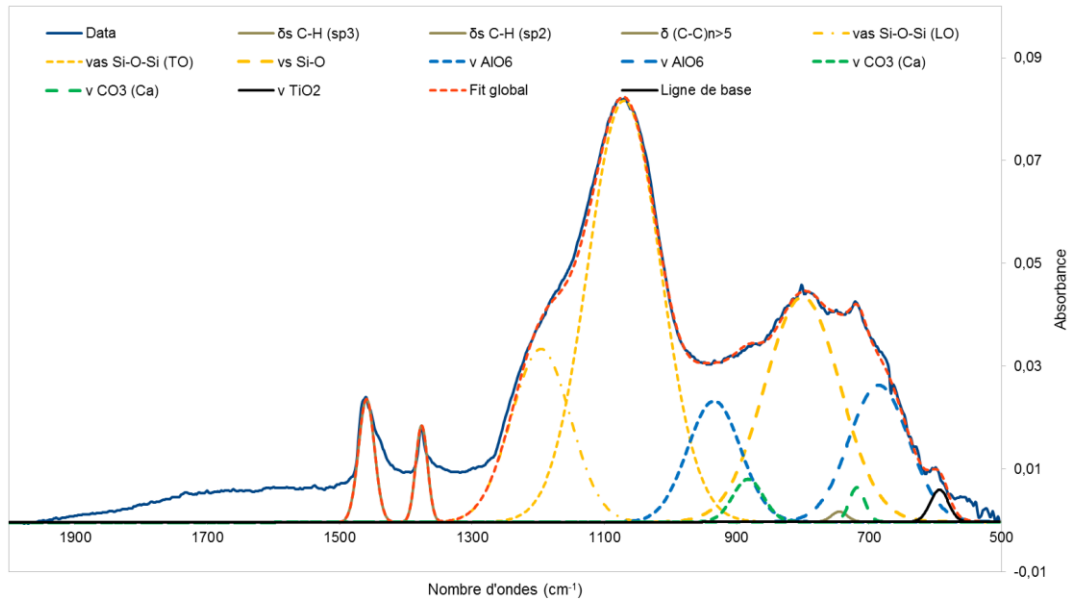
Espèce chimique	Liaison	Type de vibration	Nombre d'onde expérimentale	Nombre d'onde théorique [4], [5]
SiO <sub>2</sub>	Si-O-Si	Elongation antisymétrique (LO mode)	1185 cm <sup>-1</sup>	1175 cm <sup>-1</sup>
	Si-O-Si	Elongation antisymétrique (TO mode)	1104 cm <sup>-1</sup>	1075 cm <sup>-1</sup>
AlO <sub>6</sub> (hexagonale)	Al-O	-	678 cm <sup>-1</sup>	674 cm <sup>-1</sup>



??	??	-	1137 cm <sup>-1</sup>	588 cm <sup>-1</sup>
----	----	---	-----------------------	----------------------

**Tableau V-5 : attribution des bandes d'absorption IR caractéristiques des résidus de pyrolyse sous O<sub>2</sub> à 600°C de l'EPDM A3**

La Figure V-23 montre la déconvolution du spectre ATR pour un film de A2 dans la zone 500 cm<sup>-1</sup>/ 1900 cm<sup>-1</sup>.



**Figure V-23 : déconvolution sur la zone 500 cm<sup>-1</sup>/ 1900 cm<sup>-1</sup> d'un film de l'EPDM A2**

Les déplacements chimiques sont légèrement différents à cause de la modification de l'environnement chimique, mais les signaux sont toujours présents. De plus, la géométrie autour de l'atome d'aluminium semble toujours se rapprocher de la géométrie hexagonale, ce qui confirme la présence de méta-kaolin dans les différentes couches de cet EPDM.

Espèce chimique	Liaison	Type de vibration	Nombre d'onde expérimentale	Nombre d'onde théorique [4], [5]
SiO <sub>2</sub>	Si-O-Si	Elongation antisymétrique (LO mode)	1196 cm <sup>-1</sup>	1175 cm <sup>-1</sup>
	Si-O-Si	Elongation antisymétrique (TO mode)	1070 cm <sup>-1</sup>	1075 cm <sup>-1</sup>
	Si-O-Si	Elongation symétrique	801 cm <sup>-1</sup>	790 cm <sup>-1</sup>
AlO <sub>6</sub> (hexagonale)	Al-O	-	934 cm <sup>-1</sup>	957 cm <sup>-1</sup>
	Al-O	-	685 cm <sup>-1</sup>	674 cm <sup>-1</sup>
CaCO <sub>3</sub>	C-O <sub>3</sub>	-	883 cm <sup>-1</sup>	873 cm <sup>-1</sup>
	C-O <sub>3</sub>	-	718 cm <sup>-1</sup>	713 cm <sup>-1</sup>
CH <sub>2</sub>	C-H	Déformation angulaire	1459 cm <sup>-1</sup>	1470 cm <sup>-1</sup>
CH <sub>3</sub>	C-H	Déformation angulaire	1376 cm <sup>-1</sup>	1380 cm <sup>-1</sup>
-(CH <sub>2</sub> )-(n>4)	C-C	Vibration squelette carbonée	745 cm <sup>-1</sup>	722 cm <sup>-1</sup>

**Tableau V-6 : attribution des bandes d'absorption IR caractéristiques d'un film de l'EPDM A2**

Annexe E : évolution des teintes rouge, verte, bleue et grise pour l'EPDM C au cours de son vieillissement thermique dans l'air

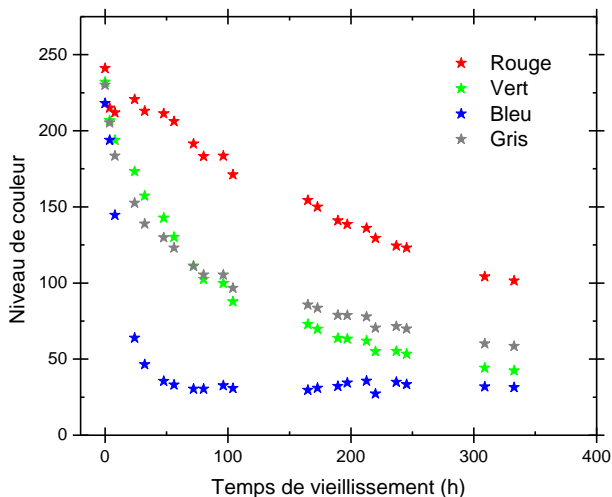


Figure V-24 : évolution des différentes teintes avec le temps de vieillissement dans l'air à 150°C pour l'EPDM C

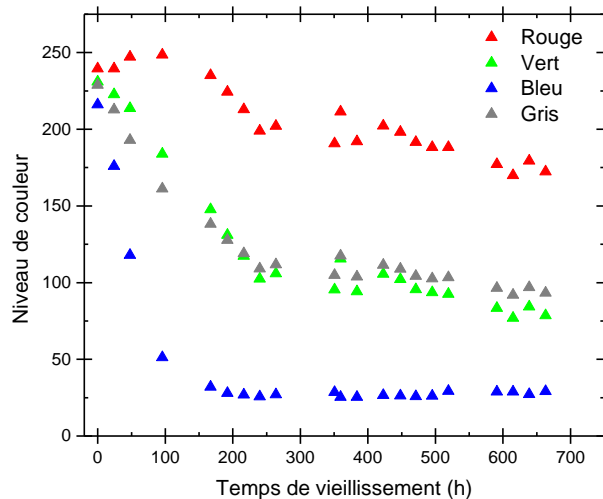


Figure V-25 : évolution des différentes teintes avec le temps de vieillissement dans l'air à 130°C pour l'EPDM C

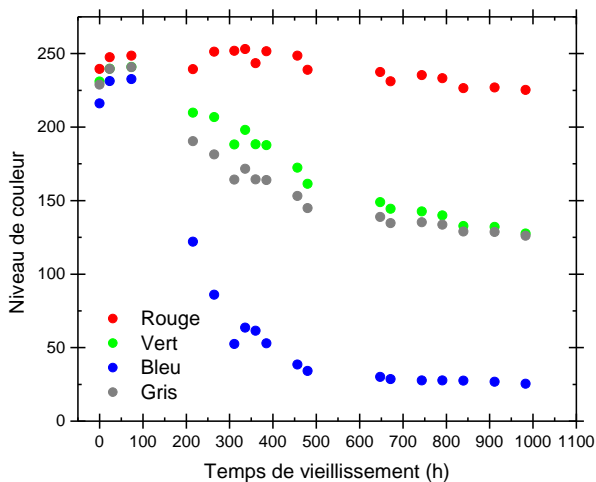


Figure V-26 : évolution des différentes teintes avec le temps de vieillissement dans l'air à 110°C pour l'EPDM C

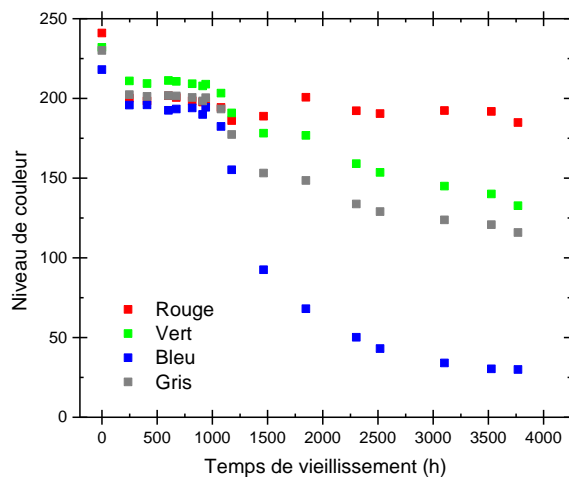


Figure V-27 : évolution des différentes teintes avec le temps de vieillissement dans l'air à 90°C pour l'EPDM C

Quelles que soit la température d'exposition, suivre la teinte grise est un bon indicateur de vieillissement puisqu'elle semble suivre la tendance des teintes les plus marquées (rouge et verte).

## Annexe F : Spectres ATR-FTIR non normalisés de l'EPDM C au cours de son vieillissement thermique dans l'air

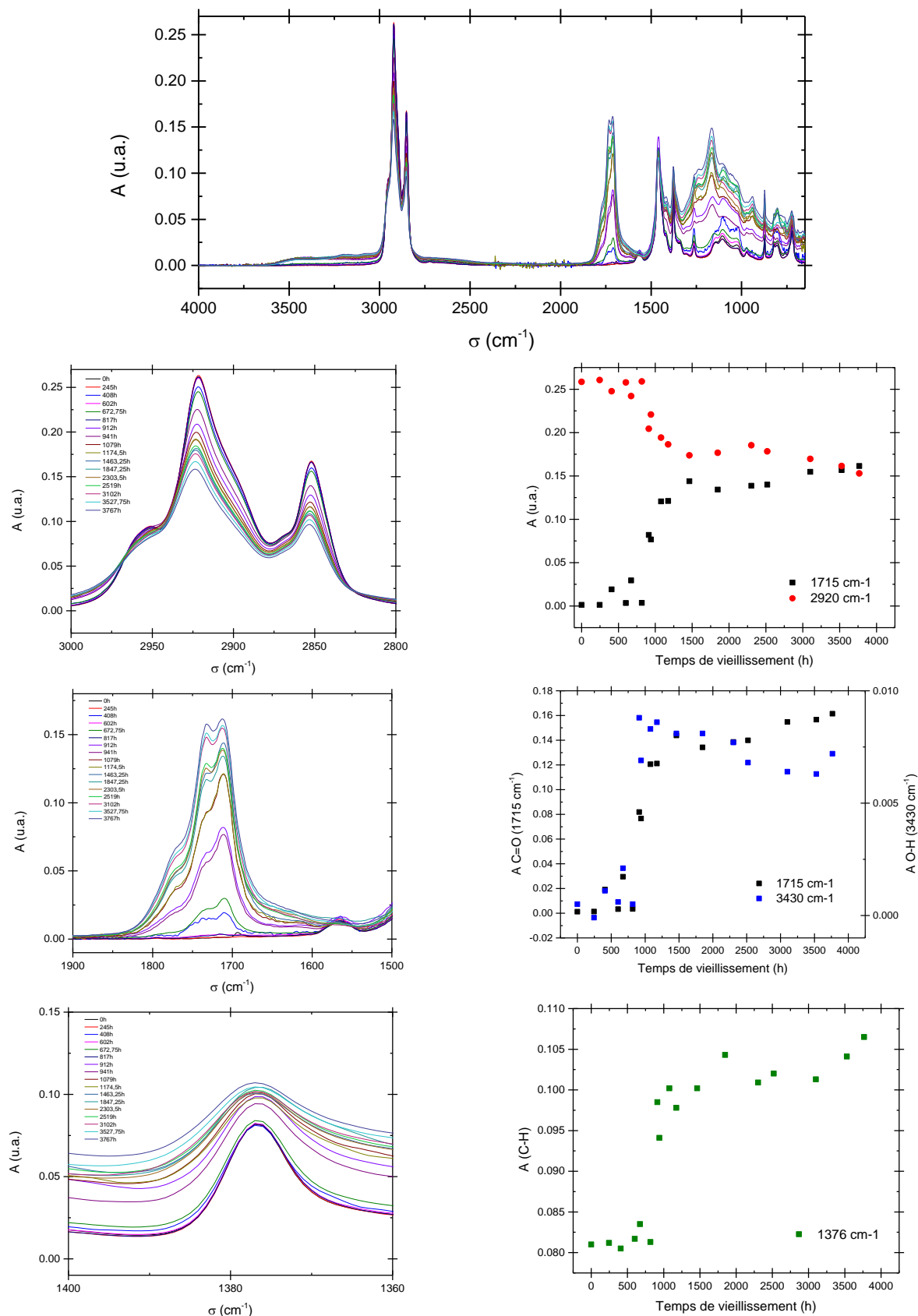


Figure V-28 : évolution ATR-FTIR pour l'EPDM C après vieillissement à 90°C dans l'air

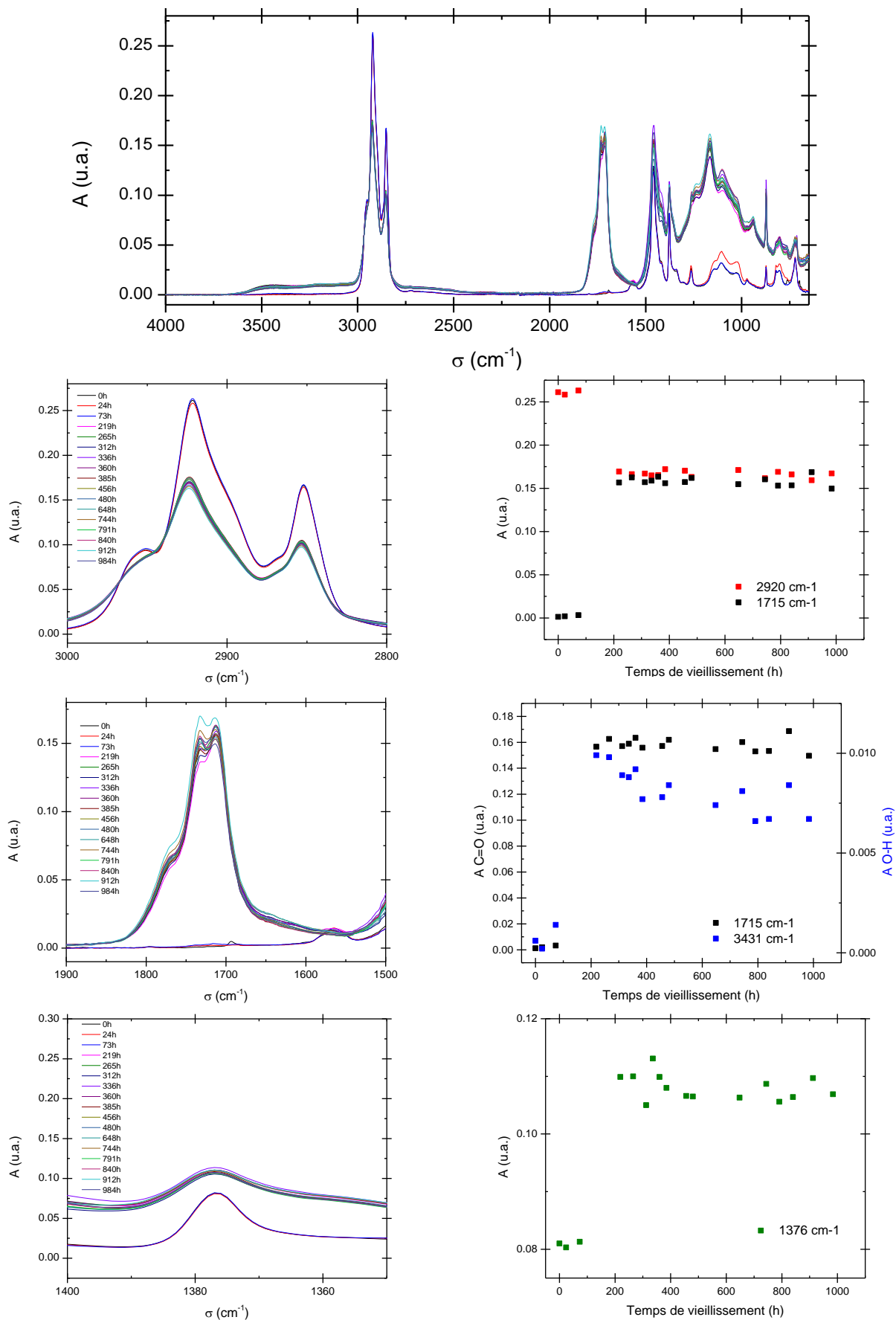


Figure V-29 : évolution ATR-FTIR pour l'EPDM C après vieillissement à 110°C dans l'air

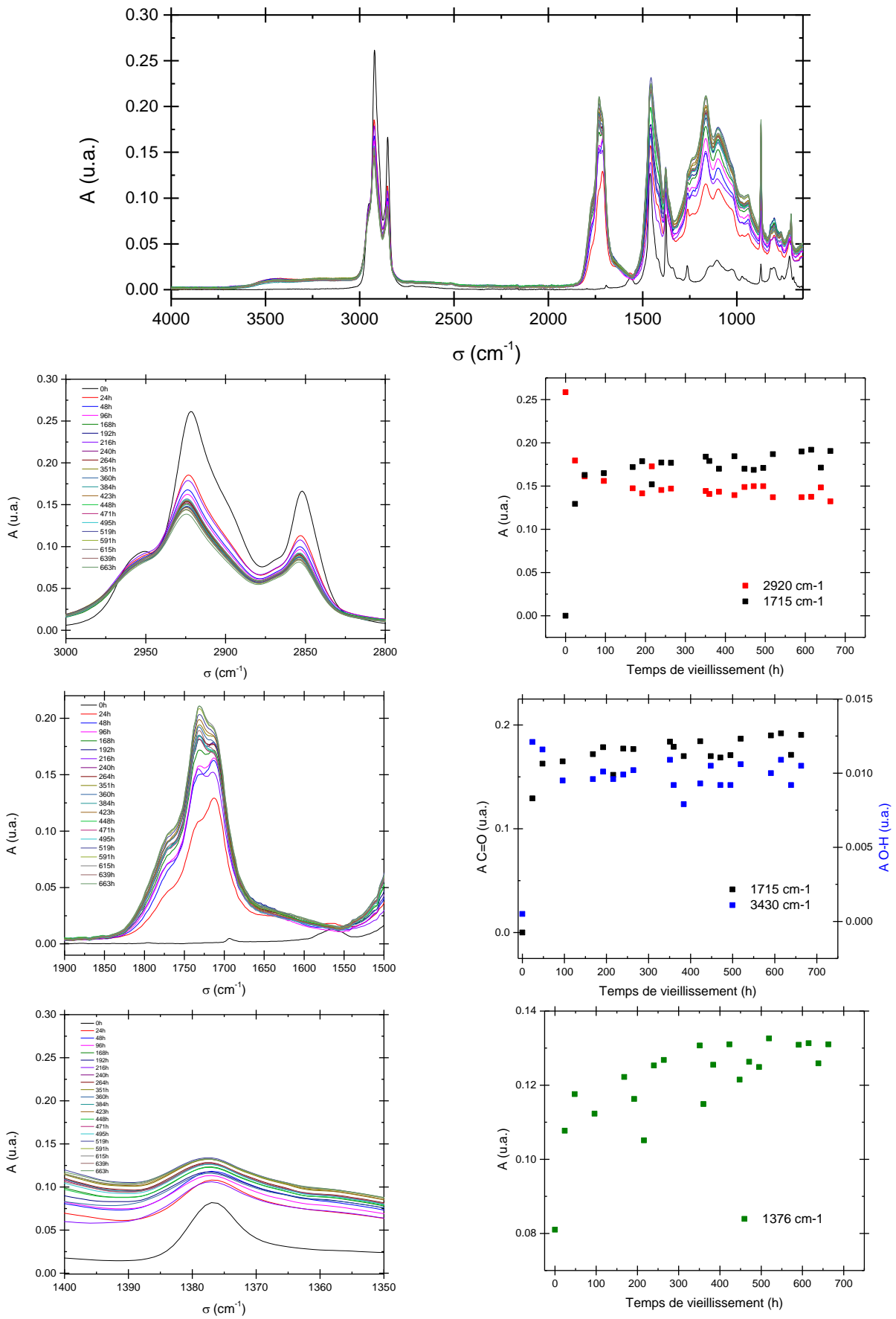


Figure V-30 : évolution ATR-FTIR pour l'EPDM C après vieillissement à 130°C dans l'air

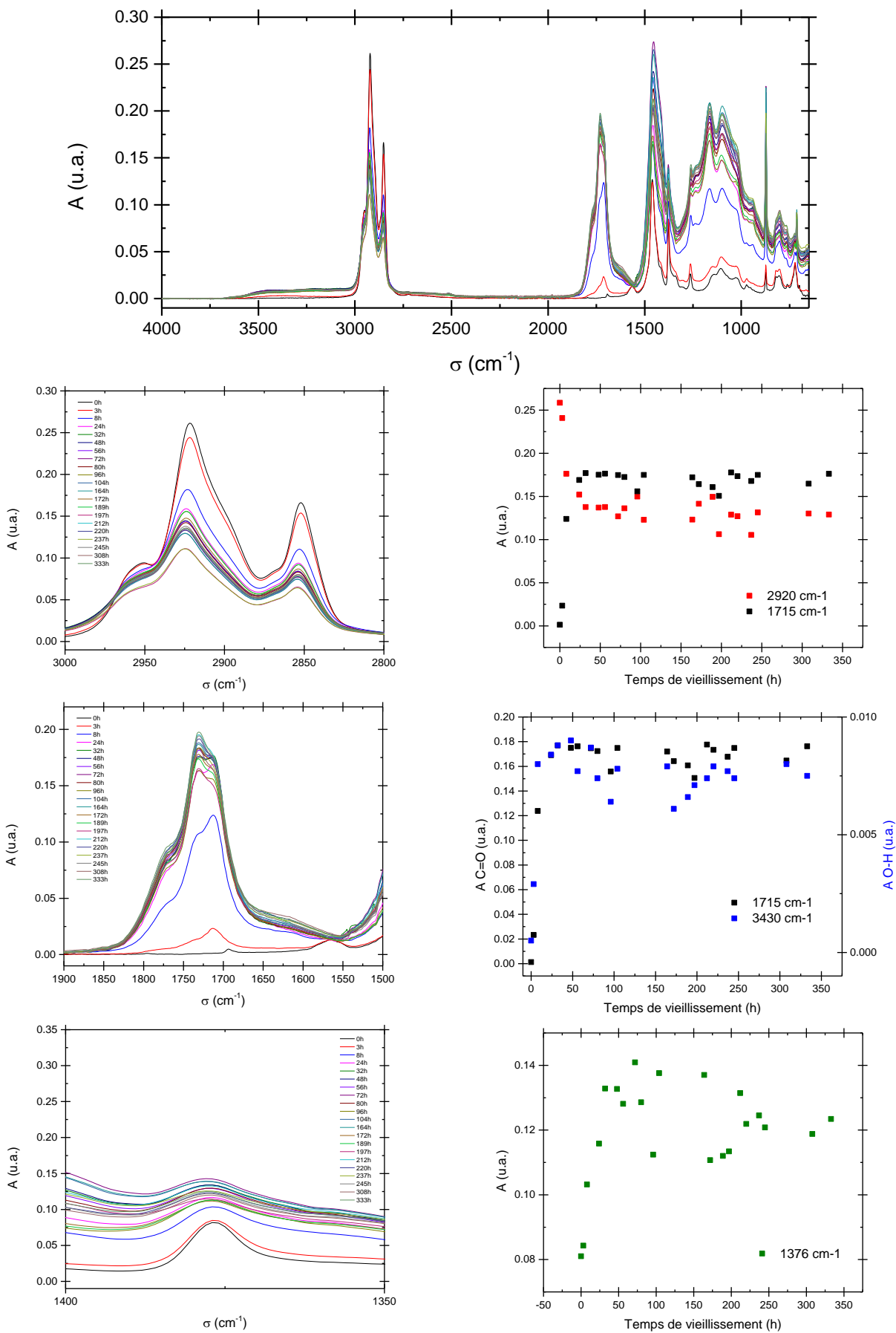


Figure V-31 : évolution ATR-FTIR pour l'EPDM C après vieillissement à 150°C dans l'air

Annexe G : Résolution analytique du modèle cinétique simplifié de thermo-oxydation d'un polymère hydrocarboné

Le modèle de thermo-oxydation complet a été introduit dans le Chapitre 1. La résolution analytique de ce modèle est impossible sans l'emploi de plusieurs hypothèses simplificatrices.

- Excès d'oxygène. Les échantillons sont relativement fins (environ 0,7 mm d'épaisseur) ce qui permet ainsi de négliger le contrôle de l'oxydation par la diffusion de l'oxygène. De plus, la pression partielle d'oxygène est suffisamment forte dans l'environnement extérieur poru que la cinétique d'oxydation soit indépendante de la concentration d'oxygène dans le matériau, ce qui permet de ne conserver qu'une seule réaction de terminaison : recombinaison bimoléculaire des  $PO_2^\bullet$ .
- Décomposition bimoléculaire des hydroperoxydes une constante de vitesse  $k_{1b}$ .

Le modèle simplifié de thermo-oxydation est donc le suivant :



Le système d'équation différentielle associé à ce modèle est donc le suivant :

$$\frac{d [\text{POOH}]}{dt} = -2k_{1b} * [\text{POOH}]^2 + k_3 [\text{PO}_2^\bullet] [\text{PH}] \quad \text{Eq. G.1}$$

$$\frac{d [\text{P}^\bullet]}{dt} = k_{1b} * [\text{POOH}]^2 + k_3 [\text{PO}_2^\bullet] [\text{PH}] - k_2 [\text{P}^\bullet] [\text{O}_2] \quad \text{Eq. G.2}$$

$$\frac{d [\text{PO}_2^\bullet]}{dt} = k_{1b} * [\text{POOH}]^2 - k_3 [\text{PO}_2^\bullet] [\text{PH}] + k_2 [\text{P}^\bullet] [\text{O}_2] - 2k_6 [\text{PO}_2^\bullet]^2 \quad \text{Eq. G.3}$$

En appliquant l'Approximation des Etats Quasi-Stationnaire (AEQS), on obtient que :

$$\frac{d [\text{P}^\bullet]}{dt} = \frac{d [\text{PO}_2^\bullet]}{dt} = \frac{d [\text{Radicaux}]}{dt} = 0$$

Ainsi, en sommant Eq. G.2 et Eq. G.3, on obtient :

$$0 = \frac{d [\text{Radicaux}]}{dt} = 2 * k_{1b} * [\text{POOH}]^2 - 2k_6 [\text{PO}_2^\bullet]^2$$

Ainsi, on peut exprimer la concentration en espèces  $PO_2^\bullet$  :

$$[PO_2^{\bullet}] = \sqrt{\frac{k_{1b}}{k_6}} * [POOH] \quad \text{Eq. G.4}$$

Ainsi, si on remplace Eq. G.4. dans Eq. G.1., on obtient l'équation différentielle suivante pour [POOH]:

$$\frac{d [POOH]}{dt} = -2k_{1b} * [POOH]^2 + k_3 * \sqrt{\frac{k_{1b}}{k_6}} * [POOH] * [PH] \quad \text{Eq. G.5}$$

$$\frac{d [POOH]}{-2k_{1b} * [POOH]^2 + k_3 * \sqrt{\frac{k_{1b}}{k_6}} * [POOH] * [PH]} = dt \quad \text{Eq. G.6}$$

La primitive associée à cette fonction est la suivante :

$$[POOH] = \frac{[POOH]_{\infty}}{1+b*\exp(-K*t)} \quad \text{Eq. G.7}$$

avec  $b = \frac{[POOH]_{\infty}-[POOH]_0}{[POOH]_0}$  ;  $K = k_3 * \sqrt{\frac{k_{1b}}{k_6}} * [PH]$  ;  $[POOH]_{\infty}$  : la concentration maximale en POOH et  $[POOH]_0$  : la concentration initiale en POOH.

Détermination du temps d'induction : grâce à l'équation G.7, le temps d'induction vaut :

$$t_i \approx \frac{1}{K} = \frac{1}{k_3 * \sqrt{\frac{k_{1b}}{k_6}} * [PH]}$$

Détermination de la concentration maximale en POOH :

Durant le régime stationnaire, on a  $[POOH] = [POOH]_{\infty} = \text{cte.}$

Ainsi, si on résout l'Eq. G.5 à l'infini, on obtient :

$$\frac{d [POOH]_{\infty}}{dt} = 0 = -2k_{1b} * [POOH]_{\infty}^2 + k_3 * \sqrt{\frac{k_{1b}}{k_6}} * [POOH]_{\infty} * [PH] \quad \text{Eq. G.8}$$

En supposant que  $[POOH]_{\infty}$  est non nulle, la concentration en POOH à l'infini s'exprime :

$$[POOH]_{\infty} = k_3 * \sqrt{\frac{1}{k_6 * k_{1b}}} * [PH] \quad \text{Eq. G.9}$$



Annexe H : Analyse des clichés et du niveau de gris des EPDM A et B au cours de leur vieillissement thermique dans l'air.



Figure V-32 : évolution de la couleur avec le temps de vieillissement dans l'air à 170°C pour l'EPDM A (série de cliché a) et pour l'EPDM B (série de cliché b)

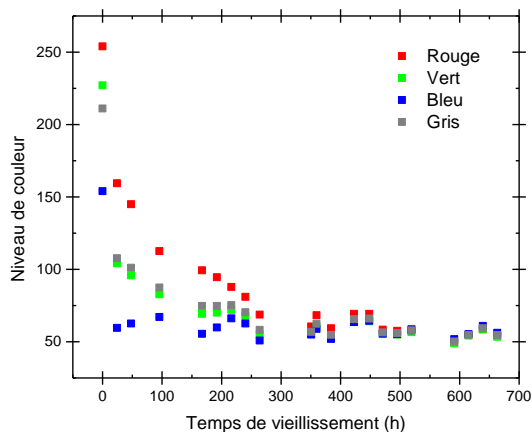


Figure V-33 : évolution des différentes teintes avec le temps de vieillissement dans l'air à 170°C pour l'EPDM A

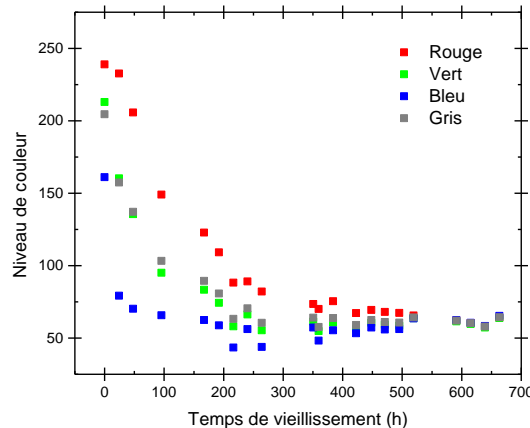


Figure V-34 : évolution des différentes teintes avec le temps de vieillissement dans l'air à 170°C pour l'EPDM B



Figure V-35 : évolution de la couleur avec le temps de vieillissement dans l'air à 150°C pour l'EPDM A (série de cliché a) et pour l'EPDM B (série de cliché b)

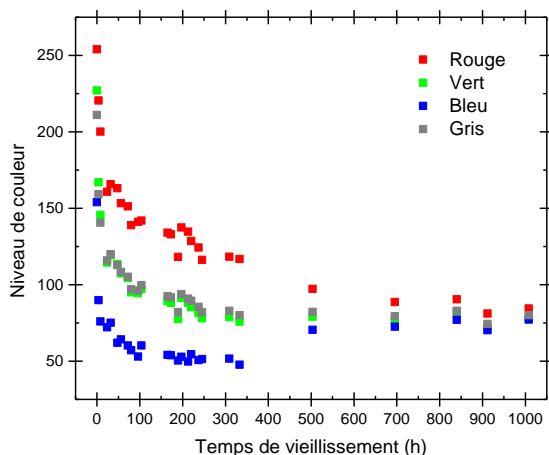


Figure V-36 : évolution des différentes teintes avec le temps de vieillissement dans l'air à 150°C pour l'EPDM A

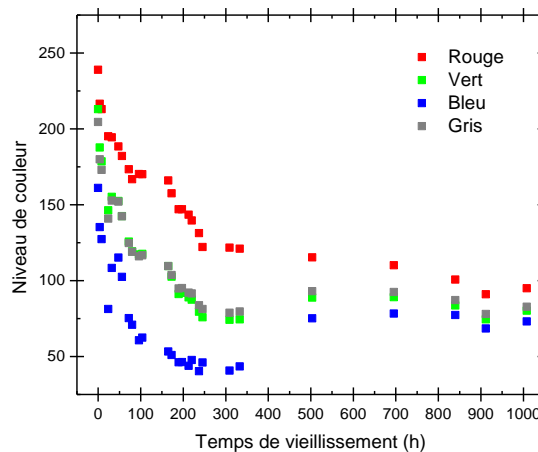
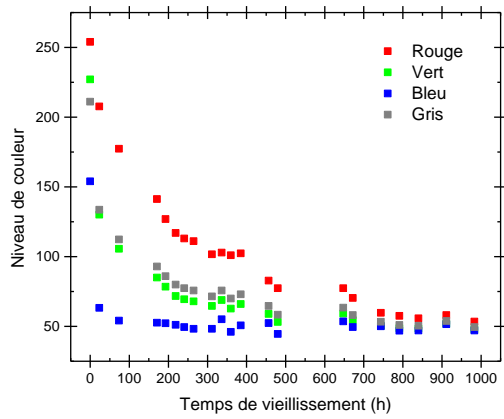
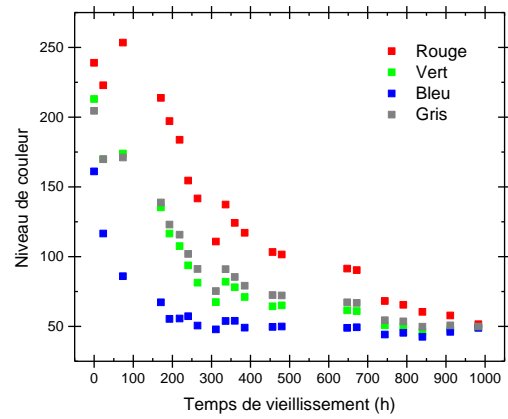


Figure V-37 : évolution des différentes teintes avec le temps de vieillissement dans l'air à 150°C pour l'EPDM B



**Figure V-38 : évolution des différentes teintes avec le temps de vieillissement dans l'air à 160°C pour l'EPDM A**



**Figure V-39 : évolution des différentes teintes avec le temps de vieillissement dans l'air à 160°C pour l'EPDM B**

Annexe I : Courbes maitresses d'évolution des propriétés physico-chimiques des EPDM A et B au cours de leur vieillissement thermique dans l'air

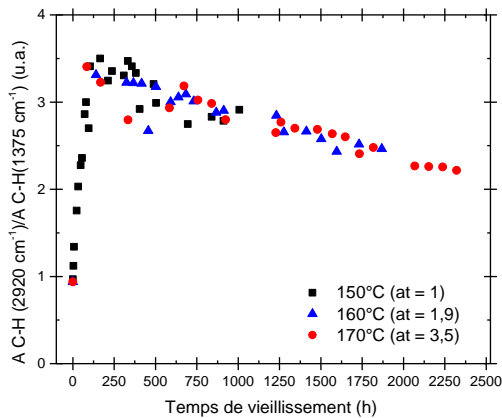


Figure V-40 : courbe maitresse ( $T_{\text{réf.}} = 150^{\circ}\text{C}$ ) de disparition des C-H pour l'EPDM A

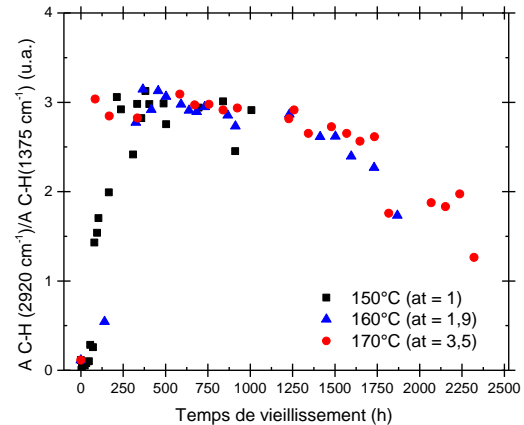


Figure V-41 : courbe maitresse ( $T_{\text{réf.}} = 150^{\circ}\text{C}$ ) de disparition des C-H pour l'EPDM B

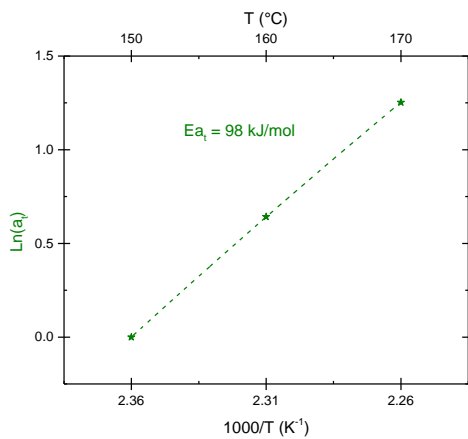


Figure V-42 : courbe d'Arrhenius obtenue pour le facteur de translation en temps (étoiles vertes) pour l'EPDM A

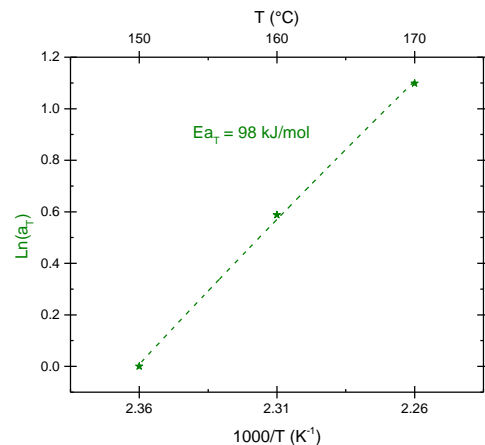


Figure V-43 : courbe d'Arrhenius obtenue pour le facteur de translation en temps (étoiles vertes) pour l'EPDM B

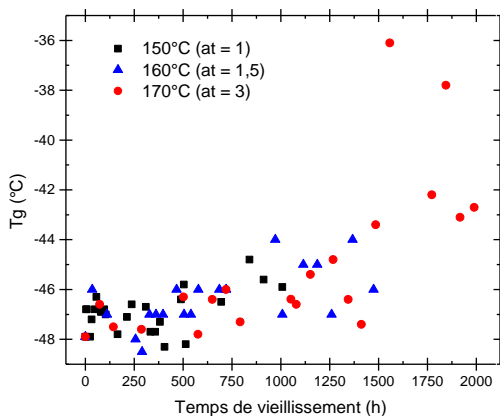


Figure V-44 : courbe maitresse ( $T_{\text{réf.}} = 150^{\circ}\text{C}$ ) de l'augmentation de  $T_g$  pour l'EPDM A

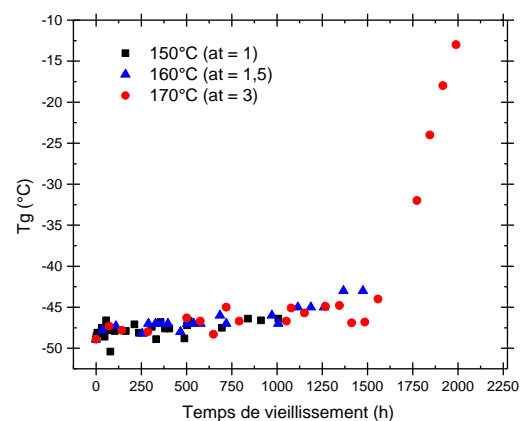


Figure V-45 : courbe maitresse ( $T_{\text{réf.}} = 150^{\circ}\text{C}$ ) de l'augmentation de  $T_g$  pour l'EPDM B

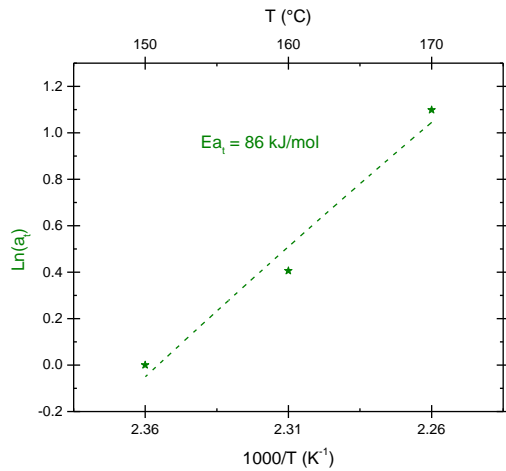


Figure V-46 : courbe d'Arrhenius obtenue pour le facteur de translation en temps (étoiles vertes) pour l'EPDM A

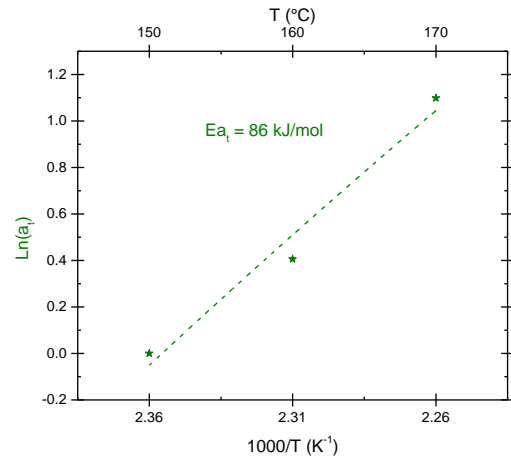


Figure V-47 : courbe d'Arrhenius obtenue pour le facteur de translation en temps (étoiles vertes) pour l'EPDM B

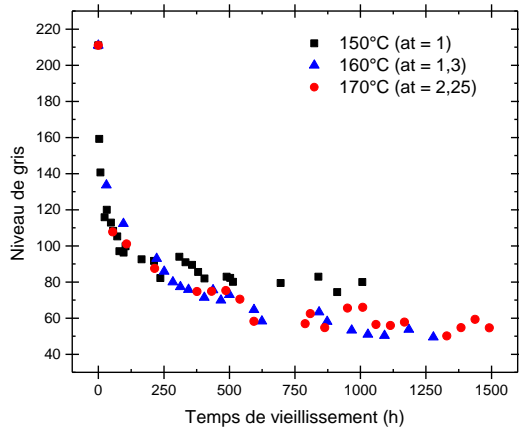


Figure V-48 : courbe maitresse ( $T_{\text{réf.}} = 150^{\circ}\text{C}$ ) du niveau de gris pour l'EPDM A

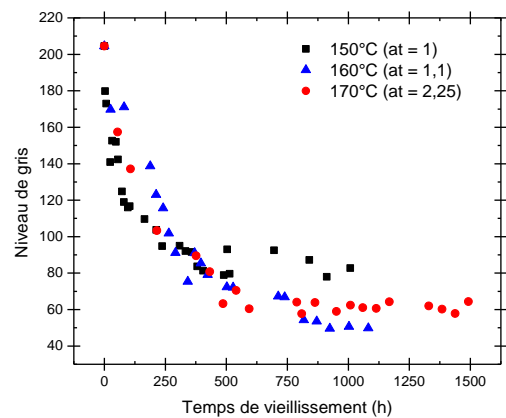


Figure V-49 : courbe maitresse ( $T_{\text{réf.}} = 150^{\circ}\text{C}$ ) du niveau de gris pour l'EPDM B

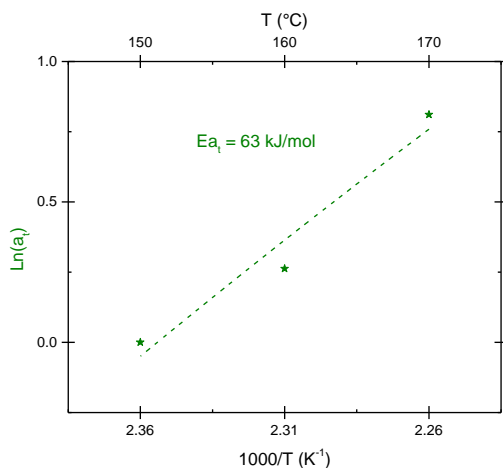


Figure V-50 : courbe d'Arrhenius obtenue pour le facteur de translation en temps (étoiles vertes) pour l'EPDM A

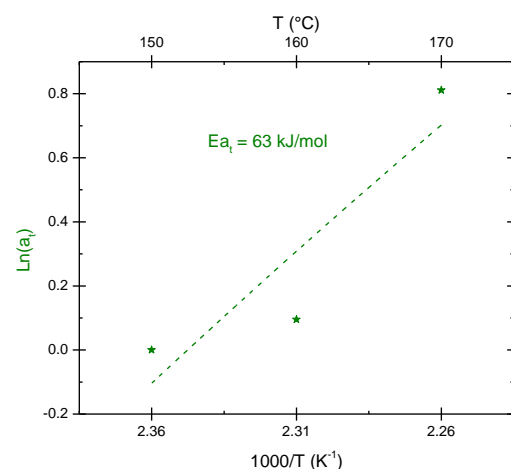


Figure V-51 : courbe d'Arrhenius obtenue pour le facteur de translation en temps (étoiles vertes) pour l'EPDM B

Annexe J : Résultats expérimentaux des vieillissements accélérés dans l'air des EPDM industriels.

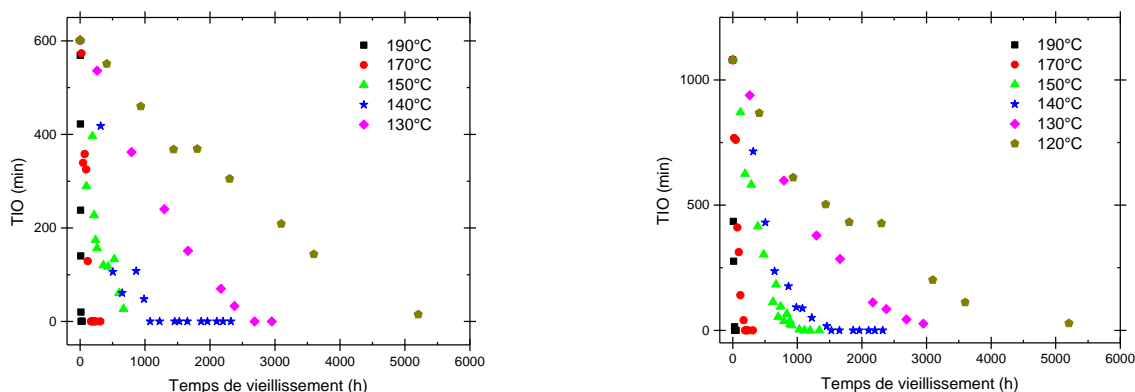


Figure V- 52 : évolution du TIO pour l'EPDM A2 (à gauche) et B1 (à droite) avec le temps de vieillissement dans l'air à 190°C (carrés noirs), 170°C (ronds rouges), 150°C (triangles verts), 140°C (étoiles bleues), 130°C (losanges violets) et 120°C (pentagones jaunes)

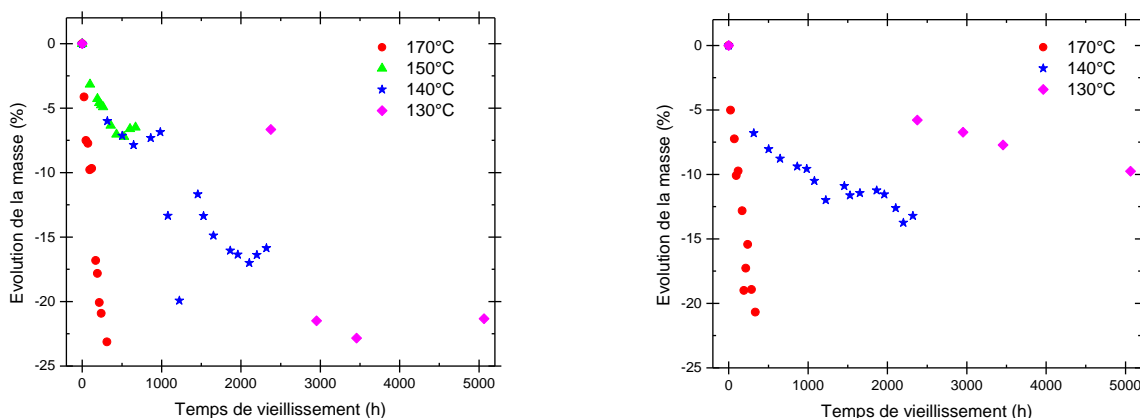


Figure V-53 : évolution de la masse pour l'EPDM A2 (à gauche) et A3 (à droite) avec le temps de vieillissement dans l'air à 170°C (ronds rouges), 150°C (triangles verts), 140°C (étoiles bleues) et 130°C (losanges violets)

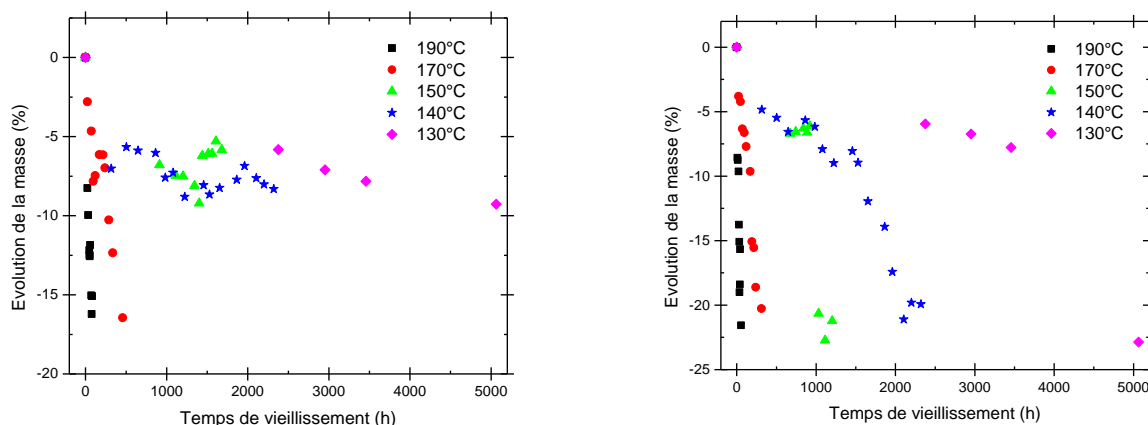


Figure V-54 : évolution de la masse pour l'EPDM A5 (à gauche) et B1 (à droite) avec le temps de vieillissement dans l'air à 190°C (carrés noirs), 170°C (ronds rouges), 150°C (triangles verts), 140°C (étoiles bleues) et 130°C (losanges violets)

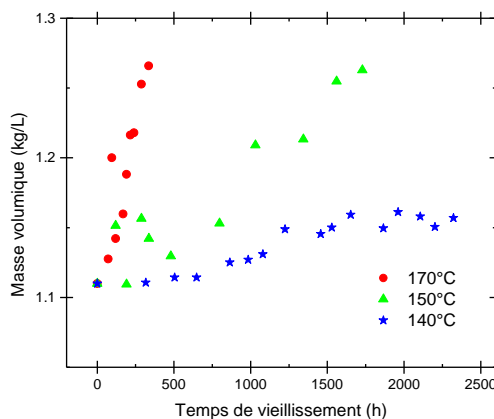
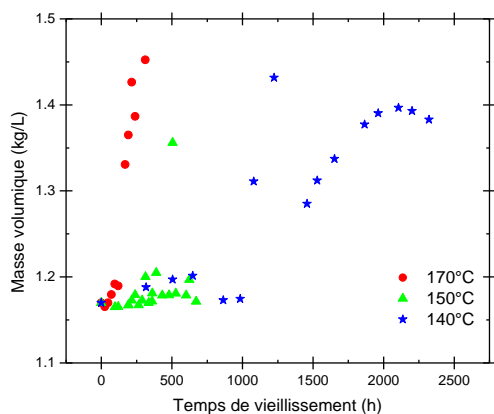


Figure V-55 : évolution de la masse volumique pour l'EPDM A2 (à gauche) et A3 (à droite) avec le temps de vieillissement dans l'air à 170°C (ronds rouges), 150°C (triangles verts) et 140°C (étoiles bleues)

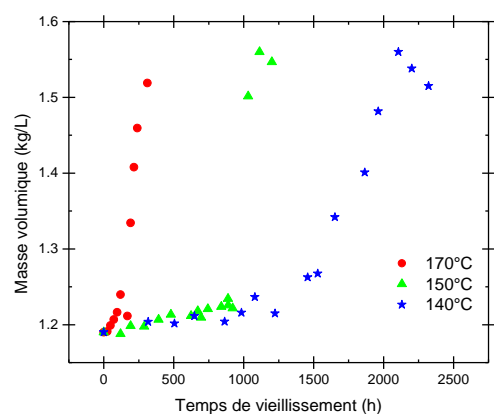
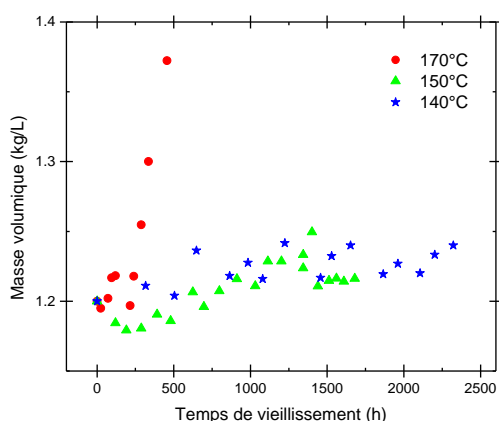


Figure V-56 : évolution de la masse volumique pour l'EPDM A5 (à gauche) et B1 (à droite) avec le temps de vieillissement dans l'air à 170°C (ronds rouges), 150°C (triangles verts) et 140°C (étoiles bleues)

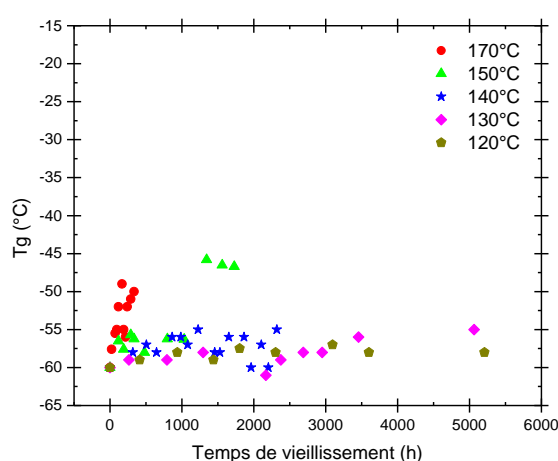
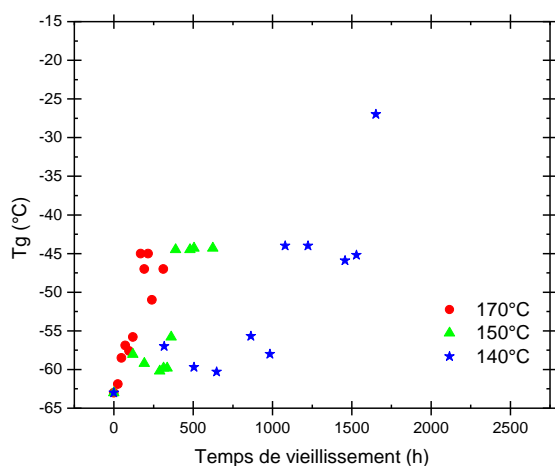


Figure V-57 : évolution de la Tg pour : évolution de la masse volumique pour l'EPDM A2 (à gauche) et A3 (à droite) avec le temps de vieillissement dans l'air à 170°C (ronds rouges), 150°C (triangles verts), 140°C (étoiles bleues), 130°C (losanges violets) et 120°C (pentagones jaunes)

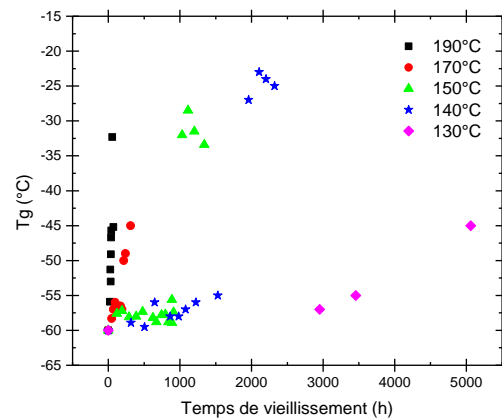
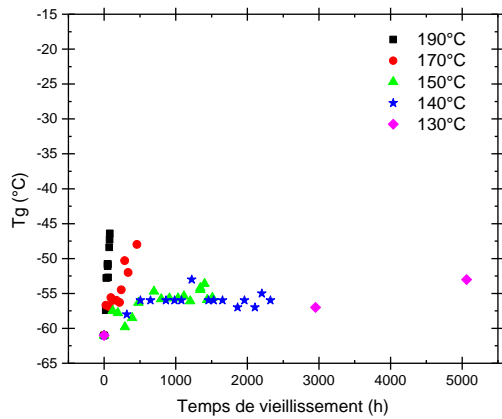


Figure V-58 : évolution de la Tg pour l'EPDM A5 (à gauche) et B1 (à droite) avec le temps de vieillissement dans l'air à 190°C (carrés noirs), 170°C (ronds rouges), 150°C (triangles verts), 140°C (étoiles bleues) et 130°C (losanges violets)

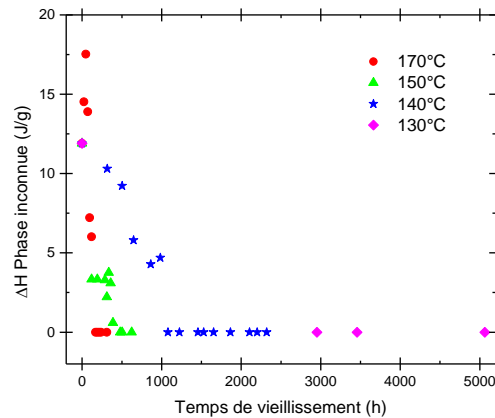
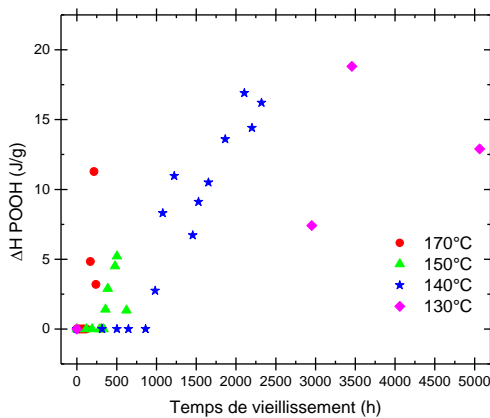


Figure V-59 : évolution de l'enthalpie de dissociation des POOH (à gauche) et de la phase inconnue (à droite) pour l'EPDM A2 avec le temps de vieillissement dans l'air à 170°C (ronds rouges), 150°C (triangles verts), 140°C (étoiles bleues) et 130°C (losanges violets)

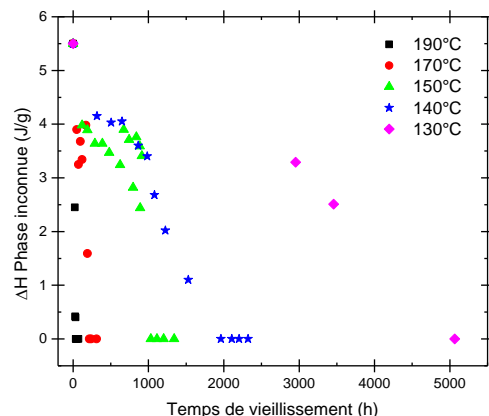
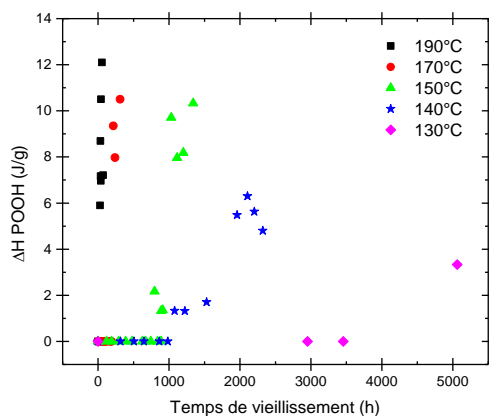


Figure V-60 : évolution de l'enthalpie de dissociation des POOH (à gauche) et de la phase inconnue (à droite) pour l'EPDM B1 avec le temps de vieillissement dans l'air à 190°C (carrés noirs), 170°C (ronds rouges), 150°C (triangles verts), 140°C (étoiles bleues) et 130°C (losanges violets)

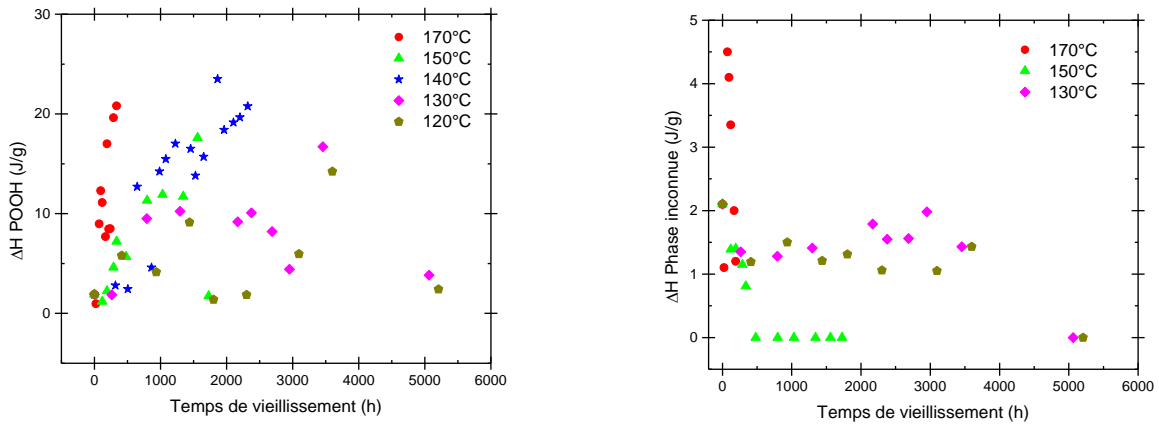


Figure V-61 : évolution de l'enthalpie de dissociation des POOH (à gauche) et de la phase inconnue (à droite) pour l'EPDM A3 avec le temps de vieillissement dans l'air à 170°C (ronds rouges), 150°C (triangles verts), 140°C (étoiles bleues), 130°C (losanges violets) et 120°C (pentagones jaunes)

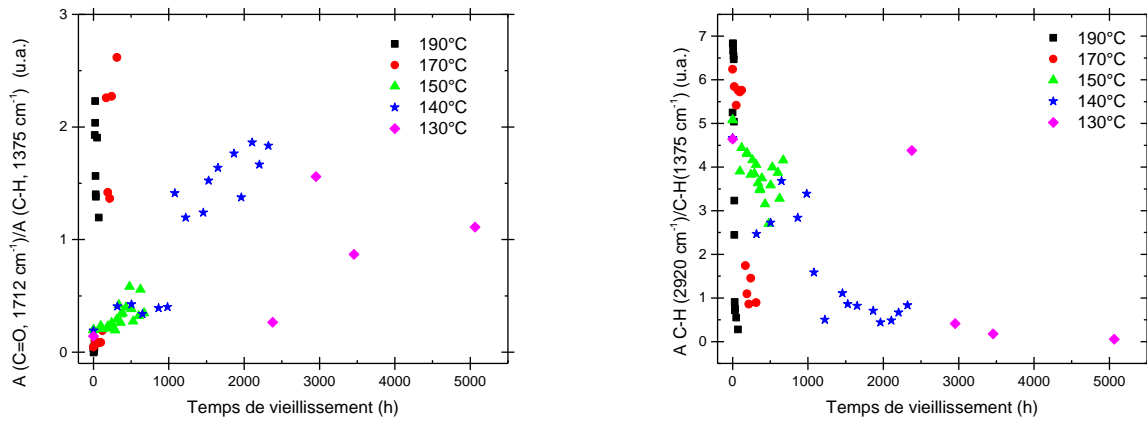


Figure V-62 : évolution de l'absorbance des carbonyles (à gauche) et des liaisons C-H (à droite) pour l'EPDM A2 avec le temps de vieillissement dans l'air à 190°C (carrés noirs), 170°C (ronds rouges), 150°C (triangles verts), 140°C (étoiles bleues) et 130°C (losanges violets)

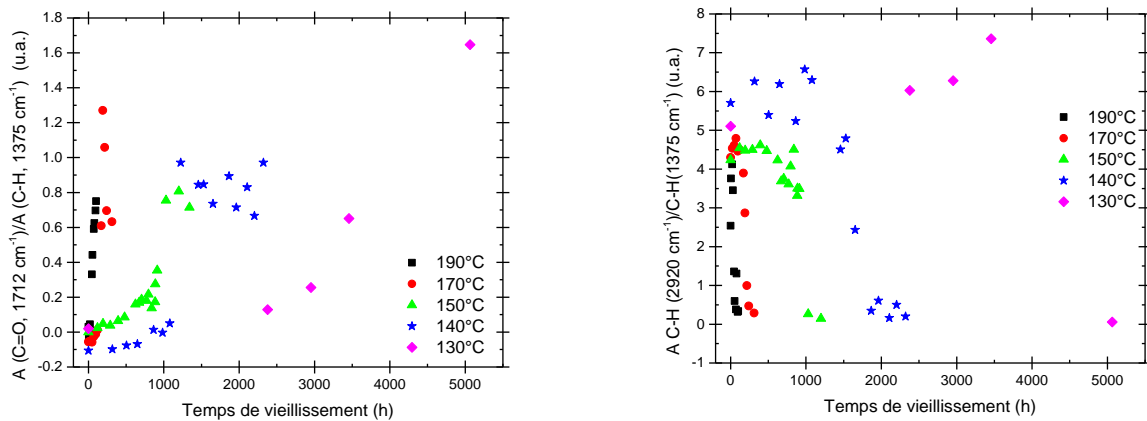
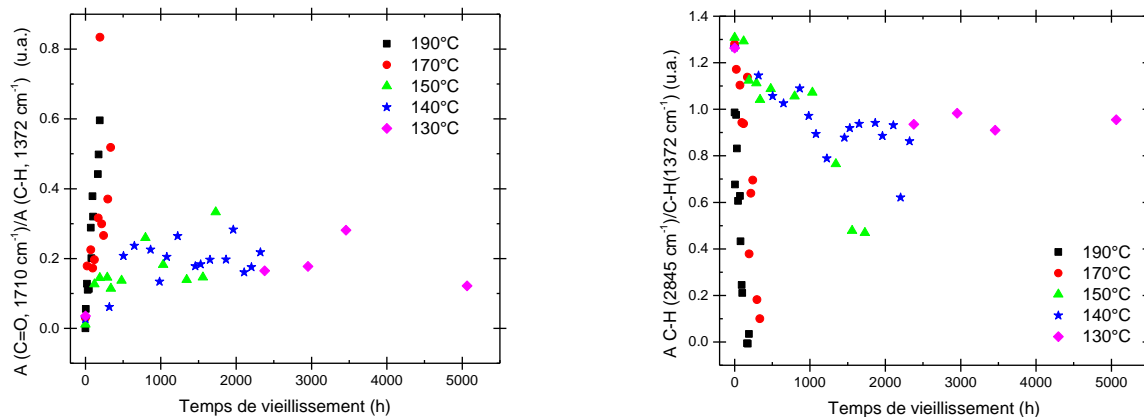


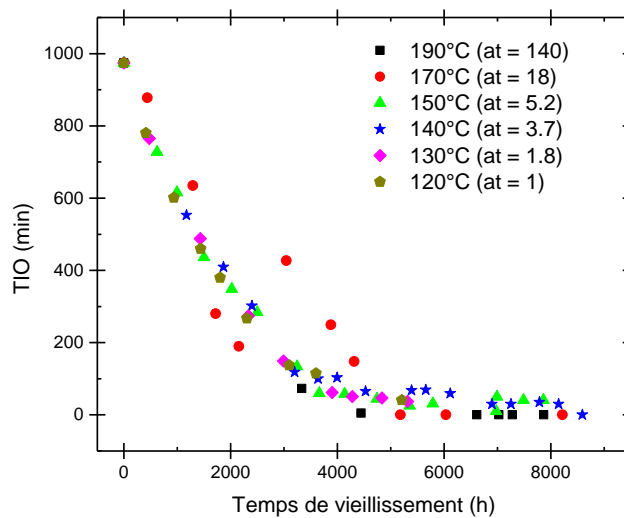
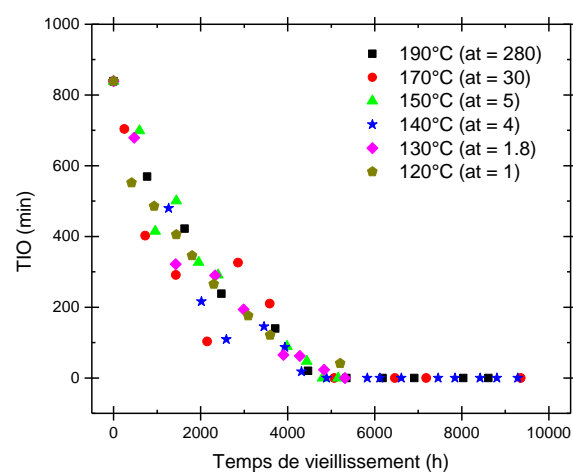
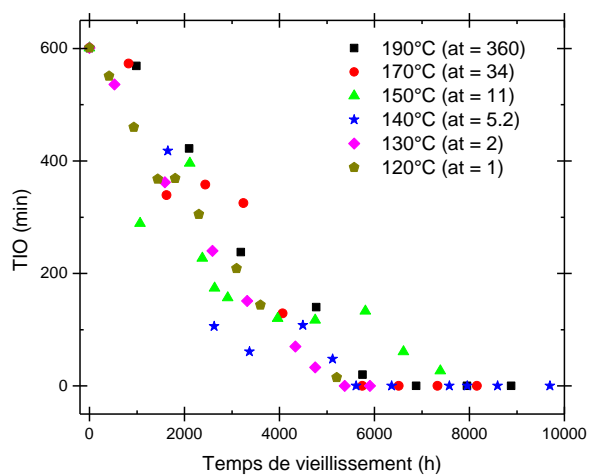
Figure V-63 : évolution de l'absorbance des carbonyles (à gauche) et des liaisons C-H (à droite) pour l'EPDM B1 avec le temps de vieillissement dans l'air à 190°C (carrés noirs), 170°C (ronds rouges), 150°C (triangles verts), 140°C (étoiles bleues) et 130°C (losanges violets)

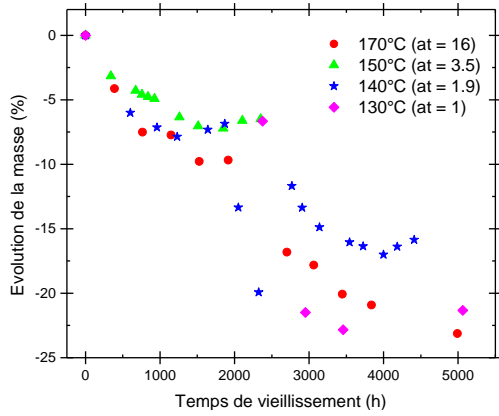




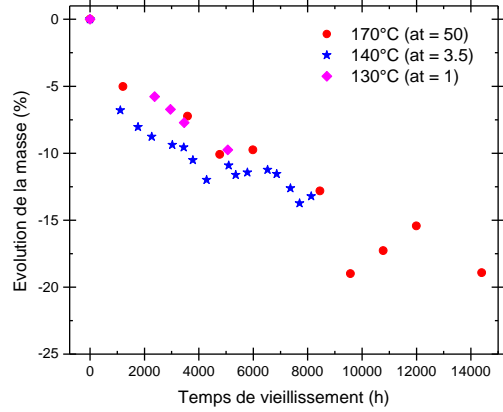
**Figure V-64 : évolution de l'absorbance des carbonyles (à gauche) et des liaisons C-H (à droite) pour l'EPDM A3 avec le temps de vieillissement dans l'air à 190°C (carrés noirs), 170°C (ronds rouges), 150°C (triangles verts), 140°C (étoiles bleues) et 130°C (losanges violets)**

## Annexe G : courbes maitresses associées au vieillissement des EPDM industriels

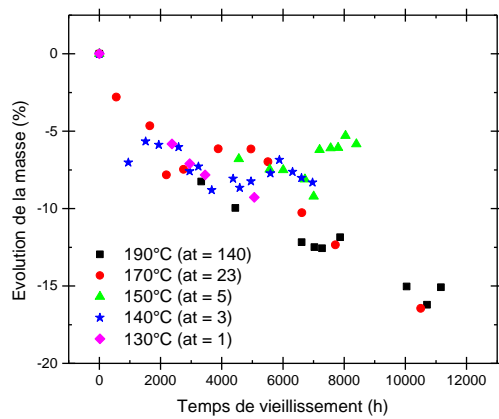




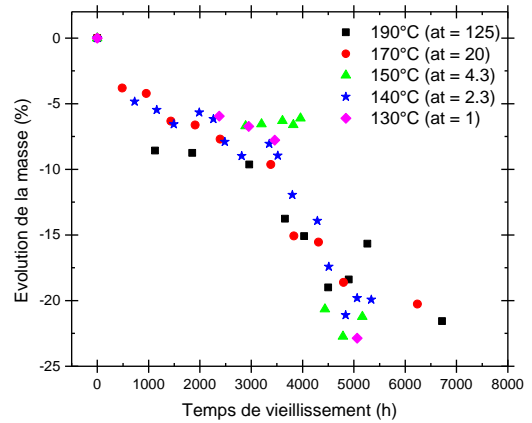
**Figure V-68 : courbe maitresse ( $T_{\text{réf.}} = 130^{\circ}\text{C}$ ) de la perte de masse pour le matériau A2**



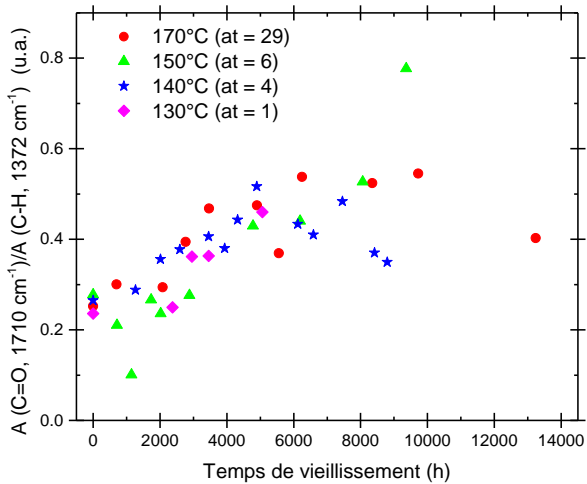
**Figure V-69 : courbe maitresse ( $T_{\text{réf.}} = 130^{\circ}\text{C}$ ) de la perte de masse pour le matériau A3**



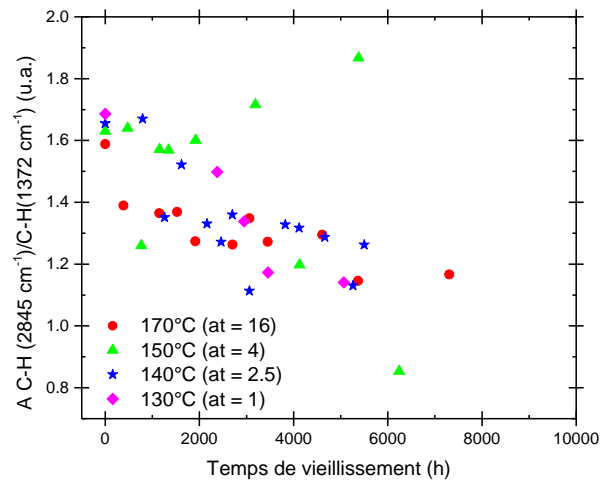
**Figure V-70 : courbe maitresse ( $T_{\text{réf.}} = 130^{\circ}\text{C}$ ) de la perte de masse pour le matériau A5**



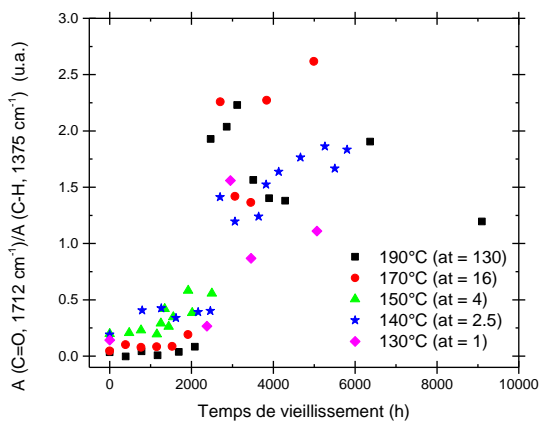
**Figure V-71 : courbe maitresse ( $T_{\text{réf.}} = 130^{\circ}\text{C}$ ) de la perte de masse pour le matériau B1**



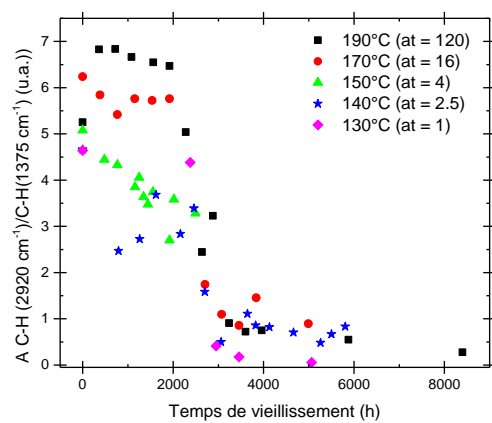
**Figure V-72 : courbe maitresse ( $T_{\text{réf.}} = 130^{\circ}\text{C}$ ) de l'apparition des carbonyles pour le matériau A1**



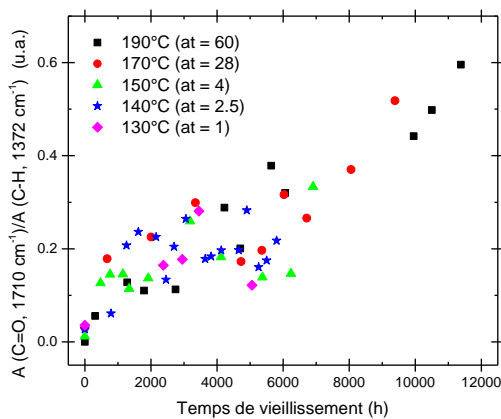
**Figure V-73 : courbe maitresse ( $T_{\text{réf.}} = 130^{\circ}\text{C}$ ) de la disparition des liaisons C-H pour le matériau A1**



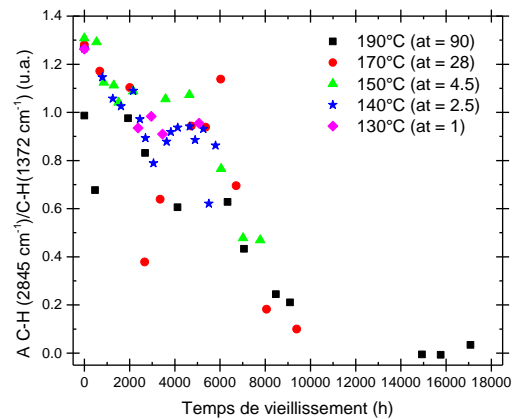
**Figure V-74 : courbe maitresse ( $T_{\text{réf.}} = 130^{\circ}\text{C}$ ) de l'apparition des carbonyles pour le matériau A2**



**Figure V-75 : courbe maitresse ( $T_{\text{réf.}} = 130^{\circ}\text{C}$ ) de la disparition des liaisons C-H pour le matériau A2**



**Figure V-76 : courbe maitresse ( $T_{\text{réf.}} = 130^{\circ}\text{C}$ ) de l'apparition des carbonyles pour le matériau A3**



**Figure V-77 : courbe maitresse ( $T_{\text{réf.}} = 130^{\circ}\text{C}$ ) de la disparition des liaisons C-H pour le matériau A3**

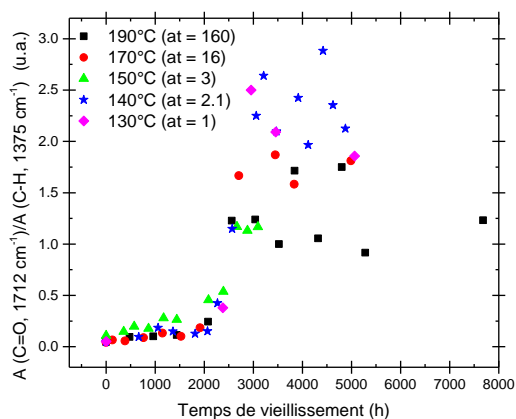


Figure V-78 : courbe maitresse ( $T_{\text{réf.}} = 130^{\circ}\text{C}$ ) de l'apparition des carbonyles pour le matériau A4

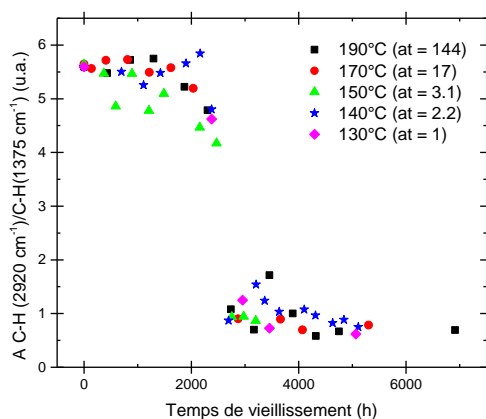


Figure V-79 : courbe maitresse ( $T_{\text{réf.}} = 130^{\circ}\text{C}$ ) de la disparition des liaisons C-H pour le matériau A4

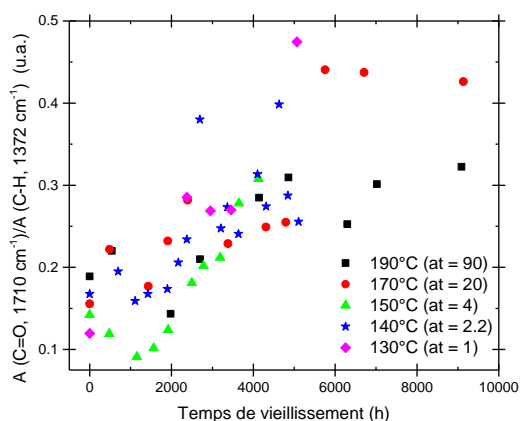


Figure V-80 : courbe maitresse ( $T_{\text{réf.}} = 130^{\circ}\text{C}$ ) de l'apparition des carbonyles pour le matériau A5

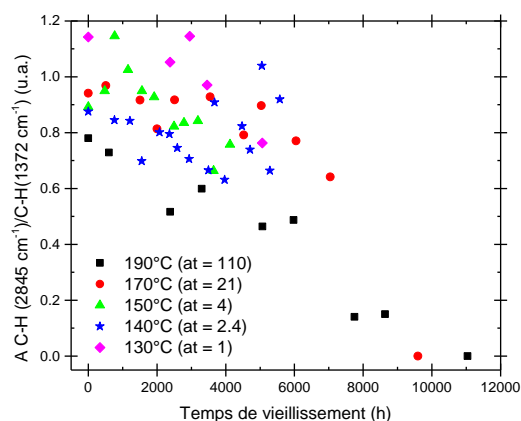


Figure V-81 : courbe maitresse ( $T_{\text{réf.}} = 130^{\circ}\text{C}$ ) de la disparition des liaisons C-H pour le matériau A5

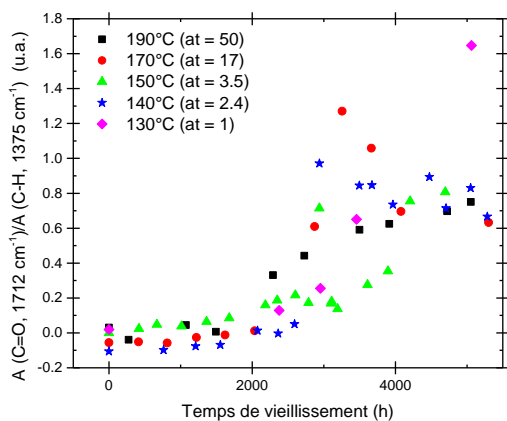


Figure V-82 : courbe maitresse ( $T_{\text{réf.}} = 130^{\circ}\text{C}$ ) de l'apparition des carbonyles pour le matériau B1

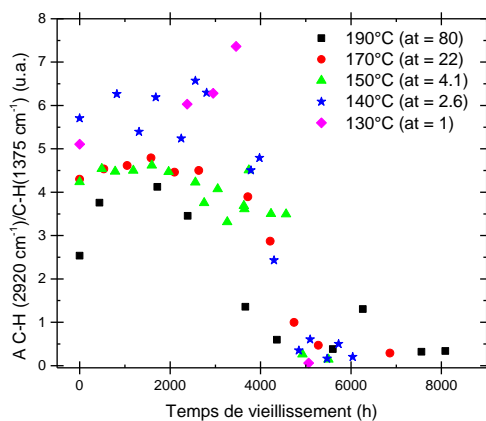
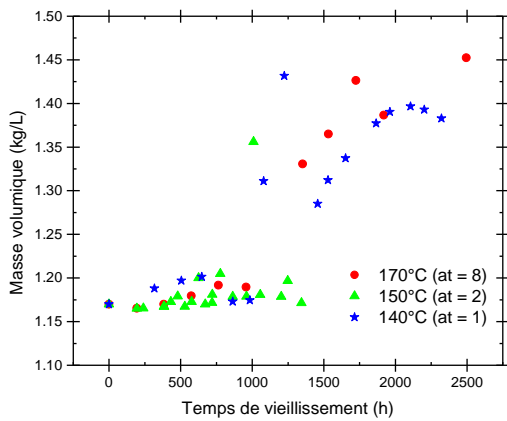
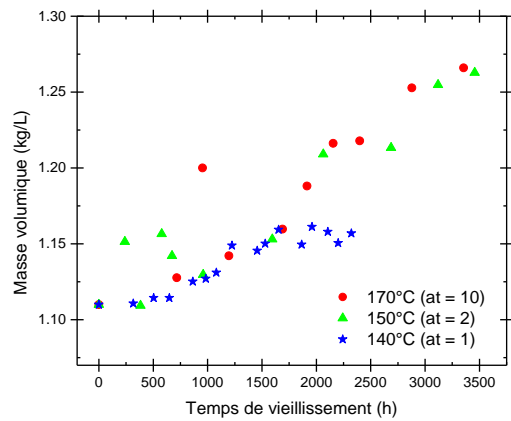


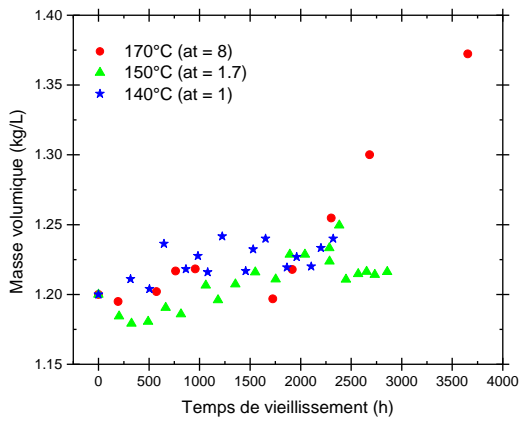
Figure V-83 : courbe maitresse ( $T_{\text{réf.}} = 130^{\circ}\text{C}$ ) de la disparition des liaisons C-H pour le matériau B1



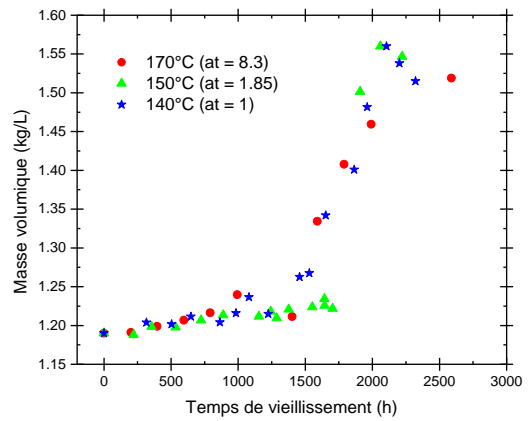
**Figure V-84 : courbe maitresse ( $T_{\text{réf.}} = 140^{\circ}\text{C}$ ) de la masse volumique pour le matériau A2**



**Figure V-85 : courbe maitresse ( $T_{\text{réf.}} = 140^{\circ}\text{C}$ ) de la masse volumique pour le matériau A3**



**Figure V-86 : courbe maitresse ( $T_{\text{réf.}} = 140^{\circ}\text{C}$ ) de la masse volumique pour le matériau A5**



**Figure V-87 : courbe maitresse ( $T_{\text{réf.}} = 140^{\circ}\text{C}$ ) de la masse volumique pour le matériau B1**

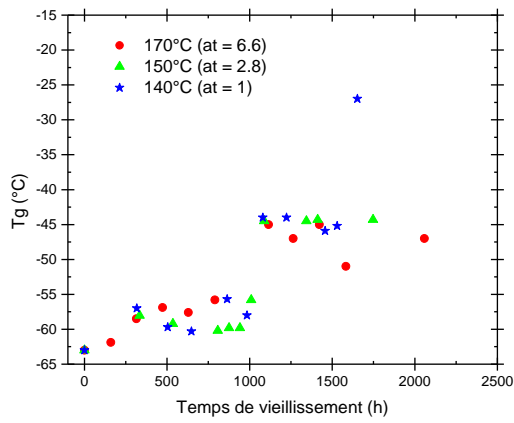


Figure V-88 : courbe maitresse ( $T_{\text{réf.}} = 140^{\circ}\text{C}$ ) de la Tg pour le matériau A2

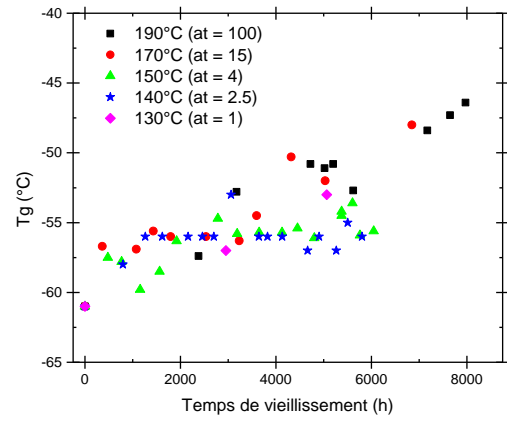


Figure V-89 : courbe maitresse ( $T_{\text{réf.}} = 130^{\circ}\text{C}$ ) de la Tg pour le matériau A5

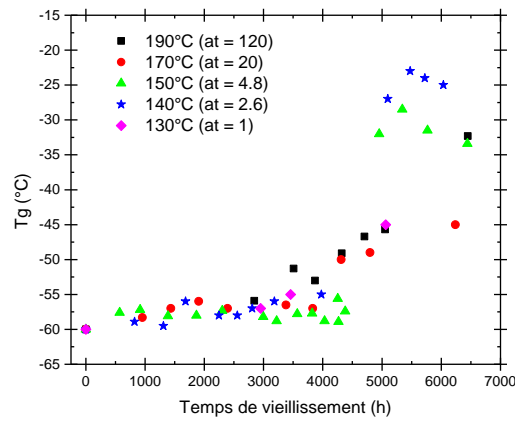
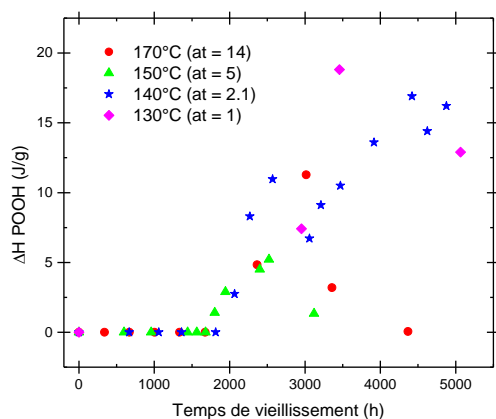
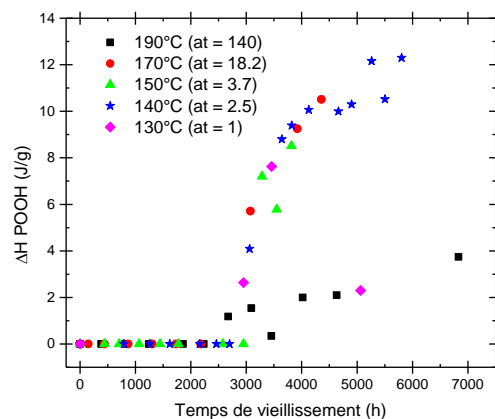


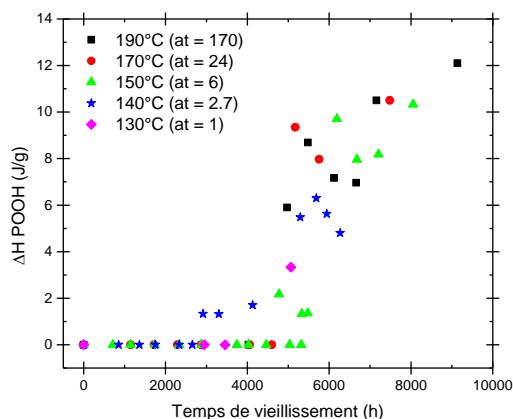
Figure V-90 : courbe maitresse ( $T_{\text{réf.}} = 130^{\circ}\text{C}$ ) de la Tg pour le matériau B1



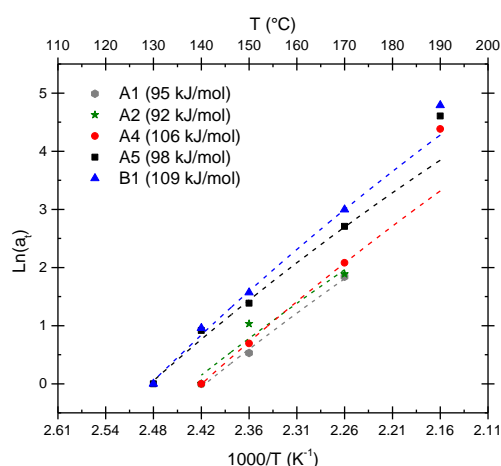
**Figure V-91 : courbe maitresse ( $T_{\text{réf.}} = 130^{\circ}\text{C}$ ) de la décomposition des POOH pour le matériau A2**



**Figure V-92 : courbe maitresse ( $T_{\text{réf.}} = 130^{\circ}\text{C}$ ) de la décomposition des POOH pour le matériau A4**



**Figure V-93 : courbe maitresse ( $T_{\text{réf.}} = 130^{\circ}\text{C}$ ) de la décomposition des POOH pour le matériau B1**



**Figure V-94 : courbes d'Arrhenius obtenues pour le facteur de translation en temps pour la  $T_g$  pour le matériau A1 (hexagone gris), A2 (étoile jaune foncée), A4 (rond rouge), A5 (carré noir) et B1 (triangle bleu)**



## Annexe K : courbes de sorption pour les matériaux industriels à l'état initial

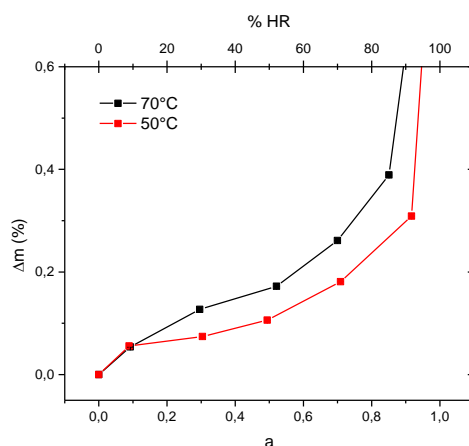
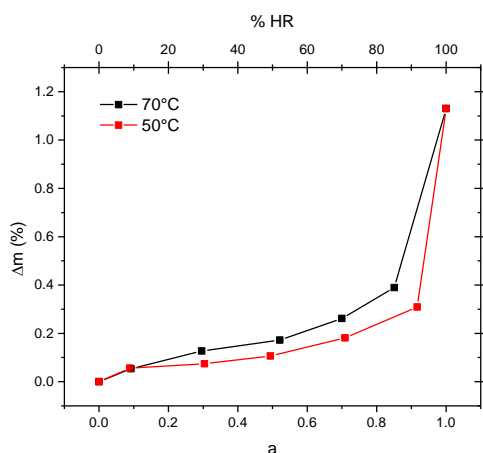


Figure V-95 : isotherme de sorption du matériau A2 à 50°C et 70°C sur tout l'intervalle (à gauche) et sur l'intervalle réduit  $[0,0,9]$  (à droite) d'activité en eau

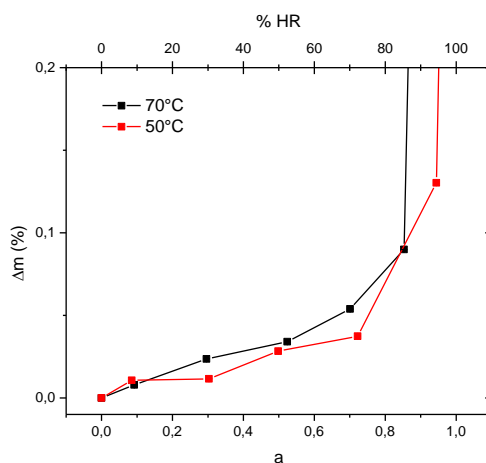
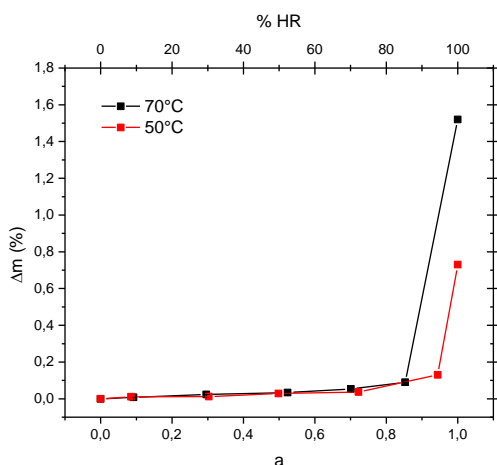


Figure V-96 : isotherme de sorption du matériau A5 à 50°C et 70°C sur tout l'intervalle (à gauche) et sur l'intervalle réduit  $[0,0,9]$  (à droite) d'activité en eau

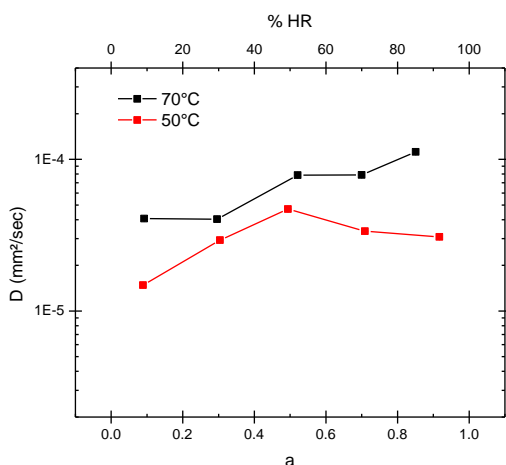


Figure V-97 : évolution du coefficient de diffusion en fonction l'activité pour le matériau A2 à 50°C et 70°C

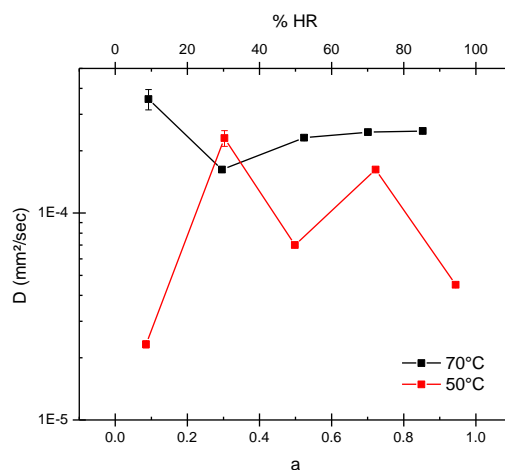


Figure V-98 : évolution du coefficient de diffusion en fonction l'activité pour le matériau A5 à 50°C et 70°C

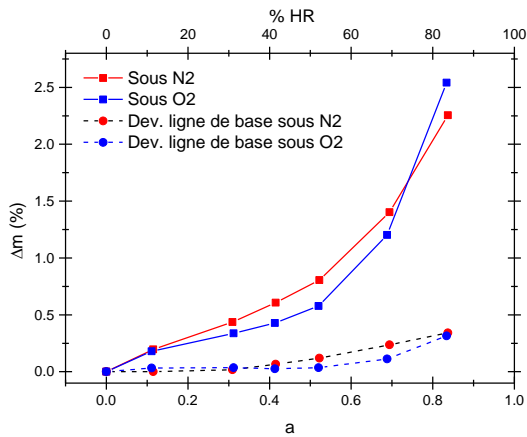


Figure V-99 : isotherme de sorption pour les résidus de dégradation sous N<sub>2</sub> (courbe rouge) et sous O<sub>2</sub> (courbe bleu) du matériau A2 à 70°C. Les traits pointillés représentent les déviations de la ligne de base associée

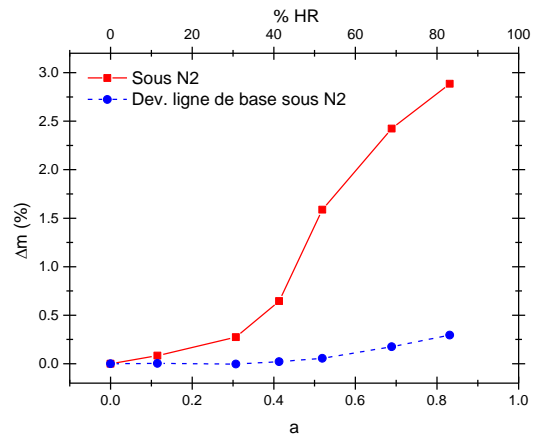


Figure V-100 : isotherme de sorption pour les résidus de dégradation sous N<sub>2</sub> (courbe rouge) du matériau A3 à 70°C. Les traits pointillés représentent les déviations de la ligne de base associée

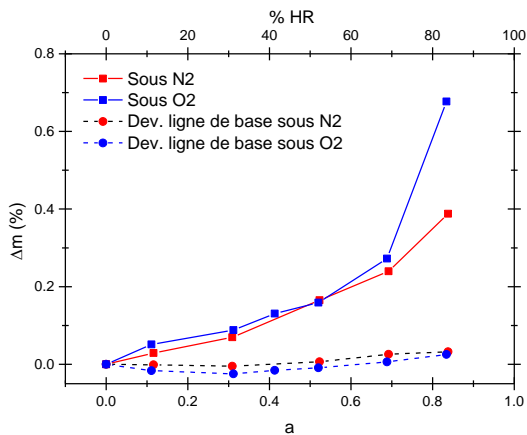


Figure V-101 : isotherme de sorption pour les résidus de dégradation sous N<sub>2</sub> (courbe rouge) et sous O<sub>2</sub> (courbe bleu) du matériau A5 à 70°C. Les traits pointillés représentent les déviations de la ligne de base associée

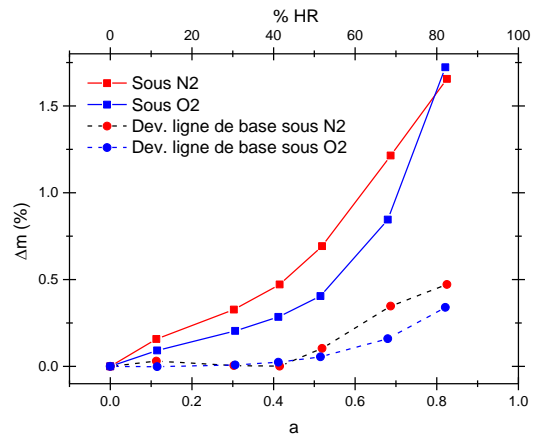


Figure V-102 : isotherme de sorption pour les résidus de dégradation sous N<sub>2</sub> (courbe rouge) et sous O<sub>2</sub> (courbe bleu) du matériau B1 à 70°C. Les traits pointillés représentent les déviations de la ligne de base associée

Annexe L : influence du vieillissement oxydant sur la cinétique de prise en eau des EPDM sans charges.

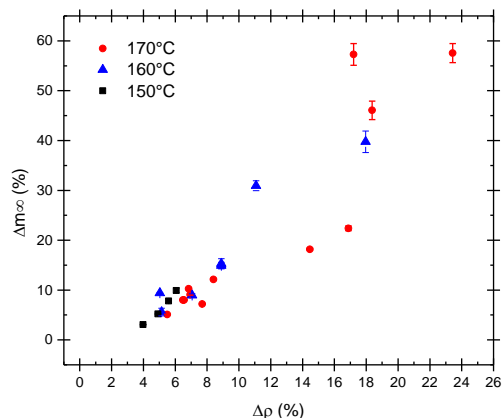


Figure V-103 : évolution du paramètre  $\Delta m_{\infty}$  du modèle de Carter-Kibler avec l'incrément de masse volumique pour l'EPDM B

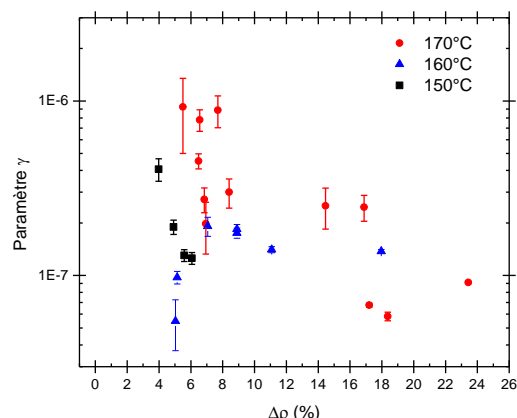


Figure V-104 : évolution du paramètre  $\gamma$  du modèle de Carter-Kibler avec l'incrément de masse volumique pour l'EPDM B

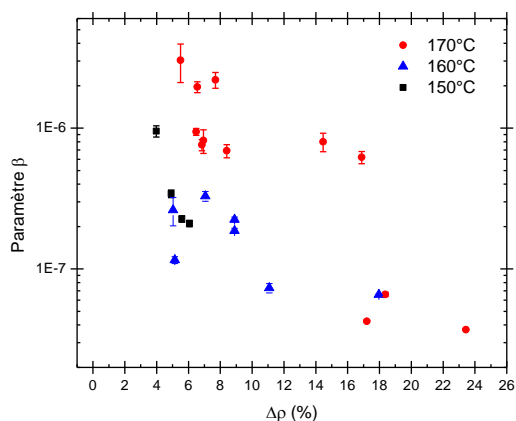


Figure V-105 : évolution du paramètre  $\beta$  du modèle de Carter-Kibler avec l'incrément de masse volumique pour l'EPDM B

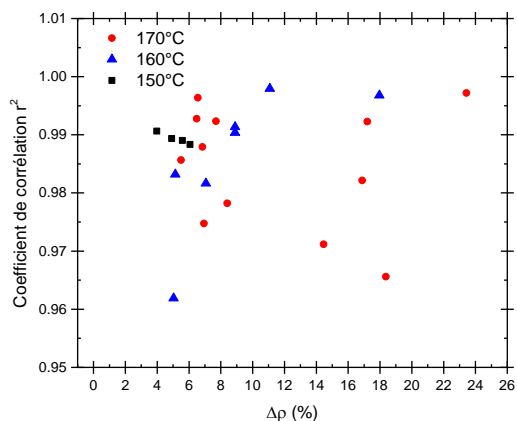


Figure V-106 : évolution du coefficient de corrélation  $r^2$  avec l'incrément de masse volumique pour l'EPDM B

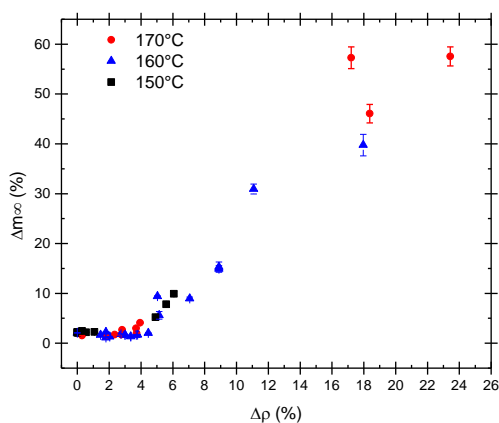


Figure V-107 : évolution de la concentration à l'infini avec l'incrément de masse volumique pour l'EPDM B

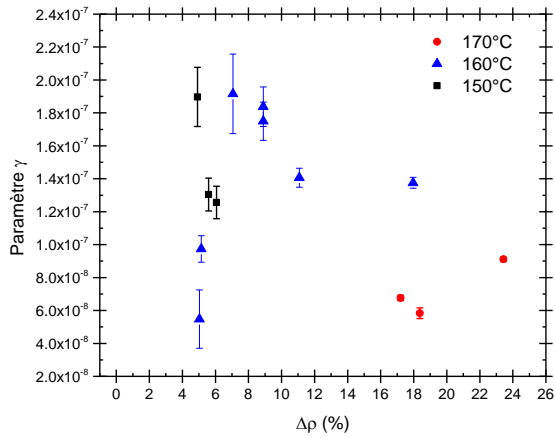


Figure V-108 : évolution du paramètre  $\gamma$  avec l'incrément de masse volumique pour l'EPDM B

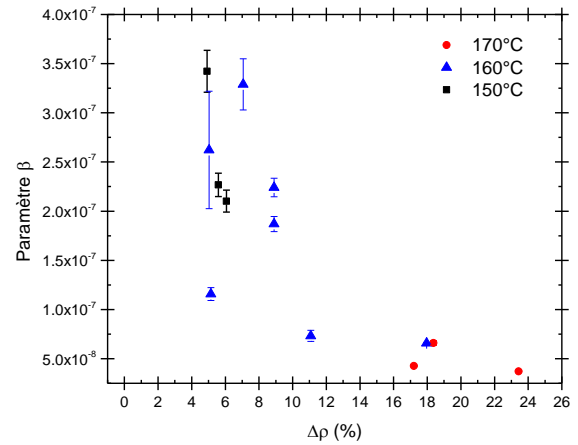


Figure V-109 : évolution du paramètre  $\beta$  avec l'incrément de masse volumique pour l'EPDM B

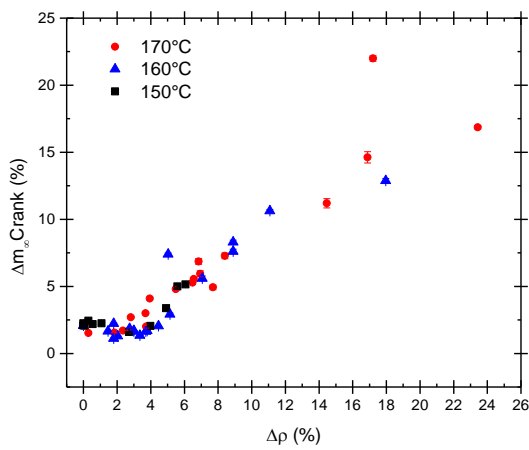


Figure V-110 : évolution du paramètre  $\Delta m_{\infty} \text{Crank}$  en fonction de l'incrément de masse volumique pour l'EPDM B

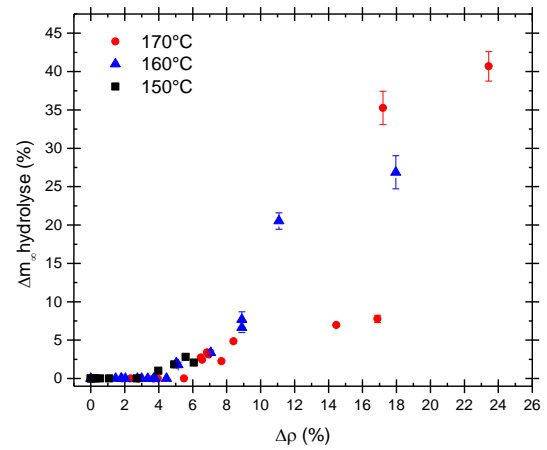


Figure V-111 : évolution du paramètre  $\Delta m_{\infty} \text{hydrolyse}$  en fonction de l'incrément de masse volumique pour l'EPDM B

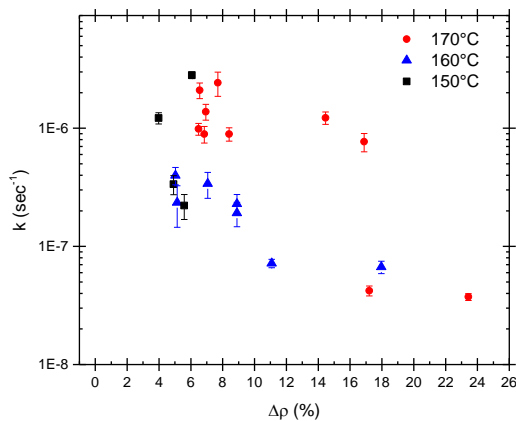


Figure V-112 : évolution du paramètre  $k$  en fonction de l'incrément de masse volumique pour l'EPDM B

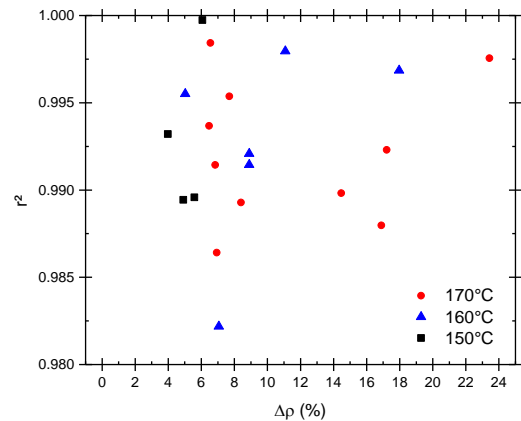


Figure V-113 : évolution du coefficient de corrélation au carré en fonction de l'incrément de masse volumique pour l'EPDM B

## Annexe M : Simulation des isothermes de sorption pour les EPDM industriels

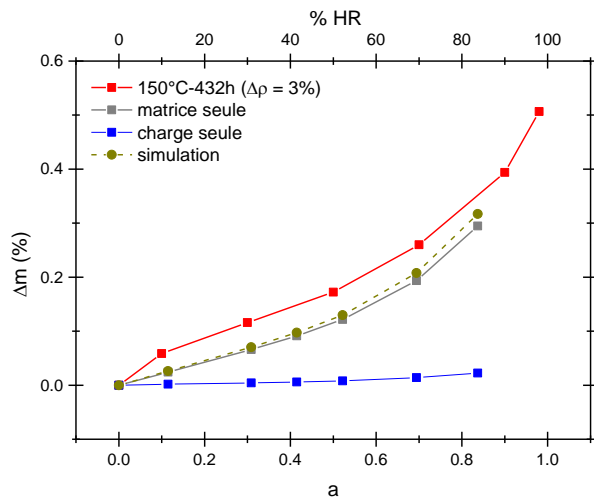


Figure V-114 : simulation de l'isotherme de sorption à 70°C de l'EPDM A2 préalablement vieilli 432h à 150°C dans l'air en utilisant la masse volumique comme marqueur de vieillissement

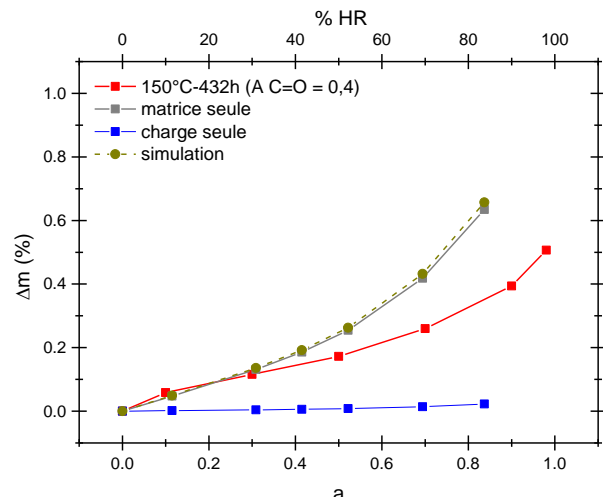


Figure V-115 : simulation de l'isotherme de sorption à 70°C de l'EPDM A2 préalablement vieilli 432h à 150°C dans l'air en utilisant l'absorbance des carbonyles comme marqueur de vieillissement

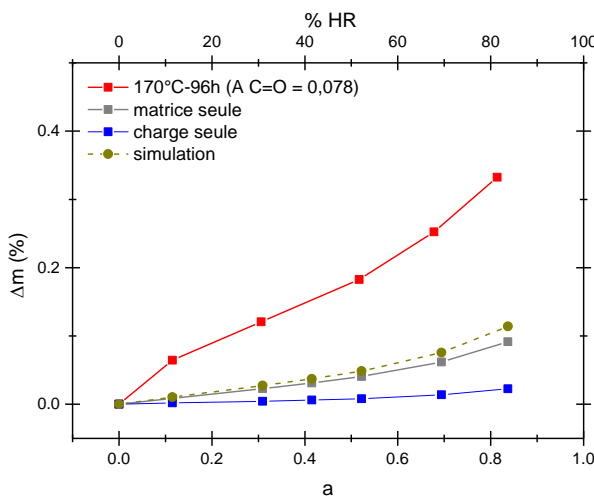


Figure V-116 : simulation de l'isotherme de sorption à 70°C de l'EPDM A2 préalablement vieilli 96h à 170°C dans l'air en utilisant l'absorbance des carbonyles comme marqueur de vieillissement

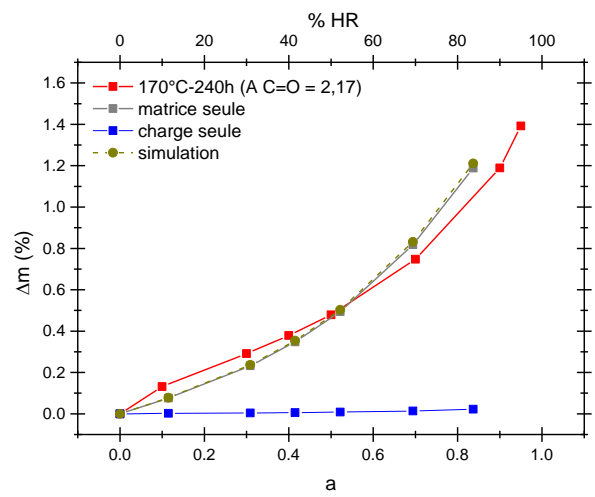


Figure V-117 : simulation de l'isotherme de sorption à 70°C de l'EPDM A2 préalablement vieilli 240h à 170°C dans l'air en utilisant l'absorbance des carbonyles comme marqueur de vieillissement

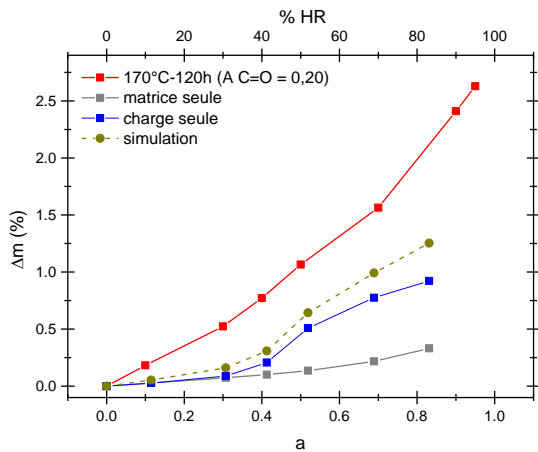


Figure V-118 : simulation de l'isotherme de sorption à 70°C de l'EPDM A3 préalablement vieilli 120h à 170°C dans l'air en utilisant l'absorbance des carbonyles comme marqueur de vieillissement

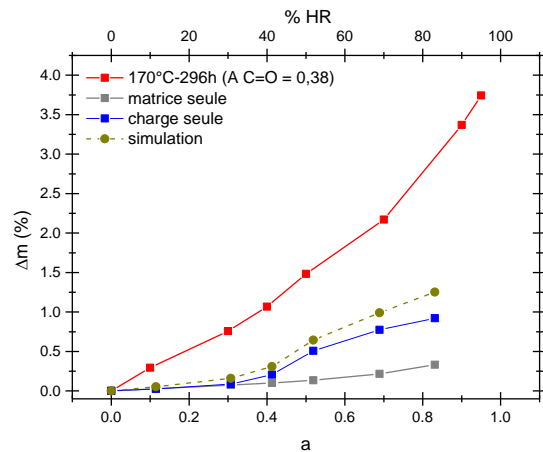


Figure V-119 : simulation de l'isotherme de sorption à 70°C de l'EPDM A3 préalablement vieilli 296h à 170°C dans l'air en utilisant l'absorbance des carbonyles comme marqueur de vieillissement

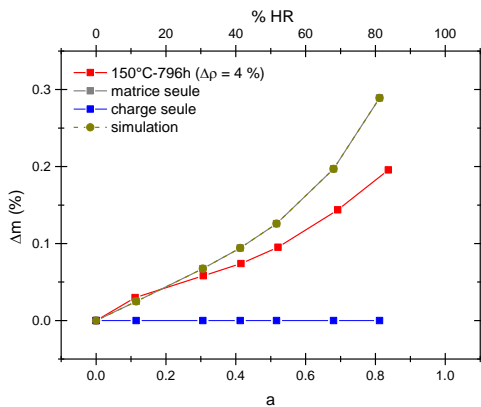


Figure V-120 : simulation de l'isotherme de sorption à 70°C de l'EPDM A4 préalablement vieilli 796h à 150°C dans l'air en utilisant la masse volumique comme marqueur de vieillissement

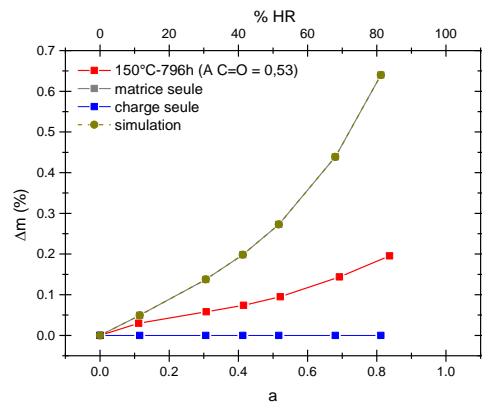


Figure V-121 : simulation de l'isotherme de sorption à 70°C de l'EPDM A4 préalablement vieilli 796h à 150°C dans l'air en utilisant l'absorbance des carbonyles comme marqueur de vieillissement

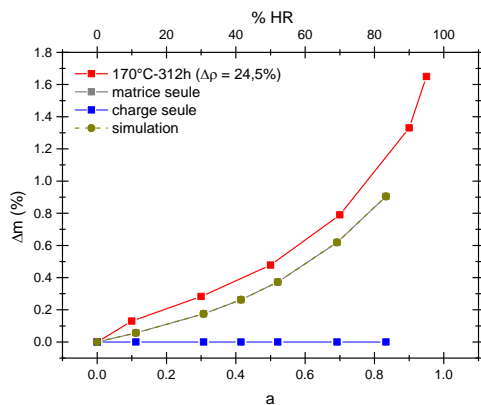


Figure V-122 : simulation de l'isotherme de sorption à 70°C de l'EPDM A4 préalablement vieilli 312h à 170°C dans l'air en utilisant la masse volumique comme marqueur de vieillissement

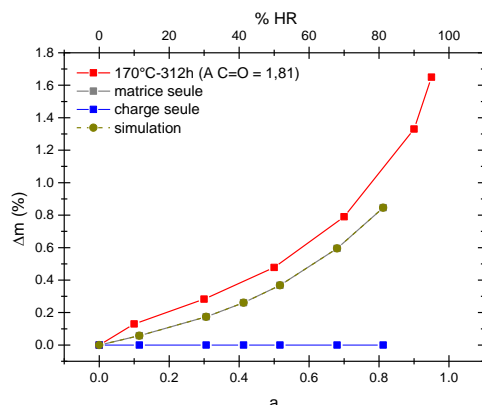


Figure V-123 : simulation de l'isotherme de sorption à 70°C de l'EPDM A4 préalablement vieilli 312h à 170°C dans l'air en utilisant l'absorbance des carbonyles comme marqueur de vieillissement

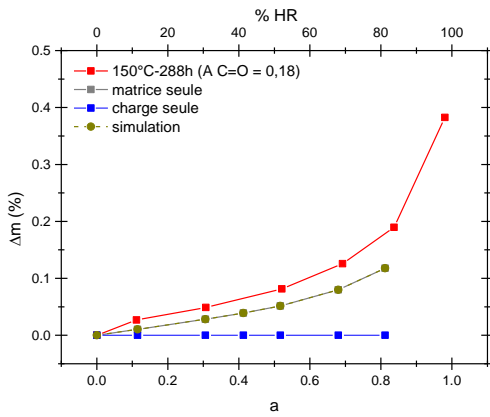


Figure V-124 : simulation de l'isotherme de sorption à 70°C de l'EPDM A4 préalablement vieilli 288h à 150°C dans l'air en utilisant l'absorbance des carbonyles comme marqueur de vieillissement

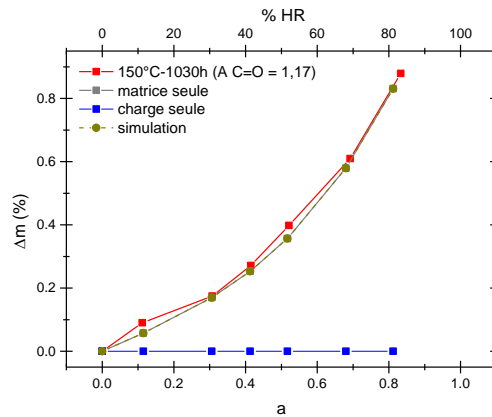


Figure V-125 : simulation de l'isotherme de sorption à 70°C de l'EPDM A4 préalablement vieilli 1030h à 150°C dans l'air en utilisant l'absorbance des carbonyles comme marqueur de vieillissement

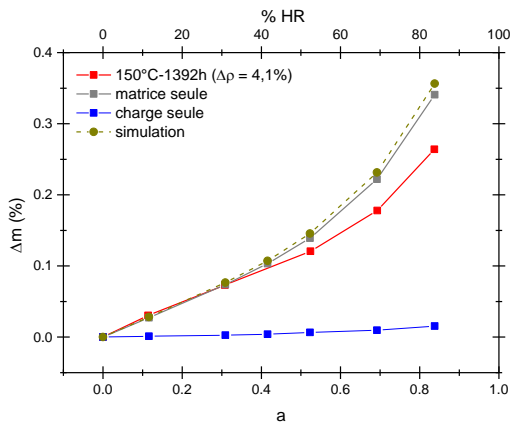


Figure V-126 : simulation de l'isotherme de sorption à 70°C de l'EPDM A5 préalablement vieilli 1392h à 150°C dans l'air en utilisant la masse volumique comme marqueur de vieillissement

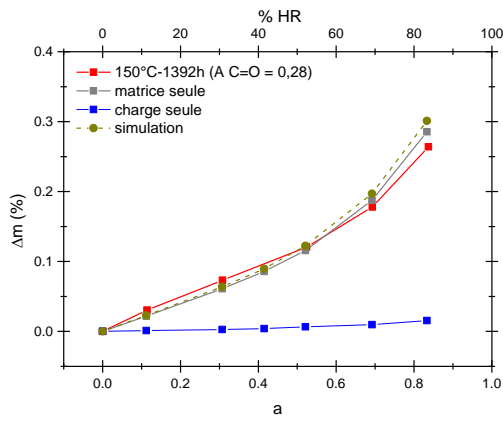


Figure V-127 : simulation de l'isotherme de sorption à 70°C de l'EPDM A5 préalablement vieilli 1392h à 150°C dans l'air en utilisant l'absorbance des carbonyles comme marqueur de vieillissement

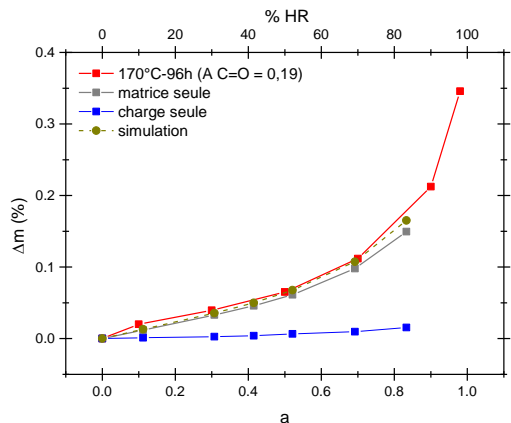


Figure V-128 : simulation de l'isotherme de sorption à 70°C de l'EPDM A5 préalablement vieilli 96h à 170°C dans l'air en utilisant l'absorbance des carbonyles comme marqueur de vieillissement

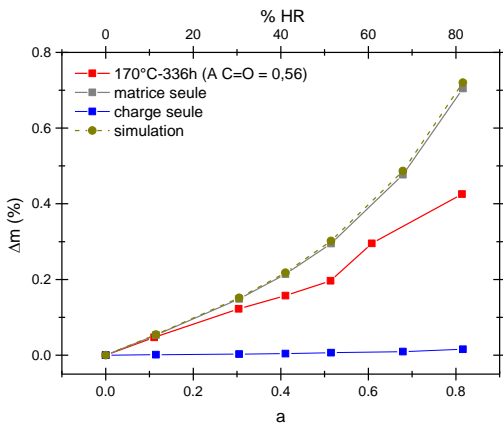


Figure V-129 : simulation de l'isotherme de sorption à 70°C de l'EPDM A5 préalablement vieilli 336h à 170°C dans l'air en utilisant l'absorbance des carbonyles comme marqueur de vieillissement

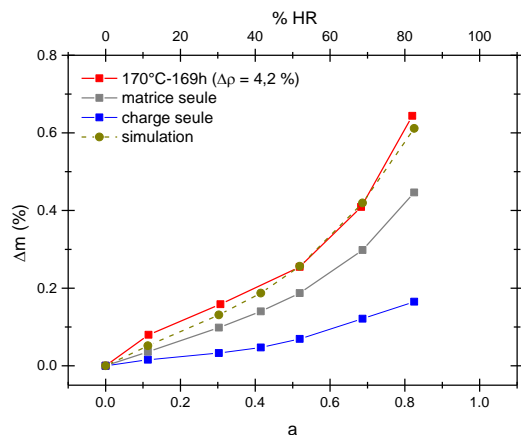


Figure V-130 : simulation de l'isotherme de sorption à 70°C de l'EPDM B1 préalablement vieilli 169h à 170°C dans l'air en utilisant la masse volumique comme marqueur de vieillissement

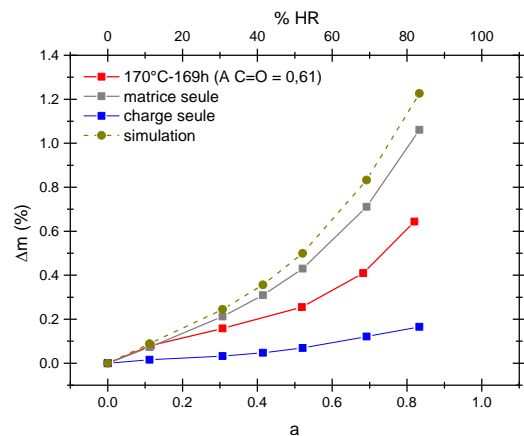


Figure V-131 : simulation de l'isotherme de sorption à 70°C de l'EPDM B1 préalablement vieilli 169h à 170°C dans l'air en utilisant l'absorbance des carbonyles comme marqueur de vieillissement

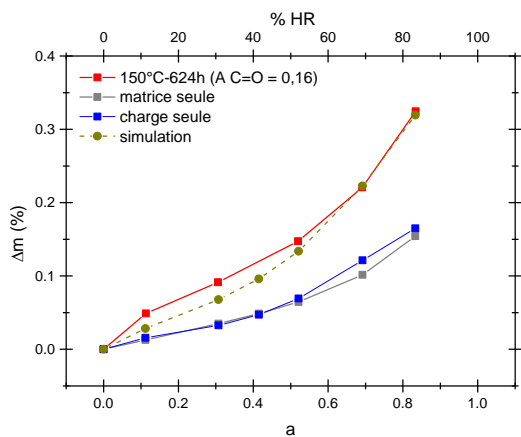


Figure V-132 : simulation de l'isotherme de sorption à 70°C de l'EPDM B1 préalablement vieilli 624h à 150°C dans l'air en utilisant l'absorbance des carbonyles comme marqueur de vieillissement

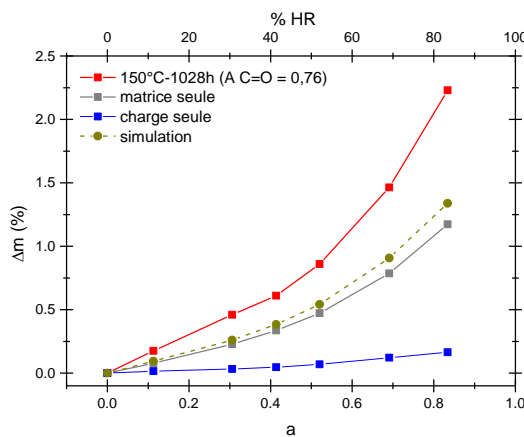


Figure V-133 : simulation de l'isotherme de sorption à 70°C de l'EPDM B1 préalablement vieilli 1028h à 150°C dans l'air en utilisant l'absorbance des carbonyles comme marqueur de vieillissement



## Références Bibliographiques

- [1] M. D. Cruz, PhD thesis : Approche multi-échelle du vieillissement thermo-oxydatif du polyéthylène utilisé dans les applications de génie civil et BTP, 2015.
- [2] J. Colclough et J. C. e. G. Higgins, «Oxidative Aging of Natural Rubber Vulcanizates. Part III. Crosslink Scission in Monosulfidic Networks,» *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 12, 1968.
- [3] V. Pistor, F. Ornaghi et A. Zattera, «Thermal Characterization of oil extracted from ethylene-propylene-diene terpolymer residues (EPDM-r),» *Thermochimica Acta*, vol. 510, pp. 93-96, 2010.
- [4] R. Al-Oweini et H. El-Rassy, «Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)<sub>4</sub> and R<sup>n</sup>Si(OR<sup>n</sup>)<sub>3</sub> precursors,» *Journal of Molecular Structure*, vol. 919, pp. 140-145, 2009.
- [5] M. Trezza et A. Lavat, «Analysis of the system 3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O by FTIR spectroscopy,» *Cement and concrete research*, vol. 31, pp. 869-872, 2001.
- [6] A. Perejon, P. Sancher-Jimenez, E. Gil-Gonzalez, L. Pérez-Maqueda et J. M. Criado, «Pyrolysis kinetics of ethylene-propylene (EPM) and ethylene-propylene-diene (EPDM),» *Polymer Degradation and Stability*, vol. 2013, pp. 1571-1577, 2013.
- [7] G. G. a. T. Vo-Dinh, *Handbook of Spectroscopy*, Wiley, 2007.



## ETUDE DE LA DIFFUSION DE L'EAU DANS UNE JONCTION HTA

**RESUME :** Les élastomères à base d'Ethylène Propylène Diène Monomère (EPDM) sont utilisés dans les accessoires du réseau de distribution d'électricité sous-terrain pour assurer l'isolation des jonctions de câbles. En effet, la structure chimique de ce polymère est apolaire et induit donc l'hydrophobicité désirée pour cette application. Cependant, en conditions de service, la thermo-oxydation provoque l'incorporation d'atomes d'oxygène (formation de fonctions hydrophiles) aux chaînes EPDM. Ainsi, l'objectif de cette thèse était d'étudier l'influence du vieillissement thermo-oxydant sur les propriétés de transport d'eau dans les accessoires en EPDM. Trois formulations d'EPDM sans charges (une réticulée au peroxyde et deux autres réticulées au soufre) ainsi que six formulations industrielles (toutes réticulées au soufre) ont subi un vieillissement thermique accéléré en étuve ventilée d'air entre 90 et 190 °C. L'analyse multi-échelle (combinant plusieurs techniques expérimentales) a permis de mettre en évidence les modifications structurales dans les matrices EPDM et d'établir des corrélations entre les propriétés physico-chimiques mesurées au cours du vieillissement. Les propriétés de transport d'eau ont ensuite été caractérisées entre 30 et 70 °C et entre 10 et 100 % HR à l'état initial et pour différents états d'oxydation. Ces résultats ont permis d'établir des relations structure/propriété entre les propriétés de transport d'eau et l'incorporation d'oxygène, mais aussi de simuler l'influence cruciale des charges.

**Mots clés :** EPDM, thermo-oxydation, sorption et diffusion d'eau, relations structure/propriété

## WATER DIFFUSION STUDY IN HTA ACCESSORY

**ABSTRACT :** Ethylene Propylene Diene Monomer (EPDM) based elastomers are used in the accessories of the underground electrical distribution network for guaranteeing the insulation of cable junctions. Indeed, the chemical structure of this apolar polymer gives the desired hydrophobicity for this application. However, in service conditions, thermo-oxidation causes an incorporation of oxygen atoms (formation of hydrophilic function) into EPDM chains. Thus, this PhD thesis aimed at studying the influence of thermal oxidative ageing on the water transport properties into EPDM accessories. Three unfilled formulations (one peroxide crosslinked and two sulfur vulcanized) and six industrial formulations (all vulcanized) were submitted to an accelerated thermal ageing in air-ventilated ovens between 90 and 190 °C. The multi-scale analysis (combining several experimental techniques) allowed highlighting the structural changes in EPDM matrices and establishing correlations between the physico-chemical properties measured during ageing. Then, the water transport properties were characterized between 30 and 70 °C and between 10 and 100 %RH at the initial state and for different oxidation states. These results allowed establishing structure/property relationships between water transport properties and oxygen incorporation, but also to simulate the crucial influence of fillers.

**Keywords :** EPDM, thermal oxidation, water sorption and diffusion, structure/property relationships