HAL
open science

Propriétés mécaniques et dégradation des élastomères EPDM chargés ATH

André de Almeida

To cite this version:

André de Almeida. Propriétés mécaniques et dégradation des élastomères EPDM chargés ATH. Matériaux. INSA de Lyon, 2014. Français. NNT : 2014ISAL0053 . tel-01432707

HAL Id: tel-01432707

https://theses.hal.science/tel-01432707v1

Submitted on 12 Jan 2017

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.

N° d'ordre 2014ISAL0053 Année 2014

Thèse

Propriétés mécaniques et dégradation des élastomères EPDM chargés ATH

Présentée devant
L'institut national des sciences appliquées de Lyon

Pour obtenir
Le grade de docteur

École doctorale : École doctorale matériaux de Lyon

Par
André De Almeida

A soutenir le 19 mai 2014 devant la Commission d'examen

Jury MM.

Président		
Rapporteurs	B. FAYOLLE	Maitre de conférence HDR (ENSAM Paris)
	A. RIVATON	Directrice de recherches (CNRS) (ICCF)
Examinateurs	L. FERRY	Professeur (Mines d'Alès)
	P. SOTTA	Directeur de recherches (CNRS) (LPMA)
Invités	Y. GOUTILLE	Docteur (Nexans, Lyon)
	G. MARQUE	Docteur (EDF, Moret-sur-Loing)
Directeurs	L. CHAZEAU	Professeur (INSA de Lyon)
	G. VIGIER	Professeur (INSA de Lyon)

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	**CHIMIE DE LYON** **http://www.edchimie-lyon.fr** Sec :Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3e etage Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	**ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE** **http://edeea.ec-lyon.fr** Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60.97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	**EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION** **http://e2m2.universite-lyon.fr** Insa : H. CHARLES	Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 06.07.53.89.13 e2m2@ univ-lyon1.fr
EDISS	**INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE** **http://www.ediss-lyon.fr** Sec : Insa : M. LAGARDE	Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon 696621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax :04 72 68 49 16 Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	**INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES** **http://infomaths.univ-lyon1.fr** Sec :Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3e etage infomaths@univ-lyon1.fr	Mme Sylvie CALABRETTO LIRIS – INSA de Lyon Bat Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 43. 80. 46 Fax 04 72 43 16 87 Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr
Matériaux	**MATERIAUX DE LYON** **http://ed34.universite-lyon.fr** Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry Ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	**MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE** **http://mega.universite-lyon.fr** Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry mega@insa-lyon.fr	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr
ScSo	**ScSo*** **http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/** Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

« Le fait est, on dirait, que tout ce qu'on peut espérer c'est d'être un peu moins, à la fin, celui qu'on était au commencement. »

Samuel Beckett

« Si la route est aisée, inventons l'obstacle. »

Robert Sabatier

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Remerciements

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Ouf ! Il aura fallu attendre près de 9 mois de grossesse et un accouchement d'environ 3h pour que tu pousses ton premier cri. J'ai eu la chance de fréquenter certains des meilleurs spécialistes en la matière pour mener à bien ta conception et je viens par cet écrit les remercier.

Je remercie avant tout celui qui a présidé ton accouchement, Monsieur Paul Sotta qui a su coordonner avec un grand professionnalisme l'ensemble des opérations. Je remercie également les deux personnes qui t'ont ausculté au plus profond de tes entrailles, Madame Agnès Rivaton et Monsieur Bruno Fayolle pour leurs remarques et leurs conseils. J'aimerais également remercier monsieur Laurent Ferry pour son expertise technique et sa proposition de collaboration. Je me dois également de remercier mes deux partenaires industriels EDF et Nexans sans qui tu n'aurais pas vu le jour. Je tiens à remercier plus particulièrement monsieur Grégory Marque (EDF) pour ses conseils avisés et sa disponibilité. Je ne peux oublier de remercier monsieur Yannick Goutille (Nexans) et monsieur Jean-François Larché (Nexans) qui m'ont à la fois permis de concevoir mes matériaux et qui m'ont éclairé sur un grand nombre de points techniques. J'aimerais également dire merci à l'ensemble du personnel de chez Nexans pour leur écoute et leur aide.

Il me faut désormais remercier toutes ces personnes qui t'ont couvé pendant ces années, qui m'ont conseillé pour te préparer au mieux à vivre seul dans ce monde. D'abord Gérard, merci à toi pour tes idées scientifiques (même les plus farfelues!) ainsi que ta disponibilité pour la préparation de l'accouchement. Ensuite Laurent, un grand merci pour cette rigueur et cette volonté de tirer le meilleur de moi-même.

Un grand merci également aux différentes personnes qui m'ont aidé à te caractériser sous toutes tes coutures : Bertrand pour tes expertises en FIB, Jérôme pour ton aide précieuse en Tomographie X, Sandrine C. et Jean-Marc P. pour votre connaissance pointue des rayons X (et vos blagues parfois hasardeuses). J'aimerais également inclure dans ces remerciements le personnel de l'atelier : Fred, Ilias et Kader à la fois pour votre rapidité d'exécution au niveau des pièces les plus délurées à concevoir mais aussi pour votre sympathie.

Je n'oublie pas non plus de remercier mon partenaire « minceur », Chloé, pour ses multiples gâteaux qui ont contribué à ma prise de poids de 15kg pendant cette grossesse. Je n'oublierai pas non plus ton âme de bonne Samaritaine. Anouk, j'aimerais te remercier non seulement pour tes gâteaux radioactifs (tous bizarrement colorés) mais aussi pour ton aide en analyse d'images. Jean-Marc C. et Roland, merci pour votre aide à toute heure, votre bonne

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

humeur et pour ces chocolats à 17h qui m'ont permis de tenir encore 7h de travail. Je tiens aussi à vous dire merci à vous tous, les autres permanents, les post-docs, les stagiaires et les thésards (Abel, Alban, Aline, Carlos, Cyril, Coraline, Elie, Fifi, Jichao, Laura, Malgo, Marta, Milan, Mohammed, Nathalie, Nicolas C., Rabia, Tais, Tiana, Thomas…), vous qui avez partagé avec moi cette salle café.

Il me faut aussi remercier l'ensemble des secrétaires (Corinne, Erika, Liliane, Sandrine) sans qui ce laboratoire ne serait pas sur pied. Une pensée tout particulièrement à mes deux mamans, Antonia et Concetta.

Dominique et Jacqueline, même si vous êtes désormais loin, un très grand merci pour votre accueil et votre générosité.

Deb, je garderai en tête tous ces débats, ces dessins et ces fous rires ; et promis je resterai ton personal shopper. Custo, à quand une sortie au Pasino?

Agnès, tout a été si vite. Je ne saurais oublier combien tu as été généreuse et disponible. Renaud, comme promis : « merci pour tout ce que tu es et tout ce que tu représentes » (sic). Au-delà de ça, je te dois toute ma reconnaissance.

Christian, GDLC, John Boubou, vous comptez beaucoup pour moi, il faut parfois faire simple : MERCI. Etienne, Pilip, Sabrina et Simon, merci pour votre soutien, votre venue (ou pas !) ; j'ai la chance d'avoir des amis de votre envergure. Greg, merci de m'avoir fait rêver au Japon, tu sais ce que l'on dit : les souvenirs n'ont pas de prix.

Je tiens maintenant à remercier ma Libellule qui a su être patiente et présente dans les moments difficiles.

Emfim, como o diz tão bem o proverbo de Paulo Coelho : "Bendito aquele que consegue dar aos seus filhos asas e raízes". Assim, quero dedicar este trabalho ao povo de Carvalhais, particularmente as familias Grilos Correia e De Almeida que me deram a oportunidade de escolher a minha via e de ser quem sou hoje. Também quero agradecer aquele que sempre esteve ao mesmo tempo perto e longe de mim, meu irmão Hugo.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Glossaire

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

A : surface d'un échantillon entaillé	γ^{sp}_s : composante spécifique de l'énergie surfacique libre
a : longueur de fissure d'un échantillon entaillé	**K** : préfacteur utilisé dans l'expression de Lake et Thomas qui dépend des caractéristiques de la chaine polymère
b : épaisseur d'un solide fissuré	k_B : constante de Boltzmann
CTOD : Crack Test Open Displacement (c'est le moment où une fissure a parcouru 0.1mm)	**k(λ)** : facteur de proportionnalité dépendant du taux de déformation
σ_{SL}: énergie d'interface solide-liquide	**kGy** : unité de dose pour décrire l'énergie absorbée par un matériau
$\sigma_{nominale}$: contrainte nominale	**kGy/h** : débit de dose (énergie absorbée par un matériau pendant un temps donné)
d : densité d'un polymère	L^{-1} : fonction de Langevin inverse
$\Delta H_f{}^S$: Enthalpie de fusion du solvant	**l** : largeur d'un échantillon de forme SENT
D : diamètre de particule estimé par diffusion de lumière	M^s : masse de l'échantillon testé en thermoporosimétrie
E : module élastique	M_c : masse molaire moyenne entre deux nœuds chimiques
$E_{liaison}$: énergie de rupture d'une liaison	M_e : masse molaire entre enchevêtrements
Ep : énergie potentielle	M_x : masse molaire moyenne comprise entre deux nœuds chimiques
EPDM : Ethylène Propylène Diene Monomer	**n** : paramètre permettant de reproduire la courbure positive d'une courbe de traction
EPR : Ethylène Propylène Rubber	**η** : facteur géométrique
$\varepsilon_{nominale}$: déformation nominale	η_s : viscosité du fluide servant à l'analyse de diffusion de lumière
ENB : 5-Éthylidène-2-Norbornène	p_0 : densité de coupure de chaînes par unité de dose
F : force	q_0 : probabilité de réticuler un monomère à 0kGy
f : fonctionnalité d'un réseau polymère	**q** : probabilité de réticuler un monomère
F_s : fraction soluble (en %)	σ_{vraie} contrainte vraie
f_f : facteur de forme	σ_{break} contrainte vraie à rupture
φ_f: facteur volumique de charges	**σ** : tenseur des contraintes de Cauchy
G_0, $G_{chimique}$, $G_{enchevêtrements}$: module de cisaillement ; contribution des nœuds chimiques dans le module de cisaillement ; contribution des enchevêtrements piégés dans le module de cisaillement	r_c : rigidité d'une chaîne
G_s : rendement radiochimique de coupures de chaines	**r** : longueur d'une chaine de polymère
G_x : rendement radiochimique de réticulation	R_H : rayon hydrodynamique des particules mesuré par diffusion de lumière
G, G_c : taux de restitution d'énergie ; Taux de restitution d'énergie critique	R_{ij} : paramètre de séparation d'énergie
γ_s : énergie spécifique de rupture	**s** : abscisse curviligne sur le contour Γ
γ^d_s : composante dispersive de l'énergie surfacique libre	

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

S, S_0, S(t) : Surface ; Surface initiale d'une éprouvette sollicitée en traction ; Surface d'une éprouvette à un temps t donné, sollicitée en traction	**U** : énergie élastique stockée
T : Température	$\boldsymbol{U_i^*}$, $\boldsymbol{U_j^*}$: énergie complémentaire de l'échantillon de longueur de fissure a_i et a_j respectivement
$\vec{\boldsymbol{T}}$: vecteur de traction orienté vers l'extérieur	$\mathbf{V_1}$: volume molaire de solvant
T, T_0 : énergie de déchirement ; énergie de déchirement seuil	$\mathbf{v_2}$: fraction volumique de polymère à l'état gonflé
Tα : température de relaxation principale	$\boldsymbol{\nu_{chemical}}$: densité de chaines créées par les nœuds chimiques
Tc : température de cristallisation des cristaux	$\boldsymbol{\nu_{trapped}}$: densité de chaines créées par les enchevêtrements piégés
$\mathbf{T_g}$: température de transition vitreuse	**χ :** paramètre d'interaction polymère-solvant
$\mathbf{T_f}$: température de fusion des cristaux	**W, W_0** : densité d'énergie de déformation uniforme
$\boldsymbol{T_m^0}$: température de fusion du solvant	$\mathbf{w_s}$: fraction soluble dans le modèle de Langley
τ: temps de relaxation des particules estimé en diffusion de lumière	**w** : masse molaire d'une unité monomère
$\vec{\boldsymbol{u}}$: vecteur déplacement de l'arc ds	$\mathbf{x_1}$, $\mathbf{x_2}$: directions dans le plan de traction pour l'intégrale de contour

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Table des matières

Introduction 2

Chapitre 1. État de l'art 6

1 Caractéristiques des élastomères EPDM 6

1.1 Généralités sur les élastomères 6

1.1.1 Un réseau de chaines 6

1.1.2 Modélisation du comportement mécanique des élastomères 7

1.2 Rupture des élastomères 9

1.2.1 Modes de rupture 9

1.2.2 Définition du taux de restitution d'énergie 10

1.2.3 Approches expérimentales de la rupture 14

1.2.4 Modèle de rupture 17

1.3 Les Ethylène Propylène Diène Monomères (EPDM) 19

1.3.1 Généralités sur les EPDM 19

1.3.2 La réticulation 21

2 Dégradation des EPDM 26

2.1 Conditions expérimentales 26

2.1.1 Introduction 26

2.1.2 Interaction rayonnement-matière 26

2.1.3 Conditions expérimentales 27

2.2 Schéma mécanistique et modèles de dégradation 29

2.2.1 Dégradation des EPDM sous radio-oxydation 29

2.2.2 Modèles cinétiques affectés à la radio-oxydation 30

2.3 Influence de la composition chimique 32

2.3.1 Le ratio PE/PP 32

2.3.2 L'ENB 33

2.3.3 Les additifs 34

2.4 Conséquences de l'irradiation : post-irradiation, chimie-cristallisation et modification des propriétés mécaniques 34

3 Matériaux chargés 35

3.1 Les charges et leur influence sur les propriétés aux faibles déformations 35

3.1.1 Généralités sur les charges 35

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

3.1.2 Effet de la charge sur le module ... 36
3.1.3 Modèles de renforcement ... 37
3.2 Propriétés aux grandes déformations ... 38
3.2.1 Propriétés en rupture ... 38
3.2.2 Mécanismes de rupture ... 39
3.3 EPDM chargés ATH ... 41
3.3.1 Généralités sur les ATH ... 41
3.3.2 Dégradation des EPDM chargés ATH ... 43
3.3.3 Propriétés mécaniques des EPDM chargés ATH irradiés ... 45
Chapitre 2. Matériaux – Vieillissement – Techniques d'analyse ... 54
1 Matériaux ... 54
1.1 Les EPDM ... 54
1.2 Les charges ... 54
1.3 Les formulations ... 57
2 Vieillissement ... 59
2.1 Dispositif ... 59
2.2 Dosimétrie ... 61
2.3 Déroulement d'une campagne d'irradiation ... 62
3 Techniques d'analyse ... 63
3.1 RMN du solide ... 63
3.2 GPC ... 64
3.3 Mesures de tailles de particules ... 65
3.3.1 Granulométrie ... 65
3.3.2 Diffusion de lumière : DLS ... 66
3.4 Microscopie ... 67
3.4.1 Microscopie électronique à balayage : MEB ... 67
3.4.2 Focused Ion Beam : FIB ... 67
3.5 Analyses thermiques ... 69
3.5.1 Analyses thermique différentielle : DSC ... 69
3.5.2 Analyses thermique gravimétrique : ATG ... 70
3.6 Mesures de diffusion et de diffraction X ... 70
3.7 Spectroscopie Infra-Rouge ... 72
3.8 Mesures de gonflement ... 75

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

3.9 Thermoporosimétrie 76
3.10 Propriétés mécaniques 77
3.11 Essais de rupture : le CTOD 79
3.11.1 Principe 79
3.11.2 Appareillage et conditions expérimentales 79
3.12 Spectroscopie diélectrique 81
Chapitre 3. Degradation kinetics under γ radiation of EPDMs with different chemical compositions 84
Abstract 84
Keywords 84
1 Introduction 84
2 Experimental 86
2.1 Materials 86
2.2 Process 87
2.3 Aging conditions 88
2.4 Instruments 88
2.4.1 Solid NMR ^{13}C 88
2.4.2 Infra-Red spectroscopy 88
2.4.3 Swelling in xylene 89
2.4.4 Tensile test 89
3 Results and discussion 90
3.1 Characterization of the processed EPDMs 90
3.2 Consequences of the irradiation 92
3.2.1 Post-irradiation 92
3.2.2 Homogeneity of the irradiation 93
3.2.3 Degradation kinetics 94
4 Conclusions 104
5 Acknowledgements 105
6 Appendix 105
7 References 105
Annexes 110
Chapitre 4. Propriétés mécaniques des échantillons irradiés : relation avec la microstructure 128

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Introduction 128
1 Caractérisation préliminaire des matériaux non dégradés 128
2 Conséquences de l'irradiation sur les propriétés mécaniques 131
2.1 Propriétés mécaniques à 80°C 131
2.1.1 Éprouvettes non-entaillées 131
2.1.2 Éprouvettes entaillées 139
2.2 Propriétés mécaniques à 25°C 145
2.2.1 Mesures de la cristallinité 145
2.2.2 Éprouvettes non-entaillées 148
2.2.3 Éprouvettes entaillées 152
Conclusions 154
Annexes 157
Chapitre 5. Influence des charges ATH sur les propriétés mécaniques des EPDM irradiés 162
Introduction 162
1 Caractérisation préliminaire des composites non irradiés 163
1.1 Dispersion des charges 163
1.2 Degré de réticulation 164
1.3 Propriétés mécaniques 165
1.3.1 Discussion sur les modules des composites 165
1.3.2 Propriétés mécaniques aux grandes déformations à l'état amorphe 167
1.3.3 Propriétés aux grandes déformations à l'état semi-cristallin 169
2 Conséquences de l'irradiation 171
2.1 Homogénéité de la dégradation 171
2.2 Taux de gonflement et fraction soluble 171
2.3 Propriétés mécaniques à l'état amorphe 175
2.3.1 Étude aux faibles déformations 175
2.3.2 Étude aux grandes déformations 179
2.4 Propriétés mécaniques à l'état semi-cristallin 185
2.4.1 Cristallinité 185
2.4.2 Étude aux faibles déformations 188
2.4.3 Étude aux grandes déformations 189
Conclusions 193

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Chapitre 6. Expériences complémentaires 200
1 Effet d'une déformation statique sur la dégradation 200
2 Modification de la charge au cours de l'irradiation 201
3 Evolution de l'interface charge-matrice avec l'irradiation 203
4 Cavitation et décohésion des systèmes fortement chargés 207
5 Analyse chimique de l'interface charge-matrice 209
Conclusions & Perspectives 212
Conclusions 212
Perspectives 214

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Introduction

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Introduction

La consommation énergétique mondiale augmente constamment notamment pour faire face à la croissance économique (industrie, transport, agriculture, résidentiel). Pour répondre à ces besoins, différentes ressources sont sollicitées : nucléaire, charbon, pétrole, gaz, solaire, éolien, photovoltaïque, hydroélectrique… Si le recours à l'énergie nucléaire reste minoritaire sur le plan planétaire par rapport aux autres ressources, certains pays comme la France ont opté pour cette solution qui leur permet de sauvegarder, du moins pour partie (absence de mine d'uranium), leur indépendance énergétique. Cependant, cette source d'énergie nécessite des investissements très importants et doit s'intégrer dans une politique à long terme. A défaut, les amortissements sur une durée trop courte rendraient le coût du kilowattheure prohibitif. Ceci explique que les industriels négocient avec les pouvoirs publics un allongement de la durée de vie initiale des centrales nucléaires, dans le cadre d'une politique de développement durable (absence de gaz à effet de serre) et de développement de nouvelles filières rendant plus sûr l'avenir du nucléaire (surgénération notamment).

Force est de constater qu'outre l'indépendance énergétique qu'elle procure, la filière nucléaire pèse également très lourd socialement et économiquement. Conséquemment, la maîtrise de la sécurité des centrales est prioritaire pour que cette industrie puisse continuer de prospérer. Cette maîtrise oblige à procéder à des interventions de maintenance régulières et souvent très couteuses. De plus, pour respecter son objectif de sûreté de ses centrales, EDF travaille sur l'ensemble des matériaux constituants les centrales et plus particulièrement ceux intégrés dans le bâtiment réacteur qui sont directement soumis aux rayonnements radioactifs. Ces matériaux doivent répondre à des normes exigeantes en termes de durabilité et de fiabilité (il est considéré dans l'industrie que le mécanisme de dégradation suit une loi d'Arrhenius et que par extrapolation il est possible de prédire la dégradation de ces matériaux sur une durée de 60 ans). Pour satisfaire cet objectif, différents travaux ont été menés notamment sur les enveloppes isolantes en polymère des câbles électriques. En effet, l'environnement radioactif accélère l'altération de ces enveloppes et réduit de fait leur durée de vie.

Une partie de ces isolants est réalisée en élastomère EPDM réticulé où E, P et DM représentent respectivement les motifs éthylène, propylène et diène monomère (qui est l'ethylidène Norbornène) et renforcé par des ATH (Aluminium TriHydroxydes). Ces premiers possèdent de bonnes propriétés de résistance face aux vieillissements tandis que ces derniers améliorent les propriétés mécaniques des EPDM, apportent au polymère une meilleure tenue

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

au feu et permettent une réduction des coûts de production de l'isolant. Ces matériaux constituent l'objet de notre étude.

Diverses équipes de recherche se sont alors penchées sur l'étude de la dégradation de ces matériaux sous un vieillissement de type radio-oxydatif. En effet, ce mode de vieillissement permet de dégrader de la même manière que l'environnement réel des isolants. Il a été montré que la dégradation des propriétés mécaniques des EPDM est révélatrice et même précurseur de la modification des propriétés électriques des câbles. A cet égard, l'allongement à rupture a été retenu comme un des critères de durée de vie de ces isolants (les isolants sont inutilisables lorsque leur allongement à rupture chute à 50%). Dès lors, maîtriser la dégradation des propriétés en rupture des EPDM permettrait de prédire la durée de vie de ces isolants pour autant que soient contrôlés les paramètres structuraux qui les pilotent.

De manière générale, les EPDM possèdent une chimie et une microstructure complexes puisqu'ils sont composés de 3 monomères différents. Pour comprendre l'effet de l'irradiation sur ces matériaux il est nécessaire de déterminer l'influence du taux respectif de ces trois monomères sur les mécanismes de dégradation, leurs cinétiques, et les conséquences sur leurs propriétés physiques et mécaniques. Les premières études sur la dégradation chimique ont porté sur des homopolymères simples comme le PE, ou le PP. Elles se sont ensuite poursuivies sur des copolymères PE/PP, puis des EPDM. Si au niveau des mécanismes de dégradation radiochimiques, ces études ont permis des progrès conséquents, les aspects cinétiques restent incertains dès que la composition chimique du polymère devient complexe. En outre, le lien avec les propriétés mécaniques notamment les propriétés ultimes restent en grande partie à établir. C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier la dégradation radio-oxydative d'EPDM avec différentes compositions chimiques autour d'une composition standard; nous mettrons à profit des travaux précédents réalisés au laboratoire MATEIS avec des EPDM présentant un taux faible d'ENB pour étudier le rôle du taux d'ENB et du rapport PE/PP. Le but ultime est de comprendre l'effet de ces variations de composition sur les cinétiques de dégradation et les conséquences sur les propriétés mécaniques.

De ce point de vue, si le lien entre le module mécanique des matériaux dégradés et la microstructure du réseau élastomère (degré de réticulation en particulier) est globalement établi, ce lien n'existe pas pour les propriétés ultimes (déformation, contrainte et énergie à la rupture), alors qu'il conditionne, on l'a dit les critères de durée de vie. En effet ces propriétés ultimes dépendent grandement des hétérogénéités au sein du réseau (répartition des chaines

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

pendantes, distribution des masses entre nœuds de réticulation, présence de chaines libres, fonctionnalité des nœuds…), hétérogénéités difficiles à déterminer et à quantifier. En outre, la présence de cristallites dans la majorité des EPDM complique la microstructure et donc la compréhension des propriétés mécaniques ; d'autant que des phénomènes de chimie-cristallisation peuvent se produire durant la dégradation. La température d'essai devient alors un paramètre déterminant…et fort utile puisqu'en conditionnant la présence ou non de cristallites, il permet d'en déterminer le rôle spécifique. C'est cette démarche qui avait été retenue dans les travaux de Planes et.al. Il serait néanmoins intéressant de compléter ces derniers par une étude de deux EPDM, l'un amorphe et l'autre semi-cristallin à température ambiante.

L'ajout de charges dans les EPDM modifie profondément les propriétés mécaniques d'une manière encore mal connue. De nombreux paramètres interviennent en effet dans ces propriétés, telles que la dispersion des charges, les interactions charge-charge, les interactions charge-matrice…La dégradation radio-oxydative, outre qu'elle altère les propriétés de la matrice, peut modifier ces interactions. De plus, les études de Planes et al. conduisent à penser que les cinétiques de dégradation de la matrice seraient modifiées du fait de la présence des charges. Le rôle des charges reste donc à éclaircir. L'étude de l'influence de différents paramètres caractéristiques de la charge (taux et taille des charges, et leur chimie de surface) apparait donc primordiale.

Notre travail s'articule ainsi en six parties :

• Dans une première partie, nous présenterons l'état de l'art relatif à l'influence de la composition chimique des EPDM sur leurs propriétés, les mécanismes de dégradation du PE et du PP sous radio-oxydation. La littérature sur le rôle des charges à la fois au niveau des propriétés mécaniques des EPDM et de la dégradation des polymères, sera également discutée.

• Dans une deuxième partie, les matériaux de notre étude, et leur mise en œuvre seront détaillés. Puis nous décrirons le protocole mis en place pour réaliser leur dégradation radio-oxydative ainsi que les techniques d'analyses utilisées pour les caractériser.

• Dans une troisième partie, les cinétiques de dégradation des EPDM radio-oxydés en fonction de leur composition chimique seront déterminées puis reliées aux nombres de coupures et de réticulations grâce à une analyse statistique.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

• La quatrième partie sera consacrée à l'étude des propriétés mécaniques, notamment les propriétés ultimes des différents EPDM, en relation avec l'architecture de leur réseau déterminée précédemment.

• La cinquième partie sera dédiée à l'étude de l'influence des charges ATH sur la dégradation des propretés mécaniques des EPDM durant l'irradiation.

• Enfin la dernière partie est une annexe regroupant diverses approches expérimentales complémentaires destinées à mieux comprendre les mécanismes de dégradation des EPDM.

Nous ferons enfin une synthèse de l'ensemble du travail et un bilan des réponses apportées aux différentes interrogations soulevées et nous conclurons classiquement par les perspectives offertes par cette étude.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

1.

État de l'art

Table des matières

1 Caractéristiques des élastomères EPDM 6
1.1 Généralités sur les élastomères 6
1.1.1 Un réseau de chaines 6
1.1.2 Modélisation du comportement mécanique des élastomères 7
1.2 Rupture des élastomères 9
1.2.1 Modes de rupture 9
1.2.2 Définition du taux de restitution d'énergie 10
1.2.3 Approches expérimentales de la rupture 14
1.2.4 Modèle de rupture 17
1.3 Les Ethylène Propylène Diène Monomères (EPDM) 19
1.3.1 Généralités sur les EPDM 19
1.3.2 La réticulation 21
2 Dégradation des EPDM 26
2.1 Conditions expérimentales 26
2.1.1 Introduction 26
2.1.2 Interaction rayonnement-matière 26
2.1.3 Conditions expérimentales 27
2.2 Schéma mécanistique et modèles de dégradation 29
2.2.1 Dégradation des EPDM sous radio-oxydation 29
2.2.2 Modèles cinétiques affectés à la radio-oxydation 30
2.3 Influence de la composition chimique 32
2.3.1 Le ratio PE/PP 32

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

2.3.2 L'ENB 33
2.3.3 Les additifs 34
2.4 Conséquences de l'irradiation : post-irradiation, chimie-cristallisation et modification des propriétés mécaniques 34
3 Matériaux chargés 35
3.1 Les charges et leur influence sur les propriétés aux faibles déformations 35
3.1.1 Généralités sur les charges 35
3.1.2 Effet de la charge sur le module 36
3.1.3 Modèles de renforcement 37
3.2 Propriétés aux grandes déformations 38
3.2.1 Propriétés en rupture 38
3.2.2 Mécanismes de rupture 39
3.3 EPDM chargés ATH 41
3.3.1 Généralités sur les ATH 41
3.3.2 Dégradation des EPDM chargés ATH 43
3.3.3 Propriétés mécaniques des EPDM chargés ATH irradiés 45

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

1 Caractéristiques des élastomères EPDM

1.1 Généralités sur les élastomères

1.1.1 Un réseau de chaines

Les élastomères sont constitués de longues chaines enchevêtrées les unes avec les autres et ils se caractérisent par une grande déformabilité réversible (jusqu'à 10 fois leur longueur). Pour obtenir cette réversibilité, une étape de réticulation est cependant nécessaire, elle consiste à créer des liaisons chimiques entre les chaines.

La réticulation conduit également au piégeage d'une partie des enchevêtrements. En effet, la distance entre ces enchevêtrements est généralement inférieure ou de l'ordre de la distance entre les nœuds chimiques [1]. La densité de chaines actives ν doit donc considérer le nombre de sous-chaines par unité de volume au sein du réseau créées par la formation de ces nœuds chimiques et physiques (les enchevêtrements piégés). Tel que le montre la **Figure 1.1.**, ce paramètre joue un rôle considérable dans les propriétés mécaniques de l'élastomère, notamment sur sa déformation à rupture, sa contrainte à rupture, son module, sa résistance au déchirement et sa dureté.

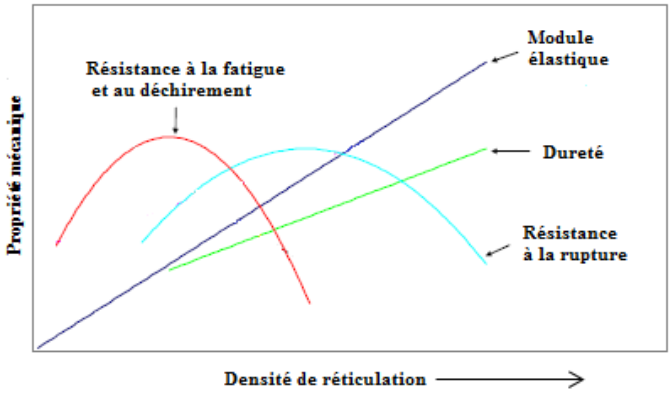


Figure 1.1. Dépendance des propriétés mécaniques avec le degré de réticulation.

Même avec un procédé optimisé, la réticulation d'un élastomère n'aboutit pas à la formation d'un réseau parfait (**Figure 1.2. 1ère image**). Elle conduit en effet à la formation de différents types de chaînes qui ont des conséquences plus ou moins importantes sur les propriétés mécaniques du matériau. Par exemple, le type boucle fermée (**Figure 1.2. 4ème image**) issu de la réticulation de deux points sur une même chaîne ne contribue pas à l'élasticité du réseau. Les bouts de chaînes (**Figure 1.2. 5ème image**) correspondent à des chaînes reliées au réseau mais par une seule extrémité et qui selon Kluppel et al. [2]

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

n'affectent pas le module élastique mais réduisent la contrainte à rupture, en diluant le réseau. Par ailleurs, bien que la résistance du réseau [3] augmente d'abord avec la densité de réticulation, quand cette dernière est trop importante, la résistance atteint un maximum au-delà duquel le réseau adopte un comportement fragile puisque la déformation du réseau est limitée par l'extensibilité maximale des chaînes les plus courtes.

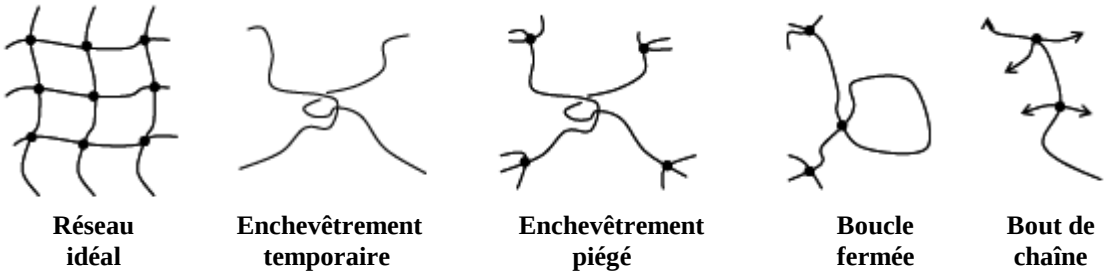


Figure 1.2. Différents types de chaînes observables dans un élastomère réticulé.

1.1.2 Modélisation du comportement mécanique des élastomères

La réponse mécanique classique d'un élastomère soumis (dans l'état caoutchoutique) à une sollicitation en traction uniaxiale est présentée sur la **Figure 1.3.**: si la sollicitation est faible, la réponse est linéaire et le module est indépendant de la déformation (ou de la contrainte appliquée) ; pour une sollicitation importante, la réponse n'est plus linéaire, un durcissement du matériau est observé. Le matériau recouvre néanmoins sa forme initiale lorsque la sollicitation est interrompue.

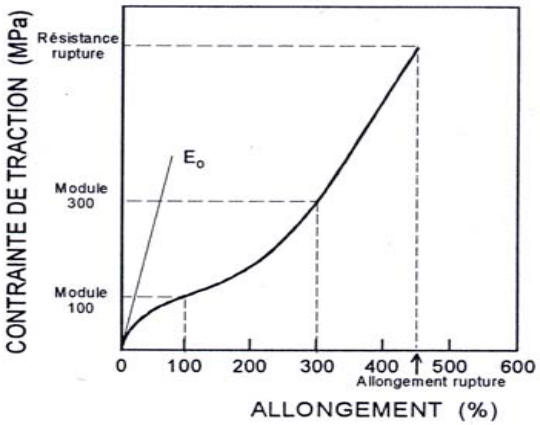


Figure 1.3. Propriétés mécaniques aux grandes déformations d'un élastomère.

Le comportement élastique des élastomères est essentiellement d'origine entropique : en absence de force extérieure, l'entropie du système est maximale, les chaines peuvent explorer un nombre maximal de configurations ; leur étirement diminue le nombre de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

configurations possibles et conduit ainsi à une diminution de l'entropie du système. Cette diminution d'entropie conduit alors à une augmentation de l'énergie élastique avec la déformation, et donc à une augmentation de la contrainte.

Selon cette approche, la modélisation de l'élasticité caoutchoutique, nécessite la formulation de plusieurs hypothèses : par exemple que le réseau soit sans défaut (notamment toutes les chaines appartiennent aux réseaux), que les chaines du réseau aient un comportement gaussien, que la déformation de ces chaines soit affine avec la déformation macroscopique. A partir de ces hypothèses, il est possible d'exprimer la contrainte $\sigma_{nominale}$ en traction uniaxiale en fonction de l'allongement [4] :

$$\sigma_{nominale} = \frac{\rho RT}{M_c}(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}) \quad \textbf{(Eq. 1.1.)}$$

Où ρ est la densité du matériau, R la constante des gaz parfaits, T la température, M_c la masse entre nœuds de réticulation et λ le taux d'extension. Le préfacteur correspond au module de cisaillement G_0. Dans cette formule seule la densité de réticulation chimique est considérée via M_c. Or, les enchevêtrements piégés par la réticulation doivent également être pris en compte puisqu'ils contribuent à la densité de réticulation totale. Le module de cisaillement est alors la somme de 2 contributions :

$$G_0 = G_{\,chimique} + G_{\,enchevêtrements} = \rho RT(\frac{1}{M_x} + \frac{1}{M_e}) \quad \textbf{(Eq. 1.2.)}$$

Avec M_x la masse molaire moyenne d'un segment entre points de réticulation chimique et M_e la masse molaire moyenne entre enchevêtrements. A noter qu'une répartition spatiale hétérogène de ces nœuds peut également jouer sur les propriétés mécaniques des élastomères. Elle permettrait notamment d'après Groebler et al. [5], d'améliorer les propriétés mécaniques en rupture.

En raison de l'extensibilité limite des chaînes, le modèle dit affine ne permet pas de décrire le durcissement remarqué aux grandes déformations. Arruda et Boyce [6] ont par exemple proposé un modèle à 8 chaînes qui garde l'avantage de donner des expressions analytiques des comportements aux grandes déformations. Cette approche tient compte de l'effet de l'extensibilité maximale des chaines sur l'évolution du nombre de configurations possibles sous étirement.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Dans le cas d'élastomères renforcés par des charges, les modèles présentés ne sont plus valides car il faut tenir compte des conséquences de l'indéformabilité de ces inclusions rigides sur les champs de déformation et de contrainte du matériau. Par ailleurs, bien que certains modèles puissent décrire correctement l'évolution de la contrainte $\sigma_{nominale}$ avec la déformation, ils sont impuissants à décrire les propriétés en rupture.

1.2 Rupture des élastomères

La mécanique de la rupture reprend les concepts généraux de la mécanique classique mais elle tient compte en plus de la présence de macro-défauts ou de discontinuités dans le matériau étudié. Présentons d'abord les idées générales à l'origine de la mécanique de la rupture des matériaux élastiques linéaires puis nous verrons comment ils ont été adaptés aux élastomères.

1.2.1 Modes de rupture

Une fissure plane contenue dans un solide peut se propager dans son propre plan selon trois modes (Figure 1.4.) :

- Mode I (mode d'ouverture) : les surfaces de la fissure se déplacent dans des directions opposées, perpendiculairement à la direction de propagation.
- Mode II (mode de cisaillement plan): les surfaces se déplacent dans le même plan, parallèlement à la direction de propagation.
- Mode III (mode de cisaillement anti-plan): les surfaces de la fissure se déplacent dans le même plan, parallèlement au fond de fissure.

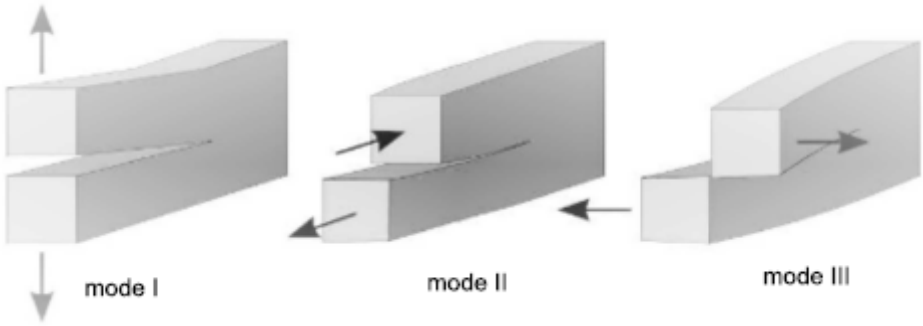


Figure 1.4. Différents modes de propagation d'une fissure.

Quel que soit le mode de propagation considéré, la propagation d'une fissure finit par engendrer la rupture d'un matériau, cette dernière peut être:

- Fragile : il y a propagation rapide de la fissure et le matériau casse sans plasticité

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

- ductile : il y a apparition d'une déformation plastique avant et pendant la rupture, la zone devient plus mince et une striction est observée.

Selon la température, la pression ou la vitesse de sollicitation, les deux types de comportements sont envisageables donc la connaissance des conditions opératoires est essentielle pour maitriser la compréhension de la rupture des matériaux.

Dans le cadre de notre étude, nous considérerons le mode de propagation I qui constitue par ailleurs le mode de rupture le plus généralement défavorable.

1.2.2 Définition du taux de restitution d'énergie

Griffith a développé un formalisme [7] basé sur l'étude de l'équilibre énergétique d'une fissure soumise à des contraintes de tension. Il y est considéré que la propagation d'une fissure est stable tant que l'énergie libérée par la croissance de cette fissure est absorbée par la création de nouvelles surfaces. Dans le cas d'un milieu élastique fragile (un solide d'épaisseur *b* et de largeur *l*), la rupture est définie par une variable notée *G*. Cette variable aussi appelée taux de restitution d'énergie dépend de l'énergie potentielle du système *Ep* qui est la somme de l'énergie élastique stockée *U* dans le solide et du travail des forces extérieures. En considérant une croissance de fissure d'une surface *dA* au cours de la propagation de fissure, on peut écrire que :

$$G = \frac{dEp}{dA} \quad \text{(Eq. 1.3.)}$$

Par conséquent, *G* est directement l'énergie par unité de surface (J/m²) restituée quand la fissure s'est propagée sur une aire *dA*. D'après la théorie de Griffith, cette énergie est absorbée pour créer de nouvelles surfaces libres. De fait, si γ_s est l'énergie spécifique de rupture par unité de surface, la fissure se propagera dans un milieu plan d'épaisseur unité si elle libère plus d'énergie qu'elle en absorbe. Ainsi, pour se propager, *G* doit nécessairement être :

$$G > 2\gamma_s \quad \text{(Eq. 1.4.)}$$

Théoriquement, une fois cette valeur de $2\gamma_s$ égalée, on atteint le seuil énergétique de propagation de fissure autrement dit le seuil de fracture qui est spécifique au matériau étudié.

Mais, réaliser un bilan d'énergie au cours de la propagation de fissure requiert de prendre des précautions notamment concernant cette notion d'irréversibilité du processus. Il

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

aura fallu près de 30 ans après pour qu'Irwin développe sa théorie portant sur le facteur d'intensité des contraintes. Puis, Rivlin et Thomas [8] [9] ont élargi le concept de taux de restitution d'énergie aux matériaux élastomères en émettant trois hypothèses :

- L'approche de Griffith est valable pour les grandes déformations (alors que Griffith n'avait fixé aucune limite de déformation)
- Des échanges thermiques irréversibles ont lieu au voisinage de la pointe de fissure.
- Ces échanges d'énergie sont indépendants des dimensions ou de la forme de l'éprouvette.

A partir de ces trois conditions, les auteurs définissent la notion d'énergie de déchirement symbolisée par la lettre *T* et qui étend le concept de taux de restitution d'énergie *G* dans le cas des grandes déformations élastiques et qui s'exprime à déplacement constant par :

$$T = -\frac{\delta U}{\delta A}\Big|_u \quad \text{(Eq. 1.5.)}$$

Où *U* est l'énergie de déformation, *A* est la surface de la fissure. Or en considérant une éprouvette de faible épaisseur *b* et en appelant *a* la longueur de fissure, cette dernière équation s'écrit :

$$T = -\frac{1}{b}\frac{\delta U}{\delta a}\Big|_u \quad \text{(Eq. 1.6.)}$$

Ainsi, la propagation de fissure se fera quand $T > T_0$ où cette dernière est la valeur seuil de rupture, dépendant du matériau testé. Cependant, en considérant des échanges thermiques irréversibles au voisinage de la pointe de fissure, T_0 ne peut être quant à lui uniquement relié à γ_s comme c'était le cas pour la théorie de Griffith. En outre, Thomas et al. ont montré qu'il était possible de calculer la valeur de *T* pour différentes géométries particulières comme dans notre cas, l'éprouvette de forme SENT. Décrivons ici ce cas particulier.

La forme SENT est une plaque rectangulaire (d'un matériau donné) de longueur *L*, de largeur *l*, d'épaisseur *b* et de longueur de fissure latérale *a*. Un matériau ayant cette géométrie est alors sollicité en traction jusqu'à sa rupture. A la même éprouvette mais sans fissure et soumise à la même élongation, est associée une densité d'énergie de déformation uniforme W_0. L'ajout d'une petite fissure s'accompagne d'un déchargement supposé local se limitant à une zone proche de la fissure, assimilée à une pyramide à base triangulaire de volume Ba^2k.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

La variation d'énergie élastique induite par la présence de la fissure s'écrit alors:

$$-U = ka^2bW_0 \quad \text{(Eq. 1.7.)}$$

A déplacement constant, il s'ensuit:

$$-\frac{\delta U}{\delta a}\Big|_u = 2kabW_0 \quad \text{(Eq. 1.8.)}$$

L'amorçage de la fissure se produit alors pour une valeur critique de la densité d'énergie de déformation. Cette valeur qui peut être déterminée en combinant les équations (Eq. 1.5.) et (Eq. 1.8.), est l'énergie de déchirement et elle vaut:

$$T_0 = 2kabW_0 \quad \text{(Eq. 1.9.)}$$

Sous sa forme générale, elle s'exprime par [10]:

$$T_0 = k(\lambda)\, W_0\, a \quad \text{(Eq. 1.10.)}$$

Où k est fonction du taux d'élongation λ, (rapport de la longueur à l'état étiré sur la longueur initiale) ; il a été déterminé expérimentalement par Greensmith [11] pour un caoutchouc réticulé à différents degrés de réticulation mais aussi théoriquement par Lake [10, 12] qui propose la forme :

$$k(\lambda) = \pi\lambda^{-1/2} \quad \text{(Eq. 1.11.)}$$

A partir de cette équation analytique de k et de l'équation (Eq. 1.10.), il est donc possible de déterminer dans le cas d'élastomères de géométrie SENT quelle est leur énergie de déchirement.

Plus tard, Rice [13] a proposé une généralisation du taux de restitution d'énergie grâce à son calcul J-intégrale. Étudions son concept pour un matériau élastique homogène soumis (en absence de force volumique) à un champ de déformation bidimensionnel. L'auteur propose de considérer la variation d'énergie élastique stockée égale à la valeur de l'intégrale calculée sur un contour de la pointe de fissure, et ce indépendamment du contour choisi. Cette intégrale est décrite d'après Rice par l'intégrale de contour :

$$J = \oint_\Gamma \left(W dx_2 - \vec{T}\frac{\partial \vec{u}}{\partial x_1} ds\right) \quad \text{(Eq. 1.12.)}$$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

W est la densité d'énergie de déformation, $\vec{T}$ est le vecteur de traction orienté vers l'extérieur où $\vec{T} = \vec{n}.\sigma$ et $\vec{n}$ est la normale à la courbe Γ, σ est le tenseur des contraintes de Cauchy, $\vec{u}$ est le vecteur déplacement de l'arc ds, s l'abscisse curviligne sur le contour Γ et x_1, x_2 les deux directions.

Cette intégrale de contour J représente alors la libération d'énergie correspondant à une croissance infinitésimale de la fissure et elle est égale dans le cas d'un problème plan au taux de restitution d'énergie :

$$J = G_C = T = -\frac{\delta U}{\delta A}\Big|_u \quad \text{(Eq. 1.13.)}$$

Où U est l'énergie potentielle de déformation élastique emmagasinée dans une éprouvette fissurée et $A= b(l-a)$ est la surface de la fissure avec b, l et a respectivement l'épaisseur de l'éprouvette, la largeur de l'éprouvette et la longueur initiale de l'entaille. L'usage de la dérivée partielle indique que celle-ci s'effectue à déplacement constant.

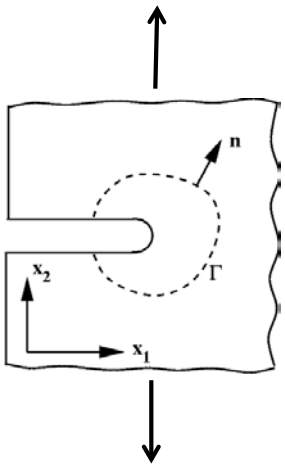


Figure 1.5. Intégrale de contour pour un corps homogène élastique.

Elle est également fréquemment notée :

$$J = \frac{\eta U}{b\,(l-a)} \quad \text{(Eq. 1.14.)}$$

où η est un facteur géométrique relatif au type d'éprouvette ainsi qu'au rapport a / l mais uniquement s'il est inférieur à 0.45 [14].

Pour résumer, le taux de restitution d'énergie est une grandeur macroscopique qui est obtenu par le calcul de l'énergie dissipée par unité de surface de la fissure. Ce paramètre

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

prend en compte, sans le souligner, un certain nombre de processus irréversibles qui opèrent à une échelle plus petite que l'état macroscopique, plus précisément en pointe de fissure. Par ailleurs, en raison de la grande déformabilité des élastomères il est complexe de maitriser l'avancement de la fissure pendant un essai de rupture. De fait diverses approches expérimentales ont été mises au point.

1.2.3 Approches expérimentales de la rupture

Parmi l'ensemble des méthodes expérimentales les plus connues pour suivre la progression d'une fissure, nous présenterons uniquement celles qui nous ont intéressées.

L'Essential Work Fracture (EWF) [15] a été proposée pour caractériser la rupture ductile des films polymères. La zone non-élastique en fond de fissure peut en fait être divisée en deux parties : une zone interne appelée zone de processus de rupture interne (IFPZ) où le processus de rupture se produit et une zone externe appelée zone de déformation plastique externe (OPDZ) où la déformation plastique est nécessaire pour accommoder les grandes déformations dans la zone interne.

Au cours de la propagation de fissure, une importante quantité d'énergie dissipée dans la zone plastique n'est pas directement associée au processus de rupture. L'énergie dispersée dans la zone du processus de rupture sert alors à la rupture. L'énergie totale de rupture peut donc être divisée en deux composantes : une qui caractérise la zone interne et l'autre la zone externe. Le calcul de ces deux énergies est de fait nécessaire pour remonter à l'énergie de rupture du matériau. Cependant, l'EWF [16] n'est pas une méthode adaptée aux élastomères car ces matériaux ne présentent pas ou très peu de plasticité.

L'analyse du CTOD (Crack Test Opening Displacement) sert à mesurer l'aptitude d'un matériau soumis à une contrainte, à propager ou non une fissure à partir d'un défaut existant. Initialement employée pour les métaux, elle a été adaptée aux élastomères par Reincke, Ramorino et al. [17-19]. Cette méthode est avantageuse car un seul échantillon suffit pour estimer l'énergie de rupture (contrairement à l'EWF). Alors que l'avancée de fissure (Δa) est mesurée latéralement pour la technique de l'intégrale J, ici c'est l'ouverture de l'entaille (le CTOD) qui est observée (**Figure 1.6. de gauche**) de face. Le CTOD correspond alors aux nouvelles surfaces créées lors de l'avancée de la fissure. Cependant, pour être considéré comme traceur de l'avancée de fissure, Ramorino et al. ont dû montrer l'existence d'une proportionnalité entre le CTOD et le Δa comme on peut le voir **Figure 1.6. de droite**.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

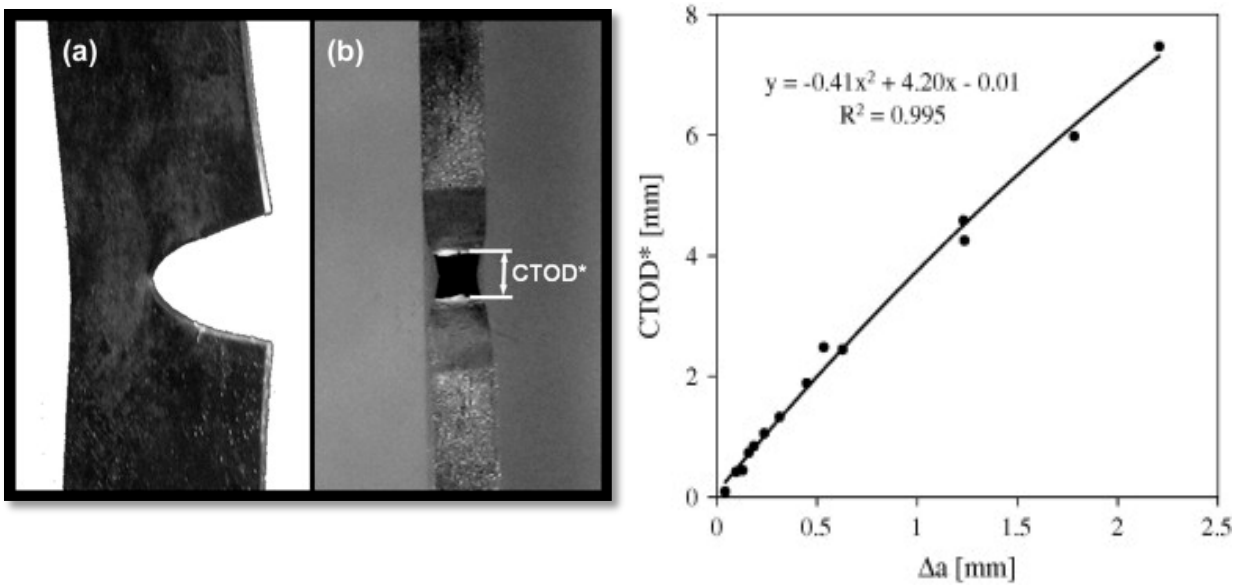


Figure 1.6. A gauche : Essai de rupture pour une géométrie SENT et observation du CTOD : a) vue latérale (b) vue de face ; A droite : CTOD en fonction du Δa pour un échantillon d'HNBR de forme SENT.

Puisque ces deux paramètres sont proportionnels, à chaque valeur du CTOD est associée une valeur de *J*, donc l'énergie d'initiation de fissure peut être calculée à partir de l'équation (**Eq. 1.14.**) où la densité d'énergie *U* est l'aire sous la courbe force déplacement du matériau entaillé.

Ces mêmes auteurs ont ensuite proposé une autre méthode de détermination de la résistance du matériau à l'initiation de fissure puisque pour le CTOD il est nécessaire de posséder certains appareillages spécifiques (caméra, mesure en température…). Cette approche est basée sur le principe de séparation d'énergie inspiré des travaux d'Andrews et al. [20, 21] et d'Abdelaziz et al. [22]. En effet, elle propose de réaliser des essais de rupture sur deux échantillons entaillés (de même dimensions) mais de longueur d'entaille différente. L'un des matériaux sera alors considéré comme référence afin de construire la courbe du paramètre de séparation d'énergie R_{ij}, critère défini par Abdelaziz et al. pour les élastomères comme :

$$R_{ij} = \left.\frac{U_i^*}{U_j^*}\right|_{W0} \quad \text{(Eq. 1.15.)}$$

Où U_i^* est l'énergie complémentaire (**Figure 1.7. (a)**) de l'échantillon de longueur initiale de fissure a_i et U_j^* est l'énergie complémentaire de l'échantillon de référence de longueur de fissure a_j et pour lequel la fissure ne se propage pas dans la gamme de W_0 considéré dans le calcul du R_{ij}.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Il est défini dans cette méthode une « fonction de perte d'énergie » prenant en compte la dissipation d'énergie dans la croissance d'une fissure dans un matériau non élastique et non linéaire. Elle est équivalente à J et s'exprime par :

$$J = N\left(W, \frac{a}{l}, \frac{a}{L}, \dots\right).W.a \quad \text{(Eq. 1.16.)}$$

Où N est une fonction qui intègre les dimensions finies de l'échantillon, W est la densité d'énergie de déformation uniforme loin de la fissure, a, l et L la longueur de fissure, la largeur de l'échantillon et sa longueur. A partir de la courbe du R_{ij} il est possible de remonter au moment où la fissure s'est déplacée de 0.1mm – qui constitue le déplacement seuil de propagation de fissure – et donc de déterminer J. Bien qu'elle soit peu utilisée à l'heure actuelle, cette méthode s'est révélée aussi efficace que la technique du CTOD.

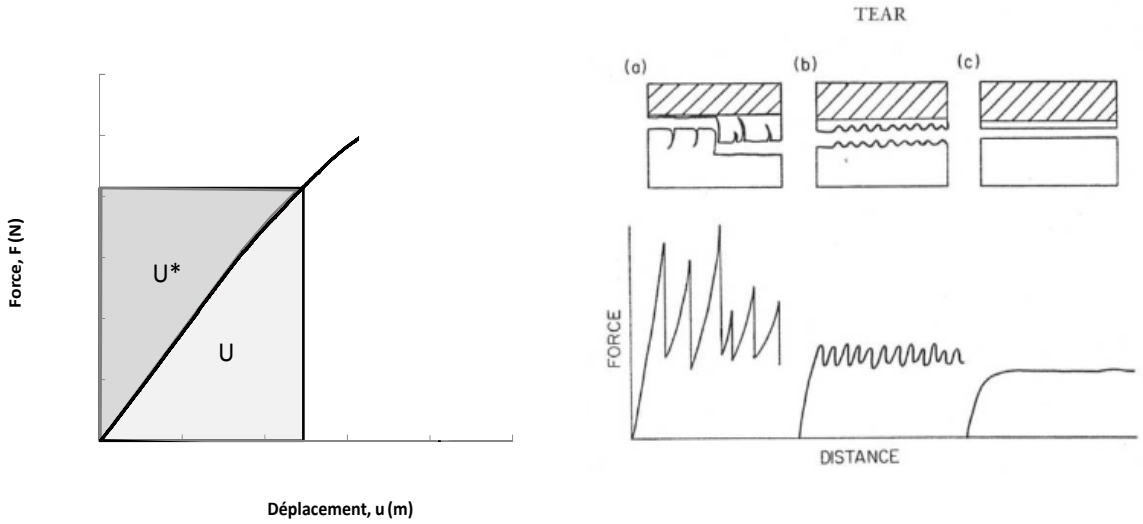


Figure 1.7. A gauche : Définition de l'énergie dissipée U et de l'énergie de déformation complémentaire U*; A droite : Évolution de la force pour les différents types de propagation [23].

Une autre approche plus phénoménologique peut informer sur les propriétés en rupture, c'est l'analyse du faciès de rupture d'un échantillon entaillé combiné à sa réponse mécanique comme on le voit sur la **Figure 1.7. de droite**. En effet, cette observation informe sur le mode de propagation de la fissure qui va d'ailleurs dépendre des conditions expérimentales : température d'essai, vitesse de sollicitation, nature et structure du matériau (présence de charges, de cristallites, d'hétérogénéités de réseau…). Pour les faibles vitesses de propagation de fissure (ce qui est notre cas) les faciès de rupture sont généralement de type rugueux (**Figure 1.7. de droite (b)**), la rugosité est liée à la croissance de cavités en tête de fissure. A grande vitesse de propagation d'entaille, le faciès de rupture est lisse (**Figure 1.7. de droite (c)**), puisqu'une propagation rapide induit une sollicitation rapide des chaînes du matériau ce qui est équivalent en terme de dynamique moléculaire à une diminution de la température.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Entre ces deux régimes, on note un régime de propagation de type « stick slip», pour lequel on a un faciès de rupture intermédiaire, à savoir un mélange de zones rugueuses et de zones lisses. Enfin, le mode de propagation en dents de scie **Figure 1.7. de droite (a)** nécessite quant à lui une grande anisotropie du matériau donc une certaine mobilité des chaînes, il s'observe donc lorsque l'éprouvette est testée à une température située entre 100 et 150°C au-dessus de la Tg du matériau [23].

1.2.4 Modèle de rupture

L'interprétation moléculaire la plus largement acceptée du taux de restitution d'énergie pour les élastomères réticulés est celle proposée par Lake et Thomas [12]. Considérons le plan de propagation de rupture devant la pointe de fissure traversé par un nombre de chaines moléculaires dont les extrémités se trouvent de chaque côté du plan (**Figure 1.8.**) de rupture [24, 25]. Les auteurs ont d'abord fait remarquer que l'effet de la réticulation des élastomères sur leur rupture est double. Plus la longueur moléculaire entre deux nœuds de réticulation est petite plus le nombre de liaisons contraintes afin de couper la chaine moléculaire est petit. D'autre part, plus les chaines sont courtes plus le nombre de chaines qui coupe un plan de rupture est grand. Mais, ces deux effets ne se compensent pas. On aboutit ainsi à une dépendance de l'énergie de rupture G_c avec la masse moléculaire moyenne M entre nœuds de réticulation.

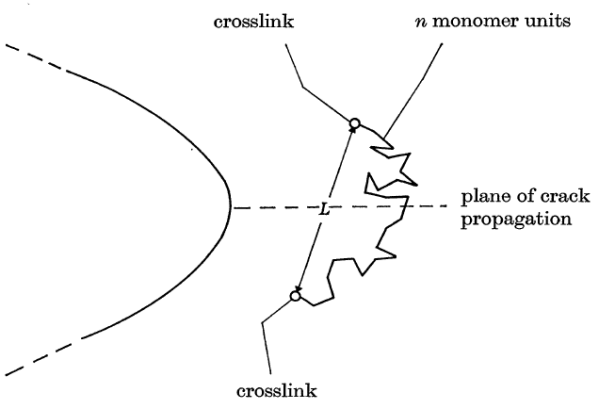


Figure 1. 8. Chaine polymère se trouvant en face du plan de la propagation de la fissure.

En d'autres termes, l'énergie de rupture s'écrit :

$$T_0 = \Sigma\, n\, E_R \quad \text{(Eq. 1.17.)}$$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Σ est la densité surfacique de chaînes coupant le plan de rupture, n le nombre de monomères entre points de réticulation et E_R l'énergie de rupture d'une liaison C-C. En considérant une réticulation statistique et une fonctionnalité de 4 pour chaque nœud de réticulation, Σ s'écrit :

$$\Sigma = \frac{\tau L}{2} \quad \textbf{(Eq. 1.18.)}$$

Où τ est le nombre de points de réticulation par unité de volume dans l'élastomère et L la distance moyenne entre les points de réticulation. Il en vient donc pour T_0 :

$$T_0 = \frac{\rho N_a b_1}{2M_i n^{0,5}} n\, E_R = \frac{\rho b_1}{2M_i} n^{0,5} E_{R\ molaire} \quad \textbf{(Eq. 1.19.)}$$

Avec ρ est la concentration volumique du polymère, M_i sa masse molaire, b_1 la longueur d'un monomère et N_a le nombre d'Avogadro.

Sous sa forme simplifiée, elle s'exprime par [12]:

$$T_0 = KM^{1/2} \quad \textbf{(Eq. 1.20.)}$$

Avec M la masse molaire entre nœuds (en g/mol) et K le préfacteur proportionnel aux caractéristiques de la chaîne polymère [12].

Cependant, la masse molaire M à considérer reste vague, faut-il considérer la masse molaire entre nœuds chimiques ou bien la masse qui tient compte également des enchevêtrements piégés? Pour Gent et Tobias [26] qui ont travaillé sur des réseaux PDMS réticulés aléatoirement, il faut considérer cette dernière. Les auteurs le justifie par le fait qu'elle est déterminée à l'aide du module et qu'à ces niveaux de déformations la contribution des enchevêtrements piégés n'est pas négligeable. Cependant, la rupture d'un matériau est attendue à de grandes déformations où la participation des enchevêtrements est réduite (par rapport aux faibles déformations) donc des écarts au modèle peuvent exister. Ainsi, la masse à prendre en compte dans cette théorie semble dépendre du taux de déformation avant rupture du matériau étudié.

Généralement, le seuil de rupture expérimental de T_0 (pour les élastomères réticulés) est estimé entre 20 et 100 J/m² [26, 27]. Or, en fonction de la vitesse de sollicitation, de la température et de la composition chimique de l'élastomère [11] ce seuil peut atteindre entre 10^2 et 10^5 J/m² comme observé avec le cis-polyisoprène [28].

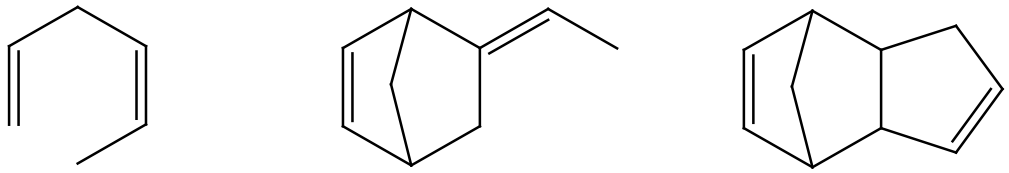
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Bien que ce modèle soit largement utilisé pour comprendre la rupture des élastomères, il présente tout de même certaines limites. En effet, si le degré de réticulation [23, 29] du matériau est trop important, l'extension des chaines est limitée et leur mobilité est réduite. De plus, s'il est trop faible, il limite la cohésion du réseau. Aussi, il ne tient pas non plus compte des hétérogénéités de réticulation, c'est à dire de la présence de chaines de différentes longueurs et de chaines pendantes qui comme nous l'avons précédemment montré, peuvent modifier les propriétés en rupture des élastomères.

1.3 Les Ethylène Propylène Diène Monomères (EPDM)

1.3.1 Généralités sur les EPDM

Les **E**thylène **P**ropylène **D**iène **M**onomère (**EPDM**) appartiennent à la famille des élastomères. Ils sont composés d'unités éthyléniques (PE), propyléniques (PP) et d'un diène. Les diènes les plus employés pour la préparation des EPDM sont de trois types (**Figure 1.9.**) : l'hexa-1.4-diène (HD), le 5-éthylidène-2-norbornène (ENB) et le dicyclopentadiène (DCPD) [30] [31] [32] :



hexa-1,4-diène (HD) 5-éthylidène-2-norbornène (ENB) Dicyclopentadiène (DCPD)

Figure 1.9. Exemples de diènes utilisés dans la composition chimique des EPDM.

Le choix de ces diènes est lié à quatre conditions essentielles :

- Une seule double liaison doit être copolymérisable pour éviter le phénomène de gélification pendant la copolymérisation.
- Aucune des doubles liaisons ne doit désactiver le site catalytique par complexation.
- Le diène doit être suffisamment réactif pour être incorporé dans la chaîne.
- La double liaison résiduelle doit être réactive lors de la réticulation.

Une fois le diène choisi, la synthèse des EPDM est réalisée et ce, soit par voie Zieggler Natta dans un solvant aprotique, soit en suspension. Pour des raisons que nous verrons plus tard, l'ENB est le diène le plus employé. Ces matériaux sont utilisés dans de nombreuses applications industrielles en raison de leur bonne résistance aux intempéries, à l'ozone, aux

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

agents oxydants, ainsi que pour leur stabilité thermique et leur remarquable tenue aux vieillissements. Ils sont ainsi fréquemment employés (dans la plage de température de – 60 à + 90° C) pour les joints de portières de voitures, comme revêtements pour les toitures ou en tant qu'isolant de certains câbles électriques. Pour améliorer leur stabilité, un système de combinaison d'antioxydants 1^{aire} et 2^{aire} est ajouté [69], tous deux possèdent de longs groupements alkyles qui permettent d'améliorer leur compatibilité avec la matrice. Le premier est un inhibiteur de radicaux tandis que le second est un décomposeur d'hydroperoxydes. Le mélange des deux permet un effet synergique de stabilisation des EPDM et limite ainsi le vieillissement du matériau au cours de leur stockage.

Les proportions de chaque monomère vont fixer les propriétés physicochimiques et mécaniques des EPDM. En effet, si la teneur en PE est supérieure à 65% en masse, le matériau est semi-cristallin, sinon il est amorphe. Les cristallites des EPDM semi-cristallins sont alors essentiellement constituées d'unités PE (le taux de PP est trop faible) qui fixent le taux de cristallinité et donc la morphologie cristalline, la taille et la température de fusion des cristallites (cf. **Figure 1.9.**) :

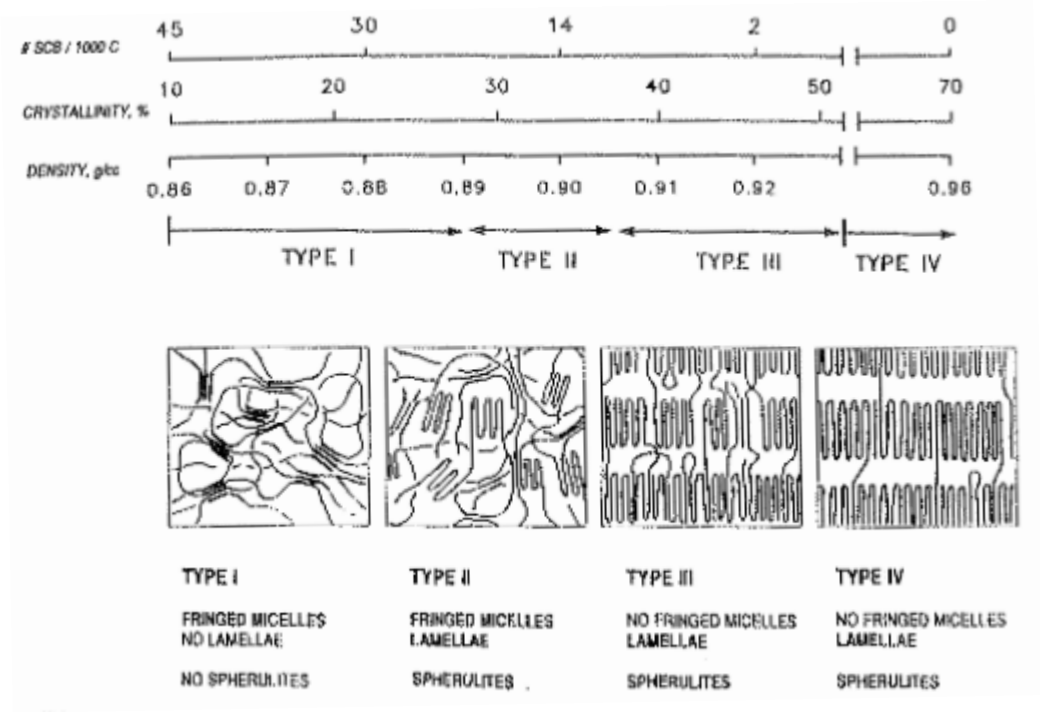


Figure 1.10. Évolution de la morphologie cristalline en fonction du taux de cristallinité.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Dans le cas particulier des EPDM, pour lesquels les taux de cristallinité sont faibles (moins de 28% en masse de cristaux), la morphologie cristalline est généralement de type I c'est-à-dire que les cristaux sont sous forme de micelles frangées.

1.3.2 La réticulation

1.3.2.1 Choix du réticulant

Les peroxydes sont préférés au soufre pour réticuler les élastomères puisque les liaisons S-S et C-S formées sont plus sensibles à la dégradation thermique ($E_{liaison}$ S-S est estimée à 205kJ/mol et $E_{liaison}$ C-S à 268 kJ/mol) [33-36] que les ponts C-C formés par réticulation au peroxydes ($E_{liaison}$ 352 kJ/mol) [35]. De plus, le peroxyde possède de nombreux avantages: il se mélange facilement à la gomme d'élastomère, il possède une réactivité élevée et donc conduit à un temps de réticulation faible, il ne contamine pas le moule et permet la réalisation d'élastomères transparents. Néanmoins, il est onéreux, il nécessite une cuisson secondaire pendant un temps long à haute température et sa décomposition est inhibée pour certains types de mélanges. Une réticulation par irradiation est également envisageable mais seulement pour certains polymères.

En fait, le type de réticulation conditionne les hétérogénéités de réseau comme on le voit **Figure 1.11.** :

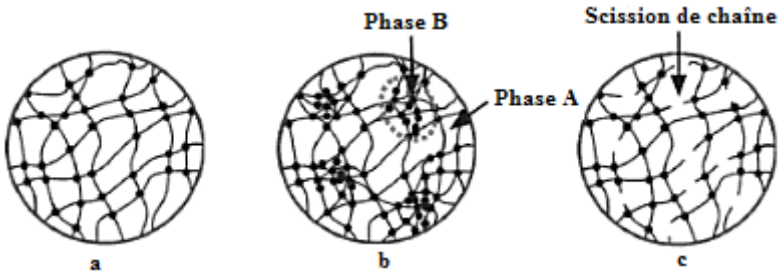


Figure 1.11. Microstructures obtenues suite à une réticulation : (a) au peroxyde ; (b) au soufre ; (c) sous irradiation [37].

En effet, à même nombre de nœuds entre ces différents modes de réticulation, leur répartition est différente: d'apres Kutz et al. [37], elle est globalement homogène lorsqu'elle est obtenue par réticulation au peroxyde alors qu'elle peut être fortement hétérogène si beaucoup de coupures de chaines ont eu lieu pendant une réticulation sous irradiation. Une vulcanisation engendre quant à elle des hétérogénéités de réticulation : certaines zones sont très réticulées et d'autres beaucoup moins. Le procédé de réticulation choisi aura donc des conséquences sur la microstructure et sur les propriétés mécaniques du matériau mis en

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

œuvre. En raison de ses multiples qualités, le peroxyde sera donc choisi comme agent de réticulation de nos matériaux.

1.3.2.2 Mécanisme de réticulation au peroxyde

Le mécanisme généralement accepté pour la réticulation des EPDM-ENB par un peroxyde est représenté sur la **Figure 1.12.** A une température de réticulation donnée, la cinétique de décomposition du DCP s'avère identique quelle que soit la composition chimique des EPDM [38]. La décomposition homolytique du peroxyde ($E_{liaison}$ O-O égale 42kJ/mol) engendre la formation de radicaux alkoxy qui vont réagir avec les chaînes polymères en arrachant un hydrogène labile afin de produire un macroradical. La position du macroradical sur le carbone tertiaire du PP indiqué sur la **Figure 1.12.** n'est pas justifié par les auteurs. Nous admettrons qu'il pourrait être à la fois sur le PE ou sur le PP.

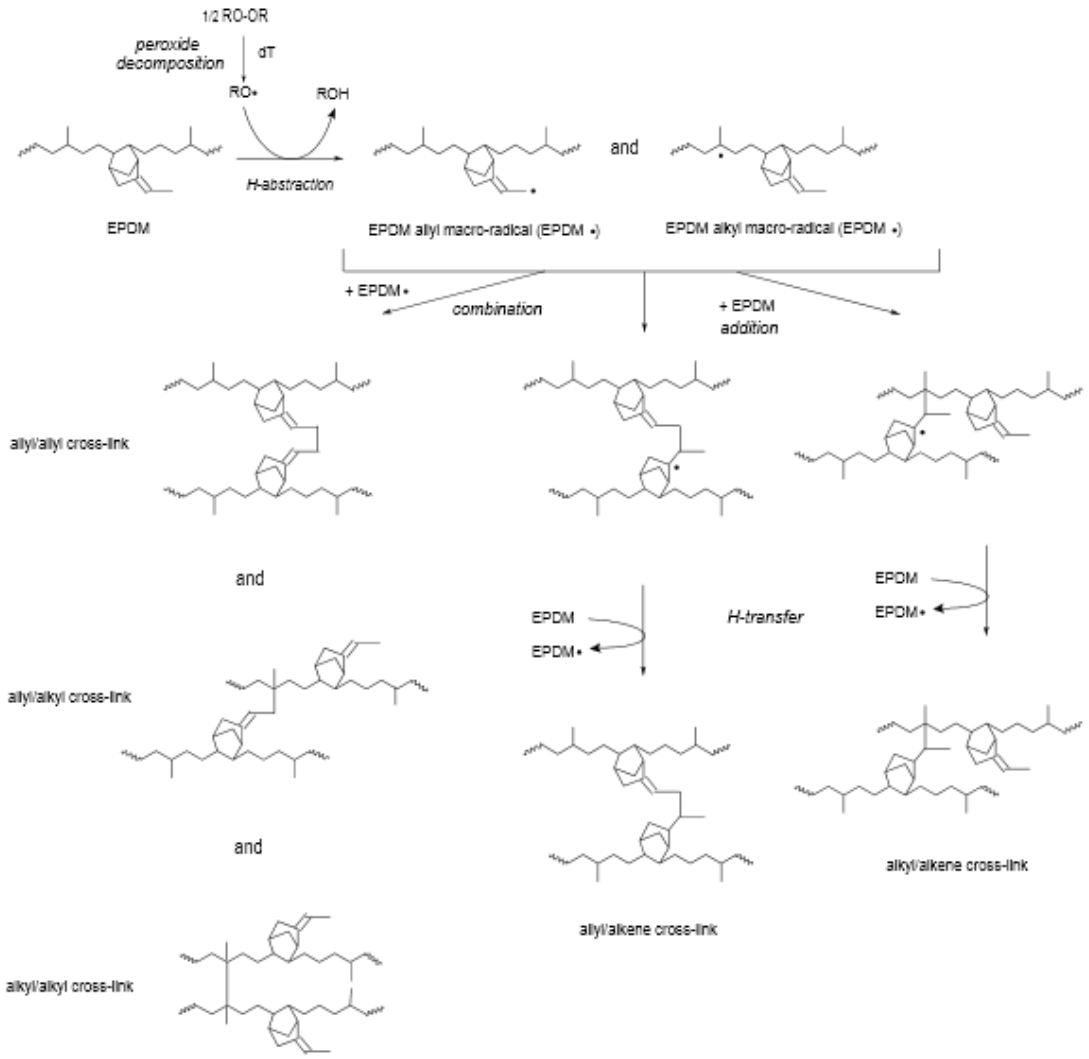


Figure 1.12. Mécanisme de réticulation des EPDM-ENB par le peroxyde de dicumyle [39].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

La combinaison de deux macroradicaux donne alors lieu à une réticulation entre deux chaînes (cas de gauche de la **Figure 1.12.**) ; à noter que cette réaction est également observée au cours de la réticulation des EPR (**Figure 1.12. cas de gauche tout en bas**, **Figure 1.** 13**. cas du 0% d'ENB**).

En effet, en fonction de la proportion en PE et en PP, cette réaction est plus ou moins importante. En effet, alors que le PE permet d'accroitre l'efficacité du peroxyde c'est-à-dire la quantité de nœuds de réticulation créée par molécule de peroxyde décomposée, le PP la réduirait et ce à cause des coupures de chaînes qui ont lieu en position β. Le rapport PE/PP conditionnerait donc en partie l'efficacité de la réticulation [40].

Le macroradical peut également réagir avec l'ENB et ce de deux manières : par combinaison en arrachant un H allylique ou par addition sur l'insaturation du diène. La proportion de chaque type de réaction sur l'ENB dépend de la position de la double liaison : si elle est interne alors la combinaison est privilégiée tandis que si elle est terminale c'est l'addition qui est favorisée.

Par ailleurs, leurs cinétiques de réaction sont différentes : la combinaison est bien plus rapide que l'addition. En effet, Orza et al. ont pu mettre en évidence que la densité de réticulation de l'EPDM augmentait fortement aux faibles temps de réticulation alors que la proportion en double liaison consommée était faible. Ainsi, le macroradical réagirait plus rapidement par combinaison mais au-delà d'un certain temps, la combinaison étant moins envisageable, le radical (qui aura alors une durée de vie plus grande qu'aux faibles temps de réticulation) réagirait par addition (cas de **droite et du milieu** sur la **Figure 1.12.** et **Figure 1. 13. cas 1.9%, 4.5% et 9% ENB**). Bien que le type addition puisse paraitre défavorisé par rapport à la combinaison, il présente néanmoins une efficacité de réticulation (c'est à dire le nombre de nœuds de réticulation créés par molécule de peroxyde décomposée) plus grande. En effet, une fois l'addition réalisée, le radical peut être transféré sur un autre site et conduire à de nouveaux nœuds de réticulation ce qui n'est pas le cas pour une combinaison.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

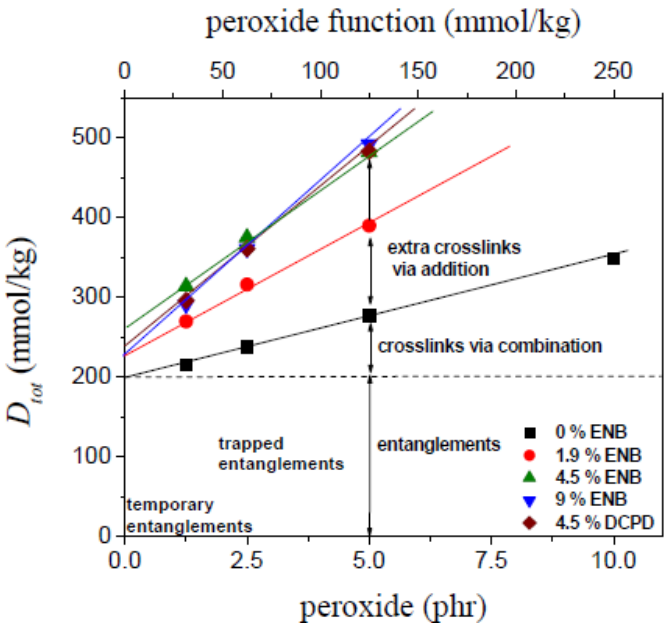


Figure 1. 13. Contribution de chaque type de réaction (addition et combinaison) sur la densité de chaines actives exprimée en fonction du taux de peroxyde et ce pour différents diènes [41].

En outre, la conversion de la double liaison et la quantité de nœuds de réticulation obtenue par addition sont aussi fonction du type de diène et de sa fraction massique introduite (**Figure 1.** 13.). Le type de diène [40] déterminerait à la fois le rendement de réticulation et les mécanismes de coupures (coupure aléatoire, coupure-réticulation ou coupure de chaines aux alentours des sites de réticulation) comme on peut le voir en comparant l'ENB (le 5-Ethylidène-2-NorBornène et le DCPD (DiCycloPentaDiène) : le premier possède 5 H labiles et a donc une plus grande vitesse de réticulation que le second qui n'en possède que 2. De plus, bien que l'HexaDiène dispose autant de H labiles que l'ENB, il est moins efficace en raison des contraintes stériques qu'il génère. On comprend donc que l'ENB soit le plus couramment employé.

Bien que les expériences montrent qu'une augmentation de la teneur en ENB permette d'accroître le degré de réticulation des EPDM (**Figure 1.** 13.), leur conversion totale n'est jamais atteinte. Pour optimiser cette conversion, il est recommandé d'augmenter la proportion en peroxyde mais pas au-delà de 3phr (2.9% massique) puisque sa solubilité est limitée [32]. En fait, lorsque les taux de peroxyde incorporés sont importants, du peroxyde résiduel demeure après la mise en œuvre des EPDM.

Or, l'oxygène environnant au cours de leur entreposage (qui est absent pendant la réticulation sous presse) peut réagir chimiquement avec le peroxyde pour induire des

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

dégradations telles des coupures de chaines dans le matériau [42] [43] comme présenté **Figure 1.14.**:

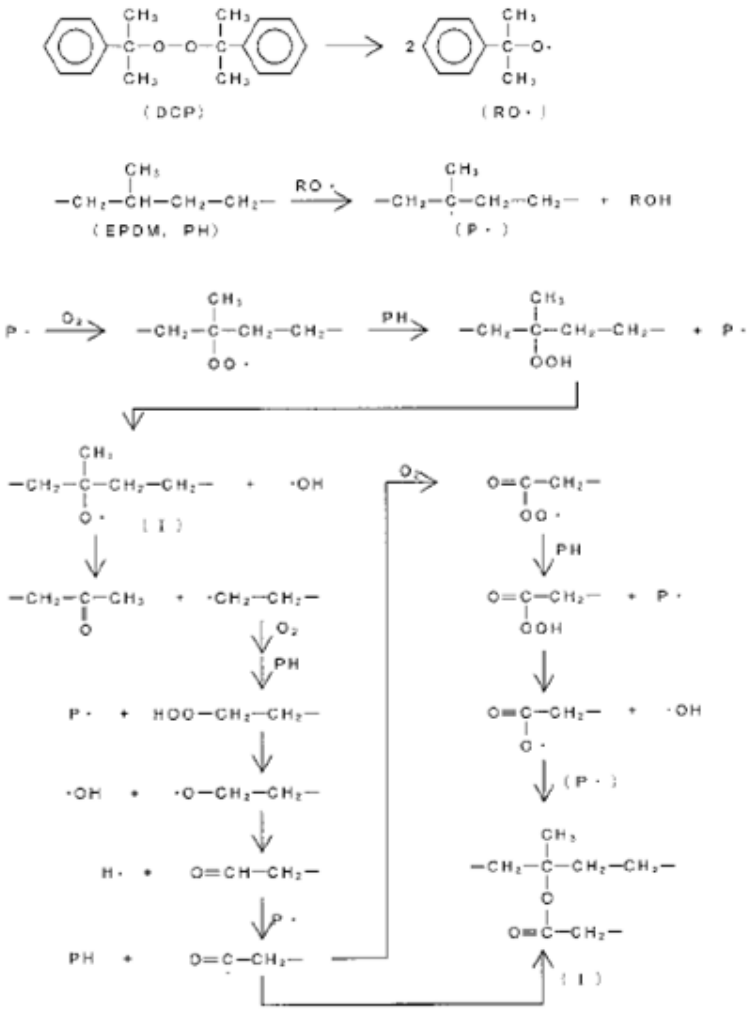


Figure 1.14. Schéma de dégradation des EPDM par le peroxyde de dicumyle [44].

En conclusion, après leur mise en forme, les EPDM sont susceptibles de contenir des diènes et du peroxyde résiduels qui sont des espèces potentiellement réactives. La détermination de leur concentration après la mise en œuvre des EPDM semble donc une étape nécessaire pour la bonne caractérisation de ces matériaux avant leur dégradation sous irradiation.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

2 Dégradation des EPDM

2.1 Conditions expérimentales

2.1.1 Introduction

Les élastomères sont notamment employés en tant qu'isolant des câbles électriques du bâtiment réacteur des centrales nucléaires. En conditions normales d'entreposage, ces matériaux subissent un vieillissement radiochimique c'est-à-dire que les radiations ionisantes modifient chimiquement et physiquement les matériaux ce qui réduit leur durée de vie. Or, selon leur lieu de stockage, les conditions environnementales peuvent varier : les mécanismes de dégradation en dépendent, et donc leur vieillissement sera plus ou moins accéléré. Présentons donc les différents paramètres susceptibles de modifier cette dégradation.

2.1.2 Interaction rayonnement-matière

Lorsqu'une radiation corpusculaire possède une énergie cinétique suffisante ou lorsqu'une radiation électromagnétique possède le quantum d'énergie nécessaire pour dissocier une liaison, on parle alors de radiation de haute énergie, on distingue [45] :

- D'une part les rayonnements non photoniques, soit des particules chargées (électrons, protons, ions lourds, particules α) qui possèdent une énergie suffisante pour induire l'ionisation des molécules du système par des collisions
- D'autre part les rayonnements de nature électromagnétiques (rayons X, rayons γ) et les neutrons qui ne produisent pas d'ionisation directe mais qui sont capables de transférer leur énergie à des particules chargées (tels des électrons d'orbitales d'un atome) qui induisent alors l'ionisation du matériau une fois qu'elles en sont éjectées.

D'après Cambon et al., l'amorçage de la dégradation est spécifique du type de rayonnement. Pour l'amorçage radiochimique [45], toutes les liaisons sont équivalentes vis-à-vis des radiations [46] et l'absorption des radiations est proportionnelle à la participation électronique des principaux composants du système. Mais, les modifications chimiques engendrées par les radiations de haute énergie ne sont pas toutes aléatoires puisqu'il existe des phénomènes de transferts d'énergie qui expliquent que certaines espèces présentes en petite quantité au cours d'une irradiation puissent être les sites principaux des modifications chimiques sous irradiation. L'énergie apportée à une espèce peut en effet se mouvoir sur de courtes distances pour induire la rupture de liaisons chimiques faibles. Le rayonnement γ

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

interagit avec la matière selon 3 processus : l'effet photoélectrique, la création de paires électron – trou et l'effet Compton. Ce dernier est le processus majoritaire et qui a lieu quand le photon γ possède une énergie supérieure à celle nécessaire pour arracher un électron d'orbitale OM ou OA puis l'énergie restante (énergie du photon moins l'énergie de liaison) est réémise sous forme d'un nouveau photon γ de plus faible énergie. On caractérise ce rayonnement par : l'énergie absorbée par la matière qui est appelée dose dont l'unité SI est le Gray (Gy) et qui correspond à 1 J d'énergie absorbée par kg de matière irradiée. L'énergie absorbée par unité de temps représente le débit de dose donné en Gy/s. Sous un tel vieillissement, il est d'usage de calculer les cinétiques de dégradation d'un matériau qui s'expriment par le rendement radiochimique de coupures de chaînes G_s et le rendement radiochimique de réticulation G_x tous deux calculés sans unité par :

$$G_s = 9{,}64.10^6\, p_0 / w \quad \text{(Eq. 1.21.)}$$

$$G_x = 1{,}93.10^5\, q_0 / w \quad \text{(Eq. 1.22.)}$$

Où p_0 est la densité de coupure de chaînes par unité de dose (en g/J), q_0 la densité de réticulation de chaînes par unité de dose (en g/J) et w la masse de l'unité monomère (en g/mol).

Le rendement radiochimique d'apparition ou de disparition d'une espèce noté $G(Z)$ où Z est l'espèce étudiée, peut être également estimé.

2.1.3 Conditions expérimentales

Bien que de nombreux phénomènes interviennent au cours d'une dégradation γ, les principaux processus en compétition sont la réticulation et les coupures de chaînes. Cependant, ces mécanismes dépendent fortement des conditions environnementales [45] :

- Si le milieu est privé d'oxygène : sous vide [47], en atmosphère saturée en gaz inerte ou bien pour des échantillons de très faible épaisseur mais irradiés avec de forts débits de dose, les radicaux engendrent des coupures de chaînes et de la réticulation. Il y a compétition entre ces 2 phénomènes bien que la réticulation soit généralement majoritaire.
- En présence d'oxygène : la compétition entre coupures et réticulation persiste mais la fréquence des coupures de chaînes est beaucoup plus importante car les molécules d'oxygène réagissent rapidement avec les radicaux (qui se seraient normalement recombinés pour conduire à une réticulation) et provoque des réactions en chaînes. Par

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

ailleurs, l'irradiation étant liée à la diffusion de l'oxygène, des problèmes d'hétérogénéités de dégradation peuvent apparaître pour des échantillons épais.

- Le débit de dose : sous atmosphère inerte, les effets de radiations sur les polymères ne dépendent que de la dose absorbée et sont indépendants du débit de dose. Au contraire, si les matériaux sont irradiés en présence d'oxygène, la nature et l'importance des dégradations peuvent être fortement influencées par le débit de dose ([48], [49], [50]). Deux types d'effet du débit de dose sont possibles :
  - Les effets physiques : ils sont liés à la diffusion de l'oxygène dans le matériau au cours de l'irradiation. Ils interviennent quand le débit de dose est suffisamment élevé c'est-à-dire quand l'oxygène peut être consommé à une vitesse plus grande que celle à laquelle il diffuse. Ce phénomène entraîne alors une oxydation hétérogène du matériau puisque l'oxydation est d'autant moins importante que l'on pénètre dans l'épaisseur du matériau.
  - Les effets chimiques: ils sont observables quand le débit de dose est faible. Ils sont dus aux réactions chimiques entrant en jeu dans les réactions d'oxydation en chaîne qui dépendent du temps.
- La température d'irradiation : elle joue directement sur le coefficient de diffusion de l'oxygène et l'activation thermique des réactions de dégradation. Les hydroperoxydes présents dans le polymère sont très sensibles à la température et leur décomposition à haute température entraîne l'amorçage de nouvelles coupures de chaînes.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Esnouf et al. [51] ont déterminé pour un EPDM de 2mm d'épaisseur où se situe le domaine contrôlé par la diffusion de l'oxygène et l'ont représenté sur une cartographie où la température est tracée en fonction du débit de dose [51]:

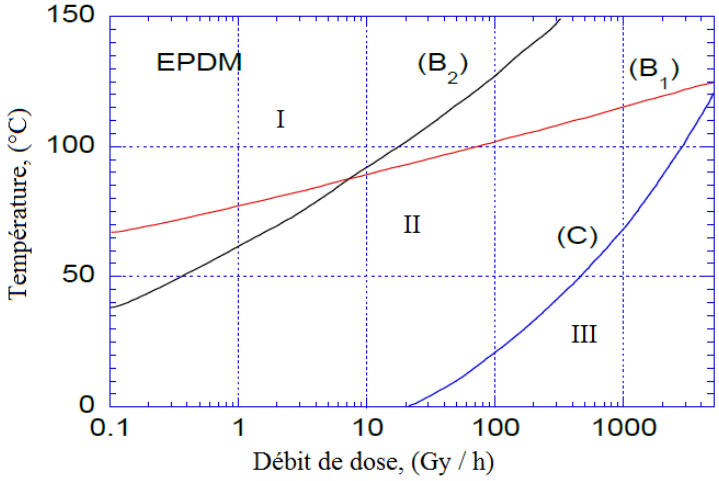


Figure 1.15. Carte débit de dose / température pour les EPDM [51] : (I) Thermo-oxydation non contrôlée par la diffusion d'oxygène ; (II) radio-oxydation non contrôlée par la diffusion de l'oxygène ; (III) radio-oxydation contrôlée par la diffusion de l'oxygène.

Dans le cadre de nos expériences, les échantillons ont une épaisseur d'environ 1mm, le débit de dose est de 1kGy/h et la température d'irradiation de 20°C. En approximant cette carte débit de dose / température à nos matériaux, il semblerait que leur radio-oxydation puisse être contrôlée par la diffusion de l'oxygène. La concentration en espèces oxydées devra alors être estimée sur l'ensemble de l'épaisseur de nos EPDM radio-oxydés.

2.2 Schéma mécanistique et modèles de dégradation

2.2.1 Dégradation des EPDM sous radio-oxydation

Le schéma « standard » des réactions d'oxydation en chaîne qui ont lieu au cours de la dégradation des polymères est le suivant [52]:

$$PH \longrightarrow P^\circ$$
$$P^\circ + O_2 \longrightarrow PO_2^\circ$$
$$PO_2^\circ + PH \longrightarrow PO_2H + P^\circ$$
$$P^\circ + P^\circ \longrightarrow \text{produits inactifs}$$
$$P^\circ + PO_2^\circ \longrightarrow \text{produits inactifs}$$
$$PO_2^\circ + PO_2^\circ \longrightarrow \text{produits inactifs} + O_2$$
$$POOH \longrightarrow PO^\circ + {}^\circ OH$$
$$2\ POOH \longrightarrow PO^\circ + H_2O + PO_2^\circ$$

Figure 1.16. Schéma mécanistique simplifié de la radio-oxydation.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cambon et al. se sont alors intéressés à la radio-oxydation d'EPDM où l'oxydation du matériau n'est pas limitée par la diffusion d'oxygène, les phénomènes d'oxydation sont donc homogènes dans toute l'épaisseur du matériau. Leur étude chimique consistait à déterminer les espèces oxydées formées au cours de la radio-oxydation et à comprendre leur mécanisme de formation. Les auteurs ont conclu que la voie de recombinaison des radicaux peroxyles (PO_2°) est la voie prépondérante dans le mécanisme de radio-oxydation de l'EPDM. De plus, ils ont également noté que la voie de décomposition des hydroperoxydes semble également exister mais aurait une importance moins marquée.

A partir du suivi du devenir de ces radicaux peroxyles, les auteurs ont pu déterminer les mécanismes de radio-oxydation des EPDM (Figure 1.17.) [53] [47, 54]:

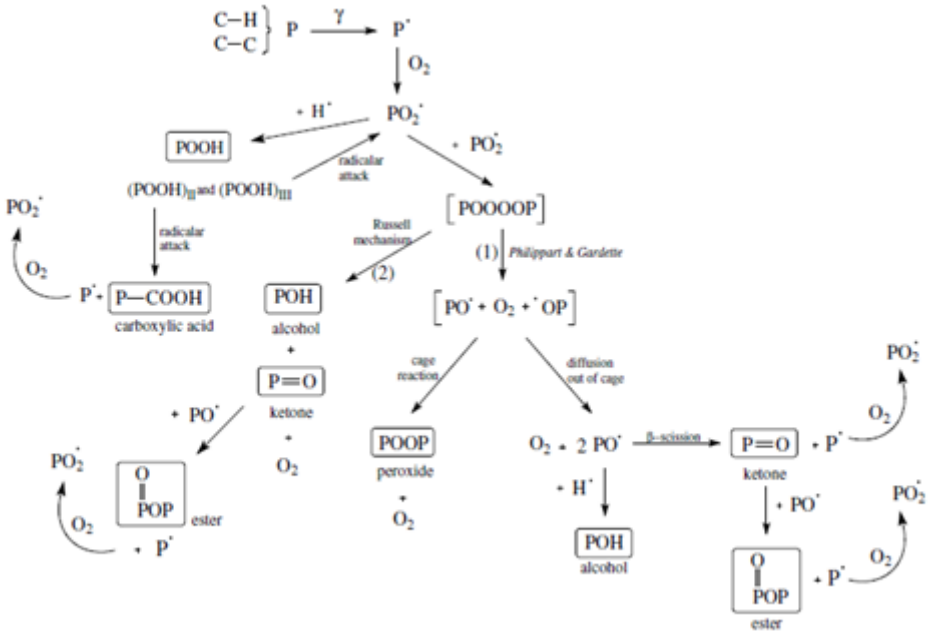


Figure 1.17. Mécanismes de radio-oxydation des EPDM.

En combinant la technique de titration chimique et la spectrophotométrie IR, les rendements de formation en espèces cétone, alcool, acide carboxylique et hydroperoxyde ont été mesurés. L'ensemble de ces résultats a permis de conclure que l'EPDM se dégrade plus vite que l'EPR (lorsque tous deux ont même rapport PE/PP). Nous le présenterons plus en détail un peu plus loin.

2.2.2 Modèles cinétiques affectés à la radio-oxydation

Grâce à cette quantification, divers schémas mécanistiques ont été proposés, certains sont des modèles cinétiques empiriques et d'autres semi-empiriques.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Le modèle d'Arrhenius fait partie de la catégorie des modèles semi-empiriques ; il considère que chaque mode de vieillissement est décomposable en des processus élémentaires : réactions chimiques, mouvements moléculaires, relaxations mécaniques… dont la plupart sont thermoactivés. Le principe de cette approche est de considérer l'évolution d'une propriété P par extrapolation des résultats obtenus à haute température. Cependant plusieurs hypothèses sont faites : les mécanismes chimiques mis en jeu ne varient pas avec la température ou le débit de dose, la vitesse d'oxydation obéit à cette loi et la cinétique d'évolution de la propriété P est uniquement reliée à la cinétique de dégradation du matériau.

Toutefois, ce modèle ne tient pas compte des transitions propres au matériau telles la T_g ou la T_f, de la coexistence de divers processus thermochimiques avec des paramètres d'activation différents. Aussi, elle ignore la coexistence de modes d'amorçage radicalaire par décomposition d'hydroperoxydes et par irradiation.

L'approche du modèle de Verdu et al.[46] s'en distingue car elle peut combiner les effets de la thermo-oxydation et de la radio-oxydation. A l'origine, ce modèle considérait l'unicité du centre actif, ce qui s'avère inadapté pour des copolymères qui possèdent nécessairement différents sites réactifs : l'un lié au PE et l'autre au PP ont par exemple été proposés pour les EPR. Ce modèle cinétique a pour point de départ le schéma « standard » d'oxydation (**Figure 1.16.**) qui correspond à un « noyau » commun à tous les cas de vieillissement radio-thermo-oxydant d'un matériau appelé PH. Ce matériau PH est supposé dégradé à une température relativement basse de sorte que la décomposition thermique des hydroperxydes à température ambiante ainsi que la décomposition radiolytique des hydroperoxydes (**Figure 1.16. équations 7 et 8**) [52] soient négligées. En d'autres termes, les hydroperxydes sont considérés stables et la seule source de radicaux est la radiolyse du polymère. La validité de cette approximation est à vérifier en fonction du matériau étudié puisque comme nous l'avons décrit précédemment, Cambon et al. avaient montré que la décomposition des hydroperxydes avait quand même lieu au cours de la radio-oxydation des EPDM.

Ce modèle basé sur les expériences de radio-oxydation du PE [55] obtenues par Decker et al. [56] a permis de conclure que l'augmentation du débit de dose favorise le rendement de coupures de chaînes et que ces coupures sont plus faibles dans les zones cristallines. Par ailleurs, bien que Colin, Richaud et al. [57] aient proposé un modèle cinétique pour la radio-oxydation de copolymères EPR, cela ne suffit pas pour décrire correctement le comportement

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

des EPDM radio-oxydées puisque le diène (par exemple l'ENB) possède une forte réactivité molaire et peut modifier les cinétiques de dégradation.

Pour conclure, diverses approches permettent de décrire les mécanismes cinétiques de dégradation des polymères sous un vieillissement donné mais aucune ne semble universelle donc le choix du modèle de dégradation ainsi que des hypothèses de départ sont essentielles pour la détermination d'un modèle cinétique adapté.

2.3 Influence de la composition chimique

2.3.1 Le ratio PE/PP

Dans la littérature, les cinétiques de dégradation des EPDM ont été déterminées pour des irradiations γ réalisées sous vide [58, 59]. Or, nous désirons dégrader nos EPDM sous oxygène donc ces données ne nous sont pas utiles. En effet, nous avons pu voir que les mécanismes de dégradation dépendent des conditions environnementales. Pour s'approcher au mieux du comportement des EPDM dans les conditions désirées, étudions la dégradation du PE, du PP et des EPR sous radio-oxydation.

La radio-oxydation à température ambiante du PE pur non réticulé et en absence de réticulant [60] (à un débit de 2.5kGy/h) montre 2 comportements différents sur une échelle d'irradiation de 0kGy à 2000kGy : jusqu'à 500kGy un mécanisme de réticulation prédomine tandis que de 500kGy à 2000kGy, les coupures de chaines sont majoritaires. Ainsi, le PE est dégradé sur le long terme par un important mécanisme de coupures de chaines. La radio-oxydation du PP non stabilisé [61] (à un débit de dose compris entre 0.1 et 10 kGy/h) a montré, même aux faibles doses, que le PP est très sensible à l'oxygène et qu'il subit des coupures de chaines du fait du nombre important d'hydrogènes des carbones tertiaires [50, 62].

Seguchi et al. [63] ont déterminé les cinétiques de coupures de chaînes (celles de réticulations ne sont pas données) d'un PE pur et d'un EPR tous deux γ-irradiés sous oxygène (à des doses comprises entre 100 et 300kGy) à température ambiante et à un débit de 5kGy/h. De ces expériences les auteurs ont trouvé que G_s = 4 ± 0.5 pour le PE pur alors que G_s = 1-2 pour un EPR contenant 72% de PE en masse. Ces résultats indiquent que le nombre de coupures serait plus faible pour les EPR que pour les PE purs ce qui parait surprenant puisque les PP purs (non stabilisés) sont connus pour ne pas être de bons candidats à une réticulation sous radio-oxydation. En réalité, les auteurs ont spécifié que chaque G_s a été mesuré par une

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

technique différente : la viscosité intrinsèque pour le premier et la pression osmotique pour le second ; donc leur comparaison pose question.

2.3.2 L'ENB

Comme il a été indiqué précédemment, Palmas et Orza [39, 64, 65] ont prouvé par RMN du solide que la réticulation thermique d'un EPDM-ENB ne permet pas la consommation complète des ENB. Sous radio-oxydation, Cambon et al. ont observé par analyse Infra-Rouge pour un EPDM-ENB non réticulé qu'à mesure que l'irradiation augmente, la proportion en double liaison de l'ENB diminue et qu'au-delà de 250kGy ils auraient tous disparu. Les mêmes auteurs ont également montré que la présence d'oxygène augmente le rendement de consommation des doubles liaisons de l'ENB [45] (noté *G(ENB)*) : sous oxygène *G(ENB)* = 32.1 et sous argon *G(ENB)* = 4.5.

La réactivité molaire de l'ENB a été mesurée par Jipa et al. [66, 67] en comparant la consommation d'oxygène d'un EPDM et d'un EPR ayant tous deux le même rapport PE/PP. Ces expériences ont permis de conclure que la réactivité molaire de l'ENB est 150 fois supérieure à celle des PE et des PP [66, 68-75] de par la facilité d'abstraction du H en position α de la double liaison. De plus, le rendement radiochimique de consommation d'oxygène $G(O_2)$ augmenterait avec la teneur en diènes.

Par ailleurs, la réticulation sous faisceau d'électron et sous radio-oxydation à 1kGy/h d'un EPDM et d'un EPR ayant même ratio PE/PP a montré que l'EPDM [66] [76] présente une densité de réticulation supérieure à l'EPR. Ainsi, sous vieillissement, la consommation de la double liaison de l'ENB engendrerait de la réticulation. Cependant, la réaction de l'ENB avec l'oxygène augmenterait la production d'espèces acides carboxyliques qui, d'après Cambon et al., induiraient des coupures de chaînes.

Par conséquent, la présence d'insaturations favoriserait les réactions de dégradation par coupures et réticulation. Néanmoins, la contribution quantitative des ENB sur les cinétiques de réticulation et de coupures de chaines des EPDM soumis à un vieillissement radio-oxydatif n'a pas encore été étudiée. De plus, combiner du PE à du PP et à de l'ENB peut complexifier la dégradation puisque le PE et l'ENB semblent pouvoir réticuler et couper sous radio-oxydation.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

2.3.3 Les additifs

Pour améliorer la tenue aux vieillissements des EPDM, des stabilisants et des antioxydants sont ajoutés à leur composition chimique. Rivaton et al. [76] ont montré pour un rayonnement γ que certains antioxydants, présentent un effet stabilisant. Afin de faciliter la compréhension de la radio-oxydation de nos EPDM, aucun antioxydant ne sera alors introduit.

2.4 Conséquences de l'irradiation : post-irradiation, chimie-cristallisation et modification des propriétés mécaniques

Gamlin et al. et Assink et al. [54, 77] [78] ont constaté que l'irradiation d'un EPDM pouvait avoir peu d'effet pendant l'irradiation mais un effet important au cours de l'entreposage : c'est la post-irradiation. La migration des radicaux piégés dans la phase cristalline parfois présente, peut être considérée comme responsable de ces effets post-dégradants tout comme la lente décomposition du radical hydroperoxyde [48, 79] [80]. Cependant, le rôle des cristallites est observable uniquement pour des polymères semi-cristallins ayant une teneur en cristallites supérieure à 10% en masse car en dessous de cette teneur, la taille des cristaux est trop faible pour y abriter des radicaux [81] [82] [83] [84].

La dégradation radiochimique des EPDM a également des conséquences sur leurs microstructures ainsi que sur leurs propriétés mécaniques. Par exemple, Seguchi et al. [85] puis Salvatierra et al. [86] ont pu remarquer dans le cas d'EPDM irradiés par un faible flux neutronique, une augmentation de la teneur en cristaux lorsqu'ils sont sujets à une irradiation sous oxygène [87] [88]. Ce comportement est expliqué par un mécanisme de chimie-cristallisation pendant l'irradiation. Les neutrons produisent des coupures de chaînes et les produits relatifs aux coupures possèdent alors une plus grande mobilité qu'avant dégradation. Ces fragments peuvent ensuite cristalliser en de nouveaux cristaux ou participer à la croissance de cristaux existants. Cette chimie-cristallisation a aussi été mise en évidence, même si elle y est bien moins importante, dans le cas d'EPDM et d'EPDM chargés ATH par Planès et al.[89].

Les propriétés mécaniques des EPDM sont également altérées par l'irradiation. Planès et al. [89] se sont intéressés aux propriétés mécaniques d'un EPDM réticulé (de composition chimique massique 75% de PE, 24.2% de PP et 0.8% d'ENB) γ-irradié à 1.3kGy/h à température ambiante. Lorsqu'il est testé à 80°C (température supérieure à celle de fusion de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

ses cristaux) le module du matériau croit de 0kGy à 50kGy du fait d'un mécanisme de réticulation puis décroit jusqu'à 510kGy à cause des importantes coupures de chaines. Aux grandes déformations, σ_{break} diminue régulièrement avec la dose alors que ε_{break} diminue jusqu'à 300kGy puis augmente légèrement jusqu'à 510kGy. Ces évolutions sont différentes de celles mesurées à 25°C où la cristallinité et la chimie-cristallisation atténuent fortement les conséquences de la dégradation : σ_{break} et ε_{break} diminuent jusqu'à 165kGy puis se stabilisent jusqu'à 510kGy mais restent quelle que soit la dose, supérieures à celles mesurées à 80°C.

Les auteurs ont également étudié l'influence de la température d'irradiation. Lorsqu'ils sont irradiés à 80°C, leurs propriétés mécaniques sont beaucoup plus fortement altérées que pour une irradiation à 25°C.

3 Matériaux chargés

3.1 Les charges et leur influence sur les propriétés aux faibles déformations

3.1.1 Généralités sur les charges

Les élastomères sont le plus souvent mélangés à des charges dont la nature dépend des propriétés et des applications souhaitées : augmentation du module, de la contrainte et de l'élongation à rupture, de la résistance à la fatigue ou à l'abrasion…

De manière générale, le caractère renforçant des charges varie avec leur fraction volumique. Elles peuvent être [90] très peu renforcantes (talc, craie naturelle), semi-renforçantes (kaolins) ou renforçantes (silice, noir de carbone, carbonates de calcium) en fonction de :

- La surface spécifique : c'est la surface développée de la charge par unité de masse. Plus la taille de la charge est petite plus sa surface spécifique est grande plus l'interaction charge-matrice sera importante.
- La structure : on parle d'agrégats pour les nanoscopiques, c'est la structure primaire. Une attraction plus faible existe aussi entre les agrégats et conduit à la formation de la structure secondaire sous forme d'agglomérats. La structure secondaire peut être détruite lorsqu'une sollicitation mécanique est appliquée (voir **Figure 1.18.**).
- L'activité chimique de la surface : elle permet de contrôler la compatibilité entre la charge et le matériau et la force des interactions entre ces deux phases dans le matériau

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

final. Dans le cas de liaison faible, l'énergie de surface [90] [91] détermine les interactions charge-charge et charge-matrice et se divise en deux composantes : $\gamma = \gamma^d_s + \gamma^{sp}_s$ où γ^d_s est la composante dispersive correspondant aux interactions entre la matrice et la charge et γ^{sp}_s est la composante spécifique ou polaire dont dépendent souvent les interactions charge – charge. On peut aussi lier de manière covalente la charge au polymère en général via un traitement de surface des charges spécifiques.

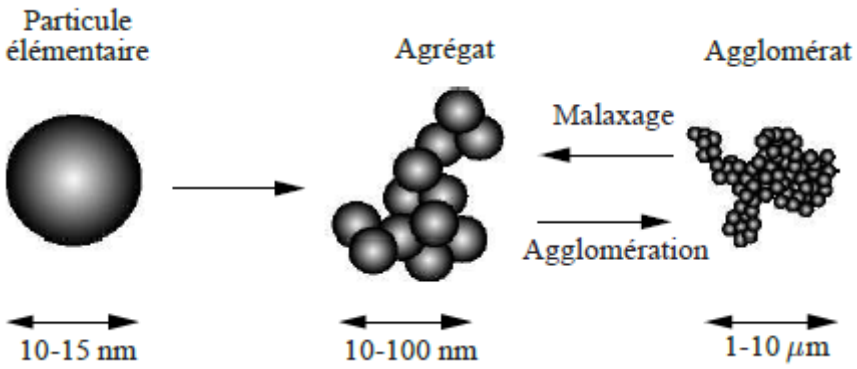


Figure 1.18. Tailles des différentes structures.

Les noirs de carbone [92] s'incorporent par exemple très facilement dans les élastomères puisque leur nature chimique est proche de celle des polymères tandis que pour la silice ou les Trihydrates d'Aluminium (ATH), un traitement de surface (qui modifie l'activité chimique de la charge) [93] [1] [94] est nécessaire.

3.1.2 Effet de la charge sur le module

Au-dessus d'une certaine teneur en charge on atteint le seuil de percolation [95-97], on parle alors de réseau continu de charges. Ce réseau peut être formé de liaisons directes (charges – charges) ou de liaisons charge – matrice – charge. Une partie du polymère peut être complètement isolée et ne participera plus au comportement global du matériau : cette partie est dite « occluse » [69] (Figure 1.19.).

Dans le cas d'une bonne interaction matrice-charge, on est en présence d'un polymère lié : ce polymère ne peut être séparé des charges par dissolution dans un solvant [98, 99] ; sa teneur dépend des paramètres de la charge à savoir sa fraction volumique [100] [99], sa surface spécifique, sa structure [99] et son énergie de surface [101].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

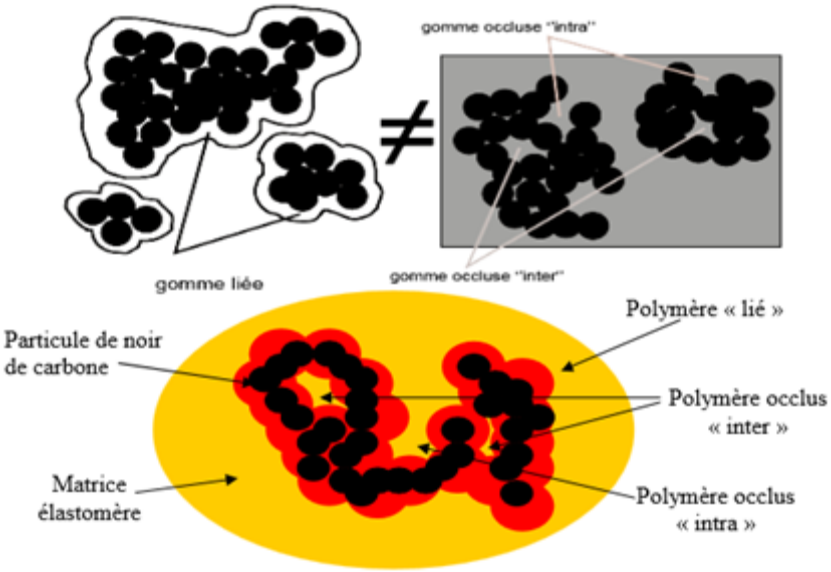


Figure 1.19. Représentation du polymère lié et du polymère occlus dans le cas d'un élastomère chargé noir de carbone.

Par ailleurs, la charge peut induire une modification de la structure cristalline en jouant le rôle de nucléant pour la cristallisation, en réduisant la mobilité des chaînes polymères proches de la charge et donc en limitant la croissance des cristallites, ou simplement par gène stérique. O.Aso et al. et Kuo et al. [102] [103] ont par exemple prouvé que l'incorporation de charges silice traitées ou non traitées augmentait respectivement la cristallinité du PET et du PEEK via une nucléation hétérogène à la surface des particules (la température de cristallisation pendant le refroidissement serait même augmentée dans les 2 cas). En conséquence, cela peut entrainer la formation d'un réseau mixte charge-lamelle cristalline dont les conséquences seront importantes au niveau des propriétés mécaniques.

3.1.3 Modèles de renforcement

Pour rendre compte du renforcement apporté par les charges sur les propriétés mécaniques des composites, il est indispensable de connaitre au préalable les propriétés élastiques de chacune des 2 phases ainsi que les paramètres de la charge (fraction volumique, morphologie, type d'interaction charge-charge et matrice-charge). Un modèle simple de renforcement concerne l'incorporation en faible quantité (cas dilué) d'inclusions rigides (charges), sphériques, incompressibles dans une matrice homogène :

$$E_c = E_m(1+2.5\,\varphi_f) \quad \text{(Eq. 1.23.)}$$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Où φ_f est la fraction volumique de charge, E le module élastique et les indices c, m et f représentant respectivement le composite, la phase polymère et les charges. Cette relation est équivalente à celle d'Einstein [104] pour la viscosité de sphères diluées dans un fluide incompressible. Néanmoins, elle reste éloignée de la réalité car elle ne tient pas compte des interactions entre les charges et n'est valable que pour les milieux très dilués. Guth et Gold [105] ont alors introduit un second terme pour rendre compte des interactions hydrodynamiques:

$$E_c = E_m (1+2.5\varphi_f + 14.1\ \varphi_f^2) \quad \text{(Eq. 1.24.)}$$

Cette équation est valable pour des particules de diamètre supérieur à 100nm introduites en une quantité pouvant aller jusqu'à 20% volumique [106]. Afin, de tenir compte de l'agrégation et de l'anisotropie des charges, Guth et al. [107] ont ensuite proposé une modification de l'équation précédente :

$$E = E_0 (1+ 0.67.\ f_f\ .\ \varphi + 1.62.\ f_f^{\,2}.\ \varphi^2) \quad \text{(Eq. 1.25.)}$$

Où f_f est le facteur de forme défini comme le rapport des axes d'un ellipsoïde enveloppé d'un agrégat moyen. Pour les forts taux de charges, Kraus et al. [108] trouvent un écart entre leurs expériences et ce modèle. D'autres modèles ont alors été développés pour des taux de charges importants comme le modèle autocohérent à 2+1 phases [109, 110] qui consiste à calculer les champs de déformation et de contrainte dans un Volumer Elementaire Représentatif constitué d'une inclusion sphérique que l'on enveloppe d'une couche de matrice, introduite dans le milieu équivalent homogène recherché.

3.2 Propriétés aux grandes déformations

3.2.1 Propriétés en rupture

L'incorporation de charges dans un élastomère modifie également le comportement mécanique de l'élastomère aux grandes déformations. En effet, elles entrainent une non-linéarité du comportement mécanique qui est d'autant plus marquée que le taux de déformation est important. Ce phénomène peut être observé même à des taux de déformation inférieurs à 1 pour lesquels le module de la matrice seule ne dépend pratiquement pas de l'amplitude de la sollicitation (déformation ou contrainte).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

L'évolution des propriétés mécaniques aux grandes déformations avec le taux de charge dépend de la nature de la charge, comme on peut le voir sur la **Figure 1.20.** En effet, alors que la déformation à rupture des caoutchoucs naturels chargés silice (de diamètre 7.2µm) ou carbone (de diamètre 9.1µm) décroit à mesure que le taux de charge augmente, elle augmente pour le carbonate de calcium (de diamètre 4.4µm). Aussi, alors que la contrainte à rupture augmente avec le taux de charges pour les deux premiers matériaux, elle diminue pour le dernier.

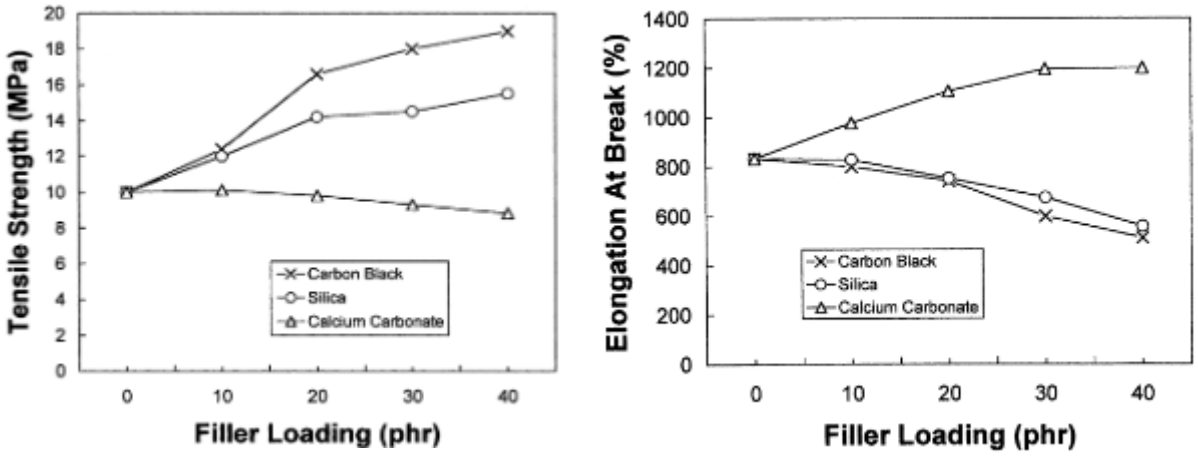


Figure 1.20. Effet de différents types de charges sur les EPDM : à gauche : sur la contrainte à rupture ; à droite : sur la déformation à rupture d'un caoutchouc naturel.

Dans le cas des EPDM chargés ATH, Planès et al. [111] ont pu montrer qu'incorporer 150phr de charges induisait une décroissance de la déformation à rupture alors que la contrainte à rupture augmentait. Ce comportement est équivalent à celui noté par exemple pour la silice (micronique) introduite dans le caoutchouc naturel **Figure 1.20.**

3.2.2 Mécanismes de rupture

Pour estimer les mécanismes d'endommagement des composites, il convient d'analyser le matériau à trois échelles décroissantes (**Figure 1.21.**):

- Le composite à l'échelle macroscopique qui est globalement homogène (**Figure 1.21. (1)**)
- A l'échelle mésoscopique donc au niveau de la matrice et des agglomérats de charges (**Figure 1.21. (2)**)
- A l'échelle microscopique au niveau de l'interface chaîne polymère – charge (**Figure 1.21. (3)**)

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

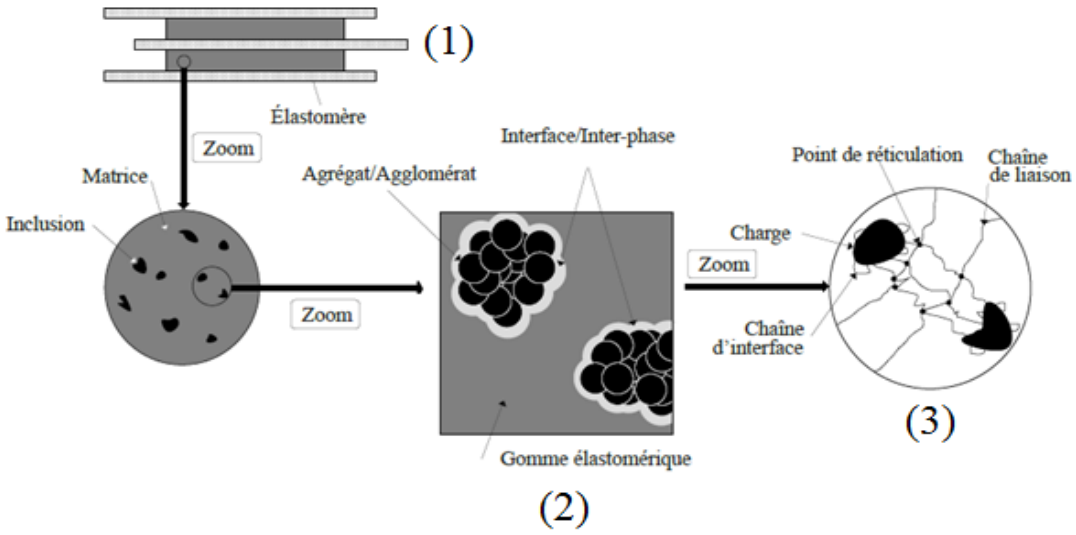


Figure 1.21. Observation macro-méso-micro d'un élastomère réticulé chargé [112].

L'endommagement des élastomères chargés peut alors avoir lieu de différentes manières :

- la rupture des liaisons charges-chaînes et des chaînes elles-mêmes (Figure 1. 22.).
- la décohésion des charges et de la matrice, c'est à dire une diminution de la surface d'interface (Figure 1. 22.).
- la rupture des agglomérats.
- la propagation de fissures engendrée par ces trois phénomènes.

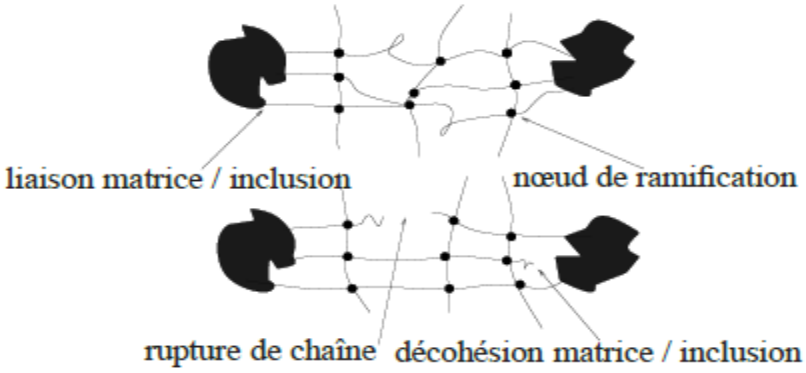


Figure 1. 22. Mécanismes d'endommagement d'élastomères chargés.

En fonction de la dispersion des charges, on va pouvoir distinguer deux cas [90] :

- La dispersion des charges est mauvaise, l'agglomération des particules provoque alors en leur sein une forte concentration de contraintes, une décohésion et de la cavitation puis une fissure avancée.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

- La dispersion est bonne. La taille des charges joue alors un rôle important : les propriétés mécaniques de nanocomposites sont généralement meilleures que celles des microcomposites (pour un même type de charge). Le procédé de fissuration va dépendre de l'interaction entre la charge et la matrice [113-120] :
  - Si l'interaction charge – matrice est faible (pas de traitement de surface) il y a décohésion entre la charge et la matrice (à partir de la surface de la charge) induite par la formation de vides. Une craquelure latérale est parfois observée proche du bord de la région de décohésion.
  - Si l'interaction entre la matrice et la charge est bonne (favorisée par la présence d'un traitement de surface de la charge) la rupture initiale apparaît proche de l'inclusion par rupture interne de l'élastomère.

3.3 EPDM chargés ATH

3.3.1 Généralités sur les ATH

Les charges ATH (trihydroxydes d'aluminium mais aussi trihydrates d'aluminium) sont des charges minérales [121] [122] existantes sous trois formes qui se différencient par l'ordre d'empilement des feuillets qui les constituent: la gibbsite, la bayerite (la forme majoritaire) et la nordstrandite. La bayérite $Al(OH)_3$ présente une structure lamellaire formée d'une succession de plans d'octaèdres AlO_6 séparés par des liaisons H dans lesquels les ions Al^{3+} sont réunis entre eux au sein des feuillets par des doubles ponts hydroxo (**Figure 1. 23.**), chaque octaèdre étant lié à trois autres par trois de ses arêtes.

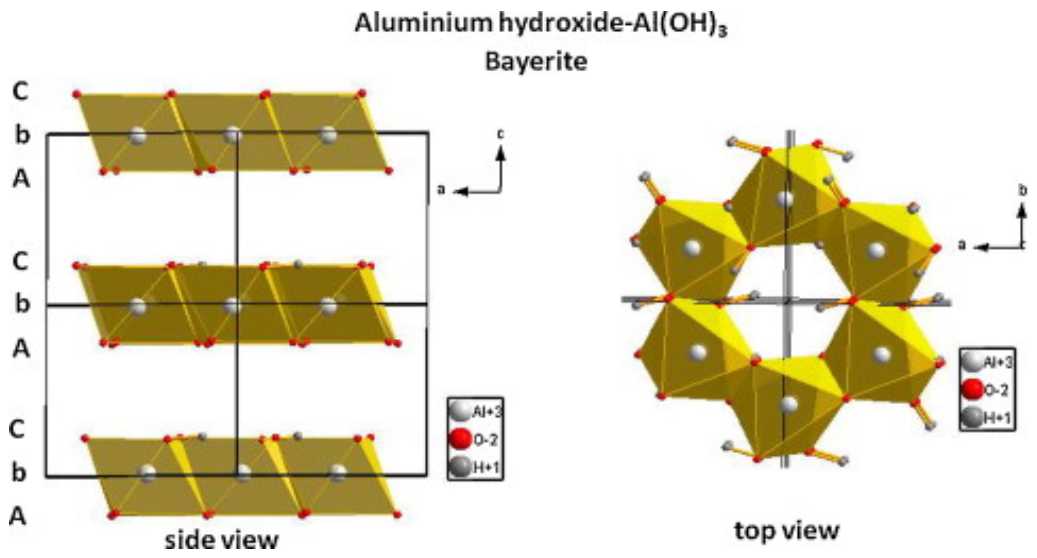


Figure 1. 23. Structure de la bayerite [123].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

La coordinence et la symétrie du cation (Al^{3+}) vont influencer les propriétés acido-basiques de la charge soit son activité chimique, et la cohésion du solide. En effet, un environnement tétraédrique engendre plus d'acidité qu'un site octaédrique. De plus, la liaison M-O(H) et plus particulièrement la forte électronégativité de l'oxygène rendent plus labile l'hydrogène et crée de l'acidité de Brønsted capable de modifier la réactivité chimique de la charge.

Ces charges sont introduites dans les EPDM pour la confection d'isolants de câbles électriques des centrales nucléaires car elles leurs permettent d'améliorer leurs propriétés mécaniques et surtout confèrent au matériau un caractère dit ignifugeant. Portées à haute température, ces charges limitent la propagation du feu suite à une perte massique de 35%, relative à un départ d'eau, selon les mécanismes suivants [122] :

- Autour de 225°C : on a formation de la fraction transitoire de pseudo-boehmite [124] selon la réaction :

$$Al(OH)_3 \downarrow \rightarrow AlO(OH) \downarrow + H_2O.$$

  Pour une poudre de bayerite de granulométrie fine (<30µm), seule la transformation directe en alumine de transition à 300°C serait observée. Elle correspond au départ de l'eau libre.

- Autour de 300°C: on observe la déshydratation de la charge, par la transformation des hydroxydes en eau et ce selon la réaction:

$$2Al(OH)_3 \downarrow \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O\uparrow$$

- Autour de 500°C : il y a transformation de la pseudo-boehmite formée à 225°C en alumine de transition selon la réaction :

$$2AlO(OH) \downarrow \rightarrow Al_2O_3\downarrow + H_2O \uparrow$$

En résumé, les charges ATH possèdent un équilibre thermodynamique entre $Al(OH)_3$ et Al_2O_3 dont la forme dominante dépend de la température [125]. Leur dégradation thermique consiste en une déshydratation endothermique qui leur permet l'absorption des calories libérées dans la zone de dégradation du matériau, l'énergie disponible pour la poursuite de la dégradation étant ainsi réduite [121]. La libération d'eau refroidit le système et dilue les gaz dans la zone de flamme. De plus, après ignition en surface du matériau, la pellicule protectrice

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

formée joue un rôle de bouclier thermique. Cette protection engendre une « sécurité » du câble qui ne peut alors s'enflammer qu'à très haute température.

Par surcroît, Plentz et al. [126] ont montré que plus elles sont grosses plus les propriétés de retardateur de flamme sont réduites.

Malgré l'importante utilisation des ATH dans la formulation de composites à base d'élastomères, de résines thermodurcissables et de thermoplastiques, son utilisation est limitée aux polymères dont la mise en œuvre n'excède pas 200°C. En dépit de son prix attractif, ce type de charge possède un désavantage majeur, celui de nécessiter un taux d'incorporation élevé (souvent >50% massique) pour conférer des performances (notamment mécaniques) acceptables. L'usage de nanocomposites est donc une voie en développement.

3.3.2 Dégradation des EPDM chargés ATH

Rappelons que la dégradation radiolytique des élastomères entraîne des modifications de structure à cause de coupures de chaînes, de réticulation et de la formation de produits d'oxydation greffés à la matrice. De manière générale, l'ajout de charges modifie le comportement sous irradiation [127] [45] [128] :

- Elles peuvent conduire à une hétérogénéité de la diffusion de l'oxygène, modifiant ainsi les mécanismes de dégradation. La perméabilité des charges au gaz étant plus faible que celle de la matrice, leur présence engendrera une variation du profil d'oxydation si l'irradiation n'est pas faite sous une atmosphère saturée en oxygène.

- Si les charges ne sont pas inertes sous rayonnement γ elles sont capables d'induire leur propre mécanisme de dégradation qui ainsi altère leur surface et les interactions avec la matrice ou entraîne des réactions charge-polymère.

- La complexité du couplage charge-matrice et du comportement mécanique du matériau résultant, rendent l'évaluation des conséquences de l'irradiation complexe puisqu'on a alors modification de la matrice et de l'interaction charge-matrice.

- Si le polymère est semi-cristallin, l'irradiation peut avoir un effet sur le réseau mixte cristallites-charges.

Dans le cas des EPDM chargés ATH (traitée et non traitée, de 2µm de diamètre et en quantité de 35% volumique) radio-oxydés à 1kGy/h, une perte du renforcement a été observée avec la dose. Ce phénomène a été attribué par Planès et al.[111] à un effet accélérateur de la

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

dégradation de la matrice par la charge. Pour expliquer cet effet, les auteurs se sont inspirés de l'étude de Pushkareva et al. [129] qui ont étudié l'évolution des ATH purs sous bombardement électronique. Dans ces conditions, une excitation locale des électrons de valence des ATH et la complète ionisation des atomes par les électrons incidents détruiraient les liaisons chimiques de la charge, la déshydraterait et réarrangerait ses atomes. Cette déshydratation entrainant la formation de radicaux localisés à la surface de la charge, Planès et al. ont admis que ces derniers étaient également générés au cours de l'irradiation de leurs EPDM chargés ATH et donc qu'ils étaient responsables de la dégradation plus rapide des EPDM.

En réalité, l'influence des charges ATH sur la dégradation des polymères a été peu étudiée dans la littérature, aucune autre étude référencée ne confirme cet effet dégradant des ATH. Cependant, d'autres charges, notamment les hydroxydes de magnésium ($Mg(OH)_2$), qui sont également ignifugeantes et qui sont utilisées dans les isolants électriques pour les mêmes motifs que les ATH, ont déjà été étudiées. Des charges $Mg(OH)_2$ ont été introduits dans un PE non réticulé qui a ensuite été γ-irradié sous air à 1kGy/h. A mesure que l'irradiation augmente, Yang et al. [130] ont remarqué par Infra-Rouge que ces charges perdent leurs OH de surface, qu'elles se déshydratent et qu'elles subissent une modification de structure. Ce résultat a été confirmé par diffraction X notamment par l'apparition d'une nouvelle structure, MgO.

Kumar et al. [131] se sont quant à eux intéressés à la photo-oxydation des EPDM chargés hydroxyde double-couche LDH (Layered Double Hydroxides) et à celle des EPDM purs. Une accélération de la photo-oxydation a été notée dans le cas des EPDM chargés et qui proviendrait, d'après les auteurs, des résidus de métaux de transition issus de la mise en œuvre des charges. En effet, ces derniers catalyseraient la décomposition des hydroperoxydes en alkoxy ou en radicaux peroxy [131] (**Figure 1.23.**) :

$$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow RO_2^{\cdot}$$
$$RO_2^{\cdot} + RH \rightarrow ROOH + R^{\cdot}$$
$$ROOH + M^{II} \rightarrow RO^{\cdot} + M^{III}OH$$
$$M^{III}OH + ROOH \rightarrow M^{III}OOR + H_2O$$
$$M^{III}OOR \rightarrow M^{II} + ROO^{\cdot}$$
$$M^{III}OOR \rightarrow MO^{\cdot} + RO^{\cdot}$$
$$RO^{\cdot} + RH \rightarrow ROH + R^{\cdot}$$

Figure 1. 24. Mécanisme chimique de dégradation par les charges LDH.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Pour résumer, les charges (ATH, LDH et $Mg(OH)_2$) semblent contribuer à la dégradation des polymères soumis à un vieillissement donné. Cependant, les mécanismes de dégradation par la charge ne sont pas clairement établis.

3.3.3 Propriétés mécaniques des EPDM chargés ATH irradiés

Planès et al. ont également suivi les propriétés mécaniques à 80°C des EPDM chargés ATH à différents taux de charges. Aux grandes déformations, les EPDM chargés 32phr d'ATH ont montré une forte augmentation de la déformation à rupture avec l'irradiation, mais une contrainte à la rupture restée constante. Ainsi, il a été envisagé que la dégradation de la matrice entraine la décohésion des charges qui permettrait d'améliorer l'allongement à rupture. Par ailleurs, ce même comportement avec la dose a été noté pour un EPDM chargé 150phr d'ATH. Cependant, lorsque ces 150phr de charges sont traitées vinyltriméthoxysilane, l'allongement à rupture décroit jusqu'à 310kGy, comme pour la matrice pure [132]. Le traitement de surface diminuerait ce mécanisme de décohésion puisque ce n'est qu'à partir de 310kGy que son allongement à rupture augmente.

Lorsque ces matériaux sont testés à 25°C, la présence de cristaux permet, tout comme pour la matrice pure, d'atténuer les conséquences de l'irradiation sur les propriétés en rupture.

Peu d'études portent sur la dégradation des propriétés mécaniques des EPDM chargés ATH, l'influence de la composition chimique de l'EPDM sur l'évolution de ses propriétés en rupture sous irradiation reste inconnue.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

État de l'art : bilan

L'influence de la composition chimique des EPDM sur leur degré de réticulation et sur leur microstructure semble plutôt bien connue de la littérature. Néanmoins, elle reste partiellement comprise quand ces matériaux sont radio-oxydés. En effet, bien que la radio-oxydation du PE, du PP et des EPR ait déjà été étudiée, l'effet de la composition chimique des EPDM et plus particulièrement de l'ENB et du rapport PE/PP sur les cinétiques de dégradation (sous un environnement radio-oxydant) reste à estimer. Ainsi, deux compositions chimiques seront choisies pour la suite de ce travail : l'une amorphe et l'autre semi-cristalline toutes deux ayant même taux d'ENB. De plus, pour enrichir nos discussions nous comparerons nos résultats à ceux de l'étude de Planès et al. sur un matériau qui possède le même rapport PE/PP que notre EPDM semi-cristallin, mais un taux d'ENB bien plus faible.

Par ailleurs, le nombre d'études portant sur l'évolution des propriétés mécaniques des EPDM radio-oxydés étant relativement faible, nous étudierons également leurs propriétés jusqu'à la rupture. Nous étudierons pour la caractérisation de la rupture une méthodologie décrite dans la littérature, celle du CTOD, permettant d'estimer l'énergie de déchirure de nos matériaux avant et après irradiation. Nos résultats seront alors comparés au modèle de rupture de Lake et Thomas.

En outre, pour l'application visée, les EPDM sont également mélangés à des charges ATH. L'influence de ces charges dans la dégradation radio-oxydante des EPDM demande à être confirmée et les mécanismes mis en jeu à être clarifiés. Pour y parvenir, nous étudierons, en diversifiant nos techniques d'analyse, l'influence des différents paramètres tels que le taux de charge, sa taille, la force de l'interaction charge-matrice, sur la dégradation de nos EPDM chargés.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Références

1. Tressaud, A., E. Durand, and C. Labrugère, *Surface modification of several carbon-based materials: comparison between CF4 rf plasma and direct F2-gas fluorination routes.* Journal of Fluorine Chemistry, 2004. **125**(11): p. 1639-1648.
2. M Klüppel, R.S., *Structure and properties of reinforcing fractal filler networks in elastomers.* Rubber chemistry and technology, 1997.
3. Mark, J., *Physical properties of polymers handbook.* 2007.
4. Rubinstein, M. and R.H. Colby, *Polymer physics*2003: OUP Oxford.
5. Grobler, J.H.A. and W.J. McGill, *Effect of network heterogeneity on tensile and tear strengths of radiation, peroxide, efficient and conventional cured polyisoprene.* Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1994. **32**(2): p. 287-295.
6. Arruda, E.M. and M.C. Boyce, *A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials.* Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1993. **41**(2): p. 389-412.
7. A.Griffith, *The phenomena of rupture and flow in solids.* Phyl. Trans. Roy.c., 1920. **221**: p. 33.
8. Rivlin, R.S. and A.G. Thomas, *Rupture of rubber. I. Characteristic energy for tearing.* Journal of Polymer Science, 1953. **10**(3): p. 291-318.
9. Rublon, P., *Etude expérimentale multi-échelle de la propagation de fissure de fatigue dans le caoutchouc naturel*, 2013, Ecole centrale de nantes-ECN.
10. Lake, G.J. and A.G. Thomas, *The Strength of Highly Elastic Materials.* Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1967. **300**(1460): p. 108-119.
11. Greensmith, H., *Rupture of rubber. XI. Tensile rupture and crack growth in a noncrystallizing rubber.* Journal of Applied Polymer Science, 1964. **8**(3): p. 1113-1128.
12. Lake G.J., T.A.G., *Strength* In Gent A.N. editor. Engineering with rubber, How to design rubber components, 2nd edition 2001.
13. G.F.Rosengren, J.R.R.a., *Plane strain deformation near a crack tip in a power-law hardening material.* J.Me&.Phys.Solids, 1968. **16**: p. 1-12.
14. Zhu, X.-K. and J.A. Joyce, *Review of fracture toughness (G, K, J, CTOD, CTOA) testing and standardization.* Engineering Fracture Mechanics, 2012. **85**(0): p. 1-46.
15. Bárány, T., T. Czigány, and J. Karger-Kocsis, *Application of the essential work of fracture (EWF) concept for polymers, related blends and composites: A review.* Progress in Polymer Science, 2010. **35**(10): p. 1257-1287.
16. H.-N., V., *Étude des relations microstructure-propriétés de polymères semi-cristallins par la méthode "Essential Work of Fracture".* École doctorale: Matériaux de Lyon, 2009.
17. Reincke, K., W. Grellmann, and G. Heinrich, *Investigation of Mechanical and Fracture Mechanical Properties of Elastomers Filled with Precipitated Silica and Nanofillers Based upon Layered Silicates.* Rubber chemistry and technology, 2004. **77**(4): p. 662-677.
18. Ramorino, G., Agnelli, S., De Santis, R., Riccò, T. *Investigation of fracture resistance of natural rubber/clay nanocomposites by J-testing.* Engineering Fracture Mechanics, 2010. **77**(10): p. 1527-1536.
19. S. Agnelli, G.R., S. Passera, J. Karger-Kocsis, T. Riccò, *Fracture resistance of rubbers with MWCNT, organoclay,silica and carbon black fillers as assessed by the J-integral : Effects of rubber type and filler concentration.* eXPRESS Polymer Letters, 2012. **6**: p. 581–587.
20. Andrews, E.H. and E.W. Billington, *Generalized fracture mechanics.* Journal of Materials Science, 1976. **11**(7): p. 1354-1361.
21. Andrews, E.H. and Y. Fukahori, *Generalized fracture mechanics.* Journal of Materials Science, 1977. **12**(7): p. 1307-1319.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

22. Abdelaziz, M.N., R. Neviere, and G. Pluvinage, *Experimental investigation of fracture surface energy of a solid propellant under different loading rates.* Engineering Fracture Mechanics, 1988. **31**(6): p. 1009-1026.
23. Gabrielle, B., *Etude du renforcement et de la résistance à la propagation d'entaille dans les élastomères renforcés* Thèse de l'université de Lyon, 2010. **École doctorale matériaux**.
24. Miquelard-Garnier, G., *Synthèse et propriétés mécaniques d'hydrogels polyélectrolytes modifiés par des groupements hydrophobes*, 2007, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
25. Cristiano, A., *Fracture by cavitation of model polyurethane elastomers*, 2009, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
26. Gent, A.N. and R.H. Tobias, *Threshold tear strength of elastomers.* Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1982. **20**(11): p. 2051-2058.
27. Ahagon, A. and A.N. Gent, *Threshold fracture energies for elastomers.* Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1975. **13**(10): p. 1903-1911.
28. Bhowmick, A., A. Gent, and C. Pulford, *Tear strength of elastomers under threshold conditions.* Rubber chemistry and technology, 1983. **56**(1): p. 226-232.
29. Hamed, G.R. and N. Rattanasom, *Effect of Crosslink Density on Cut Growth in Gum Natural Rubber Vulcanizates.* Rubber chemistry and technology, 2002. **75**(2): p. 323-332.
30. GFP, *Synthèse, propriétés et technologie des élastomères.* 1984. **3**.
31. Celette, N., *Vieillissement sous irradiation d'EPDM : modification des propriétés d'usage.* Ecole doctorale: Matériaux Polymères & Composites, 2001.
32. Vallat, M.F., F. Ruch, and M.O. David, *A structural study of EPDM networks—the influence of the crosslinking mode on their microscopic structure.* European Polymer Journal, 2004. **40**(7): p. 1575-1586.
33. Carrega, M., *Matériaux Industriels - Matériaux Polymères.* Dunod, 2000: p. 550-553.
34. Cheremisinoff, N.P., *Spotlight on EPDM Elastomers.* Polymer-Plastics Technology and Engineering, 1992. **31**(7-8): p. 713-744.
35. J, C., *Synthèse, Propriétés et Technologie des Elastomères.* IFOCA-GFP, 1984. **ch II et III**
36. sons, J.W.a., *Radiation Curing.* RuEncyclopedia of Polymer Science and Engineering, 1988. **13**.
37. Kutz, M., *Applied Plastics Engineering Handbook, Processing and Materials* Plastics Design Library, 2011. **A**
38. Dixon, K., *D ecomposition R atesof O rganic F ree R adical I nitiators.* 1999.
39. Orza, R.A., P. C. M. M. Magusin, V. M. Litvinov, M. van Duin and M. A. J. Michels., *Mechanism for Peroxide Cross-Linking of EPDM Rubber from MAS 13C NMR Spectroscopy.* Macromolecules, 2009. **42**(22): p. 8914-8924.
40. H.G.Dikland, G., *Influence of chemical composition and molecular structure of EPDM on peroxide crosslinking efficiency.* RUBBERCON, 1995: p. 413-416.
41. R.A. Orza, P. C. M. M. Magusin, V. M. Litvinov, M. Van Duin, M. A. J. Michels, *Solid-State 1H NMR Study on Chemical Cross-Links, Chain Entanglements, and Network Heterogeneity in Peroxide-Cured EPDM Rubbers.* Macromolecules, 2007. **40**(25): p. 8999-9008.
42. Yamazaki, T. and T. Seguchi, *Electron spin resonance study on chemical crosslinking reaction mechanisms of polyethylene using a chemical agent. V. Comparison with polypropylene and ethylene-propylene copolymer.* Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2000. **38**(18): p. 3383-3389.
43. Baldwin, F., *Polyolefin elastomers based on ethylene and propylene.* Rubber Chemistry and Technology, 1972.
44. Nakamura, T., O. Chaikumpollert, Y. Yamamoto, Y. Ohtake, S. Kawahara *Degradation of EPDM seal used for water supplying system.* Polymer Degradation and Stability, 2011. **96**(7): p. 1236-1241.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

45. Cambon, S., *Thèse: Etude du mécanisme de dégradation radiochimique d'un élastomère de type EPDM.* Ecole doctorale des Sciences Fondamentales, 2001.
46. J., V., *Plastiques : Vieillissement chimique.* Techniques de l'Ingénieur. **A-3151**.
47. S. Cambon, A.R., J-L. Gardette, *Mécanisme de dégradation radiochimique d'un élastomère de type EPDM.* Matériaux, 2002.
48. CLOUGH R.L., G.K.T., DOLE M., D.W. & Collyer A.A., *Irradiation Effects on Polymers.* in Clegg, 1991.
49. KURIYAMA, I., HAYAKAWA, N. NAKASE, Y., OGURA, J. YAGYU, H. & KASAI,K., , IEEE Transactions on Electrical Insulation, *KURIYAMA,I., HAYAKAWA, N. NAKASE, Y., OGURA, J. YAGYU, H. & KASAI,K., Effect of dose rate on degradation behavior of insulating polymer materials, IEEE Transactions on Electrical Insulation.* EI, 1979. **14**(5): p. 272-277.
50. Gillen, K.T. and R.L. Clough, *Occurence and implications of radiation dose-rate effects for material aging studies.* Radiation Physics and Chemistry (1977), 1981. **18**(3–4): p. 679-687.
51. Esnouf, S., *Vieillissement des polymères sous irradiation- comparaison des différents modèles prédictifs.* note technique SRSIM n°2, 1997.
52. Verdu J., Audouin L., *Vieillissement des élastomères hydrocarbonés : Aspects cinétiques. (Première partie)*. Vol. 85. 1997, Les Ulis, FRANCE: EDP Sciences.
53. Geuskens, G. and M.S. Kabamba, *Photo-oxidation of polymers—Part V: A new chain scission mechanism in polyolefins.* Polymer Degradation and Stability, 1982. **4**(1): p. 69-76.
54. C. Gamlin, N.D., N. Roy-Choudhury, and J.M. D. Kehoe, *Influence of ethylene–propylene ratio on the thermal degradation behaviour of EPDM elastomers* Thermochimica acta, 2001.
55. Kelidj, N., *Thèse: Viellissement d'isolants de câbles polyethylène en ambiance nucléaire.* ecole doctorale: Sciences des Métiers de l'Ingénieur, 2006.
56. Decker, C., F.R. Mayo, and H. Richardson, *Aging and degradation of polyolefins. III. Polyethylene and ethylene–propylene copolymers.* Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1973. **11**(11): p. 2879-2898.
57. Colin, X., Emmanuel Richaud, J.Verdu, C.Monchy-Leroy *Kinetic modelling of radiochemical ageing of ethylene–propylene copolymers.* Radiation Physics and Chemistry, 2010. **79**(3): p. 365-370.
58. Mark, J.E., *Physical Properties of polymers Handbook. Second Edition.* Springer-Verlag New York Inc, 2007.
59. Makuuchi, K. and S. Cheng, *Radiation processing of polymer materials and its industrial applications*2012: John Wiley & Sons.
60. Al-Ali, M., N.K Madi, Nora J.Al Thani, M.El-Muraikhi, A.Turos, *Mechanical and thermal properties of gamma-ray irradiated polyethylene blends.* Vacuum, 2003. **70**(2–3): p. 227-236.
61. Clough, R.L., K.T. Gillen, and C.A. Quintana, *Heterogeneous oxidative degradation in irradiated polymers.* Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1985. **23**(2): p. 359-377.
62. Perera, R., R Perera, C Albano, J González, P Silva, M Ichazo, *The effect of gamma radiation on the properties of polypropylene blends with styrene–butadiene–styrene copolymers.* Polymer Degradation and Stability, 2004. **85**(2): p. 741-750.
63. Seguchi, T., et al., *Radiation induced oxidative degradation of polymers—II: Effects of radiation on swelling and gel fraction of polymers.* Radiation Physics and Chemistry (1977), 1982. **19**(4): p. 321-327.
64. P. Palmas, R. Colsenet, L. Lemarié, M. Sebban, *Ageing of EPDM elastomers exposed to γ-radiation studied by 1H broadband and 13C high-resolution solid-state NMR.* Polymer, 2003. **44**(17): p. 4889-4897.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

65. P. Palmas, L. Le Campion, C. Bourgeoisat, L. Martel *Curing and thermal ageing of elastomers as studied by 1H broadband and 13C high-resolution solid-state NMR.* Polymer, 2001. **42**(18): p. 7675-7683.

66. Zaharescu, T. and S. Jipa, *Evaluation of radiochemical effects in ethylene-propylene elastomers.* Polymer Testing, 1997. **16**(2): p. 107-113.
67. Zaharescu, T., S. Jipa, and R. Setnescu, *Degradation evaluation by radiochemical yields.* Polymer Testing, 1997. **16**(5): p. 491-496.
68. J. Davenas, I.S., N. Celette, S. Cambon, J.L. Gardette, and L.V. A. Rivaton, *Stability of polymers under ionising radiation: The many faces of radiation interactions with polymers.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 2002. **191**: p. 653–661.

69. A.I.MEDALIA, *Electrical conduction in carbon black composites.* Rubber chemistry and technology, 1986.
70. Basfar, A.A., M.M. Abdel-Aziz, and S. Mofti, *Accelerated aging and stabilization of radiation-vulcanized EPDM rubber.* Radiation Physics and Chemistry, 2000. **57**(3–6): p. 405-409.
71. F. Delor, G. Teissedre, M. Baba, J. Lacoste, *Ageing of EPDM—2. Role of hydroperoxides in photo- and thermo-oxidation.* Polymer Degradation and Stability, 1998. **60**(2–3): p. 321-331.

72. Flory, P.J., *Principles of polymer chemistry.* Press, 1953.
73. Pandey, J.K., K. Raghunatha Reddy, A. Pratheep Kumar, R.P. Singh, *An overview on the degradability of polymer nanocomposites.* Polymer Degradation and Stability, 2005. **88**(2): p. 234-250.

74. Wang, Q. and H. Ye, *Effects of gamma radiation on properties of halogen-free flame retardant EPDM-PVMQ rubber blends.* Journal of Applied Polymer Science, 2011. **120**(3): p. 1566-1571.
75. Zhao, Q., X. Li, and J. Gao, *Aging of ethylene–propylene–diene monomer (EPDM) in artificial weathering environment.* Polymer Degradation and Stability, 2007. **92**(10): p. 1841-1846.
76. Rivaton, A., S. Cambon, and J.L. Gardette, *Radiochemical ageing of ethylene–propylene–diene elastomers. 4. Evaluation of some anti-oxidants.* Polymer Degradation and Stability, 2006. **91**(1): p. 136-143.
77. Gamlin, C.D., N.K. Dutta, and N.R. Choudhury, *Mechanism and kinetics of the isothermal thermodegradation of ethylene-propylene-diene (EPDM) elastomers.* Polymer Degradation and Stability, 2003. **80**(3): p. 525-531.
78. R.A. Assink, M. Celina, K. T. Gillen, R. L. Clough, T. M. Alam, *Morphology changes during radiation-thermal degradation of polyethylene and an EPDM copolymer by 13C NMR spectroscopy.* Polymer Degradation and Stability, 2001. **73**(2): p. 355-362.

79. R., C., *Radiation-Resistant Polymers.* Wiley-Interscience, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 1988 **13 Second Edition**: p. 667-708.
80. P. O'Neill, C. Birkinshaw, J.J. Leahy, R. Barklie *The role of long lived free radicals in the ageing of irradiated ultra high molecular weight polyethylene.* Polymer Degradation and Stability, 1999. **63**(1): p. 31-39.

81. Carlsson D, J., et al., *Polypropylene Degradation by ?-Irradiation in Air*, in *Polymer Stabilization and Degradation*1985, American Chemical Society. p. 359-371.
82. Coote, C.F., J. V. Hamilton, W. Grant Mc Gimpsey and R. W. Thompson *Oxidation of gamma-irradiated ultrahigh molecular weight polyethylene.* Journal of Applied Polymer Science, 2000. **77**(11): p. 2525-2542.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

83. Mallégol, J., D.J. Carlsson, and L. Deschênes, *Post-γ-irradiation reactions in vitamin E stabilised and unstabilised HDPE.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2001. **185**(1–4): p. 283-293.
84. S.K. Bhateja, R. W. Duerst, E. B. Aus & E. H. Andrews *Free radicals trapped in polyethylene crystals.* Journal of Macromolecular Science, Part B, 1995. **34**(3): p. 263-272.
85. Seguchi, T., N. Hayakawa, K. Yoshida, N. Tamura, *Fast neutron irradiation effect—II. Crosslinking of polyethylene, ethylene-propylene copolymer, and tetrafluoroethylene-propylene copolymer.* Radiation Physics and Chemistry (1977), 1985. **26**(2): p. 221-225.

86. Salvatierra, L.M., O.A. Lambri,C.L. Matteo, P.A. Sorichetti, C.A. Celauro, R.E. Bolmaro *Growing of crystalline zones in EPDM irradiated with a low neutron flux.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2004. **225**(3): p. 297-304.

87. Celina, M., R.L. Clough, and G.D. Jones, *Initiation of polymer degradation via transfer of infectious species.* Polymer Degradation and Stability, 2006. **91**(5): p. 1036-1044.
88. Winslow F.H., H.M.Y., Matreyek W.,Stills S.M., Polym.Eng.Sci., 1966. **6**.
89. E. Planes, L. Chazeau, G. Vigier, J-M. Chenal and T. Stuhldreier. *Crystalline microstructure and mechanical properties of crosslinked EPDM aged under gamma irradiation.* Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2010. **48**(2): p. 97-105.

90. Ramier, J., *Comportement mécanique d'élastomères chargés, Influence de l'adhésion charge-polymère, Inlfuence de la morphologie.* Ecole doctorale: Matériaux de Lyon, 2004.
91. H., W.S.W.J.T.E., *Surface energy of fillers and its effect on rubber reinforcement. II.* Kautschuk und Gummi, Kunststoffe, 1994. **47** (no12): p. 873-884.
92. Donnet, J.B., *The chemical reactivity of carbons.* Carbon, 1968. **6**(2): p. 161-176.
93. Hippi, U., J Mattila, M Korhonen, J Seppälä *Compatibilization of polyethylene/aluminum hydroxide (PE/ATH) and polyethylene/magnesium hydroxide (PE/MH) composites with functionalized polyethylenes.* Polymer, 2003. **44**(4): p. 1193-1201.

94. H. SERISAWA, T.N., M.ITO? K.TANAKA?A.NOMURA, *Effects of Oxidation of Carbon Black on the properties of Carbon Black-Natural Rubber system.* Polymer Journal 1983. **15**.
95. H. Liang, W. Jiang, J. Zhang and B. Jiang. *Toughening mechanism of polymer blends: Influence of voiding ability of dispersed-phase particles.* Journal of Applied Polymer Science, 1996. **59**(3): p. 505-509.

96. P. Mélé, S. Marceau, D. Brown, N. D. Albérola *Conséquences de l'agrégation et de la percolation de charges sur le comportement viscoélastique de nanocomposites.* Comptes Rendus Mécanique, 2005. **333**(2): p. 155-161.

97. Reichert, W.F., D. Göritz, and E.J. Duschl, *The double network, a model describing filled elastomers.* Polymer, 1993. **34**(6): p. 1216-1221.
98. Leblanc, J.L., *A molecular explanation for the origin of bound rubber in carbon black filled rubber compounds.* Journal of Applied Polymer Science, 1997. **66**(12): p. 2257-2268.
99. S Wolff, M.W., *Filler-elastomer interactions. Part VII. Study on bound rubber.* Rubber chemistry and technology, 1993. **66**.
100. Voet, A., *Reinforcement of elastomers by fillers: Review of period 1967–1976.* Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews, 1980. **15**(1): p. 327-373.
101. YC Ou, Z.Y., A Vidal, *Effects of alkylation of silica filler on rubber reinforcement.* Rubber chemistry and technology, 1994.
102. Aso, O., J.I. Eguiazábal, and J. Nazábal, *The influence of surface modification on the structure and properties of a nanosilica filled thermoplastic elastomer.* Composites Science and Technology, 2007. **67**(13): p. 2854-2863.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

103. Kuo, M.C., C.M. Tsai, J.C. Huang, M. Chen *PEEK composites reinforced by nano-sized SiO2 and Al2O3 particulates.* Materials Chemistry and Physics, 2005. **90**(1): p. 185-195.

104. Einstein, A., *Zur Theorie der Brownschen Bewegung.* Annalen der Physik, 1906. **324**(2): p. 371-381.
105. E. Guth, O.G., *On the Hydrodynamical Theory of the Viscosity of Suspension.* Phys. Rev., 1938. **53**.
106. Schuster R.H., M.M., Rubber division, Rhode Island, 2001.
107. E., G., *Theory of filler reinforcement.* J. Appl. Phys., 1945. **16**(20).
108. Kraus, Adv.Polymer. Sci., 1971. **8**.
109. Christensen, R.M. and K.H. Lo, *Solutions for effective shear properties in three phase sphere and cylinder models.* Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1979. **27**(4): p. 315-330.
110. Kerner, E.H., *The Electrical Conductivity of Composite Media.* Proc. Phys. Soc. B, 1956. **69**.

111. E. Planes, L. Chazeau, G. Vigier, J. Fournier, I. Stevenson-Royaud *Influence of fillers on mechanical properties of ATH filled EPDM during ageing by gamma irradiation.* Polymer Degradation and Stability, 2010. **95**(6): p. 1029-1038.

112. Boukamel, A., *Etude théorique et expérimentale d'un stratifié caoutchouc-acier en grandes déformations*, 1988, Université Aix-Marseille 2.
113. Balkan, O. and H. Demirer, *Mechanical properties of glass bead- and wollastonite-filled isotactic-polypropylene composites modified with thermoplastic elastomers.* Polymer Composites, 2010. **31**(7): p. 1285-1308.
114. E. Bayraktar, N. Isac, K. Bessri and C. Bathias *Damage mechanisms in natural (NR) and synthetic rubber (SBR): nucleation, growth and instability of the cavitation*.* Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 2008. **31**(2): p. 184-196.

115. Bucknall, C.B., R. Rizzieri, and D.R. Moore, *Detection of incipient rubber particle cavitation in toughened PMMA using dynamic mechanical tests.* Polymer, 2000. **41**(11): p. 4149-4156.
116. Chang, S., T. Xie, and G. Yang, *Morphology and mechanical properties of high-impact polystyrene/elastomer/magnesium hydroxide composites.* Journal of Applied Polymer Science, 2006. **102**(6): p. 5184-5190.
117. Cho, K. and A.N. Gent, *Cavitation in model elastomeric composites.* Journal of Materials Science, 1988. **23**(1): p. 141-144.
118. A. Cristiano, A. Marcellan, R. Long, C-Y. Hui, J. Stolk and C. Creton *An experimental investigation of fracture by cavitation of model elastomeric networks.* Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2010. **48**(13): p. 1409-1422.

119. Dorfmann, A., K.N.G. Fuller, and R.W. Ogden, *Shear, compressive and dilatational response of rubberlike solids subject to cavitation damage.* International Journal of Solids and Structures, 2002. **39**(7): p. 1845-1861.
120. Fond, C., *Cavitation criterion for rubber materials: A review of void-growth models.* Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2001. **39**(17): p. 2081-2096.
121. Francke, L., *Thèse: Préparation et caractérisation d'hydroxy-et d'oxyhydroxyfluorures d'aluminium, de fer ou de chrome. Corrélation entre la composition / structure, la stabilité thermique et les propriétés acides.* Ecole doctorale des Sciences Chimiques, 2002.
122. Renaudin, G., *Thèse: Etude d'un hydroxyde simple d'aluminium: la bayerite.* PROMEMA, 1998.
123. Thimmasandra Narayan, R., *Polytypic transformations of aluminum hydroxide: A mechanistic investigation.* Particuology, 2012. **10**(3): p. 359-364.
124. Tertain, P., *Thermal & Hidrothermal Transformations of Alumina.* journal of Chim. Phys., 1958. **55**: p. 341.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

125. Hibert, F., *Thèse: Étude de formulations thermoplastiques ignifugées à l'aide d'hydroxyde d'aluminium: influence de l'agent de couplage matrice - charge.* École doctorale: UFR de Sciences, 1991.
126. R.S. Plentz, M. Miotto, E. E. Schneider, Mş M. C. Forte, R. S. Mauler and S. M. B. Nachtigall[1,*] *Effect of a macromolecular coupling agent on the properties of aluminum hydroxide/PP composites.* Journal of Applied Polymer Science, 2006. **101**(3): p. 1799-1805.

127. Rolland, S., *Vieillissement par irradiation d'élastomères chargés de billes de verre.* Projet de fin d'études, 2009.
128. Jestin, F.D.-. *Thèse: Comportement thermique et photochimique à long terme d'élastomères pour applications dans le secteur de l'automobile.* École doctorale des Sciences Fondamentales n°111, 1996.
129. R. Pushkareva, E. Kalinichenko, A. Lytovchenko, A. Pushkarev, V. Kadochnikov, M. Plastynina *Irradiation effect on physico-chemical properties of clay minerals.* Applied Clay Science, 2002. **21**(1–2): p. 117-123.

130. X. Yang, Z. Sun, D. Wang, W. Forsling *Surface acid–base properties and hydration/dehydration mechanisms of aluminum (hydr)oxides.* Journal of Colloid and Interface Science, 2007. **308**(2): p. 395-404.

131. Kumar, B., S. Rana, and R. Singh, *Photo-oxidation of EPDM/layered double hydroxides composites: Influence of layered hydroxides and stabilizers.* eXPRESS Polymer Letters, 2007. **1**(11): p. 748-754.
132. Planès, E., *Thèse: Influence des charges sur l'évolution des propriétés mécaniques des EPDM chargés lors de leur vieillissement par irradiation.* Ecole doctorale: Matériaux de Lyon, 2008.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

2.

Matériaux - Vieillissement -Techniques d'analyse

Table des matières

1 Matériaux 54

1.1 Les EPDM 54

1.2 Les charges 54

1.3 Les formulations 57

2 Vieillissement 59

2.1 Dispositif 59

2.2 Dosimétrie 61

2.3 Déroulement d'une campagne d'irradiation 62

3 Techniques d'analyse 63

3.1 RMN du solide 63

3.2 GPC 64

3.3 Mesures de tailles de particules 65

3.3.1 Granulométrie 65

3.3.2 Diffusion de lumière : DLS 66

3.4 Microscopie 67

3.4.1 Microscopie électronique à balayage : MEB 67

3.4.2 Focused Ion Beam : FIB 67

3.5 Analyses thermiques 69

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

3.5.1 Analyses thermique différentielle : DSC 69

3.5.2 Analyses thermique gravimétrique : ATG 70

3.6 Mesures de diffusion et de diffraction X 70

3.7 Spectroscopie Infra-Rouge 72

3.8 Mesures de gonflement 75

3.9 Thermoporosimétrie 76

3.10 Propriétés mécaniques 77

3.11 Essais de rupture : le CTOD 79

3.11.1 Principe 79

3.11.2 Appareillage et conditions expérimentales 79

3.12 Spectroscopie diélectrique 81

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

1 Matériaux

1.1 Les EPDM

Les deux matrices polymères choisies pour nos études sont la NORDEL IP 4520 et la NORDEL IP 4770P provenant de la société Dow Chemical Company. Ces copolymères (**Figure 2.1.**) sont composés d'éthylène (PE), de propylène (PP) et d'un diène, le 5-éthylidène-2-norbornène (ENB). La proportion massique de chaque monomère dépend de la matrice considérée et c'est par RMN du ^{13}C [1-3] (la technique est décrite **partie 3.1.**) qu'elles ont été estimées : 51.5% de PE, 44.3% de PP et 4.2% d'ENB pour la matrice 4520 tandis que 73.8% de PE, 22% de PP et 4.2% d'ENB composent la 4770P. L'importante quantité de PE de cette dernière (>65% massique) en fait un matériau semi-cristallin alors que la 4520 est un matériau amorphe. Les masses molaires des matériaux non malaxés ont quant à elles été estimées par GPC en équivalent PE (la technique est présentée **Partie 3.2.**) et il en résulte : M_n = 60 000 g/mol et M_w = 128 000 g/mol pour la matrice 4520 alors que M_n = 94 000 g/mol et M_w = 191 000 g/mol pour la matrice 4770P.

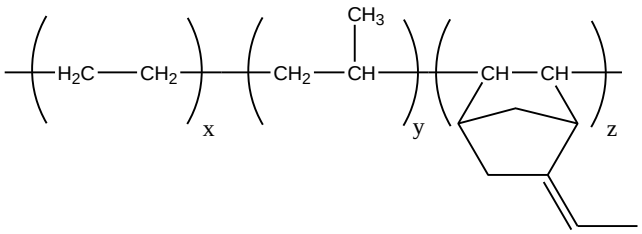


Figure 2.1. Formule générale d'un EPDM-ENB.

Les élastomères mis en œuvre ont été pour la plupart réticulés et ce par le peroxyde de dicumyle, plus particulièrement le Perkadox BC-FF de chez Akzo-Nobel (**Figure 2.2.**). Une teneur de 3% en masse de polymère a été introduite comme dans le cas de mélanges industriels standards.

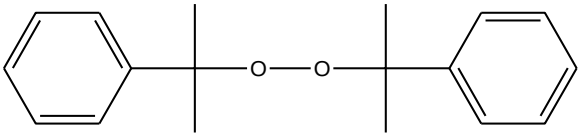


Figure 2.2. Formule générale du peroxyde de dicumyle.

1.2 Les charges

Les charges minérales incorporées dans certaines formulations sont de deux types, des billes de verre fournies par la société Sovitec et des ATH (Aluminium TriHydrates) fournies par la société Nabaltec. Dans le cas de ces dernières, un grade non traité en surface et un

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

grade ensimé ont été choisis. Dans le cas du grade non traité, différentes tailles de charges ont été retenues : des submicroniques nommées APYRAL 200SM et des microniques appelées APYRAL 40CD.

Le traitement chimique permettant d'ensimer la surface de la charge porte le nom de VS1 qui désigne un traitement vinyltriméthoxysilane ; celui-ci appliqué uniquement à la charge micronique 40CD lui donne la nouvelle appellation d'APYRAL 40VS1 une fois traitée.

Un autre type de charge, l'APYRAL 1E aussi de taille micronique, a également été utilisé. Comme pour les billes de verre, celui-ci sera utilisé uniquement pour le chapitre 6.

Une analyse granulométrique (la technique est présentée **Partie 3.3**) des charges microniques (traitées et non traitées) a permis d'estimer (**Figure 2.3.**) la distribution des tailles de charges.

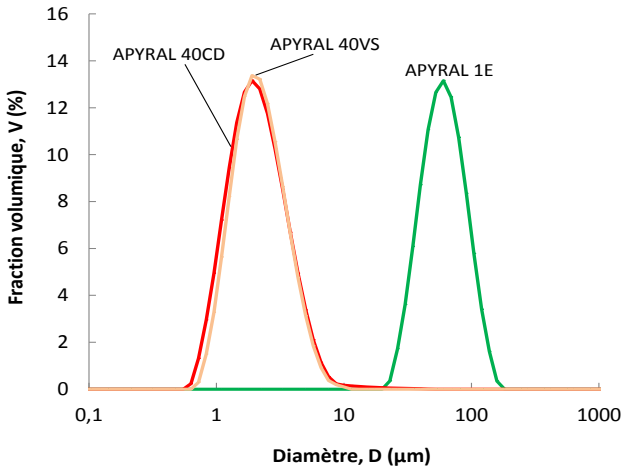


Figure 2.3. Granulométrie des charges APYRAL 40CD et APYRAL 1E.

Cette analyse révèle que les charges 1E possèdent un diamètre moyen de 60µm tandis que les 40CD et les 40VS1 présentent une taille identique d'environ 2µm de diamètre. Malgré leur tamisage réalisé au préalable, (avec deux tamis de la marque Bioblock Scientific de référence 729727 et 332374, de diamètre respectif 20µm et 5µm), leur distribution des tailles reste, pour ces dernières, relativement large (de 1 à 10µm).

Dans le cas des charges submicroniques (APYRAL 200SM), la technique de granulométrie n'est pas assez précise donc une étude par diffusion de lumière (DLS présentée aussi **Partie 3.3.**) a été menée. Après une sonification pendant 3min à température ambiante dans de l'eau, les tailles de ces charges ont pu être mesurées (**Figure 2. 4.**) et un diamètre

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

moyen de 410nm est déduit de 3 mesures (chacune est représentée par une couleur différente sur la figure ci-dessous).

			Size (r.nm):	% Intensity	Width (r.nm):
Z-Average (r.nm):	206,4	Peak 1:	208,5	100,0	72,48
PdI:	0,224	Peak 2:	0,000	0,0	0,000
Intercept:	0,939	Peak 3:	0,000	0,0	0,000
Result quality :	Good				

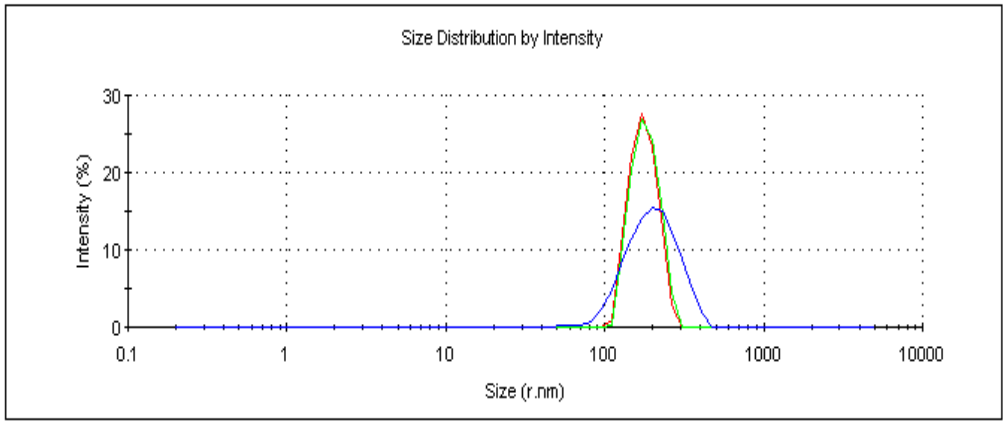
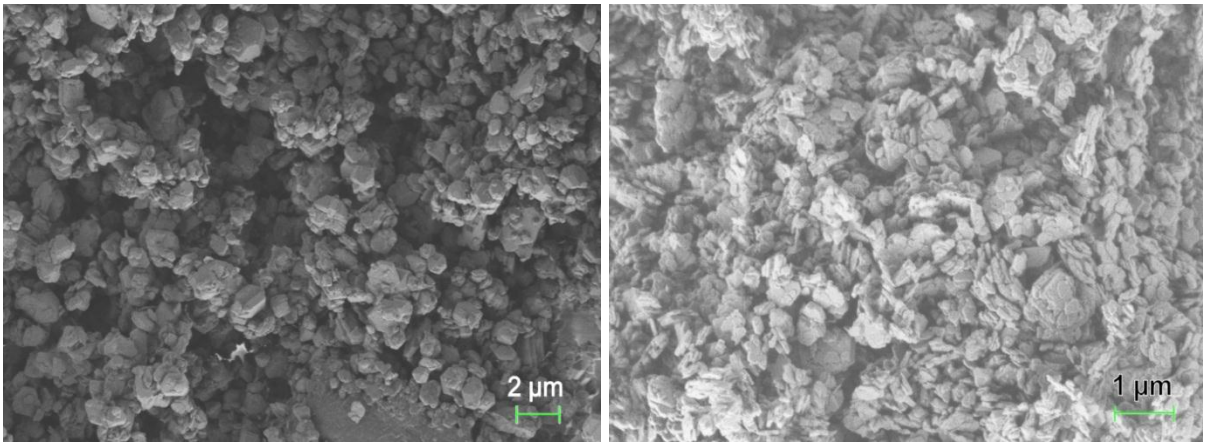


Figure 2. 4. Analyse DLS pour la détermination de la taille des APYRAL 200SM.

Par ailleurs, le PdI (qui est relatif à la dispersité des charges), est proche de 0 ce qui indique que la sonification a correctement cassé les agrégats de charges.

La morphologie des charges a quant à elle été observée par une analyse microscopique (une technique présentée **Partie 3.4.**), à l'aide du microscope à balayage SUPRA du CLYM (**Figure 2.5.**).



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

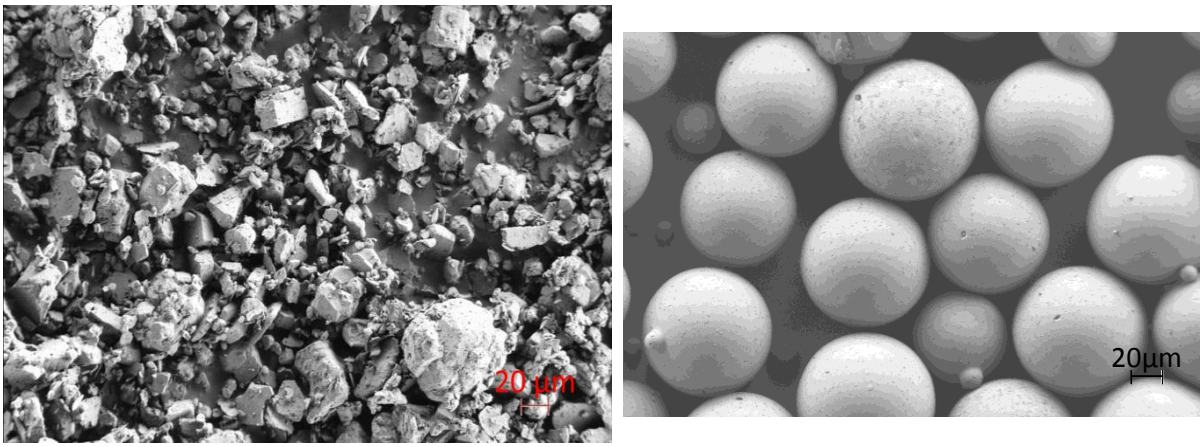


Figure 2.5. En haut : A gauche : APYRAL 40CD ; A droite : APYRAL 200SM. En bas : A gauche : APYRAL 1E ; A droite : Billes de verre.

Les clichés montrent que la structure des ATH est de type feuillet, indépendamment de leur taille. Les billes de verre sont quant à elles de forme sphérique.

1.3 Les formulations

La mise en œuvre de l'ensemble des formulations a été réalisée au Centre de Recherche de Nexans et ces dernières sont présentées dans le **Tableau 2.1.** La convention « phr » (part number per hundred part resin) employée dans l'industrie des élastomères pour décrire les proportions de chaque espèce introduite dans le mélange a été ici utilisée. L'usage est d'exprimer la quantité d'additifs (charges, peroxyde, antioxydants…) pour 100g d'élastomère.

Afin de faciliter la lecture, une nomenclature des différents matériaux confectionnés a été choisie telle :

- Si les matériaux **ne sont pas chargés** M-VV-WW-ZZZZ :
  - Le type de matrice est représenté par la première lettre, la NORDEL IP 4520 sera décrite par la lettre **A** puisque c'est une matrice amorphe tandis que la NORDEL IP 4770P sera appelée **SC** au vu de son caractère semi-cristallin.
  - La présence de peroxyde sera quant à elle spécifiée par **X** si le matériau contient du peroxyde et **NX** s'il n'en contient pas.
  - L'état du matériau sera ensuite décrit par deux lettres : **NC** si le matériau n'est pas réticulé et **CR** s'il l'est.
  - Si les matériaux ont été irradiés, la dose d'irradiation est spécifiée en kGy donc : **50**,**120**,**210**,**320**,**450**,**600**,**800** ou **1000**.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

- Si les matériaux **sont chargés**, M-CCXXX-ZZZZ avec respectivement :
  - Le type de matrice sera désigné de la même manière que pour les matériaux non chargés donc **A** ou **SC**. De plus, tous les matériaux chargés ont été réticulés au peroxyde donc leur matricule ne comportera aucune indication sur la présence de peroxyde ni sur leur état.
  - La taille de la charge sera prise en compte par 1 ou 2 lettres et il sera apposé **N** si la charge est la 200SM, **UT** si la charge est la 40CD, **T** si la charge est la 40VS1et enfin **M** si la charge est la 1E.
  - Le taux de charge incorporé sera indiqué par la quantité introduite en phr donc **0.1**, **50** ou **150**.
  - Si les matériaux ont été irradiés, la dose d'irradiation est spécifiée en kGy donc: **50**,**120**,**210**,**320**,**450**,**600**,**800** ou **1000**.

L'ensemble des matériaux mis en œuvre est ainsi présenté dans le tableau suivant :

Tableau 2.1. Recensement des matériaux mis en œuvre.

Échantillon	EPDM (phr)	Peroxyde (phr)	Taux de charges (phr)	Diamètre des charges
A-X-CR	100	3	0	-
SC-NX-NC	100	0	0	-
SC-X-NC	100	3	0	-
SC-X-CR	100	3	0	-
A-M0.1	100	3	0.1	60µm
A-UT150	100	3	150	2µm
A-T150	100	3	150	2µm
SC-M0.1	100	3	0.1	60µm
SC-N50	100	3	50	410nm
SC-UT50	100	3	50	2µm
SC-UT150	100	3	150	2µm
SC-T150	100	3	150	2µm

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

La mise en œuvre des matériaux se divise en 3 étapes :

- Le pré-mélangeage du polymère seul est réalisé dans un Brabender de capacité 300cm^3. L'EPDM est malaxé par des rotors tournant à 20 tr/min, pendant 4min à la température de 90°C et ce quelle que soit la matrice. Les charges sont éventuellement incorporées pour la confection des EPDM chargés mais à une température de 110°C en raison de la forte viscosité du mélange. Le mélange est alors « travaillé » durant le même temps et à la même vitesse. Enfin, la température est baissée à 80°C afin d'incorporer le peroxyde de dicumyle qui est soluble à cette température.
- Le mélange est ensuite introduit dans une calandreuse composée de deux cylindres portés à 60°C et tournant en sens opposés à la vitesse de 6 tr/min. Le mélange est « travaillé » une dizaine de fois jusqu'à l'obtention d'une bande d'environ 2mm d'épaisseur.
- Les échantillons sont alors prémoulés à 100°C et 100bar dans des moules de 1.3mm pour dégazer au maximum. Le temps de réticulation (t_{98}) a été déterminé au préalable par un rhéomètre Monsanto qui estime pour une température donnée le moment au bout duquel la viscosité du matériau atteint 98% de sa viscosité finale. La réticulation du matériau est alors considérée comme totale une fois ce temps atteint. Bien que le temps de cuisson dépende de la composition chimique des EPDM et de la température de cuisson, afin de comparer les matériaux entre eux à un même niveau, nous avons choisi un même temps de réticulation de 18min (ce temps est supérieur au t_{98} de n'importe quel mélange). La réticulation a été menée sous presse vapeur, dans des moules d'épaisseur 1mm, à une température de moules de 170°C et une pression de 200bar. Une fois la réticulation achevée, les matériaux confectionnés de dimensions 75mm x 75mm x 1mm, sont laissés refroidir à température ambiante puis stockés dans une salle climatisée à 17°C.

2 Vieillissement

2.1 Dispositif

Un porte-échantillons (**Figure 2.6. (a)**) constitué de 100 compartiments séparés les uns des autres par 3mm de hauteur (pour permettre à l'oxygène de pénétrer entre les échantillons) a été confectionné pour l'entreposage des échantillons à irradier. Le matériau utilisé pour la réalisation du porte-échantillons est le Khantal®, connu pour ne pas subir de modification

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

physico-chimique sous irradiation. Les échantillons ont ensuite été numérotés en fonction de leur position en hauteur sur le porte-échantillons. En effet, comme nous le verrons plus tard, le débit de dose n'est pas le même sur toute la hauteur du porte-échantillons et dans un souci de précision de mesures, la dose exacte absorbée par échantillon a été recalculée en fonction de sa position. Des charges tamisées ont également été entreposées dans des sachets plastiques métallisés à l'or puis ont été positionnées sur le porte-échantillons.

Ce dernier est ensuite introduit dans un conteneur cylindrique (**Figure 2.6. (b)**) plongé dans une piscine où sont localisées les sources d'irradiation. Celles-ci sont fixées au fond de la piscine et en couronne autour du conteneur. La température de la piscine maintenue à 19°C correspond à la température d'irradiation. Ce n'est qu'une fois le conteneur totalement immergé que les échantillons sont exposés au rayonnement γ provenant des sources de ^{60}Co (l'irradiation a été menée dans les locaux de l'entreprise Arc Nucleart de Grenoble). Le dispositif dit INTI (**Figure 2.6. (b)**) permet l'irradiation en piscine sous atmosphère contrôlée dans un conteneur cylindrique tournant, assurant une très bonne homogénéité des doses. L'atmosphère à l'intérieur du container est renouvelée constamment grâce à un balayage d'oxygène qui permet l'oxydation des échantillons. Le confinement des sources dans une double enveloppe en acier inoxydable soudé sous argon garantit tout risque de dispersion de la matière ^{60}Co.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

(a) (b)

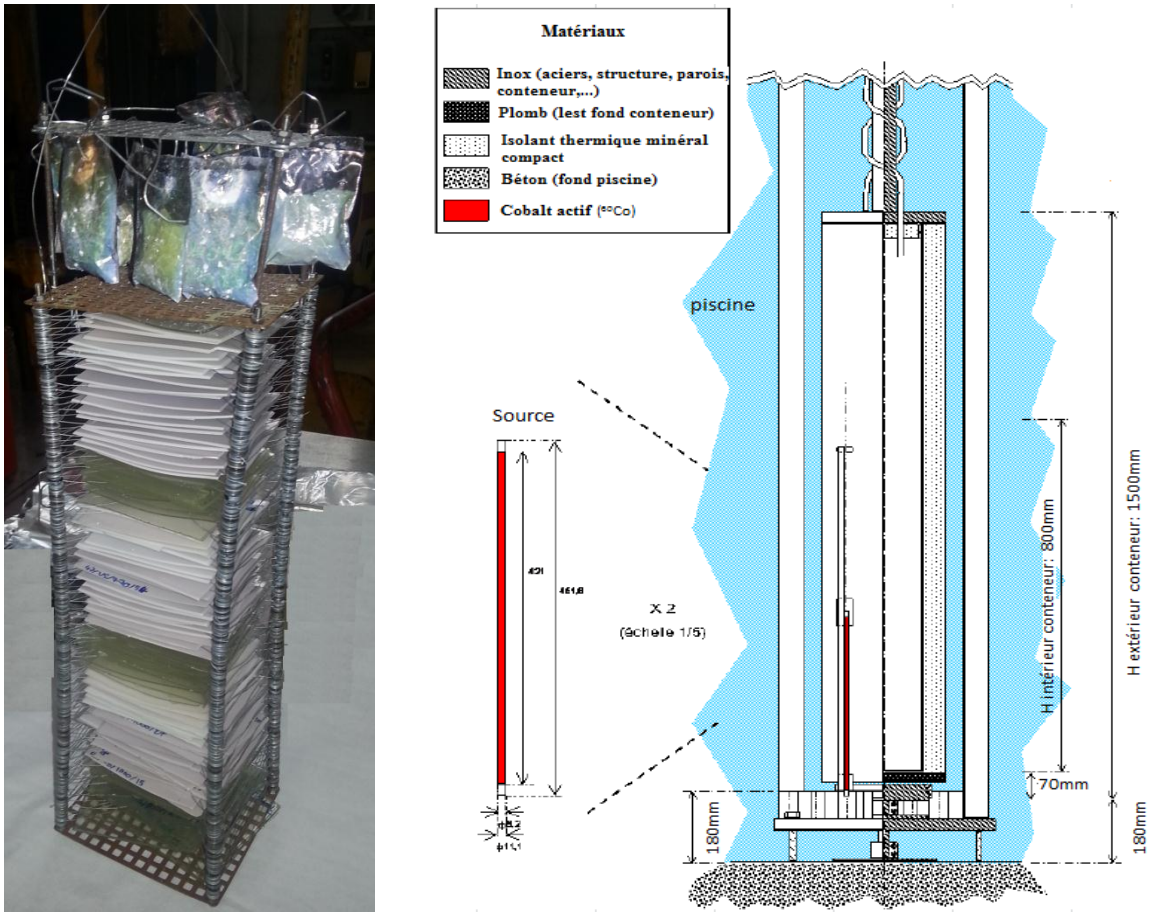


Figure 2. 6. (a) Porte-échantillons prêt à être irradié ; (b) Dispositif d'irradiation (échelle 1/10).

2.2 Dosimétrie

Une dosimétrie a d'abord été faite avant d'irradier les échantillons. En effet, le débit de dose variant en fonction de la hauteur dans le container, la dose exacte que pourrait absorber chaque échantillon dépend de sa position sur le porte-échantillons. Une cale de 8cm a surélevé le porte-échantillons pour augmenter le débit de dose reçu. Les échantillons témoins choisis sont des Red Perspex PMMA de chez HARWELL Dosimeters Ltd placés à différentes hauteurs du porte-échantillons puis irradiés dans un domaine de dose de 5kGy à 50kGy. Une mesure optique (de longueur d'onde 640nm) a permis de déterminer le débit de dose exact sur toute la hauteur du porte-échantillons (**Figure 2.7.**). Deux campagnes d'irradiation ont été menées où le débit de dose moyen est de 1.2kGy/h pour la première et 1.38kGy/h pour la seconde. L'erreur sur le débit de dose est estimée entre 5 et 10%.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

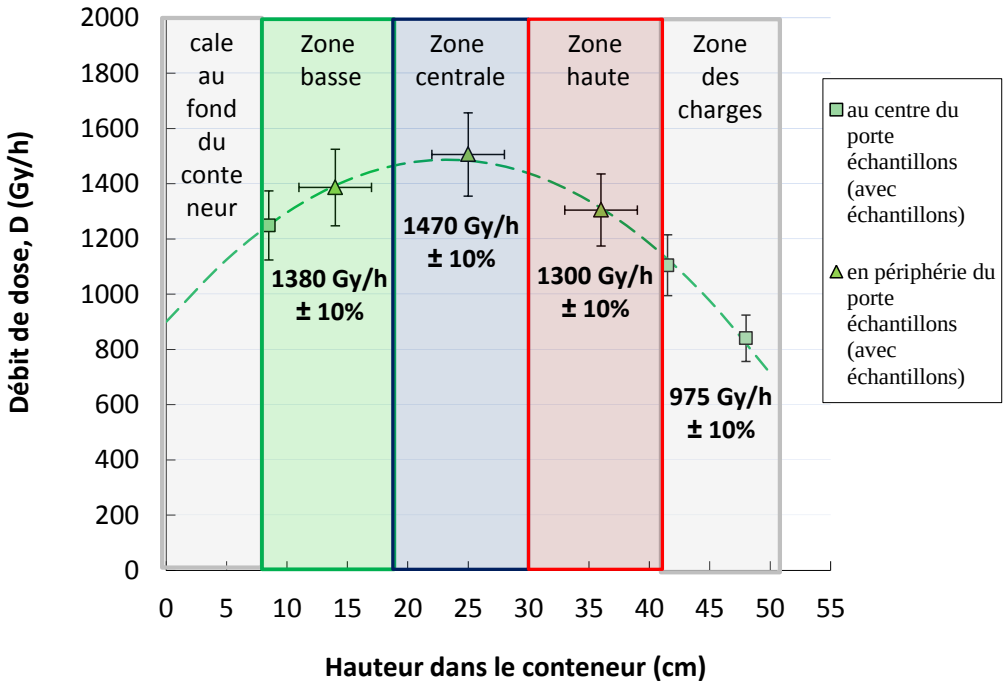


Figure 2. 7. Dosimétrie de la seconde campagne d'irradiation.

La Figure 2.7. décrit l'évolution du débit de dose en fonction de la hauteur de l'échantillon et ce pour la seconde campagne. Trois zones d'irradiation ont ensuite été choisies pour établir un planning d'irradiation.

2.3 Déroulement d'une campagne d'irradiation

La première campagne d'irradiation concerne les doses 50, 120, 210, 320 et 450kGy tandis que pour la seconde ce sont les doses 250, 350, 600, 800 et 1000kGy. Les doses 250kGy et 350kGy ont servi à confirmer les résultats obtenus lors de la première campagne. Le porte-échantillons ne pouvant contenir l'ensemble des échantillons, toutes les doses n'ont pas été obtenues au même moment. En considérant qu'un lot représente l'ensemble des matériaux (chargés et non chargés) à irradier à une dose donnée, 1 lot est placé par zone (donc une dose à atteindre est choisie par zone). Une fois la dose désirée atteinte, le lot est remplacé par un autre correspondant à une autre dose. Ainsi, un calendrier de chaque campagne a été établi où les jours de remplacement des lots sont dépendants de la zone et de la dose (exemple pour la seconde campagne Figure 2.8.). La position des lots en fonction des zones a été optimisée de sorte que le nombre de jours d'irradiation ainsi que le nombre d'ouvertures (de changement de lots) soit le minimum.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

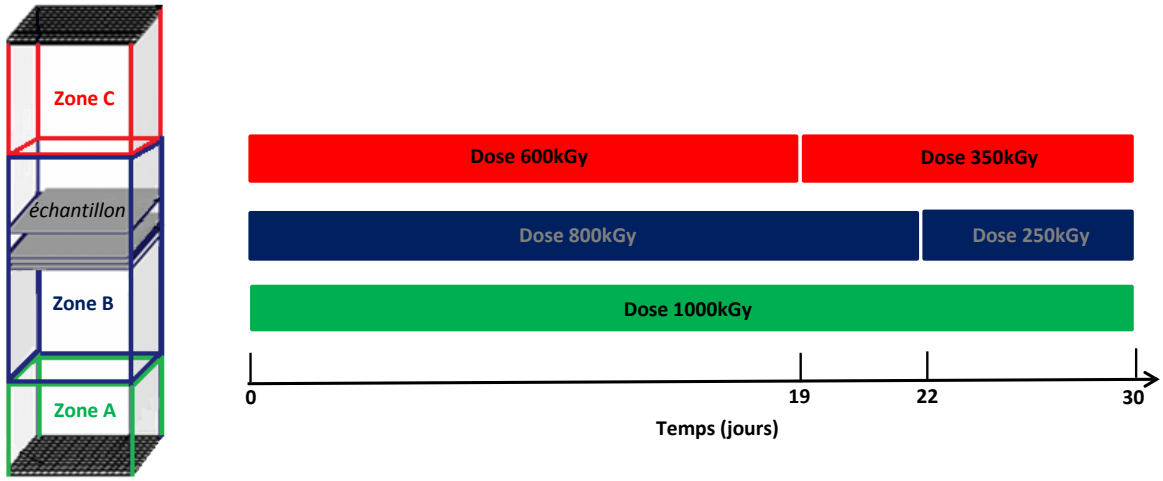


Figure 2. 8. Calendrier d'irradiation pour la seconde campagne.

Une fois les matériaux irradiés, ils sont emballés dans une feuille d'aluminium puis ensachés. En effet, aucune précaution particulière n'est nécessaire puisqu'il n'y a pas :

- de contamination des matériaux par les sources de ^{60}Co comme elles sont confinées et qu'il n'y a aucune trace de contamination dans l'installation.
- d'activation, la matière traversée par le rayonnement γ du ^{60}Co ne devenant en aucun cas radioactive même pendant l'irradiation elle-même, il n'y a pas de modification du noyau atomique (pas de réaction nucléaire) dans la matière irradiée mais seulement interaction avec le cortège électronique (ionisation) des atomes irradiés.

3 Techniques d'analyse

3.1 RMN du solide

Le phénomène de résonance magnétique nucléaire provient de la transition des spins des noyaux pour passer d'un état énergétique favorable à un état énergétique défavorable. Ce changement d'état peut être observé lorsque des noyaux atomiques d'une molécule sont soumis à un rayonnement électromagnétique. En effet, les noyaux présentant un spin nucléaire (par exemple ^{1}H ou ^{13}C) jouent le rôle de petits aimants qui absorbent l'énergie du rayonnement puis la dissipent par relaxation [4]. Or, le champ magnétique ressenti pour chaque noyau dépend de son environnement chimique. Les niveaux d'énergie, par conséquent les fréquences de résonance du noyau et son déplacement chimique, vont donc dépendre de son environnement. Compte tenu de sa position en terme du déplacement chimique il est aisé de remonter à sa position dans la molécule. Pr ailleurs, il est également possible grâce à cette technique de remonter quantitativement à la composition chimique d'un matériau.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Dans notre étude, l'analyse RMN des EPDM a été réalisée pour la détermination des teneurs en monomères de chaque EPDM, (le calcul de ces teneurs est développé en annexe du chapitre 3). Cette analyse peut se faire par ^{13}C ou ^{1}H au vu de leurs structures hydrocarbonées. Puisque le proton présente l'avantage d'être très abondant (abondance naturelle proche de 100 %), en comparaison au ^{13}C (1 % d'abondance naturelle), une analyse par ^{1}H explique des temps d'expériences bien plus rapides. En revanche, en RMN du solide, la largeur des pics ^{1}H est dominée par les interactions dipôle-dipôle ^{1}H-^{1}H : la largeur de raie résiduelle ajoutée à la gamme relativement restreinte de déplacements chimiques ^{1}H rendent les pics plus difficiles à résoudre qu'en RMN du ^{13}C. Ainsi, nos EPDM ont été caractérisés par analyse du ^{13}C.

Le spectromètre utilisé pour les différentes caractérisations est le Bruker Avance III couplé à un champ magnétique de 9.4 T, ce qui correspond à une fréquence de Larmor ^{1}H (^{13}C) de 400 MHz (100 MHz). La sonde utilisée est une sonde MAS double résonance $^{1}H/X$. Le spectre RMN ^{13}C a été obtenu à l'aide d'une expérience de polarisation directe, conduite à une vitesse de rotation de l'échantillon autour de l'angle magique de 5 kHz. Un découplage dipolaire des protons a été appliqué durant l'acquisition du signal ^{13}C. La durée de l'impulsion 90° (^{13}C) est de 4 µs, l'intensité du découplage dipolaire ^{1}H est de 76 kHz et le temps de répétition entre accumulations successives fixé à 5 s. Ce dernier est choisi suffisamment long par rapport aux temps de relaxation des carbones pour s'assurer de la relaxation des carbones quaternaires. Par ailleurs, la température de l'échantillon au cours de l'expérience est régulée à 27°C.

3.2 GPC

La chromatographie d'exclusion stérique est une technique de chromatographie en phase liquide composée d'une phase stationnaire qui est un gel poreux ayant différentes tailles de pores. Ce gel poreux permet la séparation des chaines d'un polymère (dissout dans un solvant) en fonction de leur taille : plus une chaine sera courte plus son aptitude à rentrer dans les pores sera grande donc son parcours à l'intérieur de la colonne sera long. A l'inverse, les chaines les plus longues ne rentreront pas ou peu dans les pores et seront éluées en premier.

De manière générale la GPC possède un système à plusieurs détecteurs tels un viscosimètre et un analyseur d'indice de réfraction qui donnent tous deux une valeur des masses moyennes des chaines. L'analyse de la viscosité se base sur les paramètres de la loi de Mark-Houwink du polymère déterminés par rapport à des masses molaires équivalentes de polyéthylène ou de polystyrène qui peuvent être utilisées pour la calibration.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les distributions molaires en masse M_w et en nombre M_n ont été déterminées par GPC tout comme l'indice de polymolécularité *Ip* qui est le rapport M_w / M_n et qui est représentatif de la largeur de la distribution. Si *Ip* = 1 la distribution est dite isomoléculaire, si elle vaut 2 ce qui est généralement le cas, la distribution est dite gaussienne et si elle est supérieure elle est qualifiée de distribuée.

Les distributions des tailles de chaines ont été mesurées dans notre cas avant et après malaxage pour estimer l'influence du malaxage sur ces distributions. L'appareil est le Viscotek de chez Malvern équipé à la fois d'un détecteur optique et d'un viscosimètre. 10mg d'échantillon sont dissouts dans 200µL de solvant TCB à 150 °C puis introduits dans une colonne GMHxl fixée aussi à 150°C et le débit d'injection est programmé à 1µL/min. Enfin, le système de calibration choisi pour le calcul des masses molaires est en équivalent de chaines polyéthylène.

3.3 Mesures de tailles de particules

3.3.1 Granulométrie

La distribution granulométrique des ATH a été obtenue sur un granulomètre laser Mastersizer 2000 de Malvern® en voie humide c'est-à-dire en suspension dans de l'eau (**Figure 2.9.**). Le fonctionnement de ce granulomètre repose sur le principe de diffraction de lumière. D'après la théorie de Fraunhofer, les particules sont considérées sphériques, non poreuses et opaques. Lorsque ces particules sont traversées par un faisceau laser, des franges de diffraction sont observées dont l'intensité du rayonnement diffracté ainsi que l'angle de diffraction sont fonction de la taille de ces particules. Cet appareil repose également sur le principe de diffusion de lumière selon la théorie de Mie pour des particules plus petites dont l'indice de réfraction va varier.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

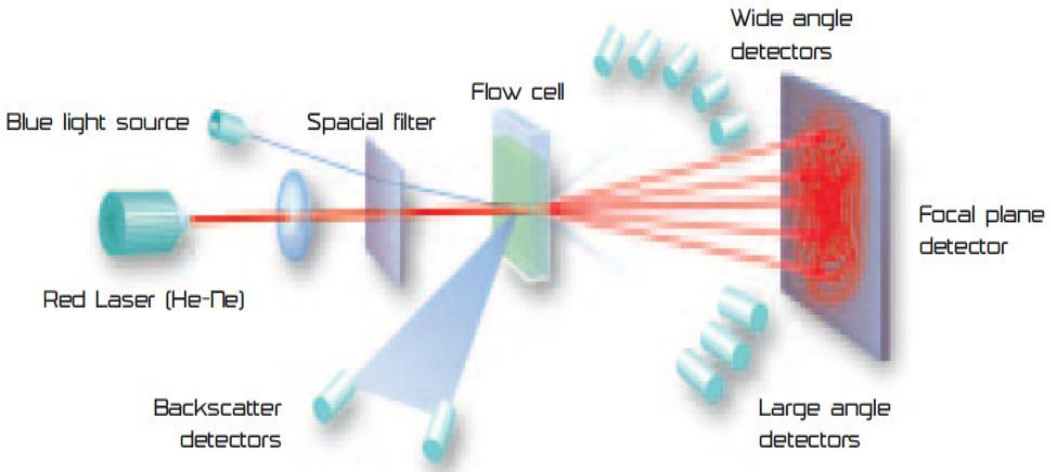


Figure 2.9. Granulomètre laser de chez Malvern.

Pendant la mesure, deux faisceaux laser de longueur d'onde différente sont utilisés, les particules diffractent les deux faisceaux laser : une lumière bleue qui sera perçue par des détecteurs de rétrodiffusion de la lumière et une lumière rouge pour une meilleure sensibilité de la mesure.

Les grosses particules diffractent la lumière à un angle inversement proportionnel à leur taille et les petites particules diffusent la lumière avec des intensités angulaires variables. La lumière diffractée ou diffusée est alors mesurée par une série de détecteurs photosensibles. La mesure sur une large gamme de taille de particules comprise entre 0,02 µm et 2000 µm est ainsi possible.

3.3.2 Diffusion de lumière : DLS

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) est une technique d'analyse spectroscopique non destructive permettant d'accéder à la taille de particules en suspension dans un liquide ou de chaînes de polymère en solution comprises entre 1 et 500 nm de diamètre.

Lorsque la lumière d'un laser impacte des petites particules, la lumière diffuse dans toutes les directions. Ce phénomène est principalement de la diffusion de Rayleigh (donc élastique), où les particules sont plus petites que la longueur d'onde considérée. L'intensité de la lumière diffusée par les particules à un angle considéré (90° typiquement) est alors estimée au cours du temps. Cette dépendance en temps vient du fait que les particules dans un liquide sont soumises au mouvement Brownien à cause de l'agitation thermique. Il en résulte des interférences constructives ou destructives et l'intensité totale mesurée contient des informations sur la vitesse de mouvement des particules.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

L'inverse de ce temps caractéristique (dit temps de relaxation) est lié au coefficient de diffusion des particules par la relation :

$$\frac{1}{\tau} = 2Dq_{onde}{}^2 \quad \text{(Eq. 2.1.)}$$

avec D le coefficient de diffusion, q le vecteur d'onde et τ le temps de relaxation. L'équation de Stokes-Einstein permet alors d'obtenir le rayon hydrodynamique des particules R_H :

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta_S D} \quad \text{(Eq. 2.2.)}$$

où k_B désigne la constante de Boltzmann et η_S la viscosité du fluide.

3.4 Microscopie

3.4.1 Microscopie électronique à balayage : MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique basée sur le principe d'interaction électron-matière. Sous l'impact du faisceau d'électrons primaires accélérés (allant de 10 à 30KeV) des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui de l'échantillon.
De fait cette technique microscopique permet d'avoir des informations sur la topographie des surfaces (à l'aide des photons X lorsque l'on récolte les électrons secondaires émis) mais aussi sur la répartition des atomes qui donne des informations sur la composition chimique en fonction de la répartition spatiale lorsque l'on récupère les électrons rétrodiffusés.

Dans notre cas, l'analyse microscopique a été menée sur les ATH purs et sur les billes de verre pour observer leur topographie. Ces observations ont été menées au sein du CLYM sur un microscope Supra VP55 de Zeiss® (localisé au laboratoire MATEIS) grâce à la récolte des électrons secondaires. La distance de travail a été fixée à 2.2mm, la tension d'analyse à 0.5 kV, la température de l'analyse à 20°C, la tension du collecteur à 300V et l'agrandissement à 7.5 K X.

3.4.2 Focused Ion Beam : FIB

Le FIB (Focused Ion Beam) est un faisceau focalisé qui n'est pas un faisceau d'électrons mais un faisceau d'ions, habituellement le Ga pour de la pulvérisation ou du broyage spécifique. Ce faisceau d'ions primaires est couplé à un MEB pour permettre de préparer in-situ des surfaces à observer.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

L'appareillage utilisé appartenant au CLYM, est le NVision 40 de chez Carl Zeiss®. Sa configuration générale est : une colonne à électrons avec un canon à émission de champs vertical positionné au centre, une source d'ions metalliques liquides (LMIS) dont la colonne est inclinée a un angle de traverse de 54° (**Figure 2.10.**), un système de gaz à injection (GIS) permettant le depôt de différents gaz en accord avec les matériaux et les opérations à réaliser. La machine est également équipée d'un détecteur EDX pour les analyses chimiques et une caméra EBSD pour la caracterisation des materiaux cristallins en 2D voire en 3D. Deux nano-manipulateurs sont disponibles comme aide à la préparation de sections d'échantillons TEM ou pour d'autres opérations, et une seconde source d'électrons pourrait lancer de la vapeur qui arrive parallèlement à la surface de l'échantillon pour réduire l'effet de charges positif pendant l'abrasion ionique.

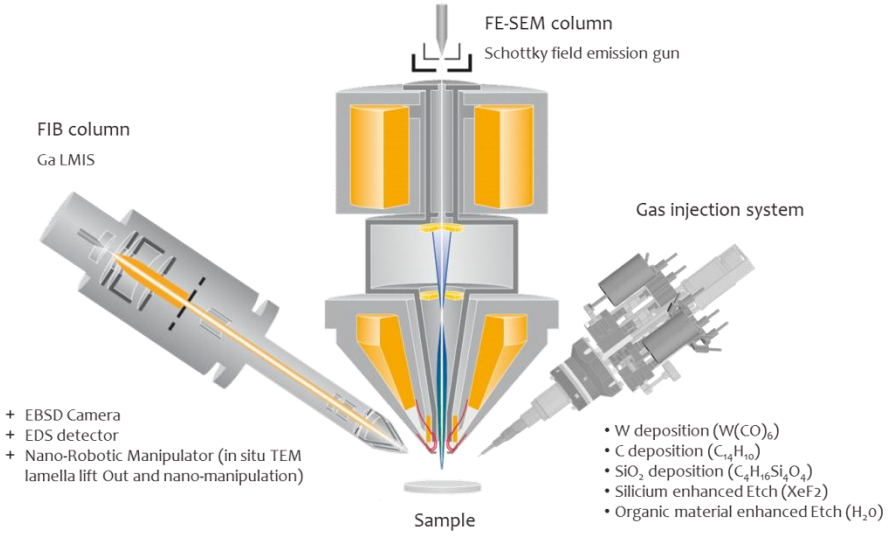


Figure 2.10. Présentation du Carl Zeiss NVision 40 FIB/SEM.

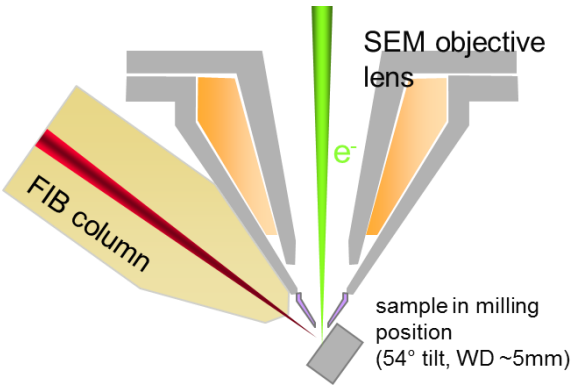


Figure 2.11. Présentation d'un échantillon testé sous FIB/SEM.

Cet appareillage a été choisi dans notre étude pour observer la répartition des charges ATH dans les EPDM et ce dans toute leur épaisseur afin de confirmer la bonne mise en œuvre

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

des composites. De plus, il a aussi été employé pour l'observation des interfaces charge-matrice dans le cas de matériaux étirés.

Une couche d'or (d'environ 35nm) puis une de carbone (d'envrion 800nm) sont déposées à la surface de l'échantillon pour minimiser l'effet de drapé. La tension d'accélération est fixée à 1.5kV, la distance de travail à 5mm et le diamètre du diaphragme est de 60µm. Enfin, le courant de creusage est quant à lui de 13nA et le mode d'observation est le mode SEM.

3.5 Analyses thermiques

3.5.1 Analyses thermique différentielle : DSC

La DSC traduit le changement de capacité thermique d'un échantillon en fonction de la température qui lui est appliquée et ce par mesure du flux de chaleur nécessaire pour maintenir une différence de température nulle entre un matériau de référence (en l'occurrence une capsule vide) et l'échantillon testé. Cette technique permet de mesurer tout processus endothermique (par exemple la fusion de cristallites T_m) ou exothermique (notamment la cristallisation de cristaux T_c) mais aussi de détecter des transitions vitreuses T_g (Figure 2.12.).

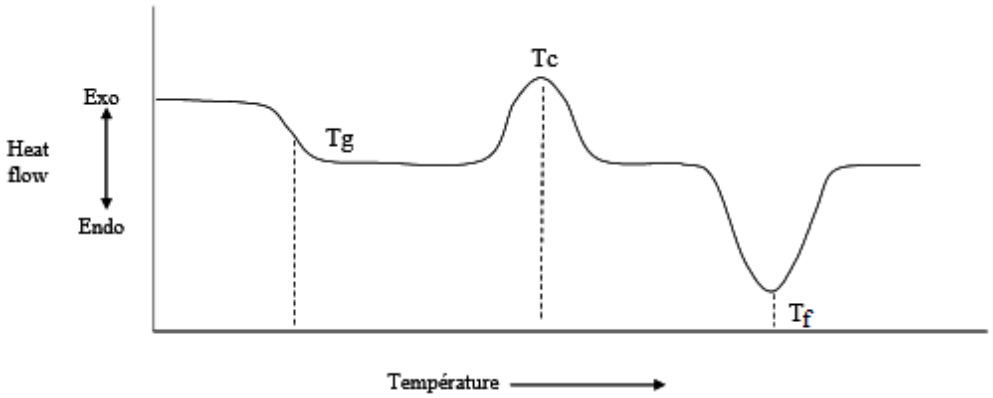


Figure 2.12. Thermogramme DSC.

L'ensemble de nos mesures menées en analyse thermique différentielle a été réalisé par un calorimètre Perkin-Elmer Diamond, avec 10-20mg de matériaux introduits dans des capsules d'aluminium. L'appareillage a été préalablement calibré grâce à la température de fusion et l'enthalpie de fusion de l'Indium (156.6°C, 28.45J/g) mesurée à une vitesse de chauffe identique à celle de nos expériences. La cristallinité des matériaux irradiés ou non, a été déduite d'un thermogramme obtenu avec une rampe de température de 10°C jusqu'à 80°C avec une vitesse de 5°C/min. Les mesures ont pour la plupart été estimées à la première

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

montée c'est-à-dire qu'aucune descente en température en dessous de 10°C n'a été faite pour éviter la cristallisation d'espèces dont le point de fusion est inférieur à la température ambiante. Le taux de cristallinité X_c est ensuite estimé par:

$$X_C = \frac{\Delta Hf}{(1-\varepsilon)\,\Delta Hf_0} \quad \text{(Eq. 2.3.)}$$

Où ΔH_f est l'enthalpie du cristal du matériau étudié, ε la fraction massique de charges et ΔH_{f_0} est pris égal à 275 J/g ce qui représente l'enthalpie du cristal d'un PE parfait mesurée à 45°C [5]. Cette température est en effet de l'ordre de la température de fusion de nos matériaux et la teneur en PP introduite est suffisamment faible pour considérer que seuls les segments de PE cristallisent et qu'une infime quantité de PP est présente dans les cristaux.

3.5.2 Analyses thermique gravimétrique : ATG

La thermogravimétrie est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné. Deux types de traitements thermiques sont possibles : un traitement en conditions dynamiques c'est-à-dire une pyrolyse sur une rampe de température donnée ou un traitement en conditions isothermes qui permet le suivi de la prise ou de la perte de masse en fonction du temps.

Cette technique a été utile pour caractériser des éventuelles modifications de la charge avec l'irradiation. Entre 10 et 20mg de matériau est introduit dans un creuset positionné sur la balance de précision de l'ATG (le modèle de la machine est le TG209 F3 Tarsus de chez Netzsch). Chaque matériau testé est alors porté de 30°C à 600°C à une vitesse de chauffe de 5°C/min, sous un flux d'oxygène.

3.6 Mesures de diffusion et de diffraction X

La diffraction des rayons X aux grands angles est souvent choisie pour déterminer la cristallinité des polymères mais aussi pour mesurer l'épaisseur des cristaux. Son principe découle du fait que l'état cristallin est caractérisé par la répartition tri-périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée implique l'existence de plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires (hkl). Les distances interréticulaires sont de l'ordre de quelques Å et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes et caractéristiques du cristal. Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle frappe un cristal, il est diffracté

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires lorsque la condition ou la loi de Bragg est réalisée :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{(Eq. 2.4.)}$$

Où n est l'ordre de la diffraction, λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X, *d* la distance de deux plans réticulaires et θ l'angle d'incidence des rayons X. Connaissant la longueur d'onde λ du faisceau de rayons X, on peut mesurer à partir de l'angle θ, l'équidistance *d* et ainsi identifier la nature du cristal.

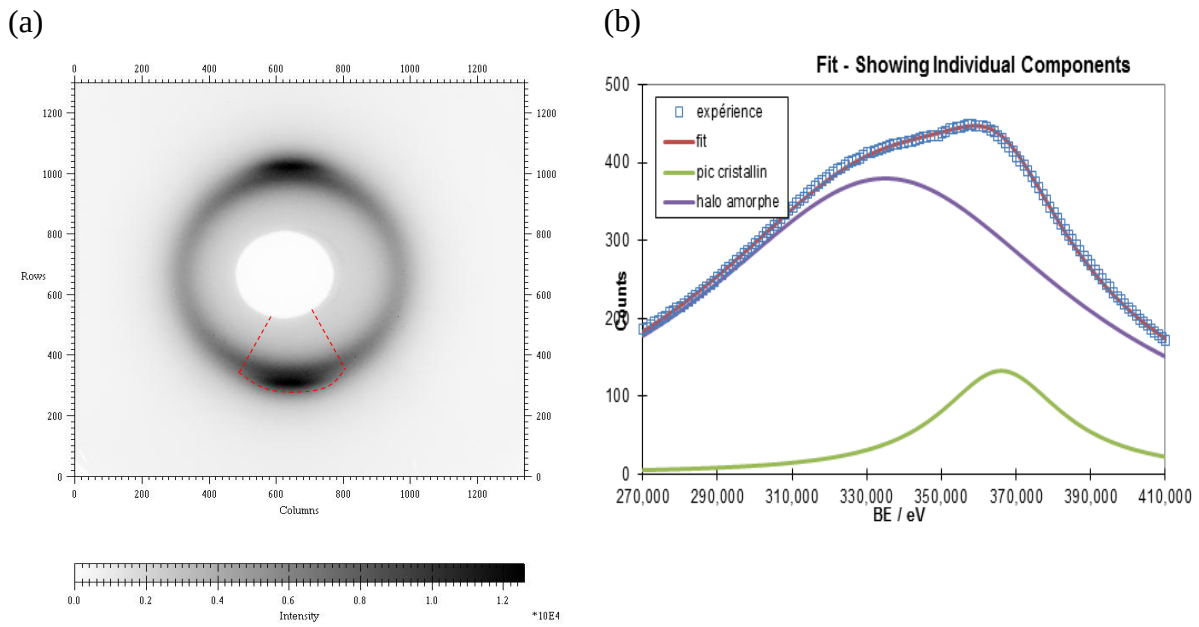


Figure 2. 13. (a) : Spectre WAXS ; (b) : Déconvolution du pic amorphe du cristallin.

A partir du cliché expérimental (**Figure 2.13.(a)**) il est possible de remonter à la taille des cristaux et plus précisément de l'épaisseur des raies. Cette épaisseur est extraite du cliché grâce à des fonctions de déconvolution, ici une fonction du type Lorentzienne représentée **Figure 2.13.(b)**. Les différents paramètres récupérés soit l'angle de Bragg moyen et la largeur à mi-hauteur permettent ensuite de déduire la taille des cristaux. La taille moyenne de cristallites L_{hkl} dans la direction normale des plans (hkl) est estimée à partir de l'équation de Debye-Scherrer:

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{(\beta_{1/2} \cos\theta)} \quad \text{(Eq. 2.5.)}$$

Où λ est la longueur d'onde des faisceaux de rayons X et θ est l'angle de Bragg. Dans cette étude, le pic (210) relatif aux plans du PE est décrit par une fonction Lorentzienne où la demi-largeur à demi-hauteur (selon la direction radiale) est $\beta_{1/2}$ autrement dit $\beta_{1/2} = 2\theta_{1/2} - 2\theta_c$.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

En accord avec les paramètres choisis pour la simulation des pics expérimentaux, la valeur considérée pour le facteur *K* est 0.64. Ce dernier est un terme correctif qui dépend du type de la fonction de déconvolution.

Cette analyse suppose qu'aucun défaut n'est présent dans les cristaux ce qui ne coïncide toutefois pas avec l'idée que dans les EPDM, une infime fraction de PP puisse être contenue dans les cristaux de PE. En effet, cette fraction aurait tendance à augmenter la distance entre plans cristallins donc la largeur des pics et surestimer l'épaisseur des cristaux. Par conséquent, la taille estimée par cette technique est l'épaisseur maximale que peuvent avoir les cristaux de PE.

Des mesures WAXS ont été menées sur la ligne de faisceau D2AM à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). La longueur d'onde du rayon X est de 1.54 Å. L'enregistrement des spectres WAXS en deux dimensions (2D) a été réalisé via une camera CCD de chez Princeton Instrument. Les mesures in-situ de l'absorption par photomultiplicateurs localisés devant et derrière l'échantillon, ont été utilisées pour normaliser les intensités diffusées. Chaque spectre de difusion est ensuite intégré azimutallement sur 180°.

Des mesures ont aussi été faites avec un diffractomètre BRUKER AXS D8 ADVANCE, équipé d'un détecteur linéaire et utilisant une anticathode en cuivre (longueur d'onde des raies K_α du cuivre 1,54 Å). La température d'analyse est de 25°C et le domaine balayé en 2θ a été fixé entre 15° et 75°. Les diffractogrammes ont été obtenus avec un pas de 0.05°. Nous avons choisi cette technique pour estimer si l'irradiation induisait une modification de la structure de la charge.

3.7 Spectroscopie Infra-Rouge

La spectroscopie Infra-Rouge est l'une des méthodes les plus employées pour caractériser le vieillissement des polymères. En effet, basée sur l'étude de la vibration des liaisons chimiques, elle peut estimer une modification chimique entre deux états d'un matériau telle une oxydation par la visualisation d'espèces oxydées comme les alcools, les cétones, et autres espèces. Pour notre étude, l'Infra-Rouge permettra dans un premier temps d'estimer la teneur en ENB et en peroxyde résiduels. Ainsi, un spectromètre Thermo Nicolet Nexus FT-IR en mode ATR (132 scans et une résolution de $2cm^{-1}$) a été choisi pour quantifier à la fois la quantité d'ENB et la teneur en peroxyde, après réticulation, puis en fonction de l'irradiation.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette technique repose sur la loi de Beer-Lambert qui considère que l'absorbance d'une bande est proportionnelle à la concentration en espèce présente (**Figure 2.14.** et (**Eq. 2.6.**) et (**Eq. 2.7.**)).

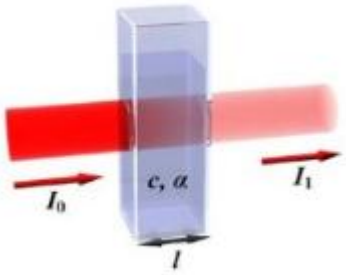


Figure 2. 14. Schéma représentatif du faisceau Infra-rouge qui traverse un échantillon.

$$I_1 = I_0.10^{-\varepsilon lc} \quad \text{(Eq. 2.6)}$$

$$\text{Et } A = -log_{10}\left(\frac{I_1}{I_0}\right) = \varepsilon lc \quad \text{(Eq. 2.7)}$$

Dans le cas où plusieurs espèces vibrent au même nombre d'onde, la loi d'additivité des concentrations est nécessaire pour séparer la contribution de chaque élément. Cependant, le coefficient d'extinction molaire de chaque espèce doit être connu à chaque bande donnée. Pour y remédier, une procédure de calibration par des solutions pures des espèces constitutives du matériau est nécessaire. Dans le cas des EPDM, la bande relative à l'insaturation de l'ENB (située à 808cm^{-1}) est également représentative du PP. Pour suivre uniquement le diène, il est nécessaire de retrancher la contribution de ce dernier. En outre, différentes valeurs d'ε existent dans la littérature pour l'ENB (à cette bande), par exemple 17.5 ou 20 L/mol/cm [6] [7]. Rien ne permet de choisir quelle valeur est la plus pertinente.

Par conséquent, nous avons décidé d'employer une autre méthode ne nécessitant pas de connaitre directement ces coefficients. Cette méthode nécessite de faire une hypothèse : que l'irradiation et le changement de composition chimique qu'elle peut induire, ne modifie pas l'épaisseur sondée. Cette hypothèse parait ici tout à fait raisonnable

Par la suite, nous définissons un spectre de « référence » issu d'un matériau dont nous connaissons exactement, avant analyse, soit sa quantité de peroxyde soit sa quantité d'ENB. En comparant ce spectre avec un spectre d'un matériau sans cette espèce (que nous appellerons par la suite « ligne de base »), on en déduit un moyen de quantifier pour n'importe quel matériau la quantité d'espèce à partir de l'aire sous son pic caractéristique.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Pour le peroxyde, la ligne de base choisie est celle de l'échantillon SC-NX-NC (ou A-NX-NC) puisqu'il ne contient pas de peroxyde. Le spectre de « référence » choisi est quant à lui SC-X-NC (ou A-X-NC) qui détient 2.9% en masse (soi 3phr) de peroxyde puisqu'il n'a pas été réticulé ; l'aire du pic du peroxyde correspond donc à 2.9% en masse.

Dans le cas des ENB, puisque l'aire du pic à 808cm^{-1} contient à la fois les contributions du PP et de la double liaison, nous avons choisi comme ligne de base SC-X-CR-1000 (ou A-X-CR-1000). En effet, à 1000kGy tous les diènes ont disparu (ce qui a pu être vérifié par Cambon et al. à partir de 250kGy [1]) donc leur contribution doit être nulle et seule celle du PP est observée (ce qui avait été remarqué à partir de 250kGy pour Cambon et al.). Ainsi, soustraire ce spectre à celui de n'importe quel autre matériau va uniquement donner la proportion des ENB. SC-NX-NC-0 (et A-NX-NC-0) n'ayant pas été réticulé, il doit alors posséder 4.2% en masse de doubles liaisons (d'après les mesures de RMN du solide). Ainsi, l'aire du pic à 808cm^{-1} représente 4.2% en masse de doubles liaisons.

Du fait de la forte absorption du signal par les charges, les teneurs en peroxyde et en ENB résiduels ont été seulement estimées pour les matériaux non chargés.

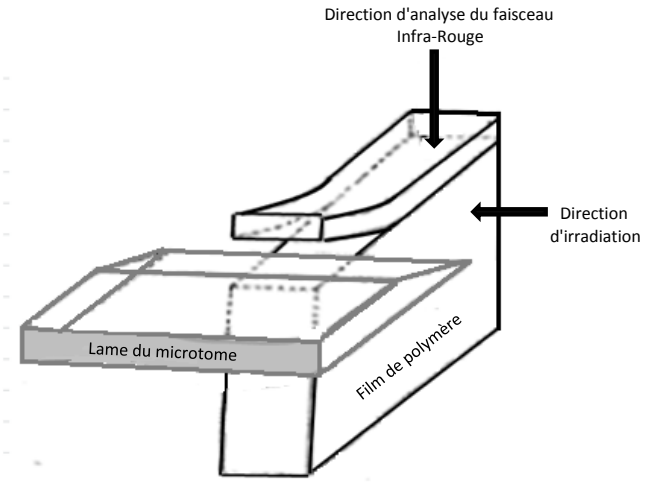


Figure 2.15. Découpe au microtome pour une analyse au micro-spectrophotométrie.

Dans un second temps, l'homogénéité de l'irradiation à été obtenue via l'estimation de la concentration en espèces oxydées plus particulièrement les carbonyles et ce à travers toute l'épaisseur des échantillons irradiés. Les degrés d'oxydation ont été mesurés en transmittance par microspectroscopie Infra-Rouge utilisant un microscope Continuµm couplé à un banc optique Nexus Nicolet (32 scans sont réalisés ayant une résolution de 4cm^{-1}). Une coupe d'échantillon d'environ 50µm dans la direction de l'épaisseur a été obtenue par cryo-microtomie (**Figure 2.15.**) en raison de l'état caoutchoutique des EPDM à température

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

ambiante. Une analyse spectrale est ensuite faite tous les 50µm pour en déduire un profil d'oxydation le long de l'épaisseur de l'échantillon irradié. Ces analyses ont été conduites par le CNEP – Centre National d'Evaluation de Photoprotection – Clermont Ferrand.

3.8 Mesures de gonflement

Le taux de gonflement de polymères réticulés est lié à leur degré de réticulation mais leur aptitude à gonfler dépend aussi de l'affinité polymère-solvant χ.Ce résultat est essentiellement un phénomène osmotique où l'équilibre est atteint quand la force osmotique de dilution est équilibrée par la force de rappel élastique produite par la déformation du matériau.

L'étude du gonflement des EPDM sert à caractériser à la fois leur degré de réticulation ainsi qu'à estimer leurs cinétiques de dégradation. Pour des matériaux non chargés (où ε = 0), la restriction à gonfler est due aux nœuds de réticulation qui connectent les chaines du polymère entre elles et limitent donc leur diffusion et leur extension. Par ailleurs, dans un bon solvant, les chaînes n'appartenant pas au réseau peuvent être extraites ; leur proportion est la fraction soluble.

Pour ces expériences, l'usage d'un bon solvant est préconisé car il permet d'extraire plus facilement la fraction soluble. La détermination du paramètre d'interaction χ d'un système polymère/solvant se calcule via l'équation :

$$\chi = 0.34 + \frac{V_S}{RT}\,(\delta_p - \delta_S)^2 \quad \text{(Eq. 2.8.)}$$

Où Vs est le volume molaire du solvant (123.4g/cm^3 pour le xylène), R la constante des gaz parfaits, T la température en K, δ_p et δ_s sont respectivement les paramètres de solubilité du polymère (donc l'EPDM) et du solvant (soit le xylène) et valent 16.25 MPa$^{1/2}$ pour le premier et 18.2 MPa$^{1/2}$ [8] pour le second.

La procédure employée pour les mesures de gonflement est la suivante: un échantillon ayant une masse initiale M_i est introduit dans du xylène pendant 8 jours afin d'atteindre son gonflement d'équilibre, puis il est pesé à son état gonflé où sa masse est de M_s. Il est alors séché sous vide à 70°C pendant 1 jour et pesé de nouveau et vaut M_d. Le taux de gonflement Q du polymère et la fraction soluble sont déduites à partir des relations:

$$Q = 1 + \frac{\rho_{polymère}}{\rho_{xylene}} \cdot \frac{(Ms - Md)}{Md\,(1-\varepsilon)} \quad \text{(Eq. 2.9.)}$$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

$$Fs = 100\frac{Mi-Md}{Mi\,(1-\varepsilon)} \quad \text{(Eq. 2.10.)}$$

Où $\rho_{polymère}$ est la densité du polymère et $\rho_{solvant}$ est la densité du xylène (le solvant pour nos expériences). Dans le cas de matériaux chargés, le taux de charge décrit par ε doit être soustrait car les charges sont considérées comme indéformables.

3.9 Thermoporosimétrie

Les lois thermodynamiques des équilibres de phases ont permis à l'aide de la relation de Gibbs-Thomson (Eq. 2.11.) de décrire par calorimétrie le changement de phase d'un solvant confiné dans un milieu poreux et par la suite d'estimer la distribution des tailles de pores par mesure de la température de transition de phase :

$$T_m^0 - T_m = \frac{2\sigma_{SL}T_m^0}{L_c\,\Delta H_f{}^S} \quad \text{(Eq. 2.11.)}$$

Où $\Delta H_f{}^S$ est l'enthalpie de fusion du solvant (6.3J/g pour le cyclohexane qui est le solvant choisi dans notre cas), L la taille du cristal (dans notre cas il représente la taille des pores de solvant), σ_{SL} l'énergie d'interface solide-liquide et T_m^0 la température de fusion du solvant qui est de 6°C pour le cyclohexane.

Dans le cas d'élastomères réticulés thermiquement, ou pour des réseaux dégradés sous irradiation, la maille constitutive du réseau est assimilée aux pores. Baba [9, 10] a déterminé pour différents solvants une loi qui décrit la taille des pores en fonction de la température de fusion du solvant grâce à la détermination des températures de fusion des solvants dans des pores de silice de tailles calibrées. Cette méthode considère que le σ_{SL} est identique pour un système billes de silice / solvant et polymère / solvant ce qui peut dans certains cas engendrer des différences de tailles importantes entre le modèle et l'expérience (Figure 2.16.).
Dans le cas du système EPDM / cyclohexane, ce paramètre est inconnu donc ni la relation de Gibbs-Thomson ni celle de Baba et al. ne peuvent être utilisées directement.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

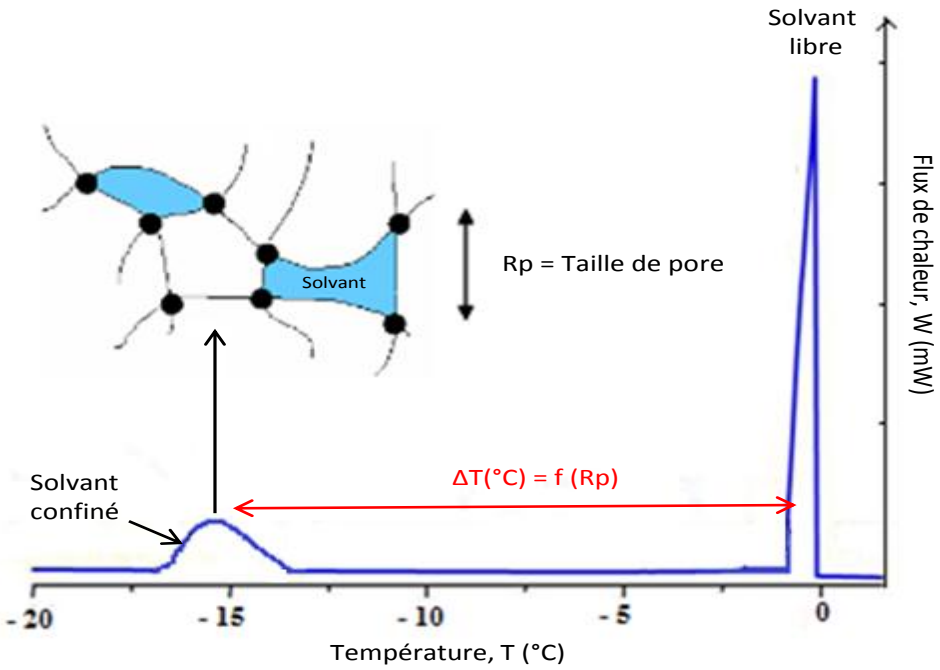


Figure 2.16. Thermogramme de thermoporosimétrie.

Les distributions ont alors été normalisées et dérivées en fonction d'un paramètre L_f qui correspond à la plus grande taille de pores mesurée de tous les échantillons testés. T_f est la température de fusion de cette population et M^S décrit la masse de l'échantillon.

$$\frac{dM^S}{dL} = A\frac{\frac{dH}{dT}(T_m^0 - T)^2}{L_f} \quad \text{(Eq. 2.12.)}$$

$$\text{Où } A = \frac{1}{\Delta H_f\,(T_m^0 - T_f)} \quad \text{(Eq. 2.13.)}$$

Les distributions normalisées des tailles de pores I sont exprimées par l'équation:

$$I = \frac{1}{AM^S}\frac{dM^S}{dL} \quad \text{(Eq. 2.14.)}$$

3.10 Propriétés mécaniques

Un système de Vidéotraction développé par la société Apollor® a permis de suivre l'évolution sous traction uniaxiale des propriétés mécaniques des différents EPDM (chargés ou non) et ce jusqu'à leur rupture. Ce système est composé d'une caméra CCD équipée de 2 objectifs, d'un pied motorisé, d'éclairages spécifiques et d'un ordinateur. Le principe de fonctionnement du logiciel Vidéotraction est basé sur le suivi du barycentre de tâches. En effet, quatre tâches (mouchetis) sont dessinées à mi-hauteur de l'éprouvette afin de déterminer la déformation longitudinale et la déformation transversale. Ainsi, il est possible de remonter à l'évolution dans le temps de la déformation locale. Des éprouvettes en forme d'haltère H2

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

sont découpées dans les plaques moulées, les dimensions étant les suivantes : 20mm de longueur utile, 4mm de largeur utile et 1mm d'épaisseur. Les éprouvettes sont maintenues au cours de l'essai par des mors à vis, les têtes d'éprouvettes étant renforcées par des rondelles métalliques pour prévenir de la déformation des têtes et du glissement de l'éprouvette durant l'essai (**Figure 2.17.**). La vitesse de déplacement est fixée initialement à $0.01s^{-1}$ (soit 12mm/min) aux deux températures testées: 25°C et 80°C (température supérieure à la température de fusion des cristallites).

Une cellule de force de 100N a été choisie au vue du caractère élastomérique des EPDM. Entre 3 et 5 essais par échantillon ont été réalisés et seule la mediane est représentée. Les modules élastiques ont quant à eux été estimés à partir de la pente à l'origine des courbes de traction.

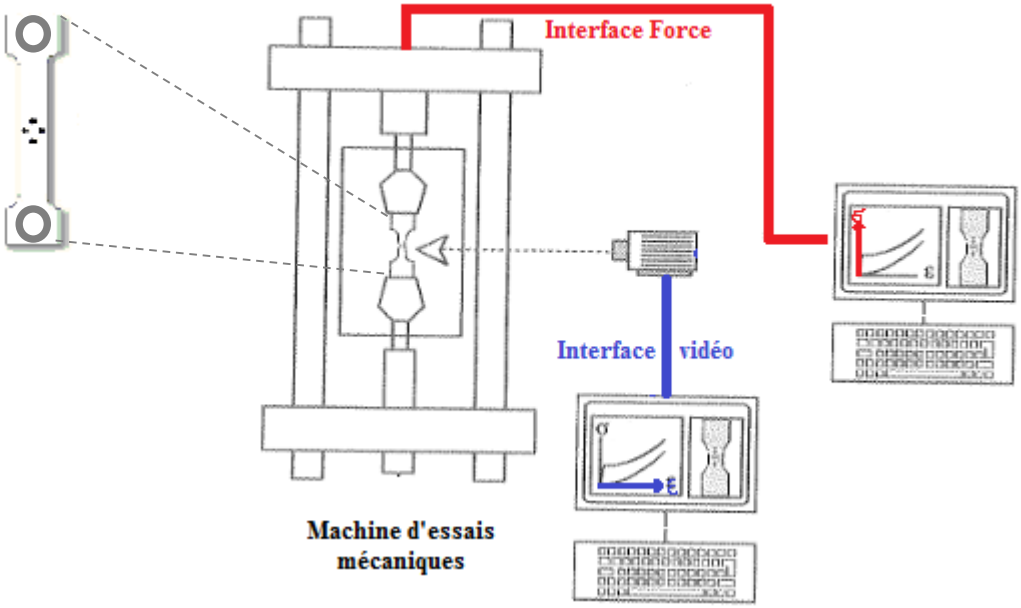


Figure 2. 17. Système de vidéotraction de chez Apollor®.

La contrainte vraie σ_v est calculée via l'expression :

$$\sigma_v = \frac{F}{S(t)} \quad \text{(Eq. 2.15.)}$$

$$\text{Où } S(t) = \frac{S_0 L_0}{L(t)} = \frac{S_0}{(1+\varepsilon_n(t))} \quad \text{(Eq. 2.16.)}$$

Où F est la force, $S(t)$ la section à l'instant t, S_0 la section initiale, $L(t)$ est la longueur de l'éprouvette à l'instant t et $\varepsilon_n(t)$ la déformation nominale à l'instant t. Par ailleurs, cette

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

expression suppose un coefficient de Poisson de 0.5. Concernant la déformation vraie, elle est définie à partir de l'allongement de l'échantillon de longueur initiale L_0 :

$$\varepsilon_v = \int_{L_0}^{L} \frac{dL}{L_0} = \ln\left(\frac{L}{L_0}\right) = \ln(1+\varepsilon_n) \quad \text{(Eq. 2.17.)}$$

3.11 Essais de rupture : le CTOD

3.11.1 Principe

La méthode du CTOD [11, 12] s'est montrée adaptée pour la visualisation de l'avancée d'une fissure dans le cas des EPDM non chargés. Puisque le CTOD correspond à l'avancée en mm d'une fissure (mais visualisée de face), il est possible de calculer l'énergie J (en J/m²) [13] nécessaire pour créer de nouvelles surfaces:

$$J = \frac{\eta U}{b(l-a)} \quad \text{(Eq. 2.18.)}$$

Où η est un paramètre géométrique qui vaut pour une forme SENT et pour un rapport $\frac{a}{l}$ de 0.5 (rapport de la longueur de fissure initiale sur la largeur de l'éprouvette) la valeur de 0.9. U est l'aire sous la courbe Force-Déplacement de l'éprouvette entaillée (donc exprimée en J) nécessaire pour réaliser un déplacement de longueur le CTOD (exprimé en m), b est l'épaisseur de l'échantillon (en m), l est la largeur de l'éprouvette (en m) et a la longueur initiale de la fissure (également en m).

L'initiation de fissure est détectée lorsque la fissure a parcouru 0.1mm (cette valeur a été choisie de manière conventionnelle par Ramorino et Agnelli [11, 12]).

3.11.2 Appareillage et conditions expérimentales

Dans le cas d'un essai de type CTOD, la géométrie SENT est recommandée. Les dimensions ont été estimées en accord avec la norme relative aux éprouvettes SENT [14], elles doivent répondre aux exigences :

$$\frac{a}{l} = 0.5 \qquad \frac{l}{20} \leq b \leq \frac{l}{4} \qquad L \geq 2.5\,l \quad \text{(Eq. 2.19.)}$$

Où l est la largeur de l'éprouvette (prise égale à 20mm), a la longueur d'entaille (égale à 10mm), b l'épaisseur de l'échantillon (égale à 1mm) et L la longueur de l'éprouvette (égale à 50mm). L'entaille a été réalisée grâce à un système de guillotine (**Figure 2.18. (a)**) comprenant une lame de rasoir qui permet de reproduire parfaitement la même entaille pour tous les échantillons. Les lèvres de l'entaille ont ensuite été coloriées de noir (les matériaux

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

étudiés étant transparents) pour obtenir un meilleur contraste entre les nouvelles surfaces créées et celles coloriées.

(a) (b)

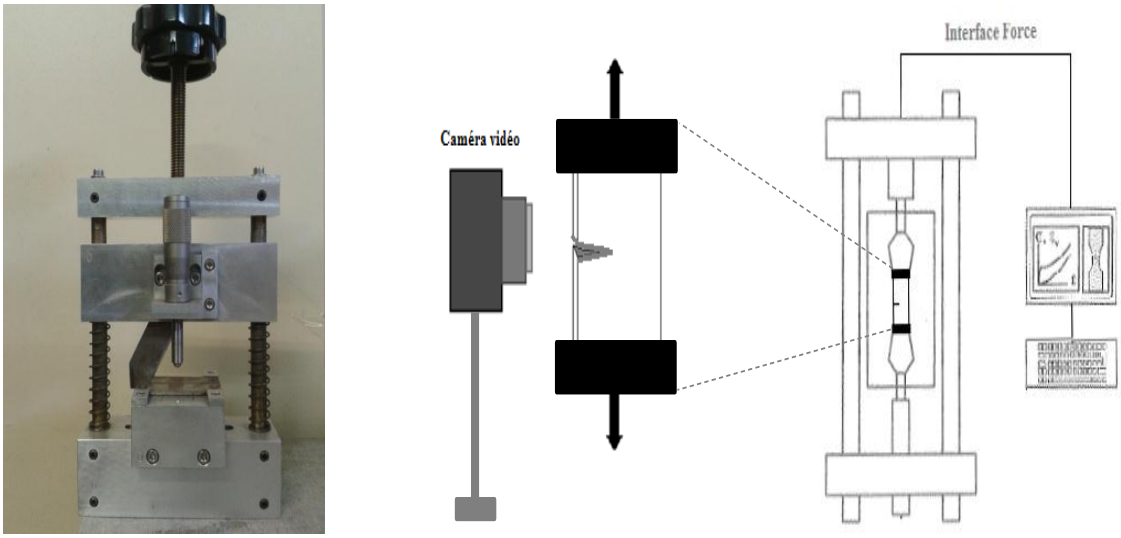


Figure 2.18. (a) : système de guillotine pour la fabrication des entailles ; (b) : Schéma représentatif de l'essai de rupture.

La vitesse de traction choisie pour les essais de rupture est de 4.2 x 10^{-4} s^{-1}. A cette vitesse, le début de propagation de fissure se fait lentement induisant une meilleure précision des mesures.

Une acquisition vidéo à l'aide d'un appareil vidéo (le D5100 de chez Nikon®, **Figure 2.18 (b)**) a permis de suivre en continu l'essai de fissuration et d'estimer par traitement d'image le moment exact où la fissure s'est déplacée de 0.1mm (**Figure 2.19.**). En effet, les lèvres de la fissure étant noires et les nouvelles surfaces créées apparaissant transparentes, il est simple de distinguer par analyse d'image le moment de l'initiation de fissure (l'image ayant été binéarisée en noir et blanc). En fait, l'expérience a montré que lorsque 4 pixels blancs (sur toute l'épaisseur de l'échantillon) sont formés, le début de propagation (CTOD) de fissure est atteint (la taille d'un pixel ayant été estimée à 0.025mm). Par ailleurs, ce nombre de pixels seuil a été vérifié pour l'ensemble des échantillons, à partir de la connaissance de l'épaisseur de l'échantillon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

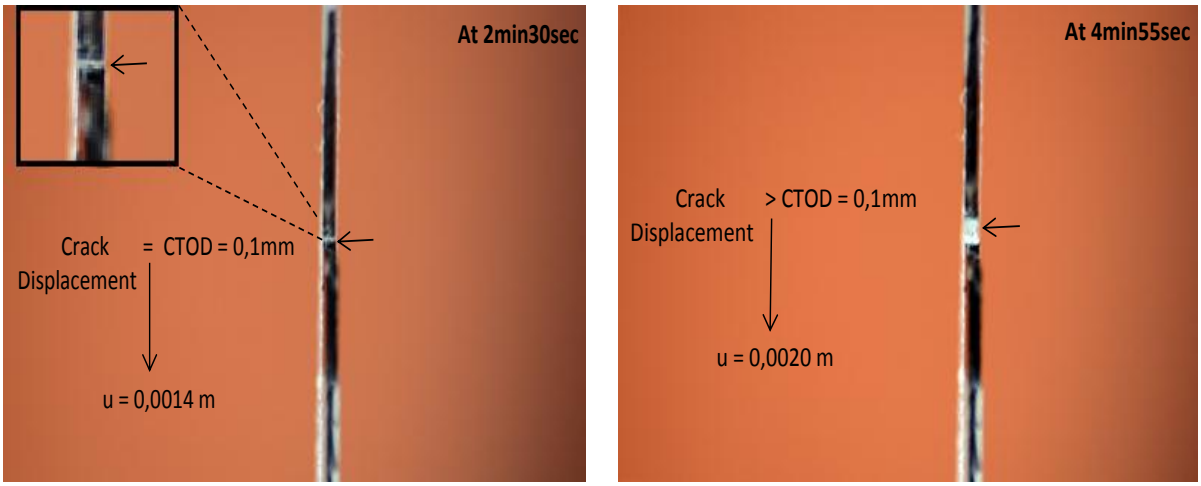


Figure 2. 19. Exemples de la mesure du CTOD et des déplacements relatifs à l'avancée de la fissure. A gauche : au moment où le CTOD vaut 0.1mm ; A droite : à un déplacement supérieur au CTOD.

3.12 Spectroscopie diélectrique

Expérimentalement, l'échantillon étudié est positionné entre deux électrodes conductrices et est traversé par un champ électrique. Les paramètres déterminés par cette technique sont : la permittivité (soit la constante diélectrique ε'), le facteur de perte (ε''), le facteur de dissipation tan(δ) qui est le rapport du facteur de perte sur la permittivité et enfin la conductivité ionique (σ). Les espèces polaires contenues dans le matériau sont considérées comme des dipôles qui vont interagir avec le champ appliqué. La réponse obtenue correspond au mouvement des espèces polaires (en absence d'ions dans le milieu) notamment des espèces oxydées telles que des carbonyles, des acides, des alcools…

Le caractère apolaire du PE et du PP rendent les EPDM apolaires donc leur signal diélectrique est faible mais non nul du fait d'impuretés et de défauts dans les matériaux. Le peroxyde de dicumyle qui est une espèce polaire puisqu'il contient une liaison O-O, peut donc facilement être détecté par des mesures diélectriques. Cependant, cette technique est qualitative et ne peut être appliquée pour quantifier le peroxyde. Ainsi, elle a été employée dans nos travaux plutôt pour confirmer la présence de peroxyde résiduel après réticulation (en support aux mesures d'Infra-Rouge). Aussi, puisque l'appareil de calorimétrie (DSC) du laboratoire ne permet pas de descendre à des températures aussi basses que la T_g des EPDM, elle a été choisie pour estimer la Tα de nos deux élastomères.

L'appareillage utilisé est un spectromètre de chez Novocontrol. Les expériences ont été menées au laboratoire IMP de l'université Lyon 1 sur des échantillons de 30mm de diamètre (et environ 1mm d'épaisseur) placés entre deux électrodes d'aluminium de même diamètre. Les essais ont été réalisés sous balayage multifréquentiel dans la zone 1-100kHz avec 30

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

fréquences. Les échantillons sont alors testés en isotherme et chauffés de -150 à +60°C avec un isotherme chaque 5°C. Pour l'étude de la réticulation des EPDM, les échantillons sont dans un premier temps étudiés à 80°C afin de solubiliser le peroxyde et observer les éventuels changements structuraux. Dans un second temps, ils sont portés à la température de réticulation soit à 170°C pendant 1h (sous spectromètre) puis de nouveau analysés.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Références

1. Cambon, S., *Thèse: Etude du mécanisme de dégradation radiochimique d'un élastomère de type EPDM.* Ecole doctorale des Sciences Fondamentales, 2001.
2. P. Palmas, L. Le Campion, C. Bourgeoisat, L. Martel *Ageing of EPDM elastomers exposed to γ-radiation studied by 1H broadband and 13C high-resolution solid-state NMR.* Polymer, 2003. **44**(17): p. 4889-4897.
3. P. Palmas, L. Le Campion, C. Bourgeoisat, L. Martel *Curing and thermal ageing of elastomers as studied by 1H broadband and 13C high-resolution solid-state NMR.* Polymer, 2001. **42**(18): p. 7675-7683.
4. HASSINE, M.B., *Doctorat ParisTech.*
5. Wunderlich, B., *Crystal Melting.* Macromolecular Physics, Academic Press, New York 1980. **3**(chap.8.4.).
6. Adam, C., J. Lacoste, and J. Lemaire, *Photo-oxidation of elastomeric materials. Part 1—Photo-oxidation of polybutadienes.* Polymer Degradation and Stability, 1989. **24**(3): p. 185-200.
7. Shabani, A., *Thermal and Radiochemical Aging of neat and ATH filled EPDM : Establishment of Structure/Property Relationships.* Docorat ParisTech École doctorale n°432: science des Métiers de l'Ingénieur, 2013.
8. Hildebrand, *SI Hildebrand values from Barton.* Handbook of Solubility Parameters, CRC Press, 1983.
9. Baba, M., J.-L. Gardette, and J. Lacoste, *Crosslinking on ageing of elastomers: I. Photoageing of EPDM monitored by gel, swelling and DSC measurements.* Polymer Degradation and Stability, 1999. **63**(1): p. 121-126.
10. F. Delor, G. Teissedre, M. Baba, J. Lacoste, *Ageing of EPDM—2. Role of hydroperoxides in photo- and thermo-oxidation.* Polymer Degradation and Stability, 1998. **60**(2–3): p. 321-331.
11. Ramorino, Agnelli, S., De Santis, R., Riccò, T. *Investigation of fracture resistance of natural rubber/clay nanocomposites by J-testing.* Engineering Fracture Mechanics, 2010. **77**(10): p. 1527-1536.
12. S. Agnelli, G.R., S. Passera, J. Karger-Kocsis, T. Riccò, *Fracture resistance of rubbers with MWCNT, organoclay,silica and carbon black fillers as assessed by the J-integral : Effects of rubber type and filler concentration.* eXPRESS Polymer Letters, 2012. **6**: p. 581–587.
13. Ranimol, S.T.S., *Rubber Nanocomposites. Preparation, Properties and Applications.* John Wiley & Sons 2010.
14. Patricia, K., *Essais mécaniques des plastiques Essais rhéologiques et thermiques.* Techniques de l'ingénieur Essais normalisés, développement et sécurité des plastiques, 2000. **base documentaire : TIB145DUO**(ref. article : am3512).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

3.

Degradation kinetics under γ radiation of EPDMs with different chemical compositions

Résumé

Pour approcher la compréhension de la dégradation mécanique des EPDM soumis à un vieillissement radio-oxydatif, il est d'abord nécessaire de déterminer l'influence de leur composition chimique sur leurs cinétiques de dégradation. Deux EPDM, A et SC, ayant même taux d'ENB mais un rapport PE/PP différent ont alors été mis en œuvre. Afin d'estimer précisément l'influence de chaque type de monomère, ils ont été comparés à l'EPDM nommé P qui a été étudié dans les travaux de Planès et al. Ce dernier possède le même rapport PE/PP que SC mais un taux d'ENB 8 fois plus petit. Après mise en œuvre, chaque matériau possède à la fois une quantité en peroxyde et en ENB résiduels plus ou moins importante.

Compte tenu de cette information, ces différents EPDM ont ensuite été γ-irradiés sous oxygène à un débit de dose de 1.3kGy/h. Grâce à des mesures de gonflement et de modules élastiques, nous avons pu observer aux faibles doses, un mécanisme de réticulation plus ou moins marqué en fonction du taux d'ENB résiduels qui cesse rapidement. Le mécanisme de coupures de chaines est quant à lui continu.

A l'aide d'un modèle de coupures de chaines statistiques, nous avons pu déterminer quantitativement les cinétiques de dégradation (réticulation et coupures de chaines). A un taux d'ENB initial donné, ni le degré de réticulation ni même le rapport PE/PP ne modifient significativement les cinétiques de coupures. De plus, la présence de peroxyde résiduel ne montre pas d'effet significatif sur la dégradation des EPDM. En outre, ce modèle informe également sur la structure des réseaux. Par ailleurs, les nœuds créés par réticulation sous irradiation ainsi que ceux obtenus par la réticulation thermique semblent à partir de 210kGy instables sous irradiation.

L'ensemble de ce travail a donc permis de déterminer, à une dose donnée, la structure des réseaux de chaque EPDM, ce qui est essentiel pour la compréhension future de leurs propriétés mécaniques.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Table des matières

Abstract 84

Keywords 84

1 Introduction 84

2 Experimental 86

2.1 Materials 86

2.2 Process 87

2.3 Aging conditions 88

2.4 Instruments 88

2.4.1 Solid NMR ^{13}C 88

2.4.2 Infra-Red spectroscopy 88

2.4.3 Swelling in xylene 89

2.4.4 Tensile test 89

3 Results and discussion 90

3.1 Characterization of the processed EPDMs 90

3.2 Consequences of the irradiation 92

3.2.1 Post-irradiation 92

3.2.2 Homogeneity of the irradiation 93

3.2.3 Degradation kinetics 94

4 Conclusions 104

5 Acknowledgements 105

6 Appendix 105

7 References 105

Annexes 110

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Degradation kinetics under γ radiation of EPDMs with different chemical compositions

A. De Almeida[a], L. Chazeau[a], G. Vigier[a], G. Marque[b], Y. Goutille[c]

[a] *Laboratoire MATEIS, Bâtiment Blaise Pascal, INSA-Lyon, 20 Avenue Albert Einstein, F-69621 Villeurbanne Cedex, France*

[b] *EDF - R&D, Site des Renardières, Avenue des Renardières – Ecuelles, F-77818 Moret-sur-Loing Cedex, France*

[c] *NEXANS Research Center, 29 Rue du Pré Gaudry, 69353 Lyon Cedex 07, France*

Abstract

Different Ethylene Propylene Diene Monomer have been characterized then aged by γ-irradiation. For each chemical composition, the degradation kinetics (cross-linking and chain scissions) have been estimated thanks to statistical models. The crosslinking process which appears strongly monitored by the residual ENB content, is the main mechanism at small doses. The maximum reachable chemical crosslink density of the material during irradiation depends on the EPDMs ENB content, and on the crosslinks possibly formed via the PE units during the material processing. At higher doses, chain scissions (which are proportional to the radiation dose) are predominant and can be considered independent on the PE/PP ratio at a given ENB ratio, on the residual peroxide content and on the initial EPDM cross-linking degree on the studied EPDMs range.

Keywords

elastomer – lifetime – degradation – statistical model

1 Introduction

The lifetime prediction of EPDMs (a copolymer of PE, PP and Diene Monomer) used as insulation sheaths of electrical cables in nuclear plants, is essential for safety concerns. Its estimation can only be properly done if the degradation processes, which are related to the

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

material composition and environment, are understood. Although the role of the irradiation and of the different parameters of this irradiation (dose, dose rate, oxidative or non-oxidative atmosphere, temperature) on the EPDM degradation has been the topic of previous works [1-5], the full understanding of the relationship between the polymer chemistry and the evolution of the mechanical properties is still missing. EPDM is indeed a complex copolymer, with Ethylene, Propylene and Norbornene units in different quantities. Each of these constituents can have an impact on the material durability in an radio-oxidative environment which induces chain scissions and crosslinking mechanisms. First of all, the PE content controls the EPDM cristallinity: for content above 65 wt.% and below the crystallites melting temperature, the material has a semi-crystalline microstructure which improves its mechanical properties (higher stiffness and better rupture properties) [6], but also protect the polymer degradation, the radio oxidation in the crystallites being limited due to a weak diffusion of the oxygen [3]. In addition EPDM is generally thermally cross-linked during its process; this crosslinking, initiated by peroxide added to the material formulation, also depends on the EPDM chemical structure [7-9]: a higher PE content improves the cross-linking degree [10] whereas a higher PP content promotes chain scissions and reduces the crosslinks density. Moreover, higher is the diene content, higher should be this crosslink density [8, 10-12].

Obviously, the final crosslinks content obtained after the material processing will impact the durability during irradiation, since more crosslinked chains will need more chains scissions to solubilize them. PE and PP [13] are also known to have a different resistance to radio-oxidation : radio-oxidation of pure PP[14] induces more chain scissions because of the easier hydrogen abstraction on the tertiary carbon it contains [15, 16]. Regarding the ENB units, more oxidized species have been detected after the radio-oxidation of an EPDM than after that of an Ethylene Propylene Rubber (EPR) with the same PE/PP ratio[17] . Arakawa[18] also reported that the ENB reactivity is around 150 times higher than the one of PE or PP units. Nevertheless, in these studies, nothing is said about the microstructure evolution of the EPDM elastomer, and in particular of the scissions and crosslinks numbers. By a study of the swelling properties of their irradiated sample, Cambon et al.[19] concluded that the presence of ENB units induces the creation of supplementary crosslinks under radio-oxidation. This was clearly confirmed by Planes et al. on one EPDM composition [1]. It was also showed that residual peroxide may remain in the material after thermal crosslinking and that the diene consumption is never complete, [7, 20] both being therefore available for chemical reactions during the material radio-oxidation [21],[22].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Thus, it appears clearly that the EPDM degradation depends in a very complex way of its chemical composition, this one having direct (during irradiation) and indirect effects (since it controls the polymer microstructure). Moreover, if a quite significant number of works has been devoted to the study of the chemical modifications of EPDM with different compositions by their radio-oxidation, there is a lack of studies devoted to the description and the understanding of their microstructure evolution as a function of their chemical composition. Our work is devoted to this aspect. It focuses on two EPDM chemical compositions with different PE/PP ratio and one ENB contents. One of them is amorphous and the other one is semi-crystalline. Moreover, the semi-crystalline EPDM has the same PE/PP ratio as the EPDM studied by Planès [1]. The cross-linking and the chain scissions involved during radio-oxidation are quantified as function of the dose thanks to statistical models of the literature. Two additional parameters are studied: the influence of the thermal crosslinking prior to the material degradation, and the peroxide content.

2 Experimental

2.1 Materials

Two EPDM elastomers, named hereafter A and SC (NORDEL IP 4520 and NORDEL IP 4770P respectively, from Dow chemical Company) are studied. The experimental results obtained with these materials will be compared to results of literature, in particular those obtained in Planès et al. [1] with another EPDM called hereafter P (NORDEL IP 3722P from Dow Chemical Company). Their PP, PE and ENB content has been checked by ^{13}C NMR measurements [23, 24] and are reported in **Table 3.1.** (the method and the equipment are described in section 2.4.1).

A and SC materials have the same ENB content; SC and P materials have the same PE/PP ratio. Note that the ENB content in the P matrix is low, with a relatively large measurement uncertainty. Because of their large PE content, SC and P matrices are semi-crystalline whereas the polymer A is amorphous. The same dicumyl peroxide content (Perkadox BC-FF from Akzo Nobel), 3phr, is used to crosslink these different matrices. A letter X is added to the sample name when peroxide is used, whereas NX is added when no peroxide is used. When the samples are thermally crosslinked, another CR suffix is added to the sample name, NC is added to the name of uncross-linked material. The different studied samples are listed in **Table 3.1.**

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Table 3.1. Samples name

Sample	PE (% w)	PP (% w)	ENB (% w)	Matrix (phr)	Peroxide (phr)	Cross-linked
A-X-CR	51.5 (±0.5)	44.3 (±0.5)	4.2 (±0.3)	100	3	Yes
SC-NX-NC	73.8 (±0.5)	22 (±0.5)	4.2 (±0.3)	100	-	No
SC-X-NC	73.8 (±0.5)	22 (±0.5)	4.2 (±0.3)	100	3	No
SC-X-CR	73.8 (±0.5)	22 (±0.5)	4.2 (±0.3)	100	3	Yes
P-X-CR	75.1 (±0.5)	24.1 (±0.5)	0.8 (±0.3)	100	3	Yes

2.2 Process

The samples are processed following three steps. The first one is the incorporation of the cross-linking agent in the polymer. The matrix is introduced in the internal mixer (at 80°C) and mixed for 4 minutes. The peroxide is then added and mixed with the blend during 4 minutes at 80°C, above melting temperature of the peroxide. This temperature is low enough to prevent any cross-linking reaction (the temperature of decomposition of the peroxide is around 150°C). In order to optimize the peroxide dispersion in the matrix, the second step consists in mixing the blend in an open-roll mill (speed rotation of 6 rpm) at 80°C for 10 minutes.

These steps can impact the polymer length chains. Thus, GPC measurements have been performed before and after the mixing step. The apparatus is a High Temperature GPC (Viscotek from Malvern) equipped with both optical detector and viscosimeter : 10mg of sample are dissolved in 200µL TCB solvent at 150 °C and then introduced in the GMHxl column with a 150°C temperature and 1 µL/min flow rate. The system calibration for the molar mass calculation is for Polyethylene chains. The results show an important reduction of the weight average molecular weight, by a factor around 2, whatever the polymer matrix. The measured Mn after mixing are: 5140 g/mol for P-NX-NC, 12 000g/mol for A-NX-NC and 52 000g/mol for SC-NX-NC. Thus, the cross-linking should operate on smaller chains than the initial polymer chains.

Finally, the compound is pre-molded as 1.3mm-thick sheets then pressed as 1-mm-thick sheets at 170°C and 200 bars so that the cross-linking reaction can occur. The curing time is the same for SC and A materials and fixed at 18 minutes (estimated from the time needed to obtain the maximum torque measured in a MONSANTO analyzer with an uncross-linked

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

sample maintained at 170°C). Note that the sample processing was similar for the P samples with a curing time of 10min. The obtained samples are sheets with 7.5cm x 7.5cm x 1mm dimensions.

2.3 Aging conditions

The samples have been aged under gamma radiations following the same procedure as that described in Planes et al. The home-made sample-holder used for irradiation can contain 100 sheets. The irradiation temperature is 20°C i.e. the temperature of the pool in which the container containing the sample holder is placed. A constant oxygen flux is assured in the sealed container. The γ-radiation is generated by a ^{60}Co source (Arc Nucleart-Grenoble France) with an average dose rate of 1.3kGy/h. 8 doses are tested: in average 50, 120, 210, 320, 450, 600, 800 and 1000kGy. A spatial dosimetry has been performed with Red Perspex PMMA samples (from HARWELL Dosimeters LTD) to precisely estimate the dose received by each sample. The exact dose received by the films (depending on their position in the sample holder), which can be slightly above or below these targeted doses, will be accounted for, in the graph presenting the experimental results. A supplementary suffix will be added to the name of the irradiated samples, indicating the targeted irradiation dose.

2.4 Instruments

2.4.1 Solid NMR ^{13}C

Magic-Angle spinning (MAS) ^{13}C NMR spectra are recorded on a Bruker Advance III spectrometer equipped with a double MAS probehead and operating at a ^{13}C NMR frequency of 100MHz. The sample rotation rate is 5kHz. The pulse is 4µs and the relaxation delay between subsequent scans is 5s which in comparison with test experiments at 10s is proved to be long enough to avoid saturation and transient NOE effects. The ^{13}C NMR signal of adamantane at 38.5ppm is used as a reference. The experiments are performed at 300K with a regulated probe, the acquisition is made with the Xwinnmr 3.5 program and the treatment with Topspin 2.1.

2.4.2 Infra-Red spectroscopy

In order to estimate the remaining ENB and peroxide contents in the samples, IR analyses are performed with a Thermo Nicolet Nexus FT-IR spectrophotometer with the Attenuated Total Reflectance (ATR) accessory using 132 scans and a resolution of 2cm^{-1}. The degree of oxidation of the irradiated materials is evaluated by IR microspectroscopy in transmittance mode using a Continuµm microscope coupled to a Nexus Nicolet optical bench

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

(32 scans, resolution of 4cm^{-1}) on a 50µm sample slice cut by cryo-microtomy in the thickness direction. The IR spectra is measured on the surface, every 50µm, from the film top to the film bottom, providing an oxidation profile along the sample thickness. These analysis were conducted by the CNEP – Centre National d'Evaluation de Photoprotection – Clermont Ferrand (France).

2.4.3 Swelling in xylene

Swelling measurement is a very useful technique to characterize elastomer networks: it provides the network active chain density (determined from the swelling ratio) and the fraction of the chains which do not belong to the network (from the soluble fraction). Swelling restriction is due to crosslinks connecting the polymer chains, which avoid their extension and their diffusion. The swelling procedure is as follows: samples with an initial weight M_i are introduced in xylene for 8 days to achieve the swelling equilibrium; then the swollen material with a weight M_s is dried under vacuum at 70°C during 1 day and finally weighted to obtain the dried mass M_d. The swelling ratio Q of the polymer and the soluble fraction Fs is deduced from:

$$Q = 1 + \frac{\rho_{polymer}}{\rho_{xylene}} \cdot \frac{(Ms - Md)}{Md} \quad \text{(Eq. 3.1.)}$$

$$F_S = 100 \frac{Mi - Md}{Mi} \quad \text{(Eq. 3.2.)}$$

Where $\rho_{polymer}$ is 0.86 for A and 0.88 for SC (supplier data). ρ_{xylene} is 0,86 (Sigma-Aldrich data).

2.4.4 Tensile test

Tensile tests are performed on an MTS device (tensile machine 1/ME) equipped with a temperature controlled chamber. Experiments are conducted with a true strain rate 0.01s^{-1}. An image processing acquisition system (Apollor Video Traction System©) is used to obtain the true stress-true strain curves. The samples are dumbbell-shaped with dimensions 20 x 4 x 1 mm^3. Three samples are tested for reproducibility. The tests are performed at 80°C, i.e. above the crystallite melting temperature of the SC samples. The elastic modulus E is calculated from the slope of the initial linear portion of the tensile test curve. The average value deduced from 3 specimens is reported with the error bars.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

3 Results and discussion

3.1 Characterization of the processed EPDMs

SC-X-CR has the lowest swelling ratio Q equal to 2.7, the swelling ratio of A-X-CR is equal to 3, the one of P-X-CR is 3.7. The sol fraction is 1.2%, 1.5% and 0.5% respectively (after subtraction of the residual peroxide content). The Flory-Rhener equation [25] enables to estimate the network active chain density ν and the average molar mass M_c of these actives chains. ν is the summation of the active chain density created by the chemical crosslinks and of the active chains created by entanglements trapped during the chemical crosslinking:

$$\nu = \frac{[ln(1-v_2)+v_2+\chi_1 v_2{}^2]}{V_1[\,v_2{}^{1/3}-\frac{2v_2}{f}]}\,(1-F_s) \quad \text{(Eq. 3.3.)}$$

$$M_C = \rho/\nu \quad \text{(Eq. 3.4.)}$$

v_2 is the volume fraction of polymer in the swollen mass (in other word the inverse of the swelling ratio), χ_1 is the polymer-solvent interaction parameter. V_1 the molar volume of the solvent (123.4 cm^3 / mol for xylene), ρ the EPDM density and f is the functionality of the network. Its value should be an average value deduced from the fraction of bifunctional, trifunctional and tetrafunctional crosslinks. The low sol fraction of the processed materials suggests that most of the chains are linked to the network by several nodes, meaning that the functionality should be close to 4. Moreover, given the found values of the swelling ratio, the calculated ν is weakly affected when f varies from 3 to 4 (only 10 % variation). Thus, as a first approach, a value of 3.5 is chosen for all the samples (this aspect will be more extensively discussed in the next paragraph devoted to irradiated samples). χ_1, the interaction parameter, has a strong impact on the calculated ν. Given the fact that EPDM is a copolymer with three monomer units, there is a big uncertainty on its value (such uncertainty will even be larger for irradiated EPDM, containing additional polar groups). As a first approach, a value of 0,49 has been estimated (refer to **appendix A**). The ν and corresponding M_c values deduced from equation 3 for SC-X-CR, A-X-CR, and P-X-CR are 3.9×10^{-4} mol/cm^3 and 2230g/mol, 2.6×10^{-4}mol/cm^3 and 3330g/mol, 1.4×10^{-4} mol/cm^3 and 6400g/mol respectively. Thus, A-X-CR is less cross-linked than SC-X-CR, and those two materials are much more cross-linked than P-X-CR.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tensile test is another method to estimate the network chain density in the elastomer samples. ν can be deduced from the modulus following the equation (for an affine description of the entropic elasticity):

$$E = 3\nu kT \quad \text{(Eq. 3.5.)}$$

Where k is the Boltzmann constant and T the temperature (in K). The modulus, deduced from the slope at the origin of the stress-strain curve, are measured at 80°C, so that the SC material is totally amorphous. It is found 4.8MPa for SC-X-CR, 3.4MPa for A-X-CR and 1.4MPa for P-X-CR. The crosslink density deduced from these values are respectively: 5.5 x 10^{-4} mol/cm^3, 3.9 x 10^{-4} mol/cm^3 and 1.65 x 10^{-4} mol/cm^3. This corresponds to a M_c value of 1600g/mol, 2220 g/mol and 5330 g/mol respectively. These values are systematically lower than the values deduced from the swelling measurements. These discrepancies can have several origins: a first explanation is the mechanical role of untrapped entanglements that can be active for modulus measurements and not for swelling measurement (swelled samples are indeed at equilibrium). To test this assumption, the modulus of the amorphous EPDM at the ambient temperature has been measured, and was found equal to 2.8 MPa. The deduced ν value is equal to the one deduced at 80°C indicating that the contribution of the free entanglements (refer to **Appendix B**) are negligible (this is expected at temperature much above the glass transition temperature of the EPDM). Another explanation is a wrong value of the χ_1 parameter: actually a value of 0.45 enables to correct this discrepancy. Whatever the reasons for this discrepancy - which might also be explained by the too simple description of the entropic elasticity in both the mechanical and swelling description [25, 26]' [27, 28]' [29] - both experimental techniques agree to indicate an important difference between the crosslink density of P-X-CR ($\nu_{swelling}$ =1.4x10^{-4} mol/cm^3) and the one of SC-X-CR ($\nu_{swelling}$ = 3.9x10^{-4} mol/cm^3). Both pristine materials having the same PE/PP ratio, but the diene content of SC matrix being 5.2 times the one of the P matrix, this difference is obviously significant of the main role of the diene content in the cross-linking process. [30] [31]. The difference between the found crosslink density of SC-X-CR and A-X-CR is more surprising. Both pristine matrix have indeed the same ENB content and differs only by their PE/PP ratio. Residual ENB contents of the cross-linked material have been estimated [31] by Infra-Red spectroscopy in ATR mode. The band located at 808cm^{-1} is representative of the diene unsaturation [22]. The quantification of its consumption has been deduced from the ratio of the peak area measured for a-cross-linked sample, to the peak area of the sample in the uncross-linked state. These

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

measurements indicate that 3.6% w (±0.5%) of ENB are still present in the A-X-CR matrix compared to 2.8% w (±0.5%) in the SC-X-CR matrix. Thus, ENB has been more consumed in the SC-X-CR matrix, which can explain its higher crosslinking degree compared to the A-X-CR matrix. Otherwise, these values are in agrrement with the ENB consumption obtained for Orza et al.[9] on an EPDM crosslinked with 2.5phr of peroxide and with a 52% w of PE and 4.5% w of ENB.

In addition, the residual dicumyl peroxide content has been estimated by IR within the same IR mode from the band located at 745-775 cm^{-1} [32]. The ratio of the peak area for SC-X-CR or A-X-CR to the peak area of SC-X-NC or A-X-NC (which corresponds to 3phr) indicates that SC-X-CR and A-X-CR should contain respectively 1.4 % w (±0.5%) and 0.5% w (±0.5%). Thus, a higher residual peroxide content is measured in SC-X-CR. Such finding is unexpected and indicates that the optimal curing time does not correspond to the total consumption of the peroxide. Moreover this one is not directly related to the ENB content, which is initially the same in both samples. It has been reported in literature faster sensitivity to thermal degradation for PP than for PE. Some of the peroxide radical might be involved in these degradation mechanisms, and therefore less available for the crosslinking processes using the ENB units [33]. Anyhow, these results demonstrate the complexity of the chemical reactions involved in the crosslinking process of the EPDM, for a proper description of which the reactions involving the PP units, the ENB units and the PE units must be dissociated. To conclude, the chemical composition impacts the network properties of the studied materials. This has to be taken into account to understand their behavior when submitted to ageing by γ-radiation.

3.2 Consequences of the irradiation

3.2.1 Post-irradiation

A post-irradiation process has often been observed for example by Celina et al. and Salvatierra et al. [34, 35], in semi-crystalline polymers containing high crystallites contents. Indeed, crystals are able to trap radicals. Their migrations into amorphous regions control the kinetic of the material modification after irradiation. For this reason, the evolution with time of the swelling ratio and of the sol fraction F_s of the irradiated material - whatever the dose they have been submitted to - have been regularly measured over a 1.5 year period. No significant change has been observed, even for SC-X-CR samples. This material has a crystallite content measured by DSC initially low (3.8%). This content stays low after

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

irradiation (it increases up to 9% for the highest dose). Thus, the crystalline phase cannot trap a sufficient amount of radicals to significantly delay the degradation process and to lead to a significant post degradation phenomenon.

3.2.2 Homogeneity of the irradiation

Aging of elastomer by γ-radiation in oxidizing conditions [1, 36] is often evidenced by the increase in the measured IR absorbance in the hydroxyl and carbonyl wavenumber domain, since it is the signature of the formation of alcohols, acids and ketones molecules. As shown in **Figure 3.1.**, for the SC-X-CR irradiated samples, the carbonyl band located at 1713cm^{-1} (which corresponds to saturated keton) increases with the radiation dose. The **Figure 3.1.** also exhibits associated shoulders at 1695, 1740, 1755 cm^{-1}and 1785 cm^{-1} characteristic of various oxidized functions such as carboxylic acid ones. Note that because their exact characterization needs specific chemical treatments and because it is not the main goal of this study, the different oxidation products (such as alcohols, ester, ketones, carboxylic acid) have not been quantified (see Cambon et al. [19] for more information on this topic)

(a) (b)

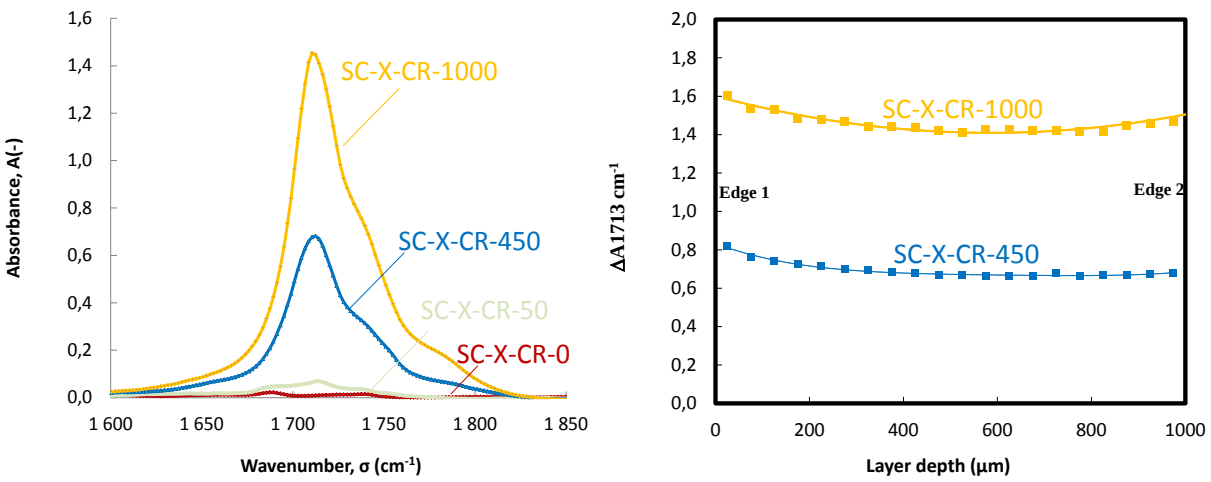


Figure 3.1. a) Evolution of the carbonyl band as function of the irradiation dose for SC-X-CR; b) Oxidation profiles for SC-X-CR submitted to 2 radiation doses.

EPDM oxidation kinetics being controlled by oxygen diffusion, an heterogeneous oxidation can occur in the material if the sample thickness and the radiation rate are too large. To check the homogeneity of the sample oxidation, the profile of the carbonyl band along the sample thickness is measured by Infra-Red in transmission mode. As an example, **Figure 3.1.(b)** presents the obtained profiles for SC-X-CR for 2 different doses, 450 and 1000kGy. They show a quasi-constant carbonyl concentration along the irradiated sample thickness.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Same conclusion is found for the different materials, indicating an homogeneous degradation of the samples at the macroscopic scale.

3.2.3 Degradation kinetics

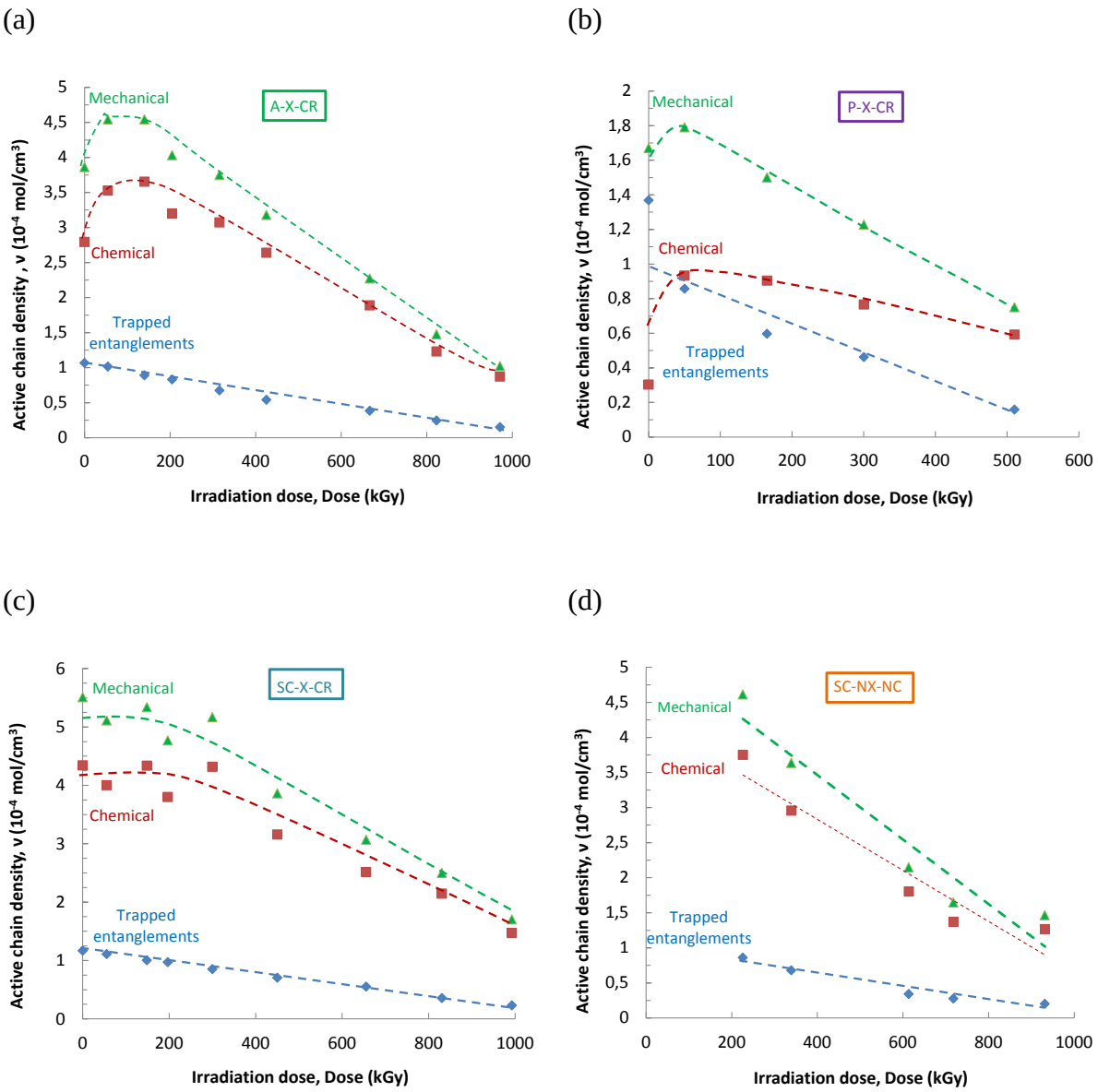


Figure 3.2. Evolution of the total effective chain density, the contribution of the chains linked by active nodes, and the contribution of those created by trapped entanglements, as a function of the irradiation dose for : (a) A-X-CR; (b) P-X-CR; (c) SC-X-CR; (d) SC-NX-NC.

The total active chain density as a function of the radiation dose, directly proportional to the modulus (with the kT factor, equation (**Eq. 3.5.**)) is plotted on **Figure 3.2**. **Figure 3.3.** presents F_s and Q as a function of the radiation dose for the different samples. In addition, we have plotted on **Figure 3.4.**, $\nu_{swelling}$ deduced from equation (**Eq. 3.3.**), as a function of ν_{meca}

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

for all the samples. Like in the previous paragraph, $\nu_{swelling}$ are calculated with a constant functionality value of 3.5, and with a χ_1 value of 0.49, whatever the radiation dose. It is interesting to observe that all the data points can be fitted by a linear curve. This was quite unexpected given the approximations made for the calculations of $\nu_{swelling}$. This suggests that the formation of oxidation products during irradiation is limited enough to not lead to a significant variation of the χ_1 parameter; moreover, the swelling ratio is high enough to limit the influence of the modification of the network average functionality *f* in equation (**Eq. 3.3.**). The slope deduced from all the data points in **Figure 3.3.** is equal to 1.26. Taking a χ_1 parameter equal to 0.45 would lead to very good match between ν_{meca} and $\nu_{swelling}$. Thus, swelling measurements can be a very good technique to estimate the evolution of the modulus of irradiated EPDM studied, even if their crosslink density is significantly changed. This is of practical interest since this technique requires much less material.

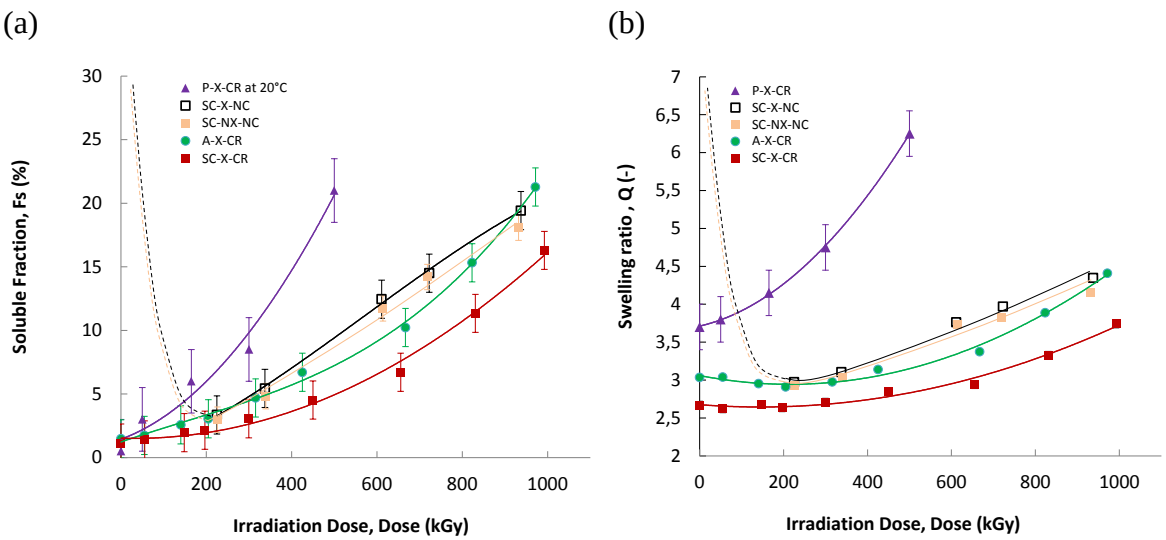


Figure 3.3. Evolution of : (a) the soluble fraction Fs; (b) the swelling ratio Q as a function of the radiation dose and of the EPDM type.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

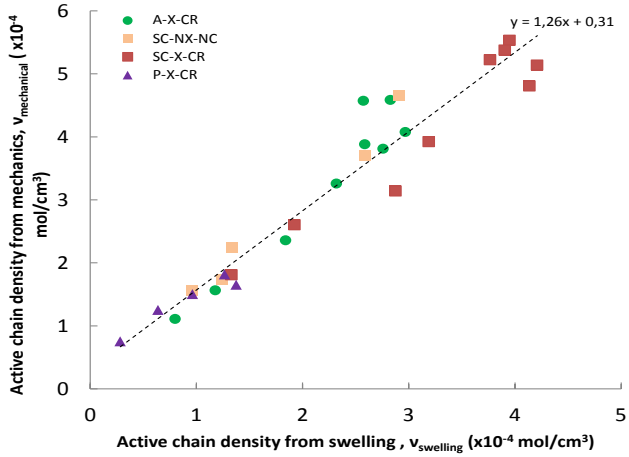


Figure 3.4. $\nu_{swelling}$ as a function of ν_{meca} for all the samples

As shown on Figure 3.2.(a), whatever the materials, except SC-X-NC sample, *Fs* continually increases with the dose, indicating the occurrence of chain scissions induced by the radiations. The sol fraction of the P-X-CR materials is reported on the same graph. At a given dose, the sol fraction of this material is much higher than the one of the other thermally cross-linked materials. Indeed, lower is the cross-linking degree, longer the sub-chains between crosslinks, higher is the probability to cut chain segments from the same sub-chain and therefore more rapid is the sol fraction increase for a given number of chain scissions. However a straightforward analysis of the degradation mechanism only from the sol fraction is impossible, since crosslinking can also occur during degradation. Such mechanism is particularly evidenced by the evolution of the sol fraction Fs and of ν_{meca} of SC-X-NC (cf. Figure 3.2.(d)), which is initially uncross-linked and totally soluble. The gel point of this material is reached at a dose between 0 and 200kGy, then the sol fraction increases for higher radiation dose. Thus, in this material, crosslinking mechanism is initially predominant, then either it stops or slow down compared to scission mechanism which becomes the main degradation process.

Such crosslinking mechanism is also occurring for the lowest radiation dose with the other materials (SC-X-CR and A-X-CR), as shown by the evolution of the swelling ratio (Figure 3.3.(b)) or the evolution of ν_{meca} reported in Figure 3.2. Such phenomenon was also reported for the P sample although it was not visible on the swelling evolution (also reported in Figure 3.2.) but on the modulus one (Figure 3.2.(b)). The crosslinking is apparently more important for the A-X-CR sample than for the SC-X-CR sample. Both have the same ENB ratio. However as discussed in the previous section, after their thermal crosslinking, the consumption of their ENB and therefore the residual content of this chemical specie is

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

different (3.6 w% for A-X-CR and 2.7 w% for SC-X-CR). A decrease in this content with the radiation dose, is also evidenced: after 450kGy, around 1.3% w (±0.5%) of ENB remains in A-X-CR and 0.3% w (±0.5%) in SC-X-CR. All the ENB are consumed in the both matrices at 1000kGy. With the SC-X-NC data, this strongly suggests that the ENB content plays a predominant role in the crosslinking mechanism *during* irradiation. One might go further and consider that the final chemical crosslink density of the sample after irradiation is quantitatively related to the ENB content. Within this assumption, SC-X-NC, SC-XC-CR and A-X-CR sample should have the same sol fraction at 1000kGy; however as shwon in **Figure 3.2.**, this is not the case, evidencing a more complex phenomenon.

First, in order to clarify the role of the peroxide content which was found different for both non irradiated materials, SC-NX-NC material was also submitted to radiation. Unexpectedly, at a given radiation dose, this material has the same Q and F_s as SC-X-NC (cf. **Figure 3.3.**). Thus, the presence of residual peroxide does not play a significant role in the radio-oxidative degradation mechanisms, in spite of the fact that it has been checked that the peroxide is also consumed during irradiation. This suggests that the radicals eventually created by the peroxide can be negligible compared to all the radicals generated by γ radiations.

For a deeper understanding of degradation mechanisms, a statistical description, accounting for the polymer network characteristics is necessary. Different approaches have been proposed to quantify the scission and crosslink probability of the monomer from experimental measurements of the crosslink density and the sol fraction. They all lead to more or less similar equations, depending on the used degree of approximation. Langley [37, 38] and the Charlesby-Pinner [39] equations are derived from a statistical description of random scission and crosslinking processes of polymer chains whose the molar weight distribution is assumed to be also random (actually, the Charlesby Pinner equation can also be derived in the Langley approach). The elastically active chain density is deduced by considering the probability for a crosslink monomer to link two, three or four active chains to the percolating elastic network. It gives, for the density of the elastically active chains linked to the network by chemical crosslinks (**Eq. 3.6.**):

$$\nu_{chemical} = \frac{qd}{2w}\left[6\sqrt{Fs}\left(1-\sqrt{Fs}\right)^3 + 2\left(1-\sqrt{Fs}\right)^4\right] \quad \text{(Eq. 3.6.)}$$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

where q is the crosslinking probability of the monomer, d the polymer density (0.88 for both P-X-CR and for SC-X-CR, whereas it is 0.86 for A-X-CR), w the molar mass of the polymer unit (32.1g/mol for P-X-CR, 34.9g/mol for SC-X-CR and 38.1g/mol for A-X-CR). The first term of the equation expresses the density of the active chains linked to trifunctional nodes, whereas the second term is for tetrafunctionnal nodes. The 6 and 2 factors accounts for their different mechanical efficiency (refer to **Appendix C**). The contribution of the elastically active subchains created by trapped entanglements in the total active chain density must also be taken into account [37, 38]. This leads to the equation:

$$\nu_{trapped} = \frac{d}{2M_e}\left(2\left(1-\sqrt{Fs}\right)^4\right) \qquad \text{(Eq. 3.7.)}$$

$$\nu_{total} = \nu_{chemical} + \nu_{trapped} \qquad \text{(Eq. 3.8.)}$$

where M_e is the molar mass between entanglements. In this equation, it is implicitly assumed that the length of the cross-linked chains is long enough to create an entanglement density $d/2M_e$ (in other words, the chain ends are neglected). In the Langley or Macosko derivation, ν_{total} is explicitly ν_{meca} deduced from mechanical measurements.

One can first deduce the evolution of $\nu_{trapped}$ as a function of the radiation dose. As shown on **Figure 3.2.**, it strongly decreases with the radiation dose. For the highest dose, it is quasi negligible compared to ν_{meca}, which is therefore mainly the result of chemical crosslinks. $\nu_{chemical}$, obtained from the subtraction of $\nu_{trapped}$ to ν_{meca}, is plotted on the same figure. For all the samples, it shows an increase up to a maximum in the 50-200 kGy domain and then a decrease, mainly as a result of the chain scission process.

The probability q for a monomer to be chemically cross-linked can then be deduced:

$$q = \frac{\frac{2w}{d}\nu_{chemical}}{6\sqrt{Fs}\left(1-\sqrt{Fs}\right)^3 + 2\left(1-\sqrt{Fs}\right)^4} \qquad \text{(Eq. 3.9.)}$$

For an easier comparison between the different samples, this probability, calculated for an “average” monomer, has to be converted as a mole number of chemical crosslink per gram of polymer q_w. The values are reported on **Figure 3.5.** The data extracted from Planes et al. for P-X-CR sample are also plotted on the same graph.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

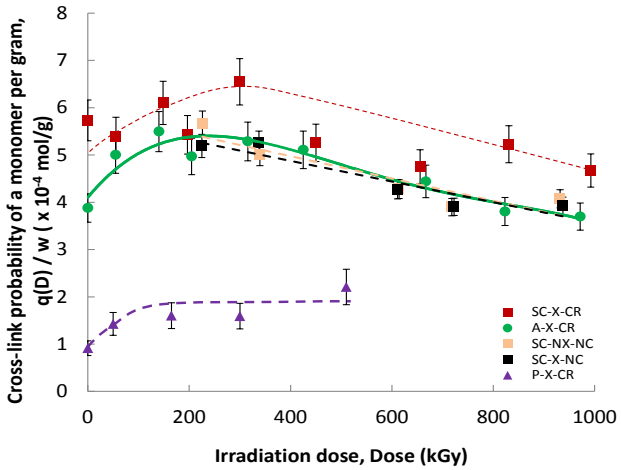


Figure 3.5. Cross-linking concentration (in mole per gram) as a function of the radiation dose and of the matrix. Lines are guide for the eyes.

Table 3.2. q_{w0} , q_{wmax} and ENB content for the different materials (x10^{-4} mol/ g).

Sample	Initial ENB content	ENB double bond consumed after thermal crosslinking	ENB double bond consumed during irradiation	q_{w0} (±0.25)	q_{wmax} (±0.5)
A-X-CR	2.44	0.84	1.6	3.9	5.5
SC-X-CR	2.44	0.34	2.1	5.5	6.5
SC-NX-NC	2.44	-	2.44	0	5.5
SC-X-NC	2.44	-	2.44	0	5.5
P-X-CR	0.47	-	-	0.9	1.8

At small doses up to 200kGy, q_w increases confirming that crosslinking occurs, even in initially cross-linked sample, as already observed in Cambon et al. for an uncross-linked EPDM (its chemical composition is 69.1% w of PE and 2.4% of ENB) submitted to a radiooxydation at room temperature at 1kGy/h. In their case, the gel fraction increases until 100kGy. One can estimate the initial q_{w0}. They are reported in **Table 3.2.** with the estimated mole number of ENB monomer per gram, initial, consumed after thermal crosslinking, and consumed during irradiation, estimated from the ENB weight fraction measured by IR. All the values are in the same range. There is no direct relation between the ENB units consumed after the thermal crosslinking and q_{w0}. Thus, a majority of the initial chemical crosslinks is not

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

a consequence of the loss of the double bond of the ENB units. This clearly shows the importance of the PE presence which promotes the crosslinking reactions during the material processing. Moreover, paradoxically, this crosslinking process is apparently strongly promoted by the ENB presence since P-X-CR has a lower q_{w0} value than SC-X-CR, in spite of a very similar PE and PP content. In spite of a large uncertainty in the plot of q_w as a function of the dose, one can roughly estimate a maximum q_w value q_{wmax}. Their plots being superimposed, A-X-CR, SC-X-NC and SC-NX-NC leads to the same approximated value, around 5.5 mole/g. SC-X-CR value is significantly higher and around 6.5 mole/g. The P-X-CR value is three times lower. Thus, the initial ENB content might play a key role in the value of the maximal reachable density of the chemical crosslinks, although the chemical path to reach this value can be very different: q_{wmax} increases from 0 up to 5.5 during irradiation of SC-X-NC whereas it increases from 3.9 up to 5.5 for A-X-CR. The difference found between SC-X-NC and SC-X-CR suggests that the thermal crosslinking performed during the material process create supplementary crosslinks. These supplementary chemical crosslinks are in significant number in the irradiated SC and P material because of their large PE content whereas they might be negligible in the case of the A material (whose PE content is much lower). It is however difficult to go further in the interpretation of the data. A more precise quantification of all the reactions by products, and the development of a mechanistic modeling accounting for all the possible chemical reactions could be helpful [40, 41].

As shown on **Figure 3.5.**, above 300kGy, q_w decreases with the radiation dose whatever the sample. Such result was also unexpected, and suggests that the crosslinks formed during the material curing and the radio-oxidative agings are progressively cut during irradiation. This in turn could suggest that the chemical crosslinks are more sensitive to aging than the uncross-linked polymer units. Of course, such finding has to be confirmed by supplementary studies.

q being estimated as a function of the radiation dose, one can therefore deduce the chain scission probability of a monomer from the Charlesby-Pinner model, which provides a general expression of the sol fraction F_s as a function of the irradiation dose D :

$$Fs + \sqrt{Fs} = \frac{p(D)}{q(D)} + \frac{1}{q(D)u_1} \quad \text{(Eq. 3.10.)}$$

Where $p(D)$ is the scission probability of the averaged monomer unit. u_1 is related to the initial average molecular weight M_n of the polymer before any crosslink and scission:

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

$$u_1 = Mn/w \quad \text{(Eq. 3.11.)}$$

Assuming that *p(D)* is linear with the radiation dose *D*, equation (Eq 3.11.) can be rewritten as:

$$(Fs + \sqrt{Fs}).q(D) = p_0 D + \frac{1}{u_1} \qquad \text{(Eq. 3.12.)}$$

(a) (b)

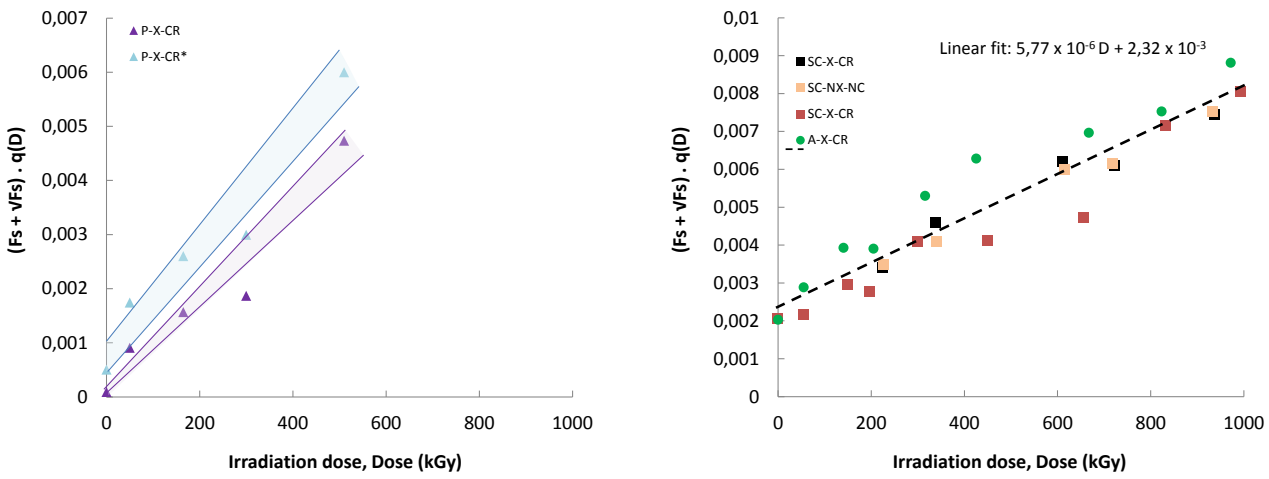


Figure 3.6. p(D) as a function of $((Fs + \sqrt{Fs}).q(D))$ for a) P and P* materials b) A and SC materials.

Table 3.3. p_0 and $1/u_1$ deduced from the Charlesby-Pinner plot.

Sample	p_0 (x10^{-6} kGy^{-1})	$1/u_1$ (x10^{-3} kg/mol)	G_s (x 10^{-7}mol/J)
P-X-CR	[7.8 – 8.9]	[0.06 – 0.2]	[2.4 - 2.8]
P-X-CR* (without entanglements)	[9 - 11]	[0.5 – 1]	[2.8 - 3.4]
A-X-CR	[6.2 - 6.6]	[2.6 – 2.8]	[1.6-1.7]
SC-NX-NC	[5.2 - 6.1]	[1.8 – 2.4]	[1.5 – 1.7]
SC-X-NC	[5.2 - 6.1]	[1.8 – 2.4]	[1.5 – 1.7]
SC-X-CR	[5.2 - 5.6]	[1.8 – 2]	[1.5 – 1.6]

Plots are presented in figure 6 for the different materials. Remarkably, all the SC data can be put on the same curve. A linear fit can be done for all the samples, and enables to

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

extract p_0 and $1/u_1$. This last value is only meaningful for cross-linked samples, since at radiation dose equal to zero, the Charlesby-Pinner plot is not valid. The deduced initial value of the average molar weight of the equivalent material with a random distribution is around 15 kg/mol for both A and SC sample. This is in the same order of magnitude as the experimental data. Conversely, the deduced value for the P material is around 95 kg/mol, which is much higher than the initial molar weight of its uncross-linked polymer. This larger discrepancy can have two origins: i) the P polymer has initially a very large Ip, and therefore the approximation of a random distribution of the molar weight is very strong ii) its initial molar weight being around 5 kg/mol - a value only twice the molar weight between entanglements- the trapped entanglements might be negligible in the total crosslink density. The calculation methodology applied without accounting for any trapped entanglements (cf. **Figure 3.6.(a)**) would lead to a deduced M_{n0} value around 29 kg/mol, i.e. closer to the real initial molar weight of P, with only a slight increase in the deduced p_0 of 15%. For SC and A samples, their initial experimental molar weight much higher than the molar weight between entanglements, as well as the number of chain scission estimated from the deduced p_0, confirms that the trapped entanglements contribution in their total crosslink density is correctly calculated whatever the radiation doses.

p_0 is the average probability of scission per kGy *per average monomer*. For a more meaningful comparison, a chain scission yield in mol / J is directly deduced from:

$$G_s = p_0 / w \quad \text{(Eq. 3.13.)}$$

Given the experimental uncertainties, as shown on **Figure 3.6.(b)**, it can be considered that SC-X-CR, SC-NX-NC and SC-X-NC have the same G_s value. Thus, to cross-link an EPDM seems to have no influence on the chain scission kinetics. This confirms the conclusion of Cambon et al work [22] which found the same oxygen uptake yield $G(O_2)$ for an uncross-linked and a crosslinked EPDM and concluded that both are degraded in the same way. Moreover, the absence or the presence of peroxide has no influence on the scission kinetic either.

A G_s is also deduced for the P sample, equal to 2.4×10^{-7} mol / J, or 2.8×10^{-7} mol / J, depending on the account of the trapped entanglements or not. These values are only 35% higher those found for SC and evidences that the ENB content (at least 8 times higher in the P sample than in the SC sample) does not change significantly the scission kinetic under

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

irradiation. This is unexpected since it is generally admitted that chain scission rate in irradiated EPDM is much higher than in EPR [18]. This contradiction would suggest that the chain scission process during irradiation might be strongly nonlinear with the ENB content. Anyhow, this result is of practical interest since it suggests a possible simplification of the chemical description of the scission mechanisms under irradiation of the EPDM.

The deduced value for A-X-SC material is slightly lower than the one found for SC materials. The slight difference could find an explanation in the fact that A sample contains much more –CH3 pendant group than SC sample (that represent a difference of 10 wt %) and that their possible scission from the polymer backbone do not participate to the chain scission process. But the found difference is also within the experimental uncertainties: therefore, it can be concluded that the strong difference in PE/PP ratio does not significantly influence the chain scission kinetics during irradiation in air. This conclusion is in agreement with some results published by Arakawa [42] who found the same rate of oxygen consumption for samples very similar to A and SC irradiated with 2kGy/h, with a [0-10kGy] domain dose. Such finding might be extended to other EPR and EPDM materials with different PE/PP ratio *as far as* the crystallinity ratio is low, since it has been reported that it can have a strong influence on the chain scission in semi-crystalline polyethylene [43].

Finally, the Charlesby plot can also be used to estimate the irradiation dose for the polymer to be totally soluble. This happens when $Fs + \sqrt{Fs}$ reaches a value of 2 (note that a simple extrapolation of the *Fs* versus dose curve **Figure 3.5.**) leads to the same results). SC-X-CR will be totally soluble for a dose around 4800 kGy, A-X-CR for a dose of 3800kGy and P-X-CR for a dose of 1930kGy. Moreover, SC-NX-NC and SC-X-NC will be totally degraded for a dose around 3200kGy. As previously discussed, the differences between the samples are mainly due to a difference in crosslink density more than a difference in scission kinetics. The highest dose deduced for SC-X-CR is due to a higher crosslink density due to a higher ENB content (when compared to P-X-CR sample), and to a higher PE content (when compared to A-X-CR sample). This one leads to supplementary crosslinks created during the material processing, explaining the difference with the initially uncross-linked SC-X-NC sample.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

4 Conclusions

This work aims at understanding the influence of the EPDM chemical composition on its degradation behavior in a γ radio-oxidative environment. It focuses on three chemical compositions, playing with a different ENB content or a different PE/PP ratio. A special attention has been paid to the characterization of the samples prior to their irradiation, their initial crosslink density having consequences on their degradation kinetics. This crosslink density depends first on the ENB content of the EPDM, and to a certain extent on the PE/PP ratio, a large PE content leading to supplementary crosslinks. Different ENB and peroxide contents were also found in the material after their crosslinking process, in spite of the fact that their processing was normally optimal. Radio-oxidation of an initially uncross-linked EPDM, with or without peroxide in its formulation convinces that peroxide does not play a significant role in the radio-oxidative degradation kinetics. Conversely, the residual ENB content appears to quantitatively control the crosslinking mechanism during irradiation. As a result, the maximum reachable chemical crosslink density of the material during irradiation depends on the EPDMs ENB content, and on the crosslinks possibly formed via the PE units during the material processing. Moreover, the decrease of the chemical crosslinks density, deduced from mechanical and swelling experiments suggest that the crosslinking units are sensitive to radiation at high dose. If crosslinking kinetics during irradiation seems highly dependent on the material composition and processing, the scission kinetic appears to be easier to describe. Indeed, this one is found independent on the PE/PP ratio at a given ENB ratio, whether the materials are initially cross-linked or not. Moreover, it is also found roughly independent on the ENB ratio. This finding have practical consequences since it suggests that, within the composition domain studied here, a unique scission kinetics model can be used to model the material degradation.

From a practical point, our work also suggests that an ideal EPDM able to resist to solubilisation during radio-oxidation should be composed of important ENB and PE contents in order to improve the initial cross-linking degree and to contain major residual ENB content which are available for cross-linking under irradiation. Nevertheless, the EPDM lifetime criterion when used as insulation sheaths for electrical cables is generally based on the evolution of the strain at break. This one is related in a very complex manner to the microstructure of the crosslinking network and need supplementary work to be related to it. This is the topic of an ongoing work.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

5 Acknowledgements

It is a pleasure to acknowledge the research program "COPOLA" cofinanced by CNRS and EDF.

6 Appendix

A. The χ_1 value is deduced from:

$$\chi_1 = 0.34 + \frac{Vs}{RT}\,(\delta solvent - \delta polymer)^2 \quad \text{(Eq. 3.14.)}$$

where $\delta_{solvent}$ is equal to 18 and $\delta_{polymer}$ is equal to 16.25 (from [44]).

B. This is also supported by an estimation of the highest retraction time of the EPDM dangling chains [45, 46]: for a molecular weight M, it can be estimated as:

$$\tau_{retraction} = \tau_{Rousse}\left(\frac{M}{Me}\right)^{\frac{3}{2}} e^{\left(\alpha \frac{M}{Me}\right)} \quad \text{(Eq. 3.15.)}$$

Where τ_{Rousse} is the characteristics time of the alpha relaxation [47], which is between 10^{-7} and 10^{-9} s^{-1}. M_e is the molar mass between two entanglements (chosen equal to 2400g/mol for an EPDM), M can be approximated as the mean molar mass between 2 cross-links, and therefore as the M_c found previously, α is a constant of the polymer equal to 0.6 for elastomers. $\tau_{retraction}$ is finally found in the range in the range [4 x 10^{-6} ; 4 x 10^{-8} s^{-1}] which is very short in comparison to the experimental time for the modulus measurement.

C. Note that using a different statistical approach, Macosko found in equation 56 of ref [48] a similar expression, except a difference in the values of the coefficients, which is not coherent with the previous equations of the same paper, and likely due to typing error.

7 References

1. E. Planes, E. Planes, L. Chazeau, G. Vigier, J. Fournier *Evolution of EPDM networks aged by gamma irradiation – Consequences on the mechanical properties.* Polymer, 2009. **50**(16): p. 4028-4038.

2. CLOUGH R.L., G.K.T., DOLE M., D.W. & Collyer A.A., *Irradiation Effects on Polymers.* in Clegg, 1991.

3. N. Khelidj, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, C. Monchy-Leroy, V. Prunier *Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part I. The case of "pure" radiochemical initiation.* Polymer Degradation and Stability, 2006. **91**(7): p. 1593-1597.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

4. Rivaton, A., S. Cambon, and J.-L. Gardette, *Radiochemical ageing of EPDM elastomers.: 2. Identification and quantification of chemical changes in EPDM and EPR films γ-irradiated under oxygen atmosphere.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2005. **227**(3): p. 343-356.
5. Rivaton, A., S. Cambon, and J.L. Gardette, *Radiochemical aging of ethylene–propylene–diene monomer elastomers. I. Mechanism of degradation under inert atmosphere.* Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2004. **42**(5): p. 1239-1248.
6. KHAN S., LEHMANN D., HEINRICH G. *Properties of the EPDM with modified PTFE nanopowder*. Vol. 60. 2007, Heidelberg, ALLEMAGNE: Hüthig.
7. M. Van Duin, R.Peters, Geleen, R. Orza, V.Chechik, *Mechanism of Peroxide Crosslinking of EPDM Rubber.* KGK-KAUTSCHUK GUMMI KUNSTSTOFFE, 2009. **62**(Article): p. 458-462.
8. L. Verbruggen, Van Der Does, J. W. M. Noordermeer, and M. Van Duin *Influence of the diene monomer on devulcanization of EPDM rubber.* Journal of Applied Polymer Science, 2008. **109**(2): p. 976-986.
9. R.A. Orza, P. C. M. M. Magusin, V. M. Litvinov, M. Van Duin, M. A. J. Michels, *Solid-State 1H NMR Study on Chemical Cross-Links, Chain Entanglements, and Network Heterogeneity in Peroxide-Cured EPDM Rubbers.* Macromolecules, 2007. **40**(25): p. 8999-9008.
10. H.G.Dikland, G., *Influence of chemical composition and molecular structure of EPDM on peroxide crosslinking efficiency.* RUBBERCON, 1995: p. 413-416.
11. Çavdar, S., T. Özdemir, and A. Usanmaz, *Mechanical, vulcametric, and thermal properties of the different 5-ethylidene 2-norbornene content of ethylene-propylene-diene-monomer vulcanized with different types and compositions of peroxides.* Journal of Applied Polymer Science, 2009. **112**(4): p. 1891-1896.
12. Snijders, E.A., et al., *Effect of third monomer type and content on the UV stability of EPDM.* Polymer Degradation and Stability, 2005. **89**(2): p. 200-207.
13. Al-Ali, M., et al., *Mechanical and thermal properties of gamma-ray irradiated polyethylene blends.* Vacuum, 2003. **70**(2–3): p. 227-236.
14. Clough, R.L., K.T. Gillen, and C.A. Quintana, *Heterogeneous oxidative degradation in irradiated polymers.* Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1985. **23**(2): p. 359-377.
15. Perera, R., et al., *The effect of gamma radiation on the properties of polypropylene blends with styrene–butadiene–styrene copolymers.* Polymer Degradation and Stability, 2004. **85**(2): p. 741-750.
16. Gillen, K.T. and R.L. Clough, *Occurence and implications of radiation dose-rate effects for material aging studies.* Radiation Physics and Chemistry (1977), 1981. **18**(3–4): p. 679-687.
17. Zaharescu, T. and S. Jipa, *Evaluation of radiochemical effects in ethylene-propylene elastomers.* Polymer Testing, 1997. **16**(2): p. 107-113.
18. Arakawa, K., *Oxygen consumption and gas evolution by radiation-induced oxidation in ethylene–propylene–diene terpolymers.* Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1987. **25**(6): p. 1713-1716.
19. J. Davenas, I.S., N. Celette, S. Cambon, J.L. Gardette, and L.V. A. Rivaton, *Stability of polymers under ionising radiation: The many faces of radiation interactions with polymers.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 2002. **191**: p. 653–661.
20. Orza, R.A., et al., *Mechanism for Peroxide Cross-Linking of EPDM Rubber from MAS 13C NMR Spectroscopy.* Macromolecules, 2009. **42**(22): p. 8914-8924.
21. Nakamura, T., et al., *Degradation of EPDM seal used for water supplying system.* Polymer Degradation and Stability, 2011. **96**(7): p. 1236-1241.
22. Cambon, S., *Thèse: Etude du mécanisme de dégradation radiochimique d'un élastomère de type EPDM.* Ecole doctorale des Sciences Fondamentales, 2001.
23. Palmas, P., et al., *Ageing of EPDM elastomers exposed to γ-radiation studied by 1H broadband and 13C high-resolution solid-state NMR.* Polymer, 2003. **44**(17): p. 4889-4897.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

24. Palmas, P., et al., *Curing and thermal ageing of elastomers as studied by 1H broadband and 13C high-resolution solid-state NMR.* Polymer, 2001. **42**(18): p. 7675-7683.
25. Flory, P. and J. Rehner, *Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling.* The Journal of Chemical Physics, 1943. **11**(11): p. 521-521.
26. Flory, P.J., *Principles of polymer chemistry.* Press, 1953.
27. Hild, G., *Interpretation of equilibrium swelling data on model networks using affine and 'phantom' network models.* Polymer, 1997. **38**(13): p. 3279-3293.
28. McKenna, G.B., K.M. Flynn, and Y. Chen, *Experiments on the elasticity of dry and swollen networks: implications for the Frenkel-Flory-Rehner hypothesis.* Macromolecules, 1989. **22**(12): p. 4507-4512.
29. McKenna, G.B., K.M. Flynn, and Y. Chen, *Swelling in crosslinked natural rubber: experimental evidence of the crosslink density dependence of χ.* Polymer, 1990. **31**(10): p. 1937-1945.
30. Vallat, M.F., F. Ruch, and M.O. David, *A structural study of EPDM networks—the influence of the crosslinking mode on their microscopic structure.* European Polymer Journal, 2004. **40**(7): p. 1575-1586.
31. Javier, N., et al., *Characterization of Metallocene Epdm Terpolymers with High Diene and Propylene Content Crosslinked by Dicumyl Peroxide and β-Radiation.* Macromolecular Chemistry and Physics, 2004. **205**(15): p. 2080-2088.
32. Uhniat, M., M. Sudoł, and S. Kudła, *Stabilisation of LDPE cross-linked in the presence of peroxidesII. FTIR study of chemical changes taking place in the LDPE–dicumyl peroxide–Irganox 1081 system.* Polymer Degradation and Stability, 2000. **71**(1): p. 75-82.
33. Čapla, M. and E. Borsig, *Simultaneous degradation and cross-linking effect of dicumyl peroxide on ethylene-propylene copolymers.* European Polymer Journal, 1980. **16**(7): p. 611-613.
34. Salvatierra, L.M., et al., *Growing of crystalline zones in EPDM irradiated with a low neutron flux.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2004. **225**(3): p. 297-304.
35. Celina, M., R.L. Clough, and G.D. Jones, *Initiation of polymer degradation via transfer of infectious species.* Polymer Degradation and Stability, 2006. **91**(5): p. 1036-1044.
36. Assink, R.A., et al., *Morphology changes during radiation-thermal degradation of polyethylene and an EPDM copolymer by 13C NMR spectroscopy.* Polymer Degradation and Stability, 2001. **73**(2): p. 355-362.
37. Langley, N.R., *Elastically Effective Strand Density in Polymer Networks.* Macromolecules, 1968. **1**(4): p. 348-352.
38. Langley, N.R. and K.E. Polmanteer, *Relation of elastic modulus to crosslink and entanglement concentrations in rubber networks.* Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1974. **12**(6): p. 1023-1034.
39. Charlesby, A. and S.H. Pinner, *Analysis of the Solubility Behaviour of Irradiated Polyethylene and Other Polymers.* Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1959. **249**(1258): p. 367-386.
40. Shabani, A., *Thermal and Radiochemical Aging of neat and ATH filled EPDM : Establishment of Structure/Property Relationships.* Docorat ParisTech École doctorale n°432: science des Métiers de l'Ingénieur, 2013.
41. Khelidj, N., et al. *Prédiction de la durée de vie de câbles en ambiance nucléaire*. in *Matériaux 2006*. 2006.
42. ARAKAWA, #160, and K., *Oxygen consumption and gas evolution by radiation-induced oxidation in ethylene-propylene-diene terpolymers*. Vol. 25. 1987, Hoboken, NJ, ETATS-UNIS: Wiley.
43. Decker, C., *Radiation-induced oxidation of solid poly(ethylene oxide). I. Experimental results.* Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1977. **15**(4): p. 781-798.
44. Brandrup, J., et al., *Polymer handbook, Volume 1.* 2004.
45. Ball, R. and T. McLeish, *Dynamic dilution and the viscosity of star-polymer melts.* Macromolecules, 1989. **22**(4): p. 1911-1913.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

46. Milner, S. and T. McLeish, *Parameter-free theory for stress relaxation in star polymer melts.* Macromolecules, 1997. **30**(7): p. 2159-2166.
47. Peleg, M., *On the use of the WLF model in polymers and foods.* Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 1992. **32**(1): p. 59-66.
48. Miller, D.R. and C.W. Macosko, *A New Derivation of Postgel Properties of Network Polymers.* Rubber chemistry and technology, 1976. **49**(5): p. 1219-1231.
49. Celette, N., et al., *Irradiation effects on the relaxation behaviour of EPDM elastomers.* Polymer International, 2004. **53**(5): p. 495-505.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Annexes

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Des résultats d'expériences non présentés dans cette publication ont permis d'étayer nos réflexions. Nous allons dans ces annexes détailler chacun d'eux.

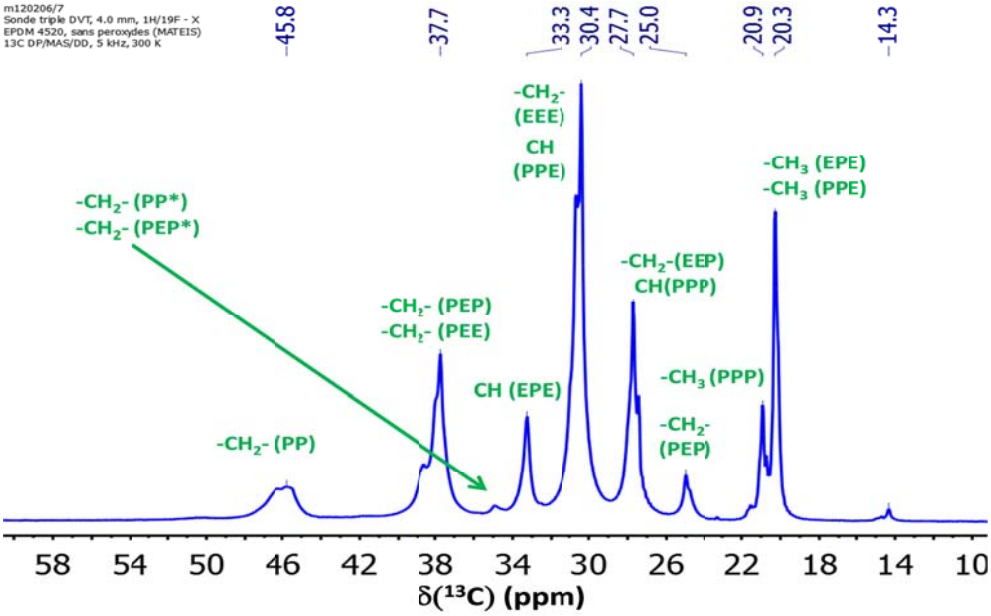
Étude de la composition chimique

La première étape de caractérisation des matériaux a consisté à déterminer la composition chimique des EPDM. Cette expérience a été réalisée par analyse RMN du ^{13}C en polarisation directe puisqu'elle est plus résolue (donc plus précise) qu'une analyse du ^{1}H bien que les pics de cette dernière soient plus fins. Les spectres RMN de la matrice A et de la matrice SC sont donnés ci-dessous. Chaque spectre est divisé en deux zones, l'une entre 10 et 60ppm qui correspond à la vibration des carbones des PE et des PP et l'autre entre 60 et 160ppm qui décrit les harmoniques et les carbones du cycle de l'ENB.

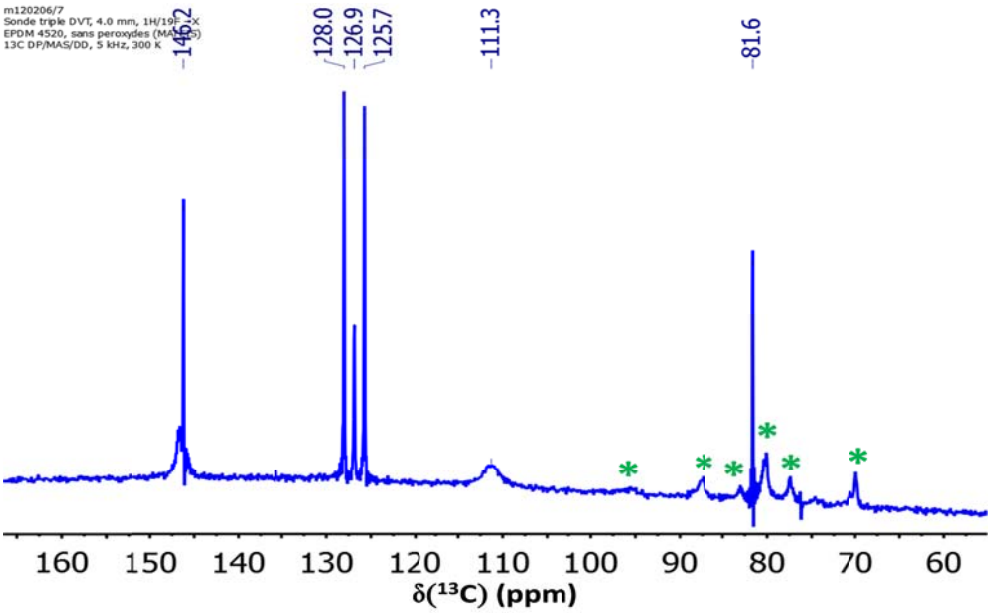
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

A-X-NC

- **Zone entre 10 et 60ppm :**



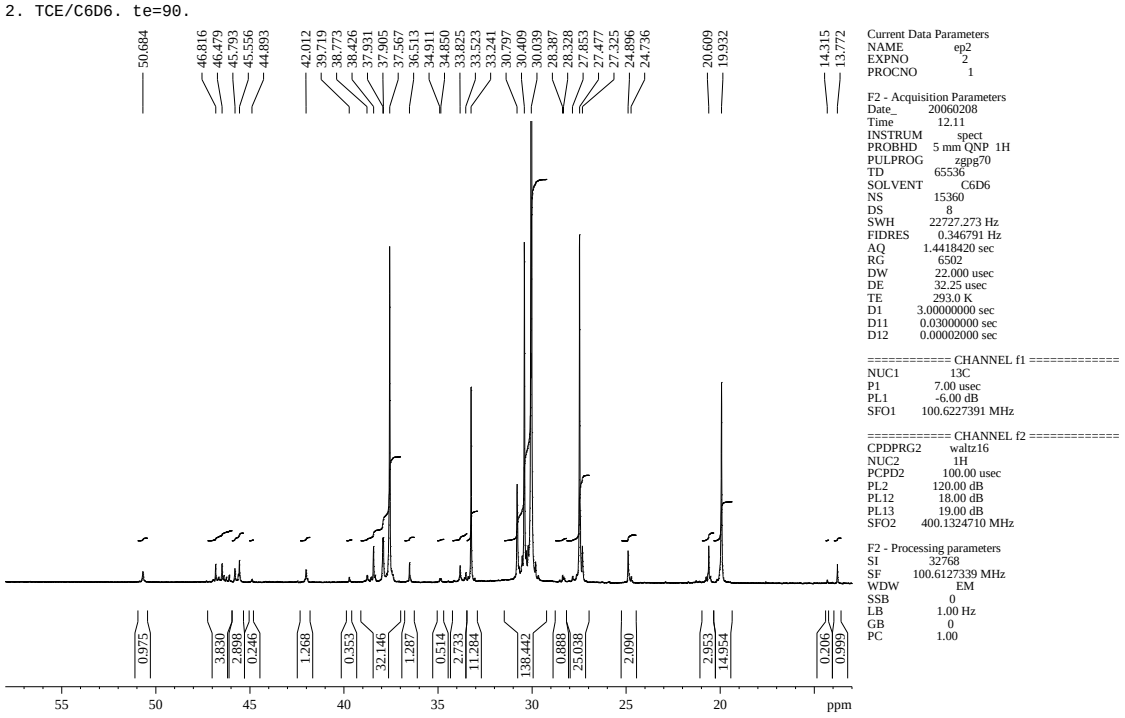
- **Zone entre 60 et 160ppm :**



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

SC-X-NC

Zone entre 10 et 60ppm :



Zone entre 60 et 160ppm :

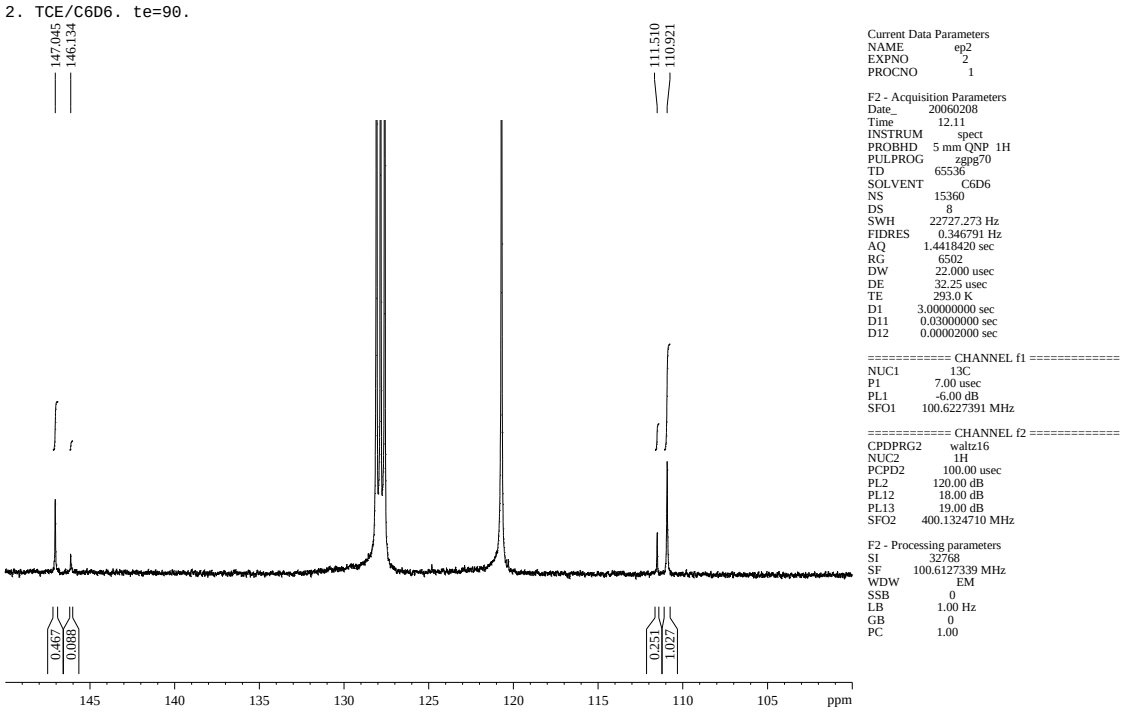


Figure 3.7. Spectres RMN du ^{13}C pour la matrice : (a) A-NX-NC; (b) SC-NX-NC.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les résonances classiques observées dans les EPDM sont contenues dans la zone 10-60ppm où les bandes principales ont été attribuées aux vibrations caractéristiques. Cette attribution a été faite à partir des données de la littérature notamment grâce aux différents travaux de Palmas [23, 24] réalisés pour la thèse de S. Cambon. Les astérisques représentés dans la zone 60-160ppm correspondent aux bandes de rotation d'ordre + 1 de certains massifs présents sur la zone 10-60ppm. Le pic situé à 111.3 ppm est représentatif de l'un des carbones de la double liaison portée par les unités ENB. L'autre carbone résonne vers 146 ppm, mais se retrouve superposé à un pic fin localisé à 146.2 ppm. Aussi, 5 pics fins sont observables à 146.2 ppm, 128.0 ppm, 126.9 ppm, 125.7 ppm et 81.6 ppm.

La forme de ces pics suggère la présence, au sein de la matrice, d'une espèce ou de plusieurs espèces très mobile(s): elles sont si mobiles qu'à l'issue du temps d'acquisition du signal RMN ^{13}C, les signaux des carbones associés à ces espèces n'ont pas entièrement relaxé. Par ailleurs, après transformée de Fourier, ils donnent lieu à une légère oscillation au pied du pic, observable assez clairement sur le pic à 81.6 ppm. Ces différents pics sont en réalité la signature du peroxyde de dicumyle ou de ces dérivés puisque les 4 pics résonnants au-dessus de 120 ppm correspondent, en particulier, à des carbones de noyaux aromatiques. En effet, les matériaux testés en RMN sont ceux avant l'étape de réticulation c'est-à-dire qu'ils ont été malaxés et mélangés à du peroxyde.

La détermination des proportions de chaque type de monomère est issue du meme protocole que celui employé par Palmas. A partir des intensités de chaque pic il est possible de remonter aux intensités de chaque groupement :

$$I_{Propylène} = 3 \times I_{CH3} \; ; \; I_{diène} = 9 \times I_{C=} \; ; \; I_{éthylène} = \frac{(I\ total - Ipropylène - Idiène)}{2} \quad \textbf{(Eq. 3.16.)}$$

Les fractions molaires sont déduites des intensités précédentes:

$$X_1 = \frac{I_{éthylène}}{I_{éthylène} + I_{CH3} + I_{C=}} \; ; \; X_2 = \frac{I_{CH3}}{I_{éthylène} + I_{CH3} + I_{C=}} \; ; \; X_3 = \frac{I_{C=}}{I_{éthylène} + I_{CH3} + I_{C=}} \quad \textbf{(Eq. 3.17.)}$$

Où x_1, x_2 et x_3 sont respectivement les fractions molaires de l'éthylène, du propylène et de l'ENB.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les fractions massiques de l'EPDM sont quant à elles estimées par :

$$w_1 = \frac{M_1 I_{éthylène}}{\left(M_2 - \frac{3}{2}M_1\right) I_{CH_3} + \left(M_3 - \frac{9}{2}M_1\right) I_{C=} + \frac{M_1}{2} I_{total}} \quad \text{(Eq. 3.18.)}$$

$$w_2 = \frac{M_2 I_{CH_3}}{\left(M_2 - \frac{3}{2}M_1\right) I_{CH_3} + \left(M_3 - \frac{9}{2}M_1\right) I_{C=} + \frac{M_1}{2} I_{total}} \quad \text{(Eq. 3.19.)}$$

$$w_3 = \frac{M_3 I_{C=}}{\left(M_2 - \frac{3}{2}M_1\right) I_{CH_3} + \left(M_3 - \frac{9}{2}M_1\right) I_{C=} + \frac{M_1}{2} I_{total}} \quad \text{(Eq. 3.20.)}$$

w_1, w_2 et w_3 sont les fractions massiques respectivement de l'éthylène, du propylène et de l'ENB. M_1 est la masse molaire de l'éthylène soit 28 g/mol, M_2 est la masse molaire du propylène soit 42 g/mol et M_3 est la masse molaire du diène soit 120 g/mol. Une relation simplifiée de la fraction massique est par ailleurs possible en combinant les trois relations précédentes :

$$w_1 = \frac{14\, I_{éthylène}}{3\, I_{C=} - 7\, I_{total}} \; ; \; w_2 = \frac{21\, I_{CH_3}}{3\, I_{C=} - 7\, I_{total}} \; ; \; w_3 = \frac{60\, I_{C=}}{3\, I_{C=} - 7\, I_{total}} \quad \text{(Eq. 3.21.)}$$

Les résultats de ces calculs sont donnés dans le **Tableau 3.4.** :

Tableau 3.4. Fractions molaires et massiques des monomères contenus dans chaque EPDM.

Échantillon	Monomère	Fraction molaire (%)	Fraction massique (%)
A-NX-NC	PE	63.1 (±0.5)	51.5 (±0.5)
	PP	35.7 (±0.5)	44.3 (±0.5)
	ENB	1.2 (±0.3)	4.2 (±0.3)
SC-NX-NC	PE	82.5 (±0.5)	73.8 (±0.5)
	PP	16.4 (±0.5)	22 (±0.5)
	ENB	1.1 (±0.3)	4.2 (±0.3)

Ces analyses montrent qu'A-NX-NX et SC-NX-NC possèdent le même taux d'ENB et que la proportion massique en PE de SC-NX-NC est supérieure à 65% massique, et donc correspond à celle d'un matériau est semi-cristallin.

Influence du malaxage sur la taille des chaines

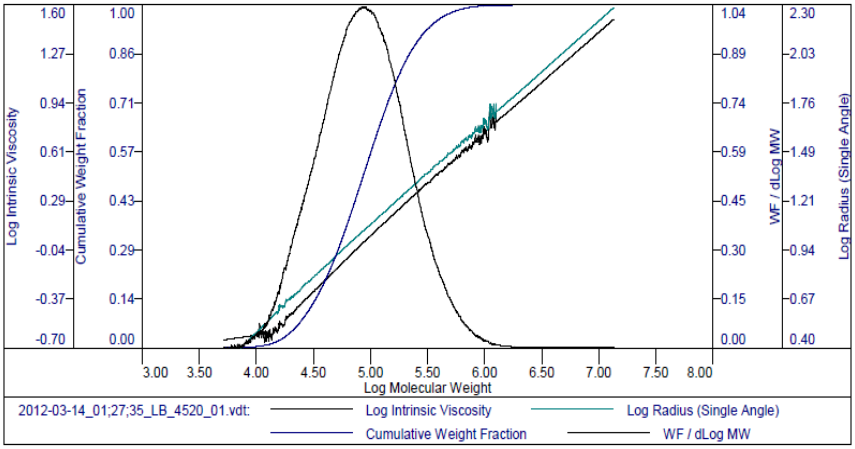
La mise en œuvre des polymères par des procédés industriels classiques (mélangeage dans un brabender et dans une calandreuse) est connue pour casser des chaines. Or, la

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

connaissance de la taille des chaines est un paramètre important à la fois pour la mise en œuvre car elle modifie la viscosité du matériau et aussi car elle peut avoir des conséquences sur les propriétés mécaniques du matériau préparé. Ainsi, nous avons mesuré l'impact des opérations de malaxage sur la taille des chaines et ce via des mesures de GPC à l'état non malaxé puis sur les mêmes matériaux juste avant l'étape de cuisson. Le protocole de ces analyses menées au LCPP est présenté dans la partie II. Les échantillons non malaxés sont dans un premier temps comparés entre eux et dans un second temps, à ceux après malaxage.

- **Matériaux « bruts » non malaxés**

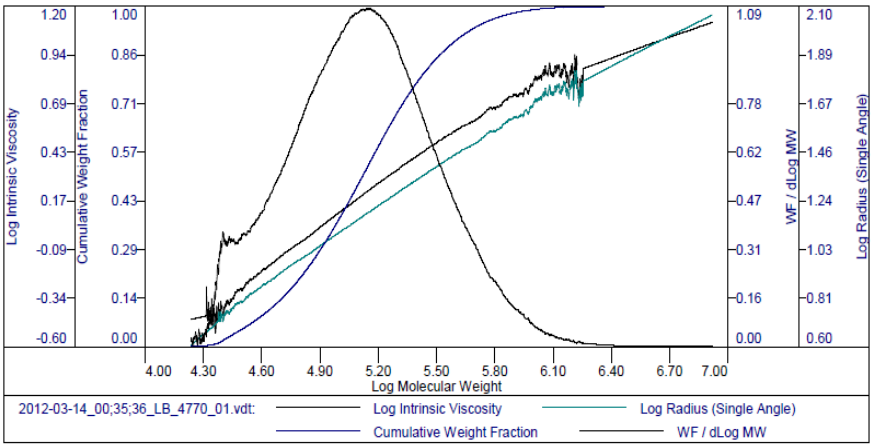
A-NX-NC



Résultats

Peak	Ret Vol (mL)	Mp (Da)	Mn (Da)	Mw (Da)	Mz (Da)	Mw/Mn	IV (dL/g)	Rh (nm)	Rg (nm)
1	24.390	65 459	60 313	127 469	283 476	2.113	1.2158	12.58	19.62

SC-NX-NC



Résultats

Peak	Ret Vol (mL)	Mp (Da)	Mn (Da)	Mw (Da)	Mz (Da)	Mw/Mn	IV (dL/g)	Rh (nm)	Rg (nm)
1	23.473	120 569	93 683	191 315	417 604	2.042	1.8791	16.69	22.45

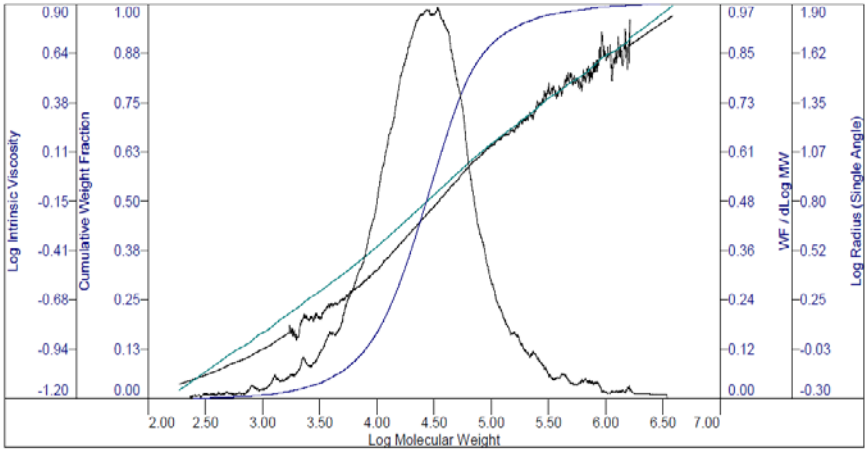
Figure 3.8. Analyses GPC *avant* malaxage de la matrice : (a) A-NX-NC; (b) SC-NX-NC.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les expériences montrent que le M_n d'A-NX-NC est de l'ordre de 60 000 g/mol et le M_w d'environ 127 000 g/mol alors que pour SC-NX-NC, le M_n est d'environ 94 000 g/mol et son M_w de 191 000 g/mol. L'indice de polymolécularité *Ip* est alors respectivement de 2.1 et de 2 ce qui signifie que la distribution des chaines avant malaxage possède une distribution dite random.

- **Matériaux malaxés**

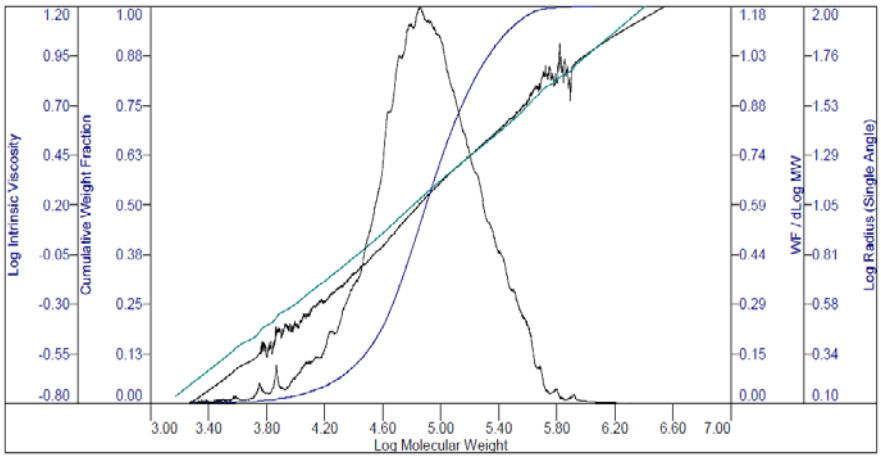
A-NX-NC



Résultats

Peak	Ret Vol (mL)	Mp (Da)	Mn (Da)	Mw (Da)	Mz (Da)	Mw/Mn	IV (dL/g)	Rh (nm)	Rg (nm)
1	25.220	30 042	12 136	63 281	586 676	5.214	0.7701	7.75	0.00

SC-NX-NC



Résultats

Peak	Ret Vol (mL)	Mp (Da)	Mn (Da)	Mw (Da)	Mz (Da)	Mw/Mn	IV (dL/g)	Rh (nm)	Rg (nm)
1	23.397	89 742	50 760	111 489	211 169	2.196	2.0114	14.29	0.00

Figure 3.9. Analysse GPC *après* malaxage de la matrice : (a) A-NX-NC; (b) SC-NX-NC.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les M_n et les M_w sont fortement modifiés par le malaxage : pour A-NX-NC, son M_n est de 12 000 g/mol et son M_w de 63 000 g/mol et pour SC-NX-NC ils valent respectivement 51 000 g/mol et 111 500 g/mol. De la même manière les *Ip* sont augmentés, plus fortement pour le premier (qui est à 5.2) que pour le second (qui vaut 2.2). Alors que la distribution de SC-NX-NC semble rester random, pour A-NX-NC elle s'en écarte fortement. Or, pour utiliser le modèle de Charlesby il est nécessaire que la distribution soit random ou le devienne après un certain nombre de coupures de chaines. Afin de visualiser, l'écart entre nos distributions et celle d'un EPDM de distribution random, nous avons représenté dans la figure suivante nos deux distributions de GPC (ainsi que celle de Planès) et les avons comparées à une distribution random ayant même Mn que nos EPDM. Une loi random s'exprime par :

$$n(u) = \exp(-u/u_1) \quad \text{(Eq. 3.22.)}$$

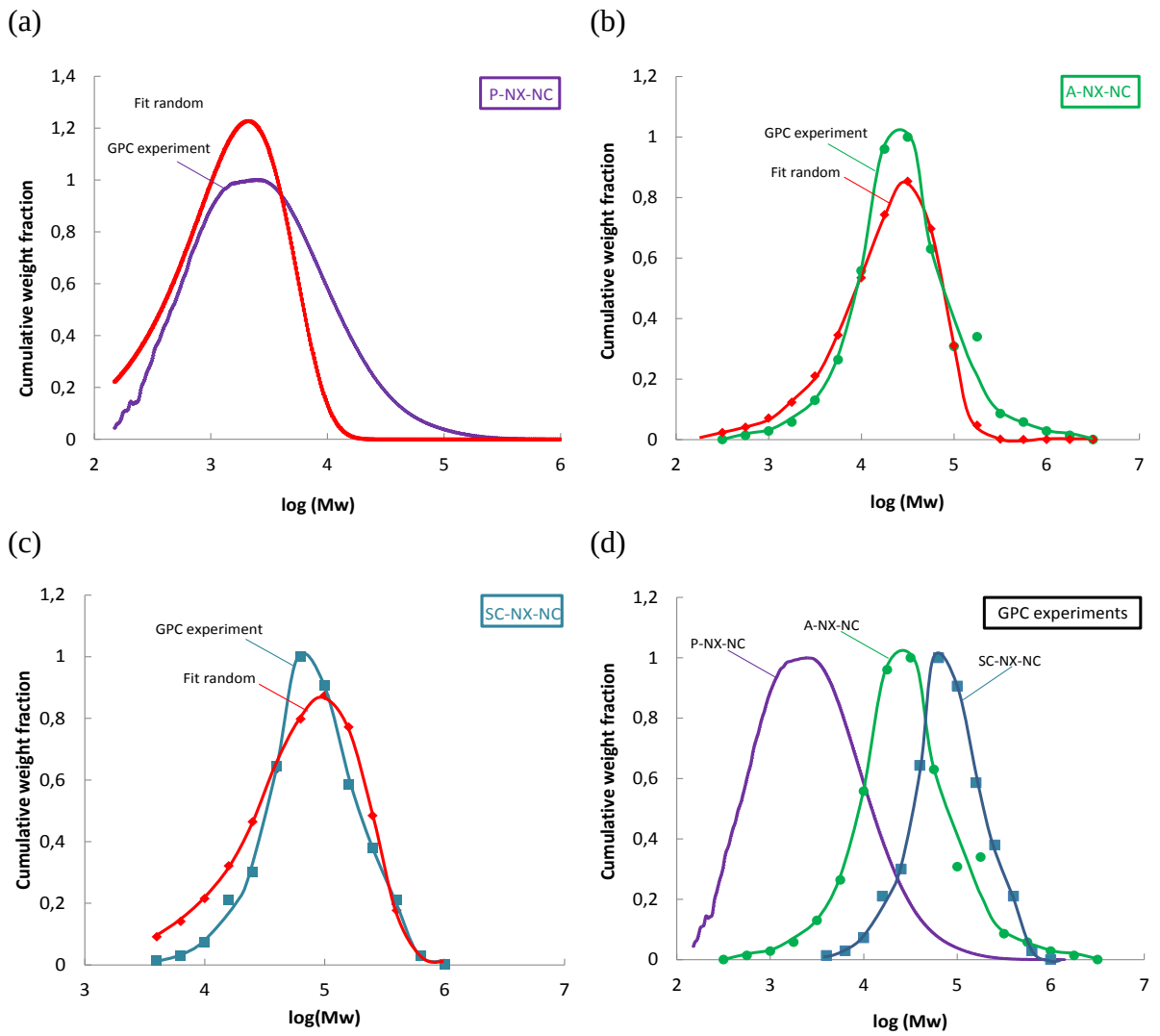


Figure 3.10. Distributions expérimentales de la masse molaire moyenne en nombre et représentation d'une loi random pour chacune d'elle : (a) P-NX-NC ; (b) A-NX-NC ; (c) SC-NX-NC. (d) comparaison des différentes distributions GPC.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Comme on peut le voir entre les mesures de GPC et le tracé de la loi random, SC-NX-NC est la distribution qui s'approche le plus (*Ip* = 2.2) d'une distribution random et P-NX-NC qui s'en approche le moins (*Ip* = 7).

Étude de la réticulation thermique

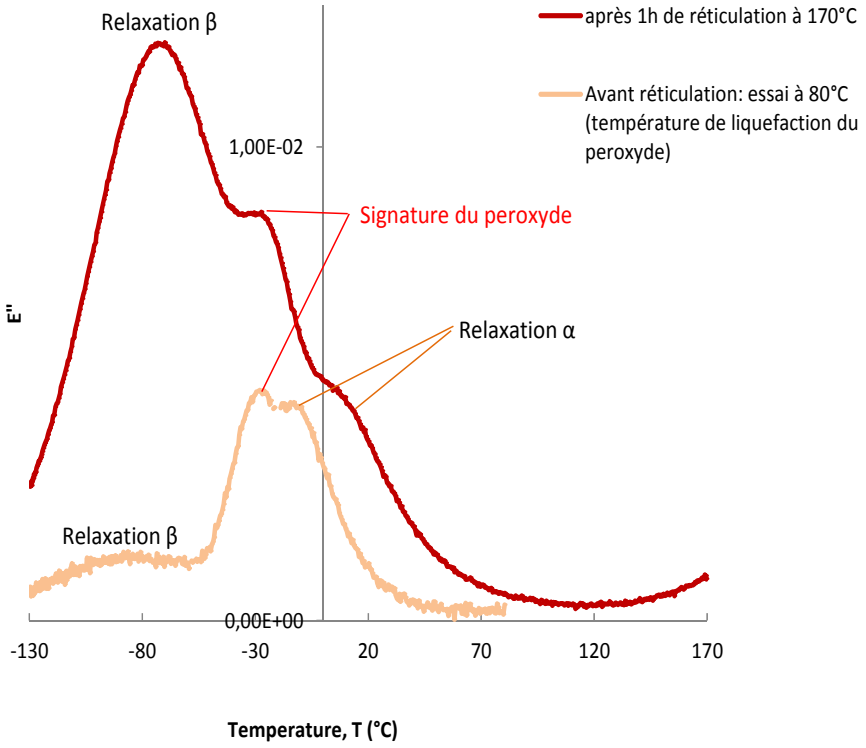
Puisque l'appareillage DSC du laboratoire ne permet pas de descendre en dessous de -50°C, la spectroscopie diélectrique a été choisie pour déterminer la température de relaxation principale Tα. De plus, bien que cette technique ne permette pas une étude quantitative de la teneur en peroxyde résiduel (après réticulation), elle permet néanmoins d'estimer qualitativement la présence de peroxyde après réticulation.

Ainsi, deux températures ont été testées : 80°C, température à laquelle le peroxyde devient liquide mais reste stable et 170°C, température de réticulation des matériaux. Dans ce second cas, le matériau a été maintenu à cette température pendant 1h sous le spectroscope. Cette analyse permet à la fois de comprendre davantage les modifications structurelles du matériau avec la réticulation thermique mais aussi de s'assurer que tous le peroxyde a été consommé. A l'aide des mesures de diélectriques faites au cours de la thèse de N. Celette [49] sur des EPDM, nous avons pu identifier les différentes relaxations. L'auteur avait remarqué entre la relaxation α et la relaxation β un pic intermédiaire relatif au dicumyle peroxyde.

Les spectres de nos deux EPDM, réalisés aux températures de 80°C et de 170°C (après une heure de cuisson) sont présentés à la fréquence de 10^5 Hz.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

A-X-CR



SC-X-CR

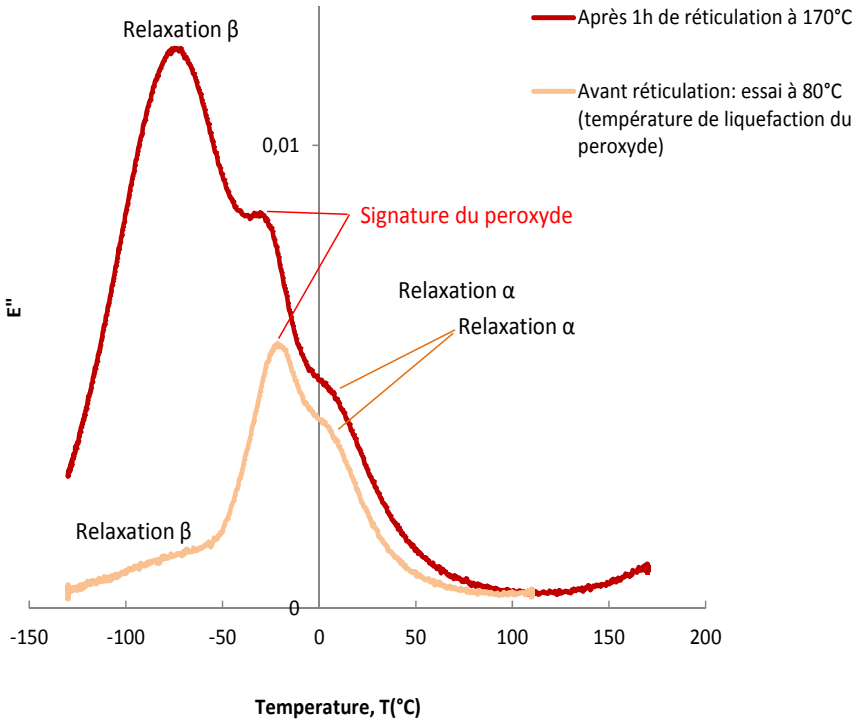


Figure 3.11. Spectre diélectrique ε'' en fonction de la température pour : (a) A-X-CR ; (b) SC-X-CR.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Puisque les EPDM sont des polymères apolaires, les ordres de grandeur d'ε'' sont faibles mais la présence d'espèces polaires augmenterait le signal. Les températures T_α obtenues pour SC-X-CR et A-X-CR sont respectivement -58°C et -52°C.

Comme l'a indiqué Celette et al. une relaxation intermédiaire entre la relaxation β et la relaxation α est visible pour les deux EPDM avant et après cuisson ; donc chaque matériau, quel que soit son état (réticulé ou non), possède du peroxyde résiduel. Même après 1h à 170°C, tout le peroxyde ne serait pas consommé ce qui justifie qu'après leur mise en œuvre (réticulation pendant 18min) ils présentent encore du peroxyde. De plus les niveaux d'ε'' plus particulièrement pour la relaxation β sont augmentés, ce qui indique que la formation de nouvelles espèces polaires a tout de même lieu.

Suivi des ENB et du peroxyde résiduels

Chaque échantillon irradié a été mesuré à 3 reprises à l'aide de l'Infra-Rouge (le protocole est décrit dans le chapitre 2). Les bandes de vibration des différents monomères sont répertoriées dans les tableaux qui suivent.

Bandes relatives au PE et au PP

Tableau 3.5. Bandes Infra-Rouge caractéristiques des monomères PE et PP.

Attribution	Nombre d'onde, σ (cm^{-1})
Vibration de valence C-H asymétrique des groupements CH_3	2960
Vibration de valence C-H asymétrique des groupements CH_2	2925
Vibration de valence C-H symétrique des groupements CH_3	2870
Vibration de valence C-H symétrique des groupements CH_2	2860
Vibration de déformation CH_2 et CH_3 asymétrique	1460
Vibration de déformation CH_3 symétrique	1370 - 1375
Vibration de déformation C-H	1360-1350
Vibration de déformation « twisting » du groupement méthyle	1305-1295
Vibration de déformation « wagging » C-H des groupements CH_3 isolés	1155
Vibration de déformation « rocking » du groupement CH_3	970
Vibration de déformation « rocking » des CH_2 de la phase amorphe partie éthylène	730
Vibration de déformation « rocking » des CH_2 phase cristalline partie éthylène ; Vibration de balancement caractéristique de 4 ou plus groupements méthylènes consécutifs dans une structure de type $–CH(CH_3)-(CH_2)_n-CH(CH_3)-$	721

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

- **Bandes relatives à l'ENB**

Tableau 3.6. Bandes Infra-Rouge caractéristiques du monomère ENB.

Attribution	Nombre d'onde, σ (cm^{-1})
υ_S CH de l'ENB	3040
υ_S C=C de l'ENB	1688 - 1693
υ_{as} CH hors du plan conformation trans	808
υ_{as} CH hors du plan conformation cis	553

- **Bandes relatives au peroxyde de dicumyle**

Tableau 3.7. Bandes Infra-Rouge caractéristiques du peroxyde de dicumyle.

Attribution	Nombre d'onde, σ (cm^{-1})
Cumyl alcool (produit de décomposition du peroxyde)	3450
Acétophénone (produit de décomposition du peroxyde)	1740, 1717
STR C-C RING	1603,1496
δ_SCH IN $(CH3)_2C$	1362
υ_{AS} C-C-O et C-O-O et C_2C ISO	1263
υ_S C-C-O et C-O-O et υC-O	1153
$\rho CH_{IN}(CH3)_2C$	857
ω_{5ADJ} H_{WAG}	761

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

- **Bandes relatives aux produits d'oxydation**

Tableau 3.8. Bandes Infra-Rouge caractéristiques des produits d'oxydation.

Attribution	Nombre d'onde, σ (cm^{-1})
Hydroxylés non liés par liaison H : alcools	3600
Hydroxylés non liés par liaison H : hydroperoxydes	3553
Hydroxylés liés par liaison H : alcools	3430
Hydroxylés liés par liaison H : Hydroperoxydes	3420
Hydroxylés liés par liaison H : acide carboxyliques	3210
Γ-lactones	1785
Acides carboxyliques saturés non liés par H	1755
Esters	1740
Acides carboxyliques saturés	1760-1705
Cétones saturées	1725-1718
Acides carboxyliques saturés liés par H	1714
Acides α,β insaturés	1700
Cétones α,β insaturés	1685
Vibration de déformation de groupements méthylène	1409
Vibration de déformation de groupements COH d'alcools	1237
Vibration de déformation de groupements CCO d'alcools	1177
Insaturation de type vinyl	909
Insaturation de type vinylidène au cours de la radiooxydation	888

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

La bande relative au peroxyde localisée vers 761cm^{-1} est donnée en fonction de la dose pour les différents matériaux ci-dessous.

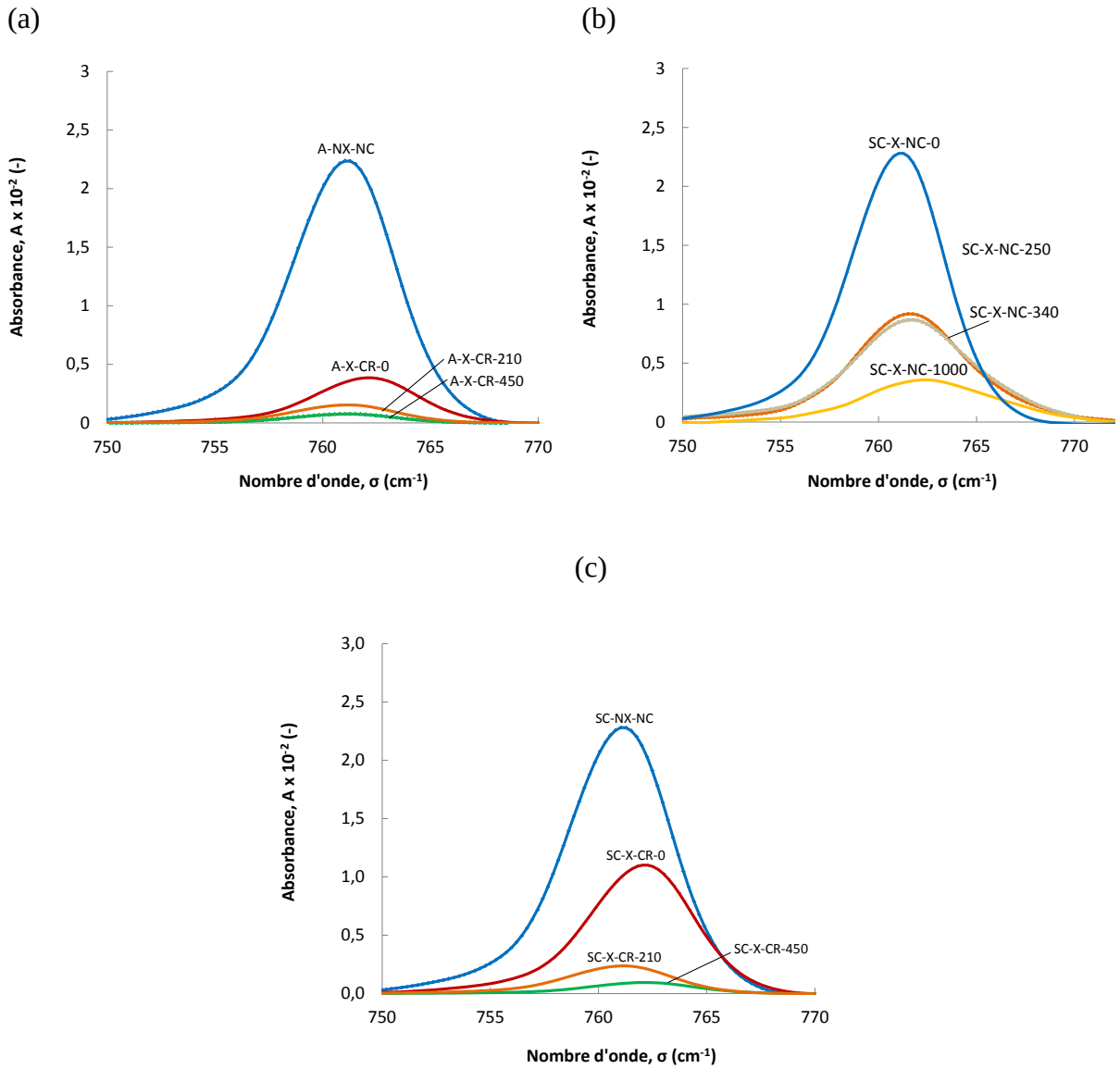


Figure 3.12. Évolution avec la dose d'irradiation de l'absorbance au niveau de la bande à 750-770cm^{-1} pour : (a) A-X-CR ; (b) SC-X-NC ; (c) SC-X-CR.

Il apparait clairement quel que soit le matériau étudié que le peroxyde est consommé au cours de l'irradiation puisque sa bande d'absorbance diminue à mesure que la dose augmente. Puisque les taux de peroxyde initiaux (avant irradiation) sont différents d'une matrice à l'autre, la quantité de peroxyde consommée à une dose donnée dépend de la teneur initiale. Par exemple, dans le cas de SC-NX-NC, sa teneur initiale étant de 2.9% en masse il lui faut une dose nettement plus grande pour le consommer que SC-X-CR qui n'en présente que 0.15% à 450kGy. En effet, ce premier en possède encore 1.2% à 350kGy et il lui faut

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

atteindre 1000kGy pour n'en posséder que 0.2%. Les teneurs en peroxyde en fonction de la dose ont ainsi été mesurées et elles sont répertoriées dans le **Tableau 3.9.**

Tableau 3.9. Teneur massique en peroxyde en fonction de la matrice et de la dose d'irradiation.

Dose	A-X-CR	SC-NX-NC	SC-X-CR
0kGy	0.5%	2.9%	1.4%
250kGy	0.2%	1.2%	0.3%
350kGy / 450kGy	0.1%	1.2%	0.15%
1000kGy	0%	0.2%	0%

La bande relative aux ENB localisée à 808cm^{-1} a aussi été suivie en fonction de la dose comme on peut le voir ci-dessous.

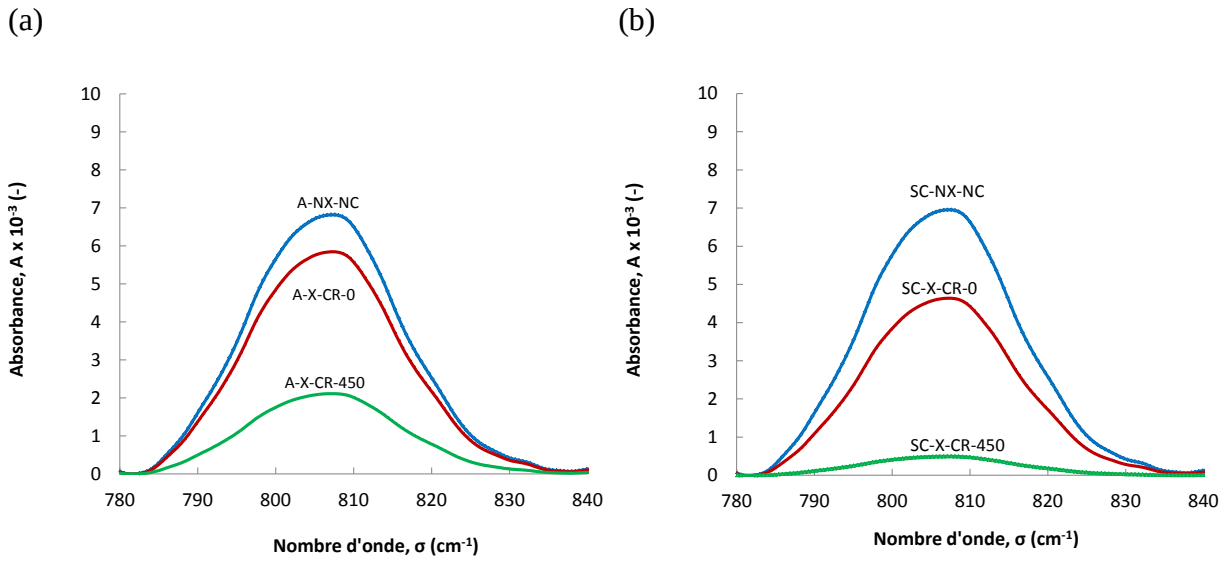


Figure 3.13. Évolution avec la dose d'irradiation de l'absorbance au niveau de la bande à 808cm^{-1} pour : (a) A-X-CR ; (b) SC-X-CR.

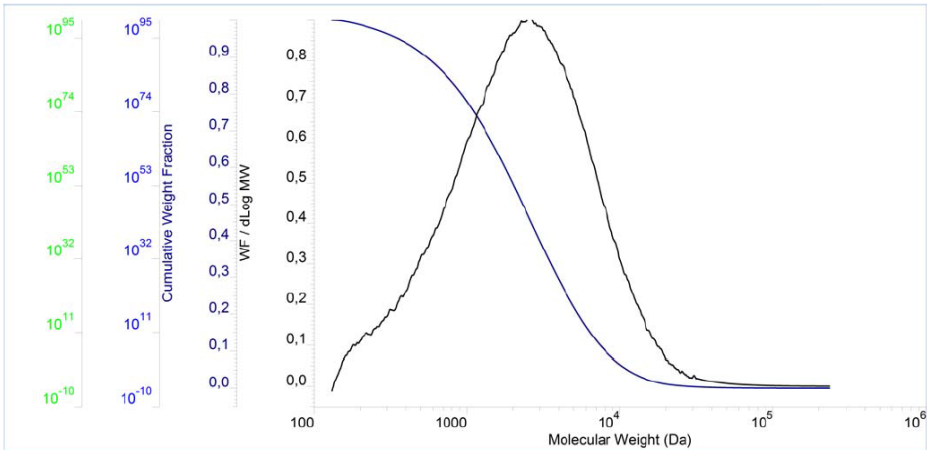
Tout comme pour le peroxyde, les teneurs en ENB avant irradiation sont différentes d'un matériau à l'autre et l'irradiation induit la consommation de l'ENB puisque sa bande décroit avec la dose. Ces teneurs exprimées en fonction de la dose sont données dans le tableau **Tableau 3.10.**

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau 3.10. Teneur massique en ENB en fonction de la matrice et de la dose d'irradiation.

Dose	A-X-CR	SC-NX-NC	SC-X-CR
0kGy	3.6%	4.2%	2.8%
350kGy / 450kGy	1.3 %	1.1%	0.3%
1000kGy	0%	0%	0%

Étude des fractions solubles à la dose 1000kGy



Résultats

Peak	Ret Vol (mL)	Mp (Da)	Mn (Da)	Mw (Da)	Mz (Da)	Mw/Mn	IV (dL/g)	Rh(w) (nm)	Rg(w) (nm)
1	22.543	2 581	1 279	3 701	10 975	2.892	0.0000	0.00	0.00

Figure 3.14. Analyse GPC de la fraction soluble récupérée après une dose de 1000kGy pour le matériau SC-X-NC-1000.

Cette analyse à la dose 1000kGy montre bien que le M_n des masses des chaînes coupées par l'irradiation sont inférieures à la masse des enchevêtrements (2400g/mol) et donc que la notion d'enchevêtrement perd son sens aux fortes doses.

Suivi de la fraction soluble et du gonflement en fonction du temps

Afin de s'assurer que nos matériaux ne subissent pas le phénomène de post-irradiation, à la fois la fraction soluble et le taux de gonflement ont été mesurés en fonction du temps. Ces suivis ont été réalisés sur l'ensemble des doses d'irradiation mais nous ne présentons ici que ceux obtenus à 450kGy et à 1000kGy. Ces deux paramètres ont été mesurés à 8jours après l'irradiation, à 24 jours, à 48jours, à 310jours et enfin à 520jours pour la dose de 450kGy mais uniquement à 8jours, 24jours, 48 jours et 310jours pour la dose de 1000kGy.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

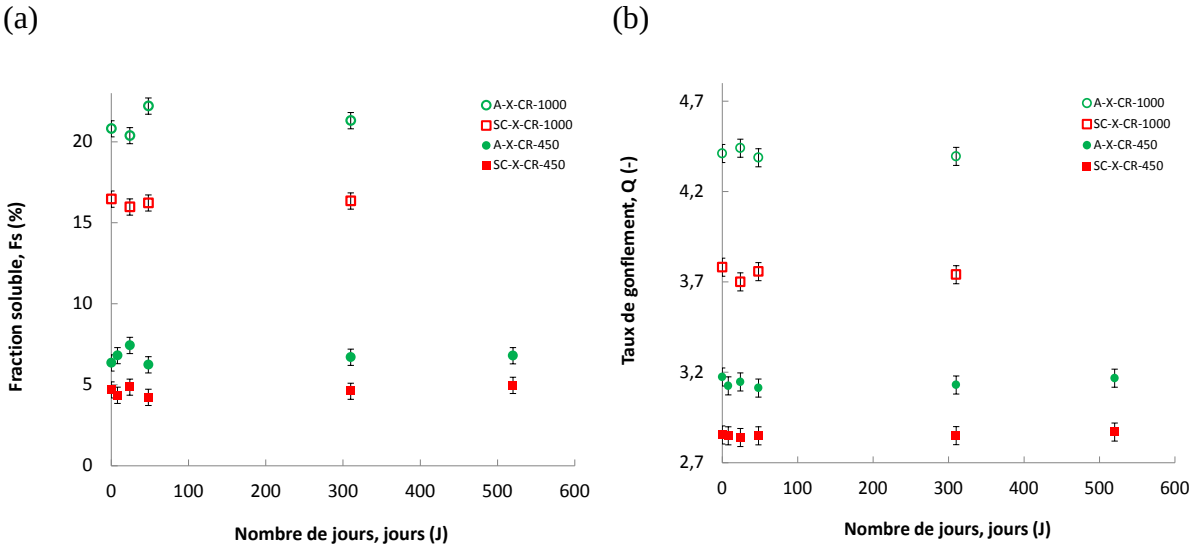


Figure 3.15. Évolution en fonction du temps et à différentes doses de : (a) la fraction soluble F_s ; (b) le taux de gonflement Q.

L'ensemble des résultats présentés sur la figure ci-dessus montrent que quelle que soit la matrice et la dose d'irradiation, ni F_s ni Q ne présentent de modification significative avec le temps donc que le taux de cristallinité est bien trop faible pour abriter des radicaux et donc engendrer de la post-irradiation.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

4.

Propriétés mécaniques des échantillons irradiés : Relation avec la microstructure

Table des matières

Introduction 128
1 Caractérisation préliminaire des matériaux non dégradés 128
2 Conséquences de l'irradiation sur les propriétés mécaniques 131
2.1 Propriétés mécaniques à 80°C 131
2.1.1 Éprouvettes non-entaillées 131
2.1.2 Éprouvettes entaillées 139
2.2 Propriétés mécaniques à 25°C 145
2.2.1 Mesures de la cristallinité 145
2.2.2 Éprouvettes non-entaillées 148
2.2.3 Éprouvettes entaillées 152
Conclusions 154
Annexes 157

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Introduction

Le chapitre précédent portait sur l'étude de l'évolution de la microstructure lors de l'irradiation grâce aux mesures de gonflement, de fraction soluble et de module en fonction de la dose. Des paramètres (F_s et v) décrivant cette évolution en ont été déduits. Nous allons désormais tenter de les relier aux propriétés mécaniques aux grandes déformations. Ainsi, nous présenterons essentiellement dans ce chapitre les résultats de caractérisation mécanique aux grandes déformations. Les mécanismes de rupture seront commentés à l'aide de la mécanique de la rupture. Le rôle particulier des cristallites présentes dans les matériaux semi-cristallins sera déduit d'une comparaison entre les mesures réalisées à 80°C (température supérieure à la température de fusion des cristallites) et à température ambiante.

Pour approfondir cette étude, un modèle de mécanique de la rupture (celui de Lake et Thomas) sera comparé à nos expériences et ce en fonction du matériau, de la dose d'irradiation et de la température d'essai.

1 Caractérisation préliminaire des matériaux non dégradés

La **Figure 4.1.** présente les courbes de traction des échantillons A-X-CR et SC-X-CR testés à une vitesse de déformation de 0.01 s^{-1}, à 25°C et 80°C. Observons d'abord les résultats à 80°C. Les courbes montrent une relation quasi linéaire entre la contrainte et la déformation sur toute la gamme de déformation. Les modules déduits de ces courbes, déjà présentés au chapitre 3, sont estimés à 1.4MPa pour P-X-CR, 3.4MPa pour A-X-CR et 4.8MPa pour SC-X-CR, indiquant que P-X-CR est le moins réticulé, suivi d'A-X-CR et enfin de SC-X-CR. Certains articles de la littérature suggèrent que la déformation à la rupture ε_{break} serait inversement proportionnelle à la densité de réticulation [1] ce qui semble à première vue valable si l'on compare P-X-CR ayant une valeur de ε_{break} de 0.8 ± 0.05, à SC-X-CR pour lequel ε_{break} vaut 0.26 ± 0.05. Cependant, A-X-CR qui possède un degré de réticulation intermédiaire possède une déformation à rupture inférieure (0.21 ± 0.05) à SC-X-CR. Au final, σ_{break} atteint la valeur de 1.3 ± 0.2 MPa pour SC-X-CR, 1.3 ± 0.2 MPa pour P-X-CR et 0.9 ± 0.2 MPa pour A-X-CR. Ainsi, contrainte et déformation à la rupture ne sont pas reliées de manière simple au niveau de réticulation des matériaux étudiés.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

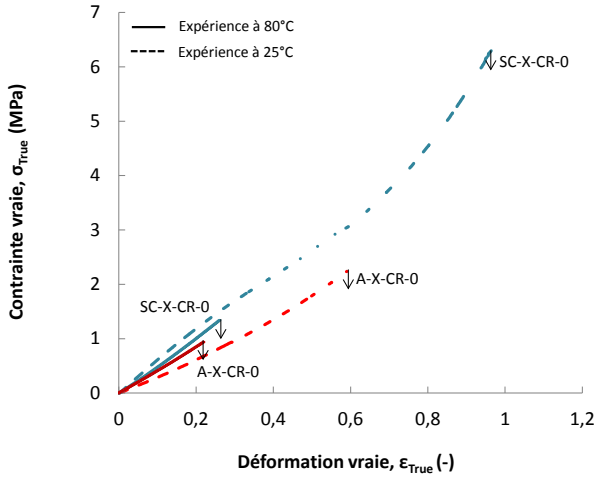


Figure 4.1. Courbes contrainte vraie - déformation vraie à 25°C (traits en pointillés) et à 80°C (traits pleins) pour SC-X-CR et A-X-CR.

A 25°C, A-X-CR reste à priori amorphe (**Figure 4.1.** traits en pointillés) et son module (2.8MPa) est diminué par rapport à 80°C (3.4MPa). Comme déjà noté dans le chapitre 3, le rapport des modules (2.8 ± 0.2 MPa / 3.4 ± 0.2 MPa) correspond au rapport des températures d'essai (298 K / 353 K), ce qui est compatible avec son origine entropique. En effet, si les enchevêtrements non piégés avaient un rôle, cela n'aurait pas été observé. Par contre, on note que les variations de ε_{break} et σ_{break} sont très importantes avec la température d'essai puisque ε_{break} croit de 0.2 ± 0.05 à 0.6 ± 0.05 et σ_{break} de 0.9 ± 0.2 MPa à 2.2 ± 0.2 MPa.

Cette variation des propriétés mécaniques en rupture avec la température a déjà été rapportée dans la littérature [1]. Trois hypothèses peuvent être envisagées. La première fait intervenir l'augmentation des énergies thermiques et mécaniques lorsque l'on passe de 25°C à 80°C. La deuxième est de considérer que le comportement en rupture fait intervenir la viscosité des enchevêtrements qui serait plus importante à basse température. Enfin, la troisième serait de considérer qu'il y a à 25°C création, par alignement des chaines, d'une mésophase qui renforcerait la matrice (comme le fait la cristallisation induite dans le cas d'un caoutchouc naturel) et donc augmenterait à 25°C les propriétés en rupture. Étudions plus en détail ces différentes hypothèses.

L'énergie thermique apportée au système est à 25°C de 2.5kJ/mol et à 80°C de 2.9kJ/mol. Elle est donc dans les deux cas bien plus faible que l'énergie de destruction d'une liaison C-C (348kJ/mol) et ne peut donc à elle seule expliquer les variations de propriétés en rupture; en outre, l'énergie élastique à une déformation donnée augmente d'un facteur égal au ratio des températures, 1.18, également trop faible pour expliquer nos variations.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

La deuxième hypothèse peut sembler en contradiction apparente avec le commentaire précédent sur les valeurs des modules à 25°C et 80°C, commentaire qui excluait le rôle des enchevêtrements libres dans la réponse mécanique aux petites déformations de nos EPDM. Le processus de rupture fait néanmoins intervenir des vitesses de déformations locales beaucoup plus élevées que celles impliquées dans la mesure expérimentale des modules, ce qui pourrait conduire à rendre mécaniquement actif ces enchevêtrements libres qui n'auraient plus le temps de relaxer.

L'alignement des chaines du matériau pourrait aussi conduire à la formation d'une mésophase, plus stable à 25°C qu'à 80°C (cette mésophase pourrait être à l'origine du léger durcissement observé à un taux de déformation pourtant relativement faible (autour de 0.4)). Ces « nano cristaux » permettraient alors d'expliquer les meilleures propriétés en rupture d'A-X-CR à 25°C par rapport à 80°C. Ce phénomène a été rapporté dans la littérature sur différents copolymères [2, 3] notamment le PELD / butène dont la composition chimique est peu différente d'un EPDM constitué majoritairement de PE et de PP. Une telle hypothèse mériterait néanmoins d'être vérifiée par des mesures Infra-Rouge [2, 3].

Pour résumer, les deux dernières hypothèses sont les plus plausibles, mais nous n'avons pour l'instant pas les données expérimentales permettant de confirmer ou de privilégier l'une ou l'autre.

Contrairement à A-X-CR, les modules de SC-X-CR et de P-X-CR augmentent lorsque la température passe de 80°C à 25°C, et ce de 4.8 ± 0.5 MPa à 5.6 ± 0.5 MPa pour le premier et de 1.4 ± 0.5 MPa à 5.9 ± 0.5 MPa pour le second. Cette différence de comportement avec A-X-CR s'explique tout naturellement par la présence de cristaux (constitués principalement d'unités PE au vu de la faible proportion de PP et dont la température de fusion est comprise entre 35°C et 60°C) et suggère une différence de taux de cristallinité entre SC-X-CR et P-X-CR.

Ces taux ont été déterminés via la DSC, sur les matrices avant mise en œuvre, et une fois réticulées. Non réticulée, la matrice SC possède à température ambiante 9 ± 1% de cristallinité et P-NX-NC, 11 ± 1%. Ce léger écart entre les deux matériaux avant réticulation pourrait être dû à une répartition différente des unités PE et PP dans les chaines, puisqu'ils ont la même teneur en PE, mais aussi au taux plus élevé d'ENB dans SC, qui gêne stériquement la formation de cristallites. La réticulation de ces EPDM entraîne une chute de la cristallinité (par rapport à l'état non malaxé) qui décroit pour SC-X-CR de 9 ± 1% à 3.8 ± 1%

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

et reste quasi constante (de 11 ± 1% à 10 ± 1%) pour P-X-CR. La diminution de la cristallinité avec la réticulation thermique au DCP a déjà été décrite dans la littérature sur les PE [4], les unités PE réticulées à haute température peuvent en effet gêner stériquement la cristallisation, et donc limiter la taille des cristallites. La variation de cristallinité lors de la réticulation des 2 EPDM s'expliquerait donc par le plus fort degré de réticulation du SC-X-CR, celui de P-X-CR étant apparemment trop faible pour avoir une influence significative. Par ailleurs, on note que la cristallinité de la matrice SC-NX-NC (non réticulée) est plus faible que celle de la matrice P-X-CR (réticulée), suggérant que la gêne à la cristallisation créée par les groupements ENB (relativement encombrants d'un point de vue stérique), 8 fois plus nombreux dans SC que dans P, est plus importante que celle créée par la réticulation de la matrice P-X-CR.

L'influence de la présence des cristallites est clairement visible sur le comportement mécanique en rupture de SC-X-CR puisqu'on observe une augmentation de la déformation et de la contrainte à rupture nettement plus importante pour SC-X-CR que pour A-X-CR, quand on passe de 80°C à 25°C : on trouve un rapport des contraintes (σ_{break} à 25°C / σ_{break} à 80°C) de 2.4 pour A-X-CR et de 4.7 pour SC-X-CR et un rapport des déformations (ε_{break} à 25°C / ε_{break} à 80°C) de 2.7 pour A-X-CR contre 3.7 pour SC-X-CR. Cet effet bénéfique des cristallites sur le comportement en rupture des élastomères est couramment signalé dans la littérature [5]. A noter que la création sous étirement d'une mésophase envisagée précédemment pour A-X-CR pourrait être également évoquée dans le cas de SC-X-CR, mais son influence sur les propriétés en rupture devrait a priori être négligeable par rapport à celle des cristaux déjà existants.

2 Conséquences de l'irradiation sur les propriétés mécaniques

2.1 Propriétés mécaniques à 80°C

On rappelle que l'homogénéité de l'irradiation au sein des différents matériaux irradiés a été vérifiée par la mesure d'une concentration en espèces oxydées qui est trouvée quasiment identique dans toute l'épaisseur. Chaque matrice irradiée a été testée mécaniquement. Dans cette partie, nous traiterons dans un premier temps des mesures réalisées à 80°C.

2.1.1 Éprouvettes non-entaillées

Les propriétés mécaniques à 80°C aux grandes déformations des matériaux irradiés sont tracées **Figure 4.2.** Chaque EPDM montre une diminution régulière avec la dose (de 0kGy ou

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

de 250kGy à 1000kGy) de σ_{break} (cf. Figure 4.3.(b)): pour SC-X-CR sa valeur passe de 1.2 ± 0.2 MPa à 0.7 ± 0.2 MPa, pour SC-NX-NC de 0.8 ± 0.2MPa à 0.6 ± 0.2 MPa, pour A-X-CR de 0.9 ± 0.2 MPa à 0.4 ± 0.2 MPa et nous avons rappelé les résultats obtenus avec P-X-CR pour lesquels σ_{break} passe de 1.4 ± 0.2 MPa à 0.3 ± 0.2 MPa. Les déformations à rupture évoluent différemment en fonction du matériau considéré (cf. Figure 4.3.(a)). La déformation à la rupture de SC-NX-NC a par exemple tendance à augmenter régulièrement avec la dose de 0.2 ± 0.05 (à 250kGy) à 0.42 ± 0.05 (à 1000kGy). Celle de SC-X-CR montre la même tendance (avec une très légère décroissance de 0kGy à 210kGy), passant progressivement de 0.26 ± 0.05 à 0.39 ± 0.05 (à 1000kGy). Dans le cas d'A-X-CR, ε_{break} évolue très peu, elle n'augmente que de 0.2 ± 0.05 à 0.3 ± 0.05. Planes et al. [6] avaient trouvé pour l'échantillon P-X-CR un tout autre comportement puisqu'ils observaient une nette diminution de ε_{break} qui passait de 0.75 ± 0.05 à 0.45 ± 0.05 à 300kGy.

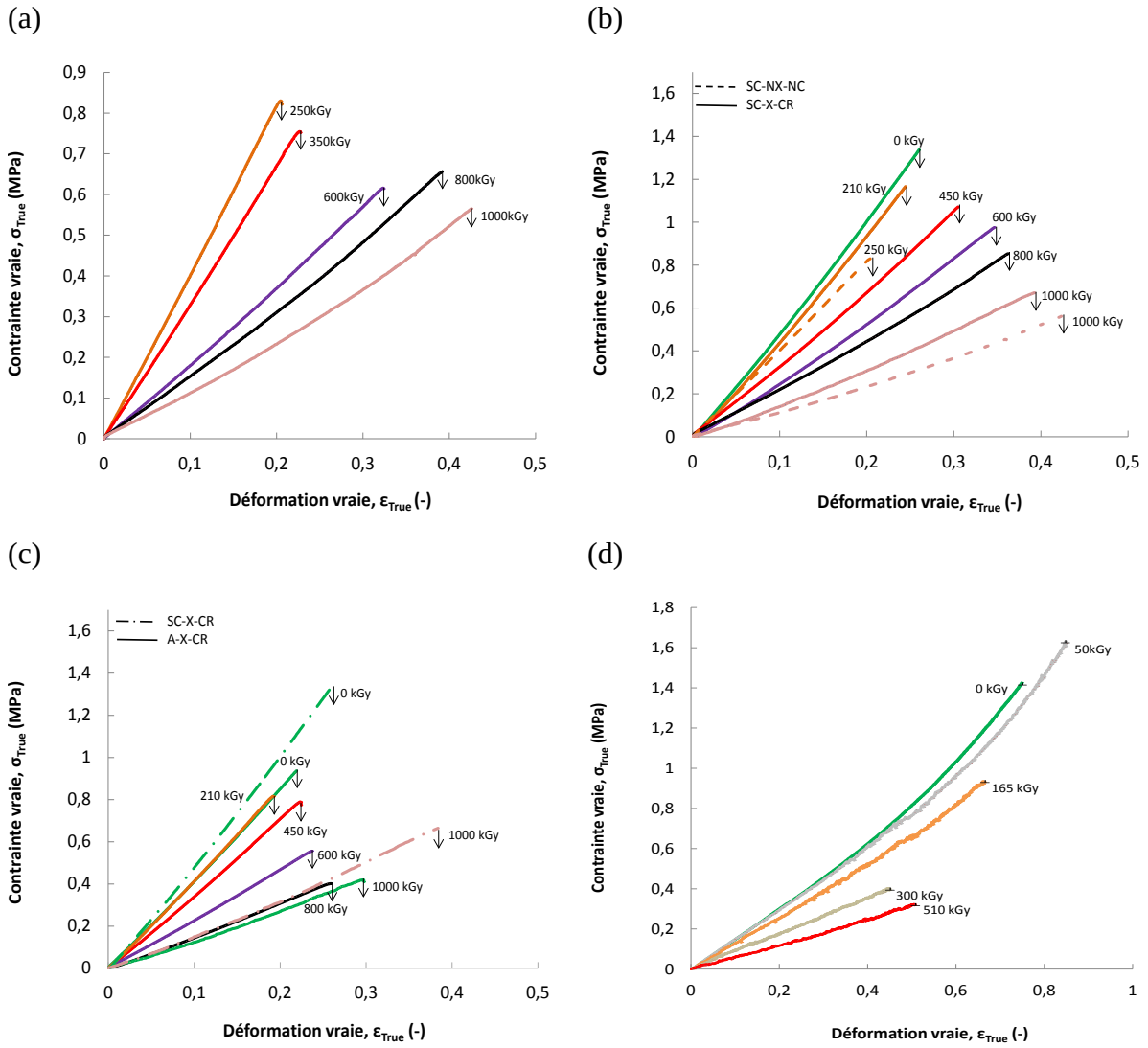


Figure 4.2. Courbes contrainte vraie – déformation vraie à 80°C, en fonction de la dose et du matériau : (a) SC-NX-NC ; (b) SC-X-CR ; (c) A-X-CR ; (d) P-X-CR.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

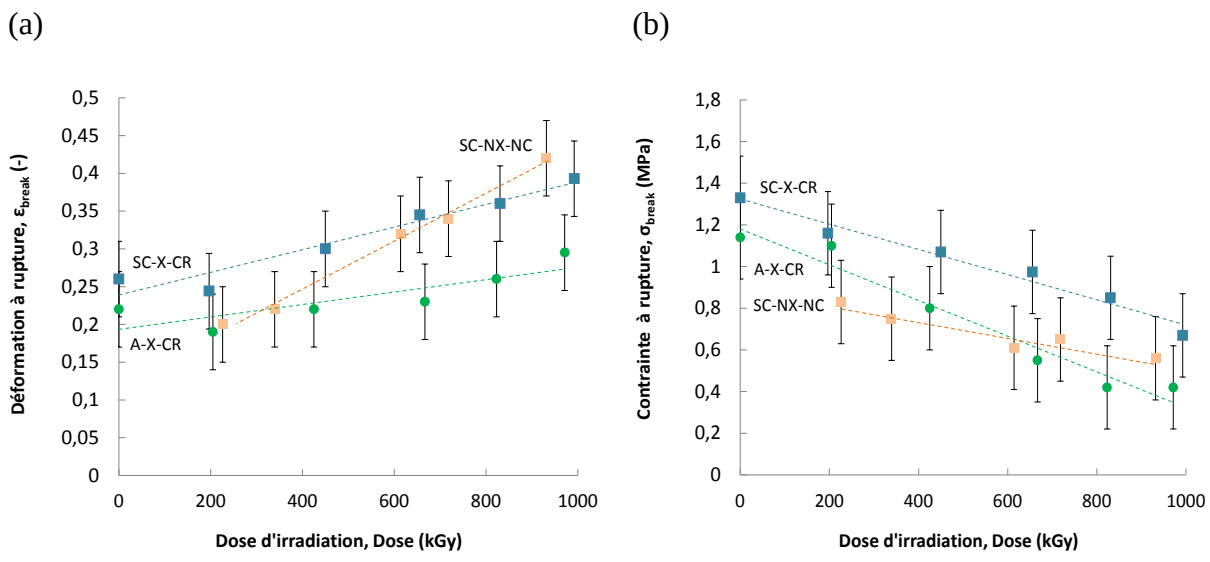


Figure 4.3. Valeurs moyennes et leur barre d'erreur à 80°C de : (a) la déformation à rupture ; (b) la contrainte à rupture.

Rappelons que le paramètre principal dont dépend l'architecture d'un réseau est sa densité de chaines actives qui peut être exprimée d'après Langley et al. [7, 8] par la somme de la densité des chaines actives créées par les enchevêtrements piégés et de la densité de celles créées par les nœuds chimiques :

$$\nu_{chimique} = \frac{qd}{2w}\left[6\sqrt{Fs}\left(1-\sqrt{Fs}\right)^3 + 2\left(1-\sqrt{Fs}\right)^4\right] \quad \text{(Eq. 4.1.)}$$

$$\nu_{piégés} = \frac{d}{2M_e}\left(2\left(1-\sqrt{Fs}\right)^4\right) \quad \text{(Eq. 4.2.)}$$

Ces dernières sont reportées sur la **Figure 4.4.** pour les différents matériaux.

Notons que le nombre d'enchevêtrements piégés est probablement surestimés pour la matrice P-X-CR, et cela pour deux raisons : (i) du fait d'une valeur de fraction soluble a priori sous-estimée pour des problèmes de précision de mesure ; (ii) du fait de chaines initialement plus courtes, et donc d'un nombre de bout de chaines important, conduisant à un nombre de nœuds d'enchevêtrements potentiellement piégeables plus faibles, c'est à dire inférieurs à $\frac{d}{2M_e}$.

Malgré une diminution des enchevêtrements piégés, du fait des coupures de chaines, nous avons précédemment trouvé que la densité de chaines actives totale ν_{total} (déduite du module élastique) et la densité de chaines actives créées par les nœuds chimiques $\nu_{chimique}$ montrent, pour chacun des matériaux, la même évolution. Par exemple, ν_{total} et $\nu_{chimique}$ pour SC-NX-NC diminuent linéairement avec la dose de 250kGy à 1000kGy ; avec SC-X-CR, elles sont stables jusqu'à 210kGy puis elles diminuent également jusqu'à 1000kGy. Enfin, $\nu_{chimique}$ et ν_{total} pour

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

P-X-CR et A-X-CR augmentent aux faibles doses (jusqu'à 50kGy pour P-X-CR et 120kGy pour A-X-CR) puis décroissent avec l'irradiation.

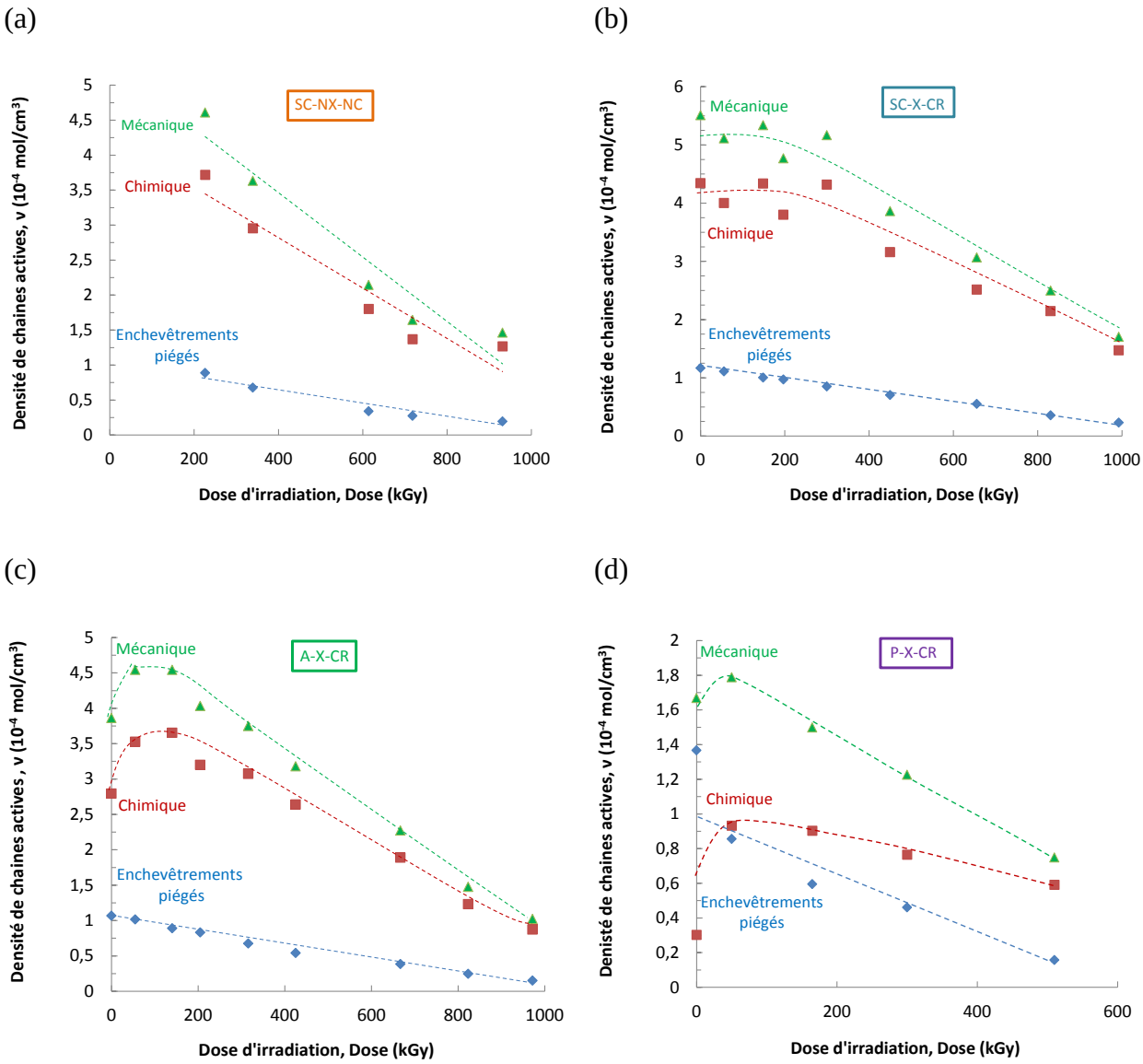


Figure 4.4. Densité de chaînes actives totale, densité effective de chaines entre nœuds chimiques et densité effective de chaines entre enchevêtrements piégés en fonction de la dose d'irradiation pour: (a) SC-NX-NC; (b) SC-X-CR; (c) A-X-CR; (d) P-X-CR. Les lignes en pointillées décrivent les tendances.

ε_{break} a été tracée (**Figure 4.5.**) en fonction de la densité effective de chaines actives totale. On observe une décroissance de ε_{break} lorsque ν_{total} augmente. Néanmoins, une comparaison plus précise de cette densité avec ε_{break}, d'un matériau à l'autre, donne des résultats non-intuitifs. Par exemple, deux matériaux (A-X-CR-210 et SC-X-CR-450) de même ν_{total} et $\nu_{chimique}$ (respectivement 4 x 10^{-4} mol/cm^3 et 3.25 x 10^{-4} mol/cm^3) présentent une valeur de ε_{break} différente (0.21 ± 0.05 pour A-X-CR-210 et 0.3 ± 0.05 pour SC-X-CR-450). Aussi, SC-X-CR-210 possède un ν_{total} (4.8 x 10^{-4} mol/cm^3) et un $\nu_{chimique}$ (3.8 x 10^{-4} mol/cm^3) supérieurs

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

à ceux d'A-X-CR-210 (4 x 10^{-4} mol/cm^3 et 3.2 x 10^{-4} mol/cm^3 respectivement) et rompt pourtant à ε_{break} supérieure (0.24 ± 0.05 contre 0.19 ± 0.05). Ainsi, ν_{total} et $\nu_{chimique}$ ne sont de toute évidence pas les seuls paramètres à prendre en compte pour prédire l'évolution de ε_{break}.

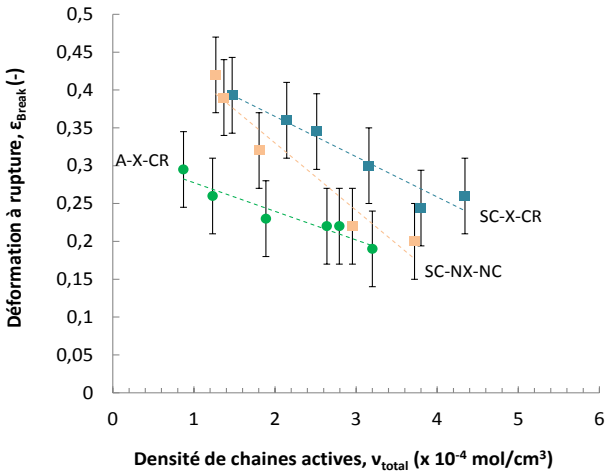


Figure 4.5. Déformation vraie à rupture en fonction de la densité de chaines actives totale.

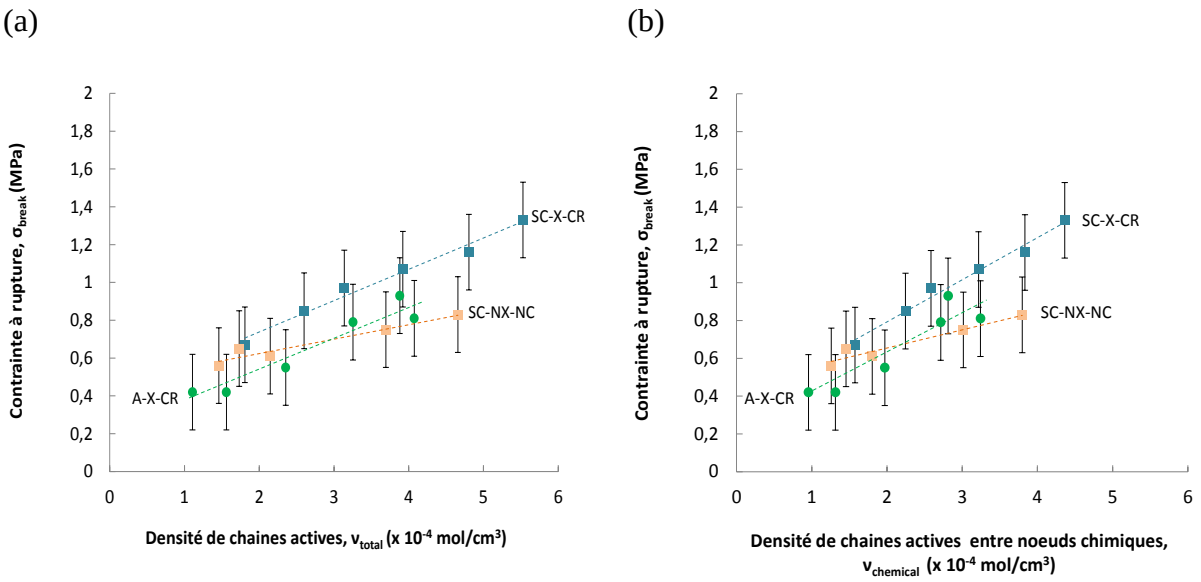


Figure 4.6. (a) σ_{break} en fonction de la densité de chaines actives totale; (b) σ_{break} en fonction de la densité effective de chaines actives entre nœuds chimiques.

De la même manière, nous avons tenté de relier σ_{break} au degré de réticulation. Que ce soit en fonction de ν_{total} ou de $\nu_{chimique}$, σ_{break} croit quasi-linéairement pour tous les matériaux (**Figure 4.6.(a)** et **(b)**). Cette quasi-linéarité pourrait trouver son origine dans le fait que le nombre de chaines à casser dans le plan de rupture est d'autant plus grand que la densité de chaines actives est importante. Néanmoins, on trouve des pentes différentes selon les matériaux, SC-NX-NC se distinguant particulièrement des deux autres matériaux avec une pente bien plus faible. Ce matériau est donc surtout différent des deux autres aux faibles

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

doses, et les rejoints à plus grandes doses, comme si la dégradation par irradiation tendait à effacer les différences initialement induites par l'absence ou non du procédé de réticulation thermique.

Pour aller plus loin dans l'analyse, nous avons calculé l'énergie de rupture (c'est-à-dire l'aire sous la courbe force-déplacement normalisée par la section) en fonction de la dose (**Figure 4.7.(a)**) pour chacun des matériaux. Puis nous l'avons comparée à la densité de chaines actives (**Figure 4.7.(b)**).

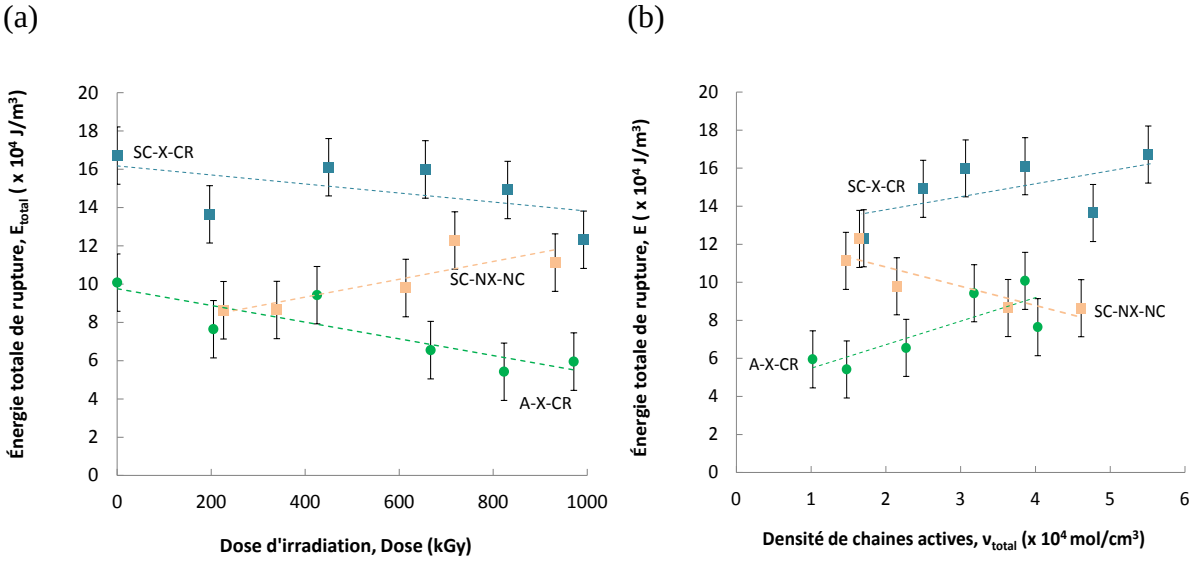


Figure 4.7. Énergie de rupture à 80°C tracée en fonction de : (a) la dose d'irradiation ; (b) la densité totale de chaines actives.

A mesure que la dose augmente, l'énergie totale de rupture décroit linéairement pour A-X-CR et pour SC-X-CR. Au contraire, elle augmente pour SC-NX-NC. Tracé en fonction de la densité de chaines actives, on observe le même comportement particulier du matériau SC-NX-NC (cf. **Figure 4.7.(b)**). Ainsi, l'évolution de la densité de chaines actives ne permet pas de prédire l'énergie totale nécessaire à la rupture des échantillons non-entaillés en fonction de la dose d'irradiation (à noter que cette conclusion est confortée par le tracé de l'énergie totale de rupture déduite des essais sur le matériau P, en fonction de la densité totale de chaine active, où l'on trouve une pente encore bien plus forte que pour A-X-CR).

La méthode permettant la détermination de ν_{total}, $\nu_{chimique}$ et $\nu_{piégés}$ ainsi que l'analyse des courbes contrainte – déformation précédemment présentées, considéraient implicitement que les réseaux étaient parfaitement homogènes. Or, nous savons par exemple, que lors de l'irradiation, la présence de cristallites dans le matériau SC-NX-NC conduit nécessairement à des hétérogénéités spatiales de dégradation, à l'échelle de ces cristallites. Des analyses par

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

thermoporosimétrie (la méthode est présentée dans le chapitre 2) ont été réalisées sur les échantillons non irradiés, et irradiés à 250, 450 et 1000kGy. Les résultats sont présentés Figure 4.8.(a) pour SC-X-CR et SC-NX-NC et Figure 4.8.(c) pour A-X-CR.

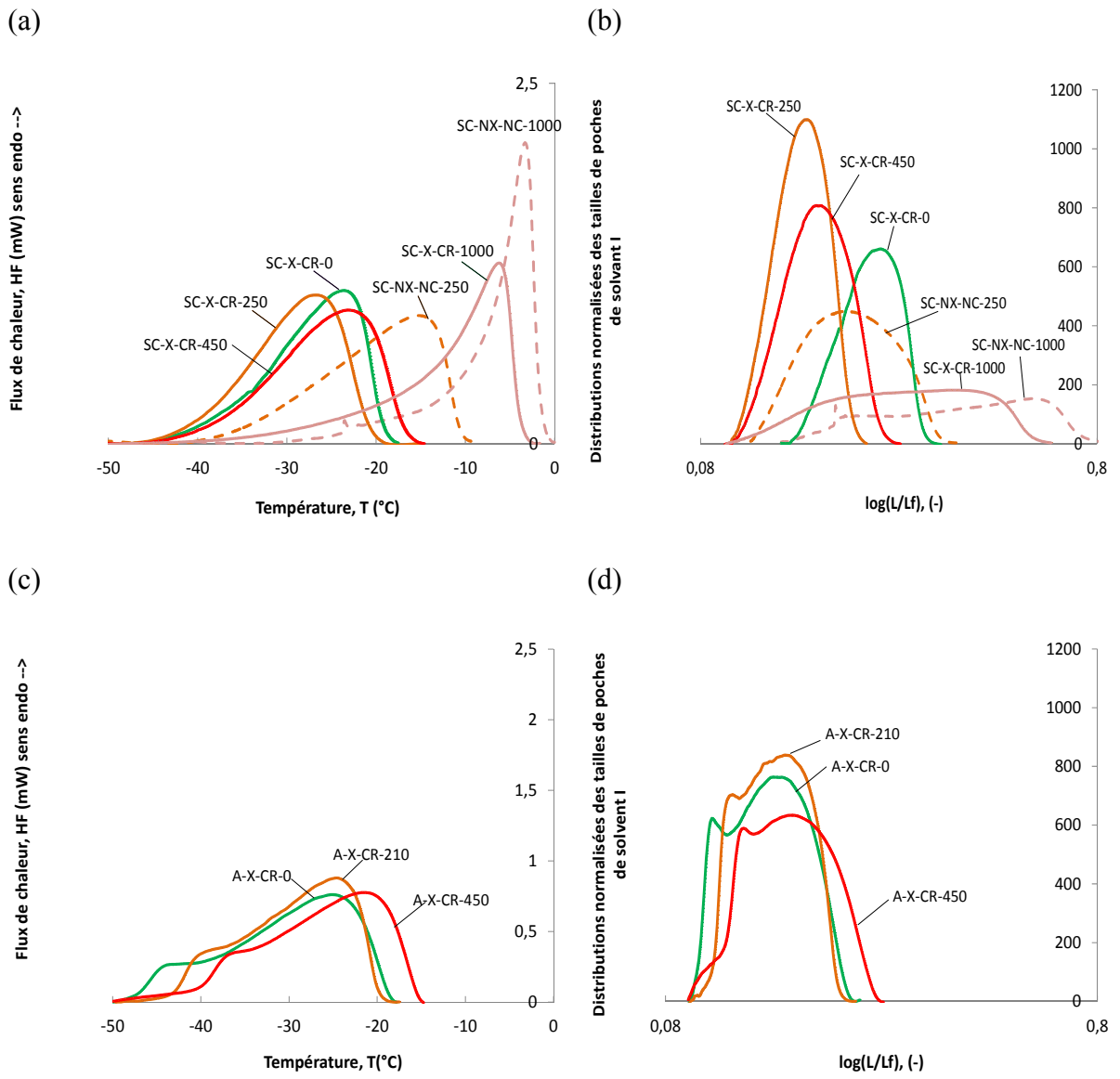


Figure 4.8. Température de fusion des cristaux de cyclohexane en fonction du flux de chaleur pour : (a) SC-X-CR et SC-NX-NC ; (b) A-X-CR. Distribution normalisée des tailles de poches de solvant en fonction de la taille des mailles normalisées L/Lf pour : (b) SC-X-CR et SC-NX-NC ; (d) A-X-CR.

La largeur du pic de fusion du solvant et sa position sont d'abord présentées pour SC-X-CR : la largeur est à peu près la même de 0kGy à 450kGy où le pic s'étend de -45°C à -18°C, puis la largeur augmente de même que la position du pic. Pour SC-NX-NC-250, le pic de fusion s'étend de -41°C à -9°C. A 1000kGy, il est à peu près de même largeur avec un maximum décalé vers les hautes températures. Dans le cas d'A-X-CR, on observe à basse température, en plus d'un pic principal relativement large, un pic plus fin auquel il est

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

convolué. Ce petit pic reste présent pour les doses inférieures ou égales à 450kGy. A 1000kGy, le matériau est apparemment si dégradé que le solvant cristallise en cristallites de tailles trop larges pour donner lieu à un pic de fusion non confondu avec celui du pic du solvant libre.

D'après l'équation de Gibbs-Thomson (**Eq. 4.3.**), ces températures de fusion correspondent à des tailles de mailles (cf. chapitre 2):

$$T_m^0 - T_m = \frac{2\sigma_{SL} T_m^0}{L \Delta H_f} \quad \text{(Eq. 4.3.)}$$

Où, ΔH_f est l'enthalpie de fusion du solvant (6.3J/g), L la taille du cristal (dans notre cas c'est la taille des poches du solvant), σ_{SL} l'énergie interfaciale solide-liquide et T_m^0 la température de fusion du solvant qui est de 6°C. Cependant, σ_{SL} est inconnu pour le couple cyclohexane-EPDM. Les distributions déduites de l'équation (**Eq. 4.3.**) sont donc exprimées en fonction d'un paramètre L_f correspondant à la plus grande taille estimée pour les pores:

$$\frac{dM}{dL} = A \frac{\frac{dH}{dT}(T_m^0 - T)^2}{L_f} \quad \text{(Eq. 4.4.)}$$

$$\text{Avec } A = \frac{1}{\Delta H_f (T_m^0 - T_f)} \quad \text{(Eq. 4.5.)}$$

T_f est la température de fusion de cette population et M est la masse de l'échantillon. Les distributions normalisées des tailles de pores I sont alors exprimées par:

$$I = \frac{1}{AM} \frac{dM}{dL} \quad \text{(Eq. 4.6.)}$$

Ces distributions I sont présentées en fonction de L/L_f sur la **Figure 4.8.(b)** pour SC-X-CR et SC-NX-NC et sur la **Figure 4.8.(d)** pour A-X-CR.

Comme attendu, l'évolution avec la dose de la valeur moyenne de la taille des pores (grossièrement donnée par la position du pic) est comparable qualitativement à l'évolution de la masse moyenne entre nœuds de réticulation (déduite de la valeur du module). La dégradation conduit aussi pour les trois matériaux à l'élargissement de la distribution qui suggère que le matériau devient de plus en plus hétérogène c'est-à-dire que la répartition spatiale des nœuds de réticulation élastiquement actifs devient hétérogène. Une hétérogénéité est néanmoins déjà présente dans les matériaux avant dégradation par irradiation, tout particulièrement dans le matériau A-X-CR. Par ailleurs, les tailles déduites pur SC-X-CR de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

0kGy à 450kGy sont plus petites et leur distributions plus étroites que celles de SC-NX-NC-250, confirmant que la réticulation de ce matériau est spatialement plus hétérogène, du fait que celle-ci a été réalisée par irradiation, à l'état semi-cristallin ; la réticulation du matériau SC-X-CR s'est faite quant à elle à l'état amorphe.

On avait précédemment trouvé, concernant les propriétés en rupture - exprimées en énergie de rupture - qu'elles tendaient à être similaires pour les deux matériaux SC quand ces derniers étaient dégradés. Le matériau A-X-CR a montré quant à lui une chute des propriétés en rupture, certes comparable en terme d'évolution avec SC-X-CR, mais avec des énergies de rupture significativement plus faibles. Or, si la rupture est fortement corrélée au degré d'hétérogénéités du réseau, on devrait alors s'attendre à une plus large distribution de taille de pore dans le matériau A-X-CR, irradiés ou non ; on devrait également observer une distribution initialement plus étroite dans SC-X-CR que dans SC-NX-NC en début d'irradiation, leur deux distributions se ressemblant de plus en plus avec le degré d'irradiation. Les courbes de la **Figure 4.8.(b)** et **(d)** semblent en accord avec cette analyse, même si la prudence s'impose puisque les différences observées pour les matériaux SC-X-CR et SC-NX-NC sont peu marquées.

Le rôle des hétérogénéités dans les propriétés en rupture, que suggèrent ces dernier résultats, est a priori complexe: elles peuvent initier des cavitations, des fissurations multiples, ou bien simplement générer un macro-défaut à partir duquel s'initiera et se propagera la fissure à l'origine de la rupture. Pour s'affranchir du rôle éventuel de macro-défauts non contrôlés, nous avons poursuivis notre étude du comportement en rupture par la caractérisation mécanique d'éprouvettes entaillées.

2.1.2 Éprouvettes entaillées

L'énergie de déchirement est une grandeur souvent utilisée pour quantifier le comportement en rupture des élastomères. En fonction des hypothèses et approximations, elle peut être déterminée via différentes méthodes (EWF, CTOD, intégrale J…). Pour des raisons pratiques (quantité d'échantillons irradiés limitée), nous avons choisi d'utiliser la méthode du Crack Tip Open Displacement (CTOD) [9-11] qui permet de déduire la valeur critique de l'intégrale J notée J_{Ic} qui correspond au taux de restitution d'énergie critique pour la propagation d'une fissure pré-existante et qui est calculée à partir de la formule (**Eq.2.17.**) du chapitre 2.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

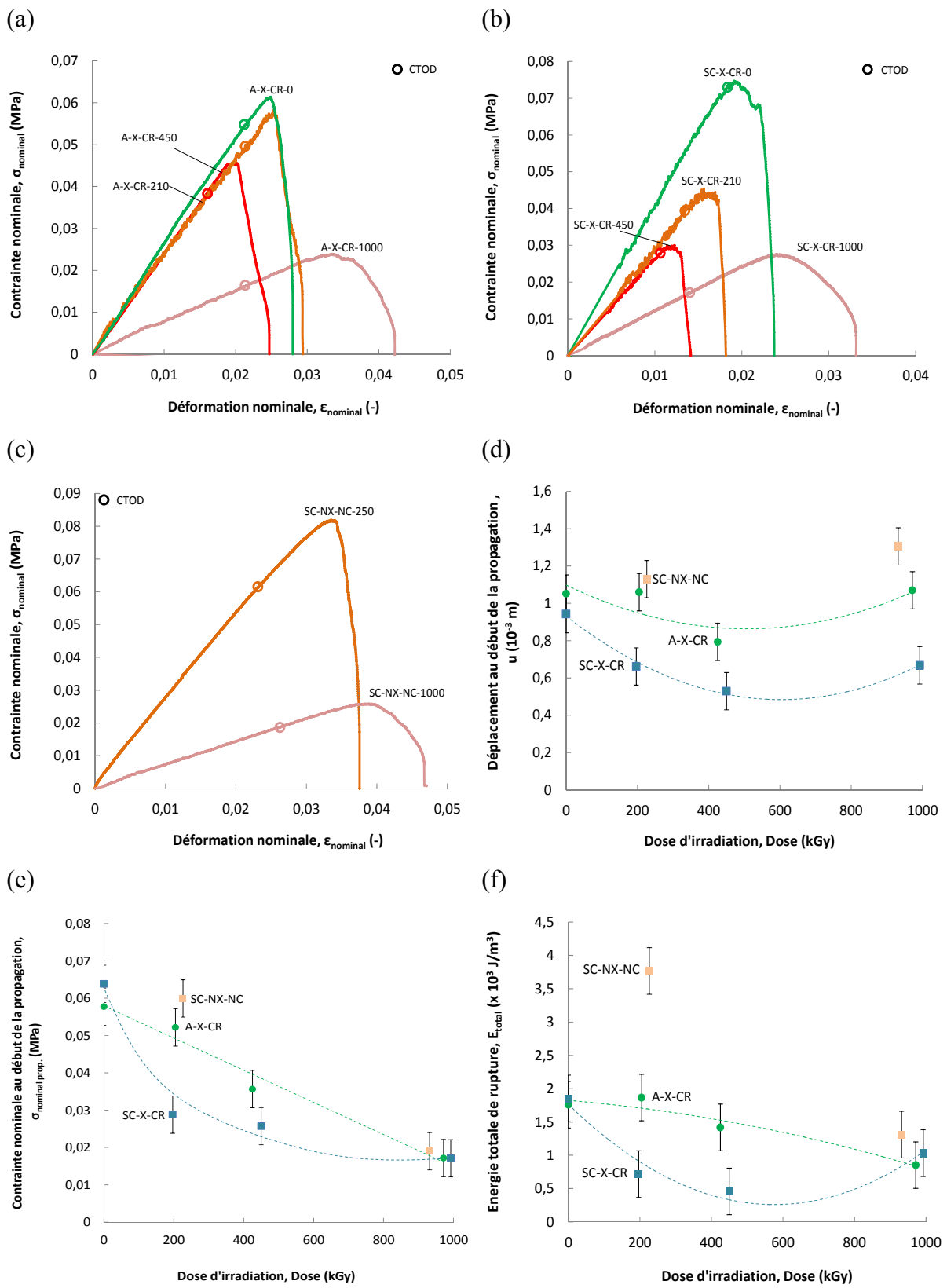


Figure 4.9. Courbes contrainte nominale – déformation nominale des matériaux entaillés testés à 80°C : (a) A-X-CR ; (b) SC-X-CR ; (c) SC-NX-NC. (d) déplacement au début de la propagation de fissure tracé en fonction de la dose d'irradiation. (e) contrainte nominale au début de la propagation de fissure tracé en fonction de la dose d'irradiation (f) énergie totale de rupture des éprouvettes entaillées en fonction de la dose.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Des essais de rupture ont ainsi été réalisés à 80°C sur des échantillons SENT sollicités en traction (voir le protocole chapitre 2) à une vitesse de déformation de 4.1 x 10^{-4} s^{-1}. Cette vitesse a été choisie suffisamment faible pour obtenir une propagation lente de fissure. SC-X-CR et A-X-CR ont été testés avant et après irradiation, à 210kGy, à 450kGy et à 1000kGy alors que SC-NX-NC a été testé après irradiation à 250kGy et à 1000kGy. Les courbes contrainte nominale-déformation nominale (la contrainte est la force sur la section initiale préfissurée) sont présentées sur la **Figure 4.9.**, de même que les contraintes et les déformations nominales de début de propagation.

Comparons d'abord les matériaux non irradiés et le matériau SC-NX-NC-250. Les déformations à la rupture sont faibles, notamment par rapport à celles données sur les éprouvettes non entaillées montrant l'impact de la présence d'un macro-défaut (cf. **Figure 4.9.(a), (b)** et **(c)**). Dans leur état non irradié, A-X-CR et SC-X-CR ont un comportement très proche, ce qui n'était pas le cas pour les essais sur éprouvettes non entaillées. Par ailleurs, SC-NX-NC-250 rompt plus tard, ce qui là encore, ne correspond pas à ce que nous avions trouvé précédemment, ce matériau se rompant au contraire plus tôt dans le cas d'éprouvettes non entaillées. Ainsi, la présence de la pré-fissure modifie fortement le classement des matériaux en terme de résistance à la rupture.

Ces résultats suggèrent que la création de macro-défauts dans une éprouvette non entaillée de SC-NX-NC est plus facile que dans les autres matériaux (expliquant ainsi la rupture plus facile pour ses éprouvettes non entaillées). Dans une moindre mesure, le même commentaire peut être fait pour A-X-CR par rapport à SC-X-CR. Par ailleurs, la propagation de fissure dans SC-NX-NC serait plus difficile (en terme de déformation nécessaire), expliquant la rupture plus tardive de ses éprouvettes entaillées par rapport aux autres matériaux. Les déformations de début d'avancement de la fissure sembleraient en accord avec cette interprétation (déformation de début de propagation supérieure dans SC-NX-NC-250 par rapport à SC-X-CR-0 et A-X-CR-0 sur la **Figure 4.9.(d)**), même si les mesures sont entachées d'une erreur expérimentale importante.

L'irradiation conduit également à une évolution différente pour les éprouvettes entaillées par rapport aux éprouvettes non entaillées. Globalement, l'irradiation provoque, à hautes doses, une augmentation de l'allongement ultime des matériaux, mais ce dernier est plus élevé pour les matériaux A-X-CR et SC-NX-NC ; alors que c'était le matériau A-X-CR qui une fois irradié donnait l'allongement à la rupture le plus faible pour les éprouvettes non entaillées. On

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

remarque par ailleurs l'évolution différente des courbes entre d'une part A-X-CR, et SC-NX-NC, et d'autre part SC-X-CR, l'irradiation conduisant pour ce dernier à une diminution de l'allongement ultime pour les doses intermédiaires. Pour ce même matériau, ce comportement est corrélé à une diminution significative de la déformation de début de propagation de fissure (cf. **Figure 4.9.(d)**). On remarque en outre une différence dans l'évolution de la contrainte de début de propagation avec la dose d'irradiation. Celle-ci décroit de manière quasi-linéaire pour le matériau A-X-CR, alors que dans le cas de SC-X-CR, elle montre une décroissance rapide à dose faible puis une décroissance plus lente pour les doses élevées.

De manière plus quantitative, nous avons calculé l'énergie totale de déformation des éprouvettes entaillées (aire sous la courbe contrainte-déformation nominale) en fonction de la dose (cf. **Figure 4.9.(f)**). SC-X-CR et A-X-CR ont une énergie très proche à 0kGy (1850 ± 350 J/m^3 contre 1760 ± 350 J/m^3 respectivement) ainsi qu'à 1000kGy (1030 ± 350 J/m^3 contre 850 ± 350 J/m^3 respectivement). Cependant, leurs évolutions diffèrent pour les doses intermédiaires, puisque E_{total} passe par un minimum pour SC-X-CR à 450kGy alors qu'elle décroit continument pour A-X-CR. SC-NX-NC montre une énergie beaucoup plus élevée à 250kGy, et une énergie relativement proche à 1000kGy. Ces énergies sont nettement plus faibles que celles mesurées à l'état non entaillé ce qui montre une fois de plus l'effet néfaste d'un macro-défaut sur les propriétés en rupture des EPDM. De plus, l'évolution de ces énergies totales de rupture sur éprouvettes entaillées confirme que le comportement des matériaux avec et sans entaille est très différent. La rupture des éprouvettes non entaillées diffère par le fait qu'elles nécessitent d'abord la création d'une pré-fissure. Cette étape est de toute évidence déterminante. Elle dépend nécessairement des hétérogénéités présentes au sein du matériau, de leur taille et de leur répartition. Les résultats obtenus avec éprouvettes entaillées sont donc tout à fait conciliables avec ceux obtenus sur éprouvettes non entaillées, ces derniers étant, comme nous le suggérions précédemment, fortement influencés par les hétérogénéités du réseau de réticulation mises en évidence par thermoporosimétrie.

La **Figure 4.10.(a)** représente maintenant J_{Ic} en fonction de la dose pour les 3 matériaux. Sur la **Figure 4.10.(b)** on observe une corrélation relativement bonne entre l'énergie totale de rupture des éprouvettes entaillées et J_{Ic} quel que soit le matériau. A l'état non irradié, la valeur de J_{Ic} est identique pour SC-X-CR (57J/m² ± 10 J/m²) et A-X-CR (60J/m² ± 10 J/m²). A noter que ces valeurs sont du même ordre de grandeur que l'énergie de déchirure déterminée pour du polybutadiène réticulé (entre 40 et 80J/m²) [12, 13]. On observe aussi que la valeur trouvée pour SC-NX-NC à 250kGy est significativement plus élevée que celles des

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

autres échantillons irradiés à la même dose. Par ailleurs, pour les trois matériaux, ces énergies diminuent fortement avec la dose, la diminution étant plus forte et plus rapide pour SC-X-CR. Ainsi, on voit la encore que J_{Ic} ne permet pas prédire le comportement en rupture des matériaux non entaillés, et conduit même à des résultats peu intuitifs. Encore une fois, la seule explication possible est qu'à une dose donnée, la création de macro défauts (du type de celui créé par l'entaille) est plus facile dans SC-NX-NC, puis dans l'échantillon A-X-CR, et enfin dans l'échantillon SC-X-CR.

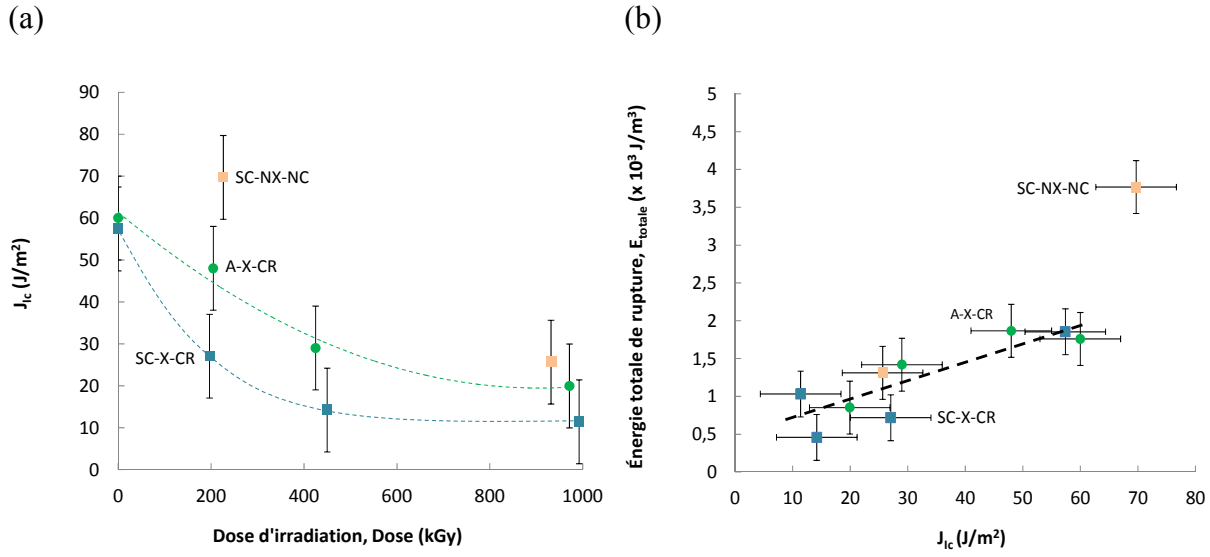


Figure 4.10. (a) Énergie totale de rupture en fonction de la dose d'irradiation pour les 3 matrices à 80°C; (b) Énergie d'initiation.

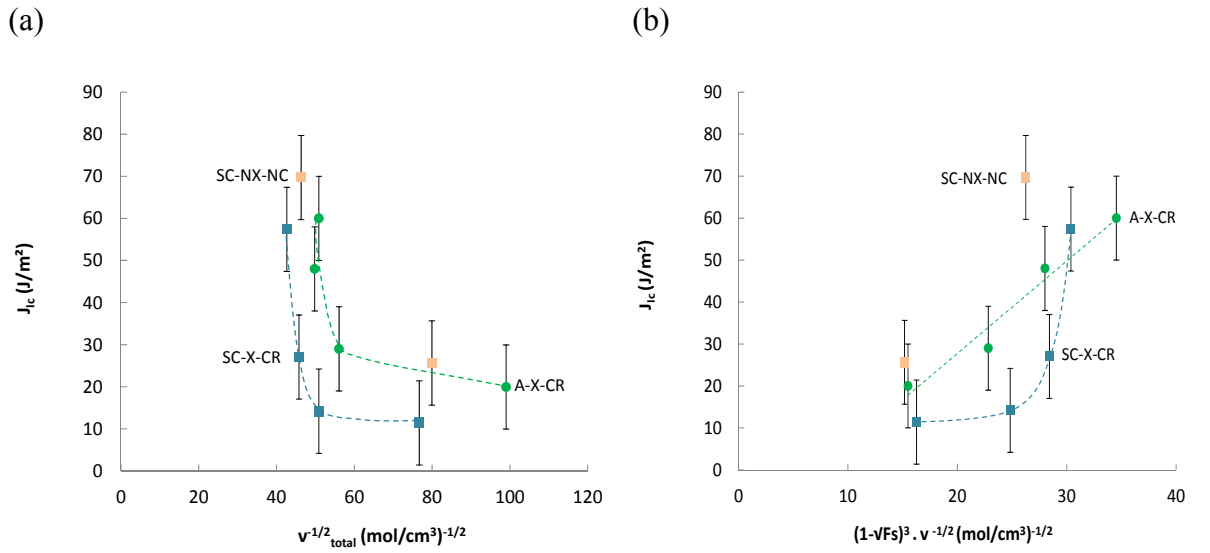


Figure 4.11. J_{Ic} en fonction : (a) de la densité totale de chaine active ; (b) $(1-\sqrt{Fs})^3.v^{-1/2}$.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Le modèle de rupture de Lake et Thomas [13] est généralement employé pour étudier le comportement en rupture de matériaux élastiques non-linéaires tels les polymères réticulés. L'énergie de déchirure T_0 vérifie l'équation :

$$T_0 \approx \nu LNU \quad \text{(Eq. 4.7.)}$$

Avec L la longueur de déplacement qui correspond à l'étirement des chaines du réseau lorsqu'elles sont rompues, n la densité de chaines à rompre, N le nombre d'unités monomères de ces chaines et U l'énergie nécessaire à la rupture d'une liaison monomère. Cette énergie est équivalente à J_{Ic} estimée précédemment. Plusieurs difficultés apparaissent quand il s'agit d'appliquer ce modèle à notre étude. Une première interrogation concerne l'énergie U. Celle-ci dépend a priori de la nature chimique du polymère. On considérera dans la discussion qui suit que la modification chimique des chaines par l'irradiation ne modifie pas sa valeur. Dans le cas d'un réseau élastomère parfait, L et N sont liés ; en effet, L, la longueur des chaines à la rupture est a priori proportionnelle à la longueur initiale des chaines du réseau, donc proportionnelle, dans l'hypothèse d'une chaine gaussienne, à $N^{0,5}$. Par ailleurs, dans une approche moyenne, pour un réseau parfait, N (qui vaut M_c / m, M_c étant la masse moyenne entre nœuds, et m la masse du monomère) est inversement proportionnel à ν. On aboutit ainsi à une énergie de déchirure proportionnelle à $\nu^{-0,5}$, ou encore proportionnelle à $M_c^{0,5}$ [14].

On observe rapidement sur la **Figure 4.11.(a)** que notre énergie de début de propagation ne peut vérifier cette relation si l'on utilise pour ν la densité de réticulation totale calculée au chapitre précédent. En effet, la valeur de J_{Ic} diminue avec ν alors que le modèle de Lake et Thomas conduit à une augmentation. Cela n'est guère étonnant puisque nos matériaux, une fois irradiés, sont loin d'un réseau élastomère parfait (vu leurs hétérogénéités), et contiennent des chaines pendantes et des chaines solubles. Il faut donc reprendre la formule initiale de Lake et les grandeurs qu'elle contient. S'il parait légitime d'utiliser pour ν la densité de chaines actives totale, la valeur du nombre de monomères N entre nœuds actifs est quant à elle dépendante de la fraction soluble (qui traduit le fait qu'une chaine active peut contenir des nœuds bifonctionnels). D'après Langley,[7, 8] N peut être estimé par :

$$N = \frac{(1-\sqrt{w_s})^2 \frac{\rho}{m}}{\nu_{total}} \quad \text{(Eq. 4.8.)}$$

Où w_s est la fraction soluble, ρ est la densité du polymère (en g/cm^3) et m la masse de l'unité monomère (g/mol).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Considérant toujours valide l'hypothèse de chaines gaussiennes, c'est-à-dire que L est proportionnel à $N^{0,5}$, on aboutit à la nouvelle relation pour T_0 :

$$T_0 \approx \frac{(1-\sqrt{w_S})^3}{\nu_{total}^{\frac{1}{2}}} \quad \text{(Eq. 4.9.)}$$

Sur la Figure 4.11.(b), on observe que, même s'il y a progrès, cette relation décrit encore de manière peu satisfaisante le matériau SC-X-CR. Aucune conclusion ne peut être donnée pour SC-NX-NC au regard du faible nombre de points expérimentaux. Il faut rappeler ici que ces deux matériaux sont irradiés dans un état semi-cristallin. Comme évoqué précédemment, cela conduit nécessairement à un niveau élevé d'hétérogénéités de coupures et de réticulation qui peut compromettre notre analyse basée sur des grandeurs moyennes. Par contre, on observe que la relation est vérifiée de manière excellente pour le matériau A-X-CR, ce qui tendrait à valider à la fois l'analyse statistique moyenne du chapitre 3 et les expériences de rupture sur les éprouvettes entaillées présentées dans ce chapitre (l'entaille permettant de s'affranchir de l'effet d'une modification éventuelle, par l'irradiation, de la taille des macro-défauts).

2.2 Propriétés mécaniques à 25°C

2.2.1 Mesures de la cristallinité

La cristallinité des différents matériaux irradiés a été caractérisée par DSC après irradiation, selon le protocole précisé au Chapitre 2 (cf. Figure 4.12.(a)). Dans le cas du matériau A-X-CR, nous avons vérifié que la cristallinité reste nulle quelle que soit la dose d'irradiation, même après avoir préalablement refroidi l'échantillon à -50°C ce qui aurait éventuellement pu conduire à la cristallisation de plus petites cristallites non « nucléables » au-dessus de la température ambiante.

La cristallinité de SC-X-CR augmente rapidement de 3.8 ± 1% à 7.3 ± 1% entre 0kGy et 450kGy puis plus lentement pour atteindre 9 ± 1% à 1000kGy. Celle de la matrice SC-NX-NC est stable jusqu'à 800kGy puis augmente rapidement à des doses supérieures. Elle reste systématiquement supérieure à celle mesurée pour SC-X-CR. Cette cristallisation induite par l'irradiation est plus significative que dans le cas du matériau P-X-CR (10 ± 1% à 0kGy pour 11 ± 1% à 510 kGy), suggérant que ce matériau a quasiment son taux de cristallinité optimal avant irradiation.

La température moyenne de fusion des cristaux de SC-X-CR s'accroît significativement (voir Figure 4.12.(b)), de 10°C environ dès les premières doses d'irradiation. Ainsi, l'augmentation

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

de la cristallinité est corrélée à une augmentation de la taille des cristallites (si l'on admet que σ_{SL} et ΔH_f restent identiques). Cette augmentation a été confirmée par WAXS (la technique est présentée chapitre 2), les résultats suggérant une légère augmentation d'épaisseur des cristaux de 2.7nm (à 0kGy) à 3.1nm (à 450kGy), puis une stabilisation à dose plus élevée (à noter que Celette et al. [15] avaient trouvé une taille de 2.8nm pour son EPDM réticulé, et 3.2 nm pour le même matériau non réticulé). Les analyses DSC sur les matériaux SC-NX-NC montrent pour leur part une distribution plus large que pour les matériaux non réticulés, et une légère augmentation de la température de fusion des cristallites avec la dose d'irradiation.

Ainsi, la réticulation diminue la taille des cristaux, en particulier limite la possibilité de créer les plus gros cristaux. L'irradiation, en coupant les chaines du réseau réticulé, permet une plus grande mobilité des chaines polymères, et notamment des parties contenant essentiellement du PE qui vont venir grossir les cristallites existantes. Le comportement du SC-NX-NC suggère que la diminution de la taille des chaines polymères permet également une cristallisation supplémentaire, qui pourrait être due à une diminution du nombre d'enchevêtrements piégés par la cristallisation initiale. Il est également probable que la phase cristallisée supplémentaire soit constituée à hautes dose, en tout ou en partie, de chaines solubles. Pour confirmer cette hypothèse, la cristallinité de SC-NX-NC-1000 a été mesuré après extraction de la fraction soluble : elle est de 9 % sans fraction soluble, contre 12% avec. Même si nous ne l'avons pas vérifié expérimentalement, il est raisonnable de penser que ce commentaire vaut également pour le matériau SC-X-CR.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

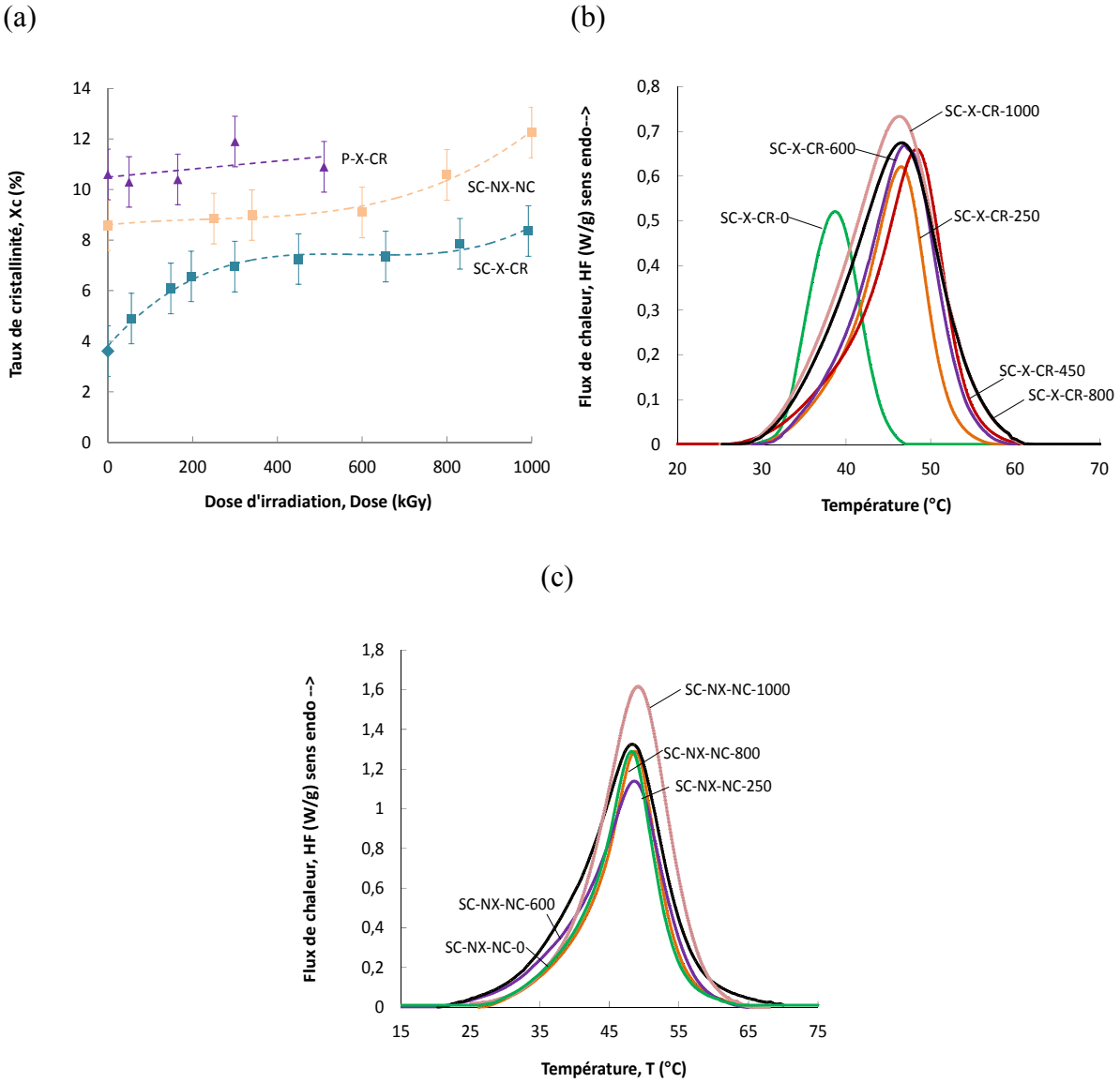


Figure 4.12. (a) Taux de cristallinité tracé en fonction de la dose d'irradiation pour les matériaux SC-X-CR, SC-NX-NC et P-X-CR. Évolution du pic de fusion des cristaux en fonction de la dose pour: (b) SC-X-CR et (c) SC-NX-NC.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

2.2.2 Éprouvettes non-entaillées

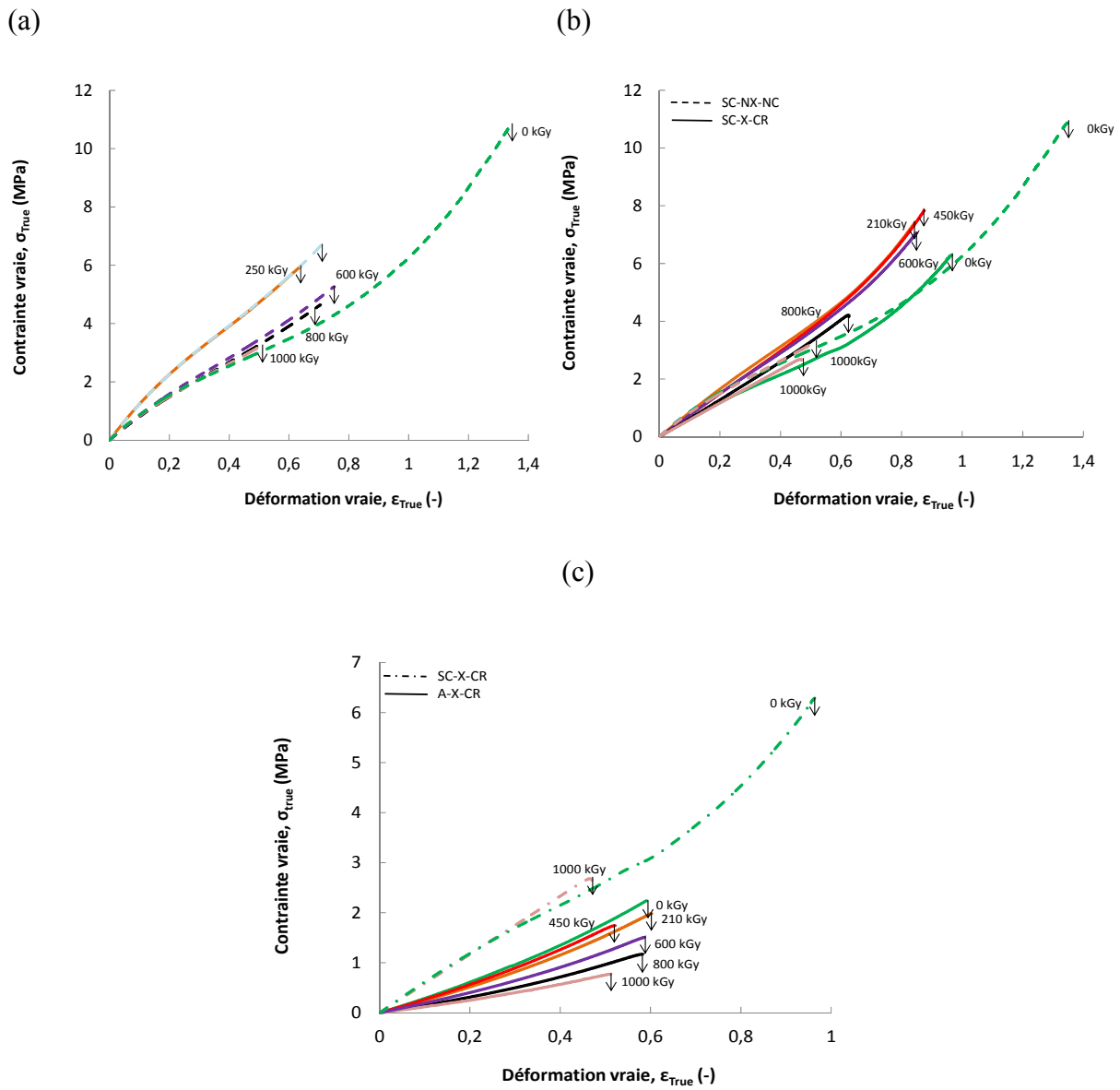


Figure 4.13. Courbes contraintes vraies – déformations vraies à 25°C en fonction de la dose d'irradiation pour: (a) SC-NX-NC; (b) P-X-CR ; (c) A-X-CR.

La **Figure 4.13.** présente les courbes de traction des différents échantillons obtenues à 25°C. Les modules élastiques des échantillons A-X-CR, SC-X-CR et SC-NX-NC sont présentés en fonction de la dose sur la **Figure 4.14.** Les modules de A-X-CR mesurés à 25°C pour les différentes doses d'irradiation sont simplement proportionnels à ceux mesurés à 80°C (au facteur du ratio de température près), ils ne seront donc pas plus discutés (cf. chapitre précédent). Les modules des matériaux semi-cristallins à 25°C sont systématiquement très supérieurs à ceux mesurés à 80°C, du fait du renforcement apporté par les cristallites. Leur évolution avec l'irradiation est la conséquence de la modification à la fois de la matrice amorphe et de la cristallinité. La quasi-stabilité du module de la matrice amorphe aux faibles

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

doses d'irradiation combinée à une augmentation importante de la cristallinité par chimie-cristallisation explique l'augmentation significative du module de SC-X-CR de 0 à 350kGy.

Du fait de son taux de cristallinité supérieur, SC-NX-NC a un module supérieur à SC-X-CR, quelle que soit la dose. Par ailleurs, dans le cas de SC-NX-NC, l'augmentation de la cristallinité n'étant observée que pour les doses supérieures à 700kGy, elle ne peut compenser la diminution, importante à ces doses élevées, du module de la phase amorphe. En outre, à ces doses, nous avons précédemment démontré que les nouveaux cristaux formés sont constitués en tout ou en partie de chaines solubles, et de ce fait ne peuvent contribuer que faiblement au renfort mécanique.

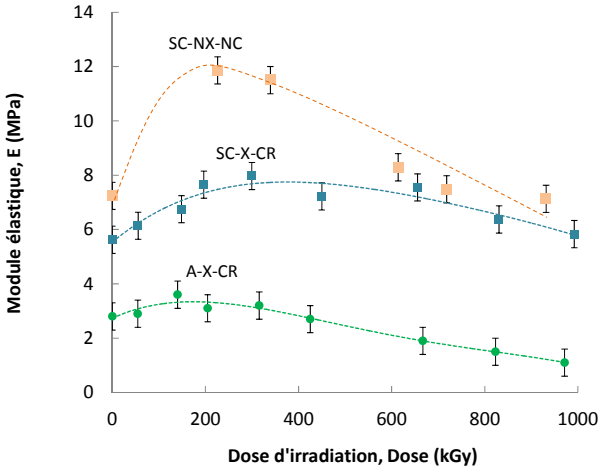


Figure 4.14. Modules mécaniques exprimés en fonction de la dose à la température de 25°C pour SC-X-CR, SC-NX-NC et A-X-CR.

(a) (b)

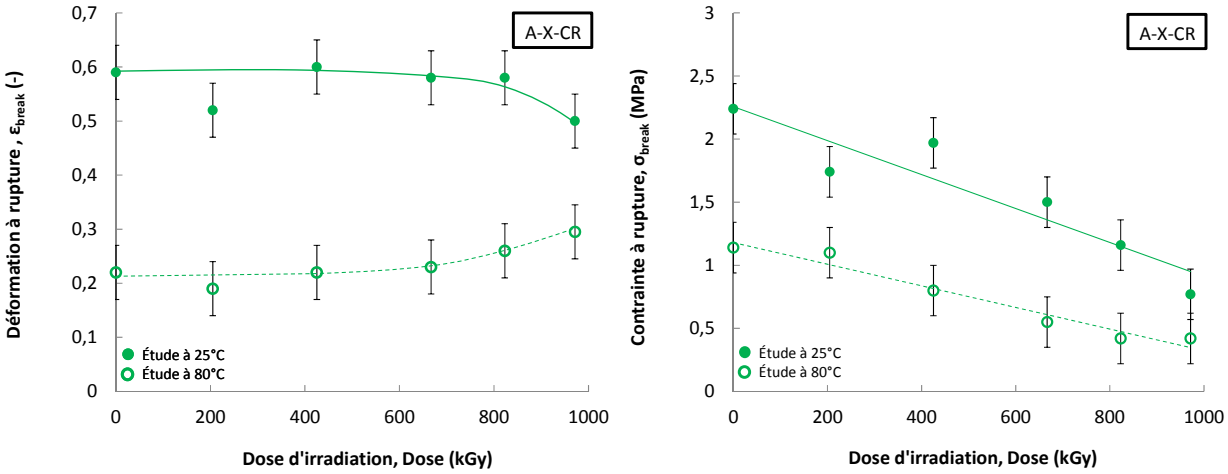


Figure 4.15. (a) Déformation à rupture pour A-X-CR à 25°C et à 80°C ; (c) contrainte à rupture pour A-X-CR à 25°C et à 80°C.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

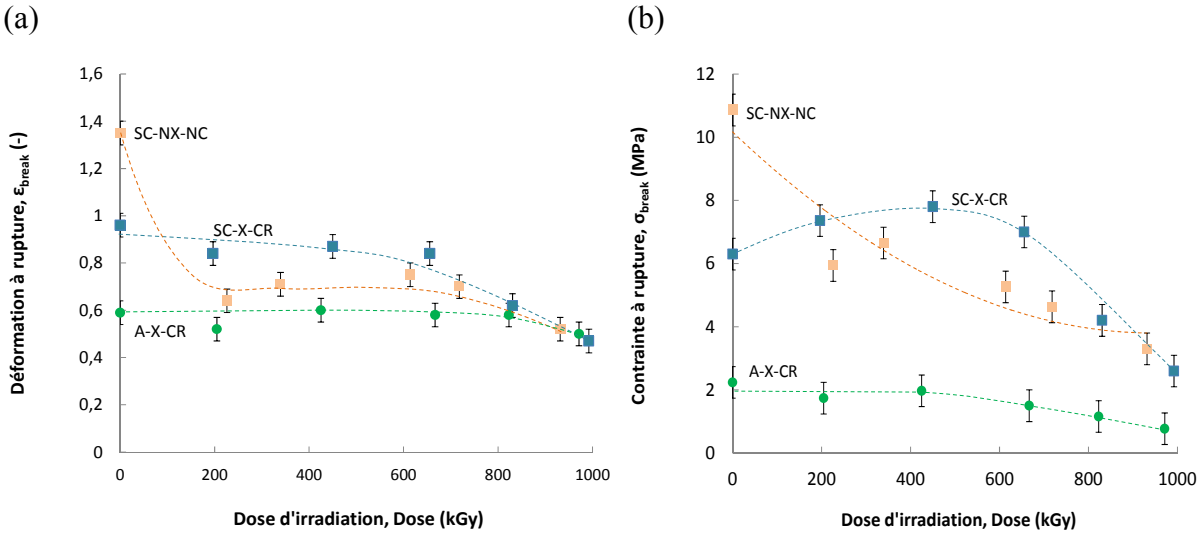


Figure 4.16. Valeurs moyennes et leur barre d'erreur à 25°C de : (a) la déformation à rupture ; (b) la contrainte à rupture.

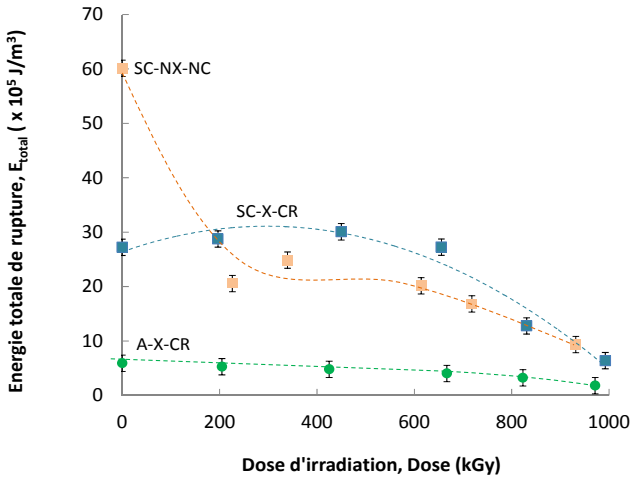


Figure 4.17. Énergie totale de rupture à 25°C tracée en fonction de la dose pour SC-X-CR et A-X-CR.

Comme reportées sur les **Figures 4.15.(a)** et **(b)**, les contraintes et déformations à rupture de l'échantillon A-X-CR à 25°C sont bien plus élevées qu'à 80°C. Cette différence ne peut s'expliquer par un simple effet entropique puisque le rapport des températures (égal à 1.2) est bien plus faible que le rapport des contraintes ou des déformations à rupture des éprouvettes entaillées. Par ailleurs, si pour les deux températures, la déformation à rupture varie peu avec la dose d'irradiation, la contrainte à rupture décroit plus fortement à 25°C qu'à 80°C. Pour expliquer ce comportement nous pouvons citer de nouveau les deux explications données à l'état non irradié à savoir : une contribution, différente aux deux températures, de la viscosité du polymère – liée aux enchevêtrements et chaines pendantes - ou la présence d'une mésophase stable à 25°C sous étirement. Cette mésophase aurait le même effet bénéfique

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

qu'une cristallisation sous traction dans un caoutchouc naturel. Lors de l'irradiation le léger durcissement observé aux grandes déformations (à 25°C) conforterait cette dernière hypothèse. En outre, la dégradation engendre des coupures de chaines de plus en plus nombreuses, et donc un nombre moyen de monomères entre nœuds élastiquement actifs de plus en plus grand (donné par l'équation (**Eq. 4.8.**)) : à un taux de déformation donné, cela implique une élongation des chaines moins forte, et donc la formation de plus en plus tardive de ces mésophases en fond de fissure. L'effet de ces dernières s'atténuerait donc avec la dégradation expliquant la convergence des propriétés en rupture mesurées à 25 °C et à 80°C pour les doses d'irradiation élevées.

Dans le cas de SC-X-CR et de SC-NX-NC, contraintes et déformations à rupture sont également systématiquement très supérieures à 25°C qu'à 80°C (**Figure 4.7.** et **Figure 4.16.**). De ce fait les énergies à la rupture sont toujours supérieures d'au moins un ordre de grandeur. Dans le cas du matériau SC-X-CR, σ_{break} augmente à faible dose puis diminue tandis que ε_{break} est d'abord stable puis diminue ensuite aux doses d'irradiation plus élevées. Le même commentaire peut être fait dans le cas de SC-NX-NC, à ceci près que ε_{break} augmente légèrement à faible dose. La présence des cristallites est connue pour avoir un rôle bénéfique sur la rupture des polymères. Ce rôle dépend de la microstructure cristalline et de son interaction avec la phase amorphe [16]. L'irradiation conduit de fait à une compétition entre une augmentation de la taille et/ou du nombre de cristallites (cf paragraphe précédent), une réticulation éventuelle (surtout quand le matériau est initialement non réticulé), et une modification du réseau amorphe par les coupures. Cette coupure devient importante à doses élevées, ce qui explique la chute des propriétés en rupture. A dose faible (jusqu'à 450kGy), au contraire, l'augmentation de la cristallinité du matériau SC-X-CR, permet d'améliorer sensiblement ces propriétés. Par ailleurs, la décroissance de ε_{break} et de σ_{break} à partir de 600kGy pour SC-NX-NC, concomitante à une augmentation de cristallinité, confirme que dans ce matériau, la chimie-cristallisation concerne des chaines courtes : les cristallites ainsi créées ont peu de molécules liens et ne peuvent ainsi contribuer à une amélioration des propriétés en rupture.

L'ensemble de ces résultats confirme ce qui avait déjà été décrit dans Planès et al. [17], à savoir que la capacité qu'ont les matériaux irradiés de cristalliser permet d'atténuer de manière significative les conséquences de la dégradation de la matrice amorphe, du point de vue de la raideur du matériau mais aussi de ses propriétés en rupture. Cet effet est par ailleurs bien plus marqué dans notre cas en raison de la forte chimie-cristallisation mise en évidence

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

précédemment. La différence entre SC-NX-NC et SC-X-CR vient à une dose donnée, d'une réticulation et d'une cristallinité différentes. Par ailleurs, à cela s'ajoute l'évolution des hétérogénéités spatiales de coupures et de réticulation, qui peuvent intervenir dans la formation de macro-défauts initiant la rupture.

Pour tenter d'aller plus loin dans la compréhension des mécanismes mis en jeu, le comportement en rupture d'éprouvettes entaillées a également été étudié.

2.2.3 Éprouvettes entaillées

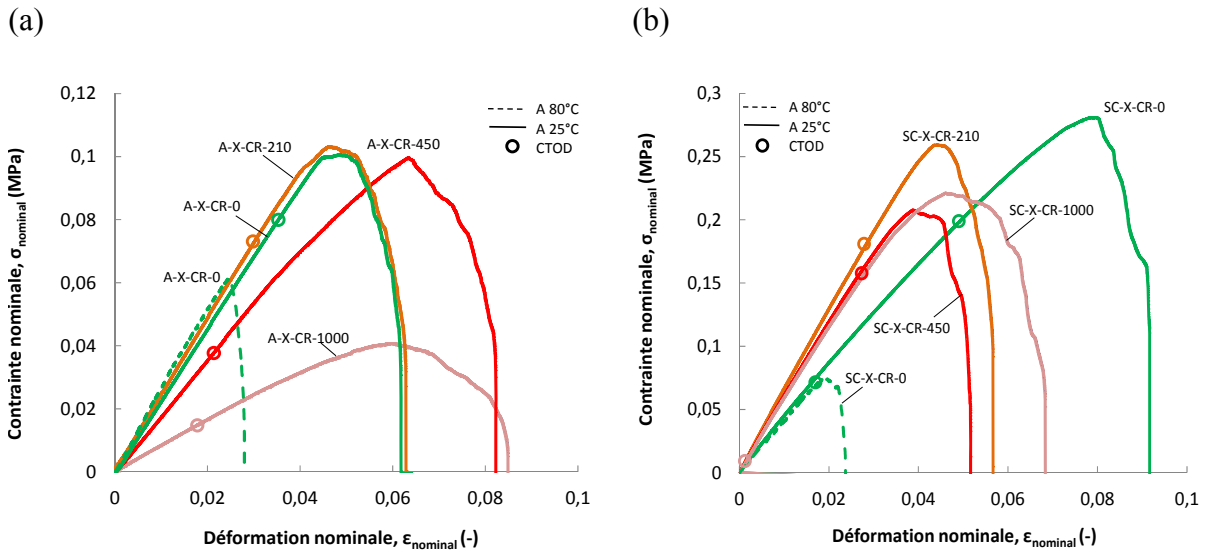


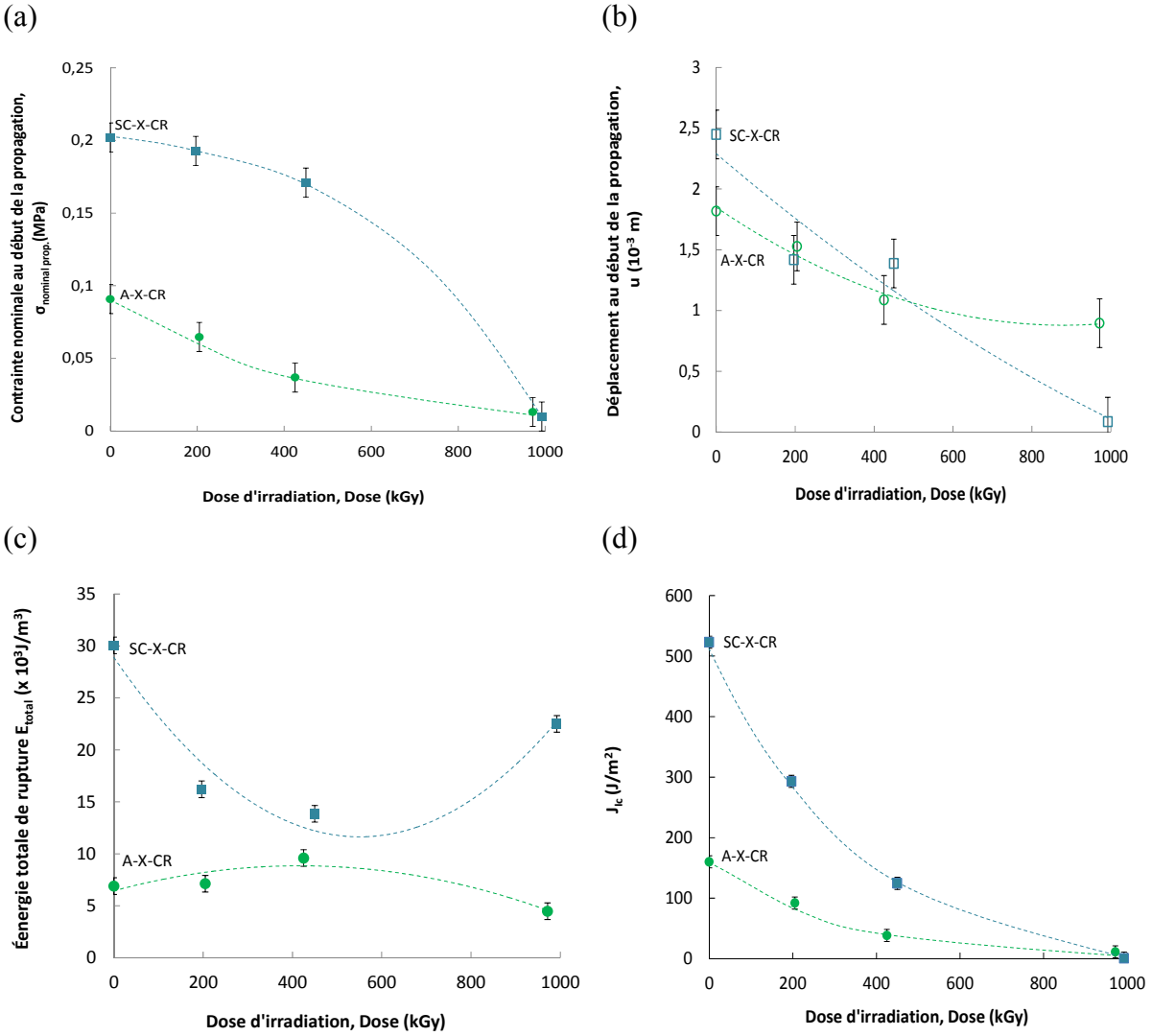
Figure 4.18. Courbes contrainte nominale – déformation nominale des matériaux A-X-CR et SC-X-CR testés à 25°C à l'état entaillé.

Des éprouvettes entaillées des matériaux A-X-CR ont d'abord été testées en rupture à 25°C (cf. **Figure 4.18.**). Déformation et contrainte en rupture de ce matériau suivent la même évolution avec la dose d'irradiation que celles observés à 80°C ; cela est confirmé par les tracés de l'énergie totale de rupture (cf. **Figure 4.19.(c)**). Néanmoins, les valeurs d'énergie calculées sont nettement plus élevées. Sur les **Figures 4.19.(a)** et **(b)**, nous avons reporté le déplacement et la contrainte en début de propagation de la fissure. A partir de ces données nous avons calculé J_{IC}, reportée en fonction de la dose, sur la **Figure 4.19.(d)**. Comme précédemment, nous avons ensuite tracé sur la **Figure 4.19.(f)** cette énergie en fonction de $\frac{(1-\sqrt{w_s})^3}{v_{total}^{\frac{1}{2}}}$. On trouve à nouveau une droite.

La différence des pentes à 25°C et à 80°C suggère, comme précédemment, soit que les enchevêtrements libres jouent à 25°C, ou bien que l'allongement des chaines induit à 25°C la formation d'une mésophase améliorant la résistance à la propagation de fissure. Dans les deux

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

cas, la coupure des chaines de plus en plus importante avec la dose d'irradiation, en diminuant le nombre d'enchevêtrements, ou en réduisant la longueur des chaines actives, expliquerait la convergence de J_{IC} mesuré à 25°C et à 80°C avec la dose (**Figure 4.19.(e)**).



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

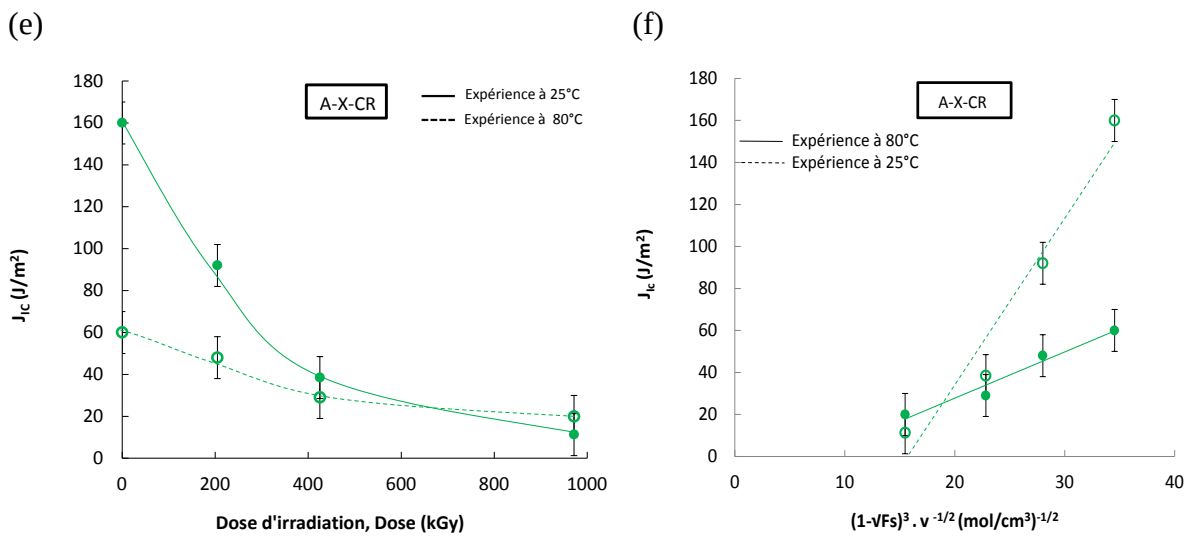


Figure 4.19. Exprimés en fonction de la dose pour SC-X-CR et A-X-CR: (a) contrainte nominale au début de la propagation de fissure ; (b) Déplacement au début de la propagation de fissure ; (c) énergie totale de rupture ; (d) J_{IC}. J_{IC}: (e) calculée à 25°C et à 80°C pour A-X-CR et exprimée en fonction de la dose ; (f) tracée en fonction de $(1-\sqrt{Fs})^3.v^{-1/2}$.

Intéressons-nous maintenant aux matériaux SC-X-CR. Les courbes contrainte nominale-déformation nominale sont également reportées sur la **Figure 4.18.(b)**. L'aire sous la courbe est reportée sur la **Figure 4.19.(c)**. On constate ainsi que l'énergie totale de rupture des éprouvettes diminue dans un premier temps avec l'irradiation puis semble réaugmenter à la dose de 1000kGy. Ce comportement diffère de ce que nous avions précédemment trouvé avec les éprouvettes non entaillées où l'énergie totale de rupture était d'abord stable puis diminuait aux doses les plus élevées. A partir des contraintes et des déformations de début de propagation de fissure, nous avons pu calculer la valeur de J_{Ic} en fonction de la dose (**Figure 4.19.(d)**). Comme pour le matériau A-X-CR, on observe une décroissance continue avec la dose d'irradiation. L'augmentation à 1000kGy de l'énergie totale de rupture des éprouvettes entaillées n'est donc pas explicable par une augmentation de J_{Ic}. En d'autres termes, la corrélation entre l'énergie de déchirure et l'énergie totale de rupture des éprouvettes entaillées que nous avions trouvée précédemment pour les matériaux à l'état amorphe ne tient plus dans le cas de ces matériaux semi-cristallins.

Conclusions

L'objectif de ce chapitre était de comprendre les propriétés mécaniques des EPDM en fonction de leur composition chimique et de leur microstructure, cela après leur mise en œuvre et après leur irradiation. Dans un premier temps, nous nous sommes consacrés à l'étude de leurs propriétés en rupture, à 80°C, pour s'affranchir du rôle des cristallites. Nous avons

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

ensuite tenté de corréler les paramètres du réseau élastomère au sein de nos différents matériaux (nombre de nœuds chimiques, d'enchevêtrements piégés,…), paramètres estimés dans le chapitre précédent, avec ces propriétés en rupture. Ces paramètres ne sont de toute évidence pas les seuls à prendre en compte pour prédire l'évolution de ε_{break}. Par ailleurs, l'évolution de la densité de chaines actives ne permet pas de prédire l'énergie totale nécessaire à la rupture des EPDM. Les différences trouvées entre nos trois matériaux, couplées à une analyse par thermoporosimétrie des hétérogénéités du réseau, suggèrent que ces dernières joueraient un rôle important. Elles piloteraient en particulier l'initiation de la fissuration du matériau. Dans le cas de la matrice SC, ces hétérogénéités seraient notamment la conséquence de la présence de cristallites au sein du matériau lors de l'irradiation.

Des essais sur éprouvettes entaillées ont aussi été entrepris pour limiter l'influence des macro-défauts - ayant éventuellement pour origine les hétérogénéités de réseau - sur les mesures des propriétés en rupture. Du fait de la présence de ces défauts, on retrouve que l'énergie de déchirure déduites de l'étude d'éprouvettes entaillées ne permet pas de prédire le comportement en rupture des éprouvettes non entaillées. Une corrélation relativement bonne est néanmoins obtenue entre l'énergie de déchirure et l'énergie totale de rupture des mêmes éprouvettes entaillées. En outre, le modèle de Lake et Thomas prenant en compte la longueur réelle des chaines actives au sein des matériaux irradiés permet de rendre compte de la diminution de l'énergie de déchirure avec la dose d'irradiation. Un très bon accord est même obtenu pour le matériau amorphe irradié.

Une étude à 25°C a également été menée. Les matériaux semi-cristallins montrent des propriétés à la rupture systématiquement supérieures à celles observées à 80°C. Cela s'explique naturellement par le rôle bénéfique des cristallites. Combinés à l'évolution de la phase amorphe avec l'irradiation, la modification de cristallinité permet qualitativement de comprendre l'évolution des propriétés en rupture des matériaux SC quand elles sont mesurées sur les éprouvettes non entaillées. De manière plus étonnante, les propriétés en rupture de la matrice amorphe sont également bien supérieures à 25°C, du moins aux premières doses d'irradiation. Cela peut avoir plusieurs origines : soit la viscoélasticité des chaines polymère, soit leur alignement sous déformation, qui induit la formation d'une mésophase plus résistante à la fissuration. Rien ne nous permet pour l'instant de privilégier l'une ou l'autre de ces hypothèses.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Références

1. Smith, T.L. and A.B. Magnusson, *Diisocyanate-linked polymers. III. Relationships between the composition and ultimate tensile properties of some polyurethane elastomers.* Journal of Applied Polymer Science, 1961. **5**(14): p. 218-232.
2. Gaucher–Miri, V., C. Depecker, and R. Séguéla, *Reversible strain-induced order in the amorphous phase of a low-density ethylene/butene copolymer.* Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1997. **35**(13): p. 2151-2159.
3. Androsch, R., J. Blackwell , S. N. Chvalun , and B. Wunderlich *Wide-and small-angle X-ray analysis of poly (ethylene-co-octene).* Macromolecules, 1999. **32**(11): p. 3735-3740.
4. Utracki, L.A., *Polymer blends handbook*2002: Kluwer Academic Pub.
5. Seguela, R. and F. Rietsch, *Tensile drawing behaviour of ethylene/α-olefin copolymers: influence of the co-unit concentration.* Polymer, 1986. **27**(5): p. 703-708.
6. Planes, E., Chazeau L., Vigier G., Forunier J., *Evolution of EPDM networks aged by gamma irradiation – Consequences on the mechanical properties.* Polymer, 2009. **50**(16): p. 4028-4038.
7. Langley, N.R., *Elastically Effective Strand Density in Polymer Networks.* Macromolecules, 1968. **1**(4): p. 348-352.
8. Langley, N.R. and K.E. Polmanteer, *Relation of elastic modulus to crosslink and entanglement concentrations in rubber networks.* Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1974. **12**(6): p. 1023-1034.
9. Ramorino, G., Agnelli, S., De Santis, R., Riccò, T. *Investigation of fracture resistance of natural rubber/clay nanocomposites by J-testing.* Engineering Fracture Mechanics, 2010. **77**(10): p. 1527-1536.
10. S. Agnelli, G.R., S. Passera, J. Karger-Kocsis, T. Riccò, *Fracture resistance of rubbers with MWCNT, organoclay,silica and carbon black fillers as assessed by the J-integral : Effects of rubber type and filler concentration.* eXPRESS Polymer Letters, 2012. **6**: p. 581–587.
11. Agnelli, S., F. Baldi, and T. Riccò, *A tentative application of the energy separation principle to the determination of the fracture resistance (JIc) of rubbers.* Engineering Fracture Mechanics, 2012. **90**(0): p. 76-88.
12. Gent, A.N. and R.H. Tobias, *Threshold tear strength of elastomers.* Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1982. **20**(11): p. 2051-2058.
13. Ahagon, A. and A.N. Gent, *Threshold fracture energies for elastomers.* Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1975. **13**(10): p. 1903-1911.
14. Akagi, Y., JP Gong, U Chung, T Sakai, *Fracture energy of polymer gels with controlled network structures.* The Journal of Chemical Physics, 2013. **139**(14): p. -.
15. Celette, N., *Vieillissement sous irradiation d'EPDM : modification des propriétés d'usage.* Ecole doctorale: Matériaux Polymères & Composites, 2001.
16. Humbert, S., O. Lame, and G. Vigier, *Polyethylene yielding behaviour: What is behind the correlation between yield stress and crystallinity?* Polymer, 2009. **50**(15): p. 3755-3761.
17. Planes, E., Chazeau L., Vigier G., Chenal J-M., Stuhldreier. *Crystalline microstructure and mechanical properties of crosslinked EPDM aged under gamma irradiation.* Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2010. **48**(2): p. 97-105.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Annexes

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Plutôt que de relier simplement la densité de chaines actives totale à l'énergie totale de rupture, nous avons voulu voir s'il n'était pas plus pertinent de comparer cette dernière avec les densités de nœuds trifonctionnels et bifonctionnels. D'après Langley et al.[7, 8] on a:

$$\nu_{\text{trifonctionnel}} = \frac{qd}{w}[4\sqrt{Fs}(1-\sqrt{Fs})^3]$$

$$\nu_{\text{tetrafonctionnel}} = \frac{qd}{w}[2(1-\sqrt{Fs})^4]$$

Où, q est la probabilité de réticuler un monomère, d la densité du polymère, w la masse de l'unité monomère et F_s la fraction soluble. Par soustraction de ces deux types de nœuds à la totalité des nœuds, la densité de nœuds bifonctionnels est également obtenue. Ces trois types de nœuds sont alors représentés avec la densité d'enchevêtrements piégés pour les différentes matrices et en fonction de la dose (**Figure 4.20.**).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

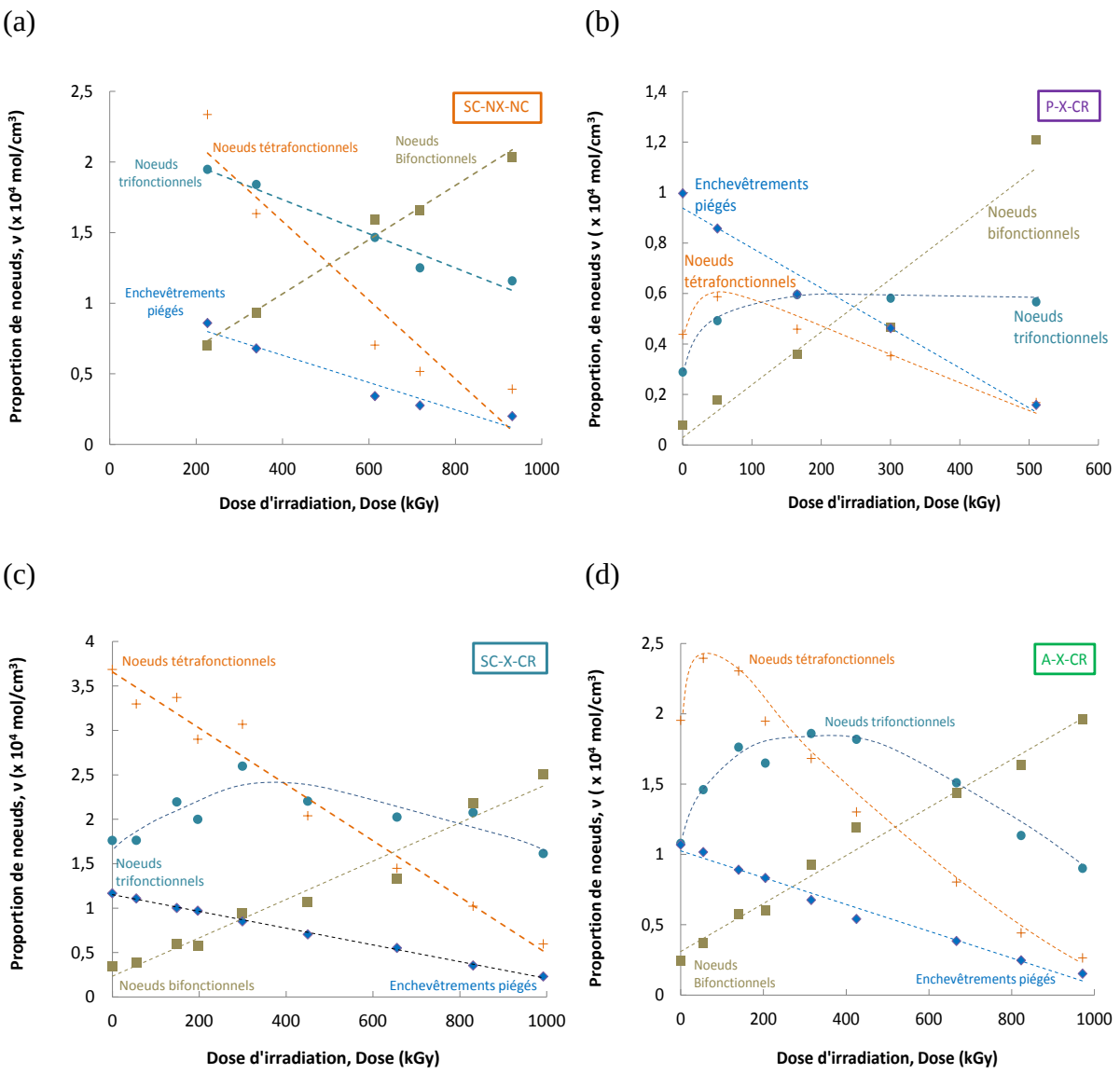


Figure 4.20. Densité de chaines actives créée par les enchevêtrements piégés, densité de nœuds tétrafonctionnels, de nœuds trifonctionnels et de nœuds bifonctionnels pour : (a) SC-NX-NC; (b) P-X-CR; (c) SC-X-CR; (d) A-X-CR.

Alors que les nœuds tétrafonctionnels de SC-X-CR et de SC-NX-NC diminuent constamment avec la dose (de 0kGy à 1000kGy pour le premier et de 250kGy à 1000kGy pour le second) ceux de P-X-CR et de A-X-CR augmentent jusqu'à 50kGy puis décroissent jusqu'à 1000kGy. Les nœuds trifonctionnels montrent quant à eux une tendance très différente : pour SC-NX-NC ils ne font que diminuer de 250kGy à 1000kGy, pour P-X-CR ils augmentent de 0kGy à 165kGy puis stagnent jusqu'à 510kGy, pour SC-X-CR et A-X-CR ils augmentent de 0kGy à 320kGy puis décroissent jusqu'à 1000kGy. Enfin, les nœuds bifonctionnels qui sont en très petit nombre à l'état non dégradé, augmentent linéairement

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

avec la dose pour tous les matériaux. Aucune corrélation pertinente n'a pu être mise en évidence entre ces paramètres et les données issues des mesures des propriétés en rupture.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

5.

Influence des charges ATH sur les propriétés mécaniques des EPDM irradiés

Table des matières

Introduction 162

1 Caractérisation préliminaire des composites non irradiés 163

1.1 Dispersion des charges 163

1.2 Degré de réticulation 164

1.3 Propriétés mécaniques 165

1.3.1 Discussion sur les modules des composites 165

1.3.2 Propriétés mécaniques aux grandes déformations à l'état amorphe 167

1.3.3 Propriétés aux grandes déformations à l'état semi-cristallin 169

2 Conséquences de l'irradiation 171

2.1 Homogénéité de la dégradation 171

2.2 Taux de gonflement et fraction soluble 171

2.3 Propriétés mécaniques à l'état amorphe 175

2.3.1 Étude aux faibles déformations 175

2.3.2 Étude aux grandes déformations 179

2.4 Propriétés mécaniques à l'état semi-cristallin 185

2.4.1 Cristallinité 185

2.4.2 Étude aux faibles déformations 188

2.4.3 Étude aux grandes déformations 189

Conclusions 193

Annexes 198

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Introduction

Le chapitre précédent a permis d'estimer l'influence de la composition chimique des EPDM sur l'évolution des propriétés mécaniques après irradiation. Cependant, les EPDM utilisés comme isolant des câbles électriques des centrales nucléaires sont mélangés à des charges minérales, tel les ATH (Aluminium TriHydroxyde) afin d'améliorer leurs propriétés ignifugeantes et mécaniques. L'étude de Planès et al. sur des EPDM chargés ATH a montré que sous irradiation, les charges accélèreraient la dégradation de l'EPDM. Cet effet est peu rapporté dans la littérature. De plus, les mécanismes de dégradation induits par la charge demeurent inconnus. Ainsi, ce chapitre est destiné à vérifier cet effet dégradant des ATH sur d'autres compositions chimiques (et d'autres microstructures) d'EPDM ayant notamment un taux d'ENB différent.

Pour déterminer comment la charge intervient dans la dégradation de la matrice, différents paramètres de la charge (taille, taux et chimie de surface) sont étudiés : deux tailles de charges sont choisies, une charge de 2µm de diamètre introduite à deux taux (50phr et 150phr soit 15% et 35% volumique) avec ou non un traitement de surface (uniquement pour le taux de 150phr) et une charge de 400nm de diamètre.

Remarque importante : les échantillons étudiés dans ce chapitre ont tous été réticulés au peroxyde. Pour simplifier leur notation, on adoptera pour la matrice semi-cristalline réticulée la nomenclature SC, pour la matrice amorphe réticulée, A. L'ajout de charges sera notifié par l'addition au nom de l'échantillon de la mention –UT pour la charge non traitée, -T pour la charge traitée et -N pour la charge submicronique, suivi du taux de charge exprimé en phr. Ces échantillons irradiés verront dans leur dénomination ajoutée le suffixe -1000 pour la dose d'irradiation ; l'absence de ce suffixe signifie l'absence d'irradiation. Ainsi, un échantillon SC-UT150-1000 est un EPDM semi-cristallin réticulé renforcé par 150phr de charges ATH non traitées et irradié à 1000kGy. Un échantillon dénommé SC-1000 est un EPDM semi-cristallin réticulé au peroxyde, non chargé et irradié à 1000kGy.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

1 Caractérisation préliminaire des composites non irradiés

1.1 Dispersion des charges

D'après la littérature (voir chapitre 2), une bonne dispersion des charges est nécessaire pour l'obtention de bonnes propriétés mécaniques des composites. La répartition spatiale des ATH dans nos composites a été observée grâce à une analyse ESEM-FIB (cette technique est présentée dans le chapitre 2). La **Figure 5.1.(d)** représente la section d'un composite qui a été érodé par le faisceau de Ga. Cette section est ensuite analysée comme on peut le voir **Figure 5.1.(a)** pour SC-UT150, **Figure 5.1.(b)** pour SC-UT50 et **Figure 5.1.(c)** pour SC-N50. Les différentes coupes montrent une bonne dispersion des charges quel que soit le matériau, validant ainsi le procédé de mise en œuvre.

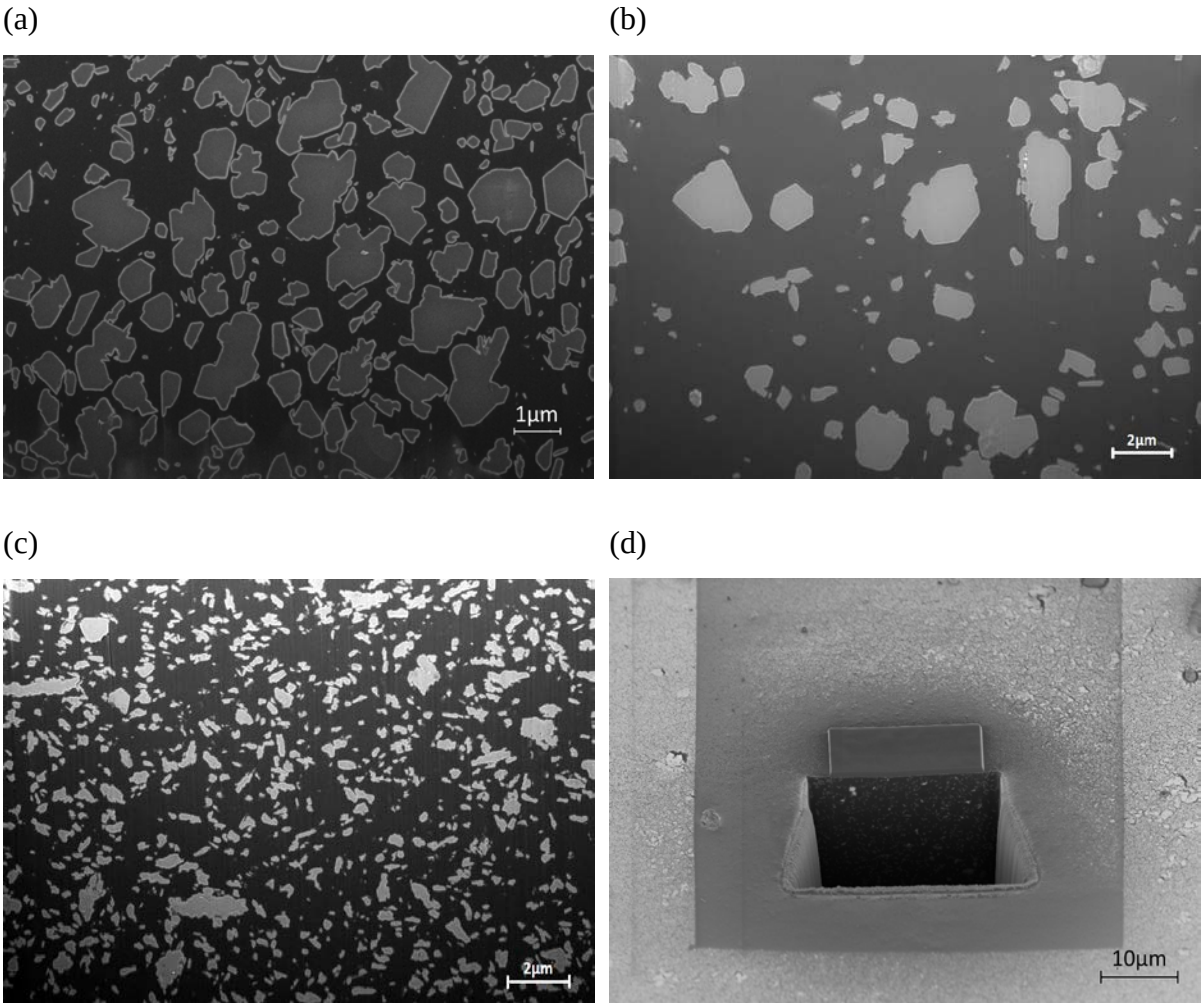


Figure 5.1. Dispersion des charges dans : (a) SC-UT150 ; (b) SC-UT50; (c) SC-N50. (d) Image d'une section analysée après érosion par un faisceau de Ga.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

1.2 Degré de réticulation

Rappelons que le degré de réticulation d'un polymère peut être estimé grâce à une mesure de gonflement. Dans le cas de matériaux chargés, les charges sont considérées comme indéformables, seul le réseau élastomère gonfle. On peut alors estimer le taux de gonflement Q du polymère dans le composite (Tableau 5.1.):

$$Q = 1 + \frac{\rho_{polymère}}{\rho_{xylène}} \frac{M_s - M_d}{M_d\,(1-\varepsilon)} \quad \text{(Eq. 5.1.)}$$

Où ε est la fraction massique de charges, $\rho_{polymère}$ est la densité du polymère, $\rho_{xylène}$ est la densité du solvant, M_s est la masse du matériau à l'état gonflé, M_d la masse à l'état sec c'est-à-dire après gonflement et séchage.

Les gonflements des matrices pures ont déjà été étudiés dans le chapitre 3, les valeurs de Q mesurées avait permis de conclure que la matrice réticulée non chargée SC (Q= 2.7 ± 0.1) est plus réticulée que la matrice amorphe A (Q = 3 ±0.1).

Tableau 5.1. Taux de gonflement à l'état non-irradié.

Matériau	SC	SC-N50	SC-UT50	SC-UT150	SC-T150	A	A-UT150	A-T150
Q (±0,1)	2.7	2.7	2.8	2.8	2.3	3	3.3	2.5

SC-N50, SC-UT50 et SC-UT150 possèdent un même taux de gonflement que SC (Q = 2.7 ± 0.1 en tenant compte de la barre d'erreur): incorporer 15% en volume de charges submicroniques (N50) ou de charges microniques non traitées (UT50) ne modifie apparemment pas la réticulation de la matrice. L'introduction d'une quantité plus importante de charges ATH, 35% en volume (UT150) non traitées a apparemment des conséquences sur le niveau de réticulation de la matrice. Le gonflement de la matrice semi-cristalline n'est que peu augmenté) ; on remarque par contre un écart significatif entre le taux de gonflement de A-UT150 (Q= 3.3 ± 0.1) et celui de A (Q = 3 ± 0.1). Le degré de réticulation de la matrice A est donc a priori plus faible lorsqu'elle est réticulée en présence de charges. On rappelle que si on le compare au matériau SC, après le procédé de mise en œuvre, le matériau A sans charge n'est pas réticulé de manière optimale. Les charges semblent donc accentuer cela. Dans le chapitre 2 nous avions évoqué la possibilité d'un effet du taux plus élevé de PP dans la matrice amorphe, ce dernier perturbant la réticulation en favorisant les coupures de chaines. Qu'un tel effet soit plus important en présence de charges ATH non traitées n'est pour

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

l'instant pas expliqué, et étant donné les barres d'erreur des expériences mais aussi les hypothèses faites pour les mesures de gonflement (interfaces parfaites entre charge et matrice), il demande à être confirmé.

Le traitement par vinyltriméthoxysilane des charges conduit à une diminution du taux de gonflement par rapport à la matrice chargée et cela pour les deux types de matrice (Q = 2.5 ± 0.1 pour A-T150 et Q = 2.3 ± 0.1 pour SC-UT150). Cette diminution s'explique naturellement par la réticulation supplémentaire apportée par la réaction chimique entre les groupements vinyl en surface des charges et les chaines d'EPDM. Les liaisons covalentes charge-matrice formées vont donner à la charge le rôle de nœuds multifonctionnels [1].

1.3 Propriétés mécaniques

Ces composites ont été testés en traction uniaxiale (à la vitesse de déformation imposée de 0.01s^{-1}) jusqu'à leur rupture à 25°C mais aussi à 80°C dans le cas d'une matrice semi-cristalline (pour estimer également le rôle de la cristallinité).

1.3.1 Discussion sur les modules des composites

Le **Tableau 5.2.** répertorie les modules obtenus pour la matrice SC et ses composites à 80°C et pour la matrice A et ses composites à 25°C. Nous avions observé pour cette matrice A (chapitre 4) que l'augmentation du module avec la température s'expliquait simplement par l'augmentation de l'énergie de déformation entropique, et augmentait d'un facteur égal au ratio des températures. Nous avons vérifié que cela restait vrai avec ses composites.

Les valeurs de module sont cohérentes avec les taux de gonflement présentés précédemment (**Tableau 5.2.**). Le module est naturellement d'autant plus élevé que le taux de charges est grand. En considérant à la fois les résultats de gonflement et le module de SC-UT50 et de SC-N50, on peut conclure que les charges nanoscopiques ont le même pouvoir renforçant que les charges ATH non traitées. A noter qu'en général, on trouve un meilleur renforcement pour des charges nanoscopiques mais pour des surfaces spécifiques bien plus élevées.

Usuellement, la capacité des charges à améliorer les propriétés mécaniques des polymères est mesurée par le facteur de renforcement qui s'exprime par le rapport des modules $E_{composite}$ / $E_{matrice}$ (**Tableau 5.2.**). On peut calculer ce facteur par le modèle de Guth et Gold [2, 3]. Ce dernier est couramment utilisé avec des matrices élastomères dans le cas de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

fractions volumiques inférieures à la fraction volumique percolante (de l'ordre de 20%). Il s'exprime par :

$$E_c / E_0 = (1 + 2{,}5\,\varphi + 14{,}1\,\varphi^2) \quad \text{(Eq. 5.2.)}$$

Où, E_c est le module du composite, E_0 celui de la matrice et φ la fraction volumique de charges. Ce modèle prédit un renfort (soit un E_C / E_0) de 1.7 pour un taux de charges de 15% en volume ce qui est proche de la valeur expérimentale moyenne de 1.6 (pour SC-UT50 et SC-N50). Pour des taux supérieurs, dans le cas de charges microniques, la littérature suggère d'utiliser le modèle de Christensen et Lo [4] qui, comme le modèle précédent, considère des charges sphériques. D'après ce modèle, pour 35% en volume de charges, on trouve un facteur de 3.1, relativement proche du facteur trouvé pour les matériaux SC renforcés par des charges non traitées, la différence ayant a priori son origine dans un facteur de forme de charges réel plus grand que 1. Quelle que soit la matrice, les charges traitées (SC-T150 à 80°C et A-T150 à 25°C) conduisent quant à elles à un renforcement expérimental légèrement supérieur, expliqué par la réticulation supplémentaire induite par le traitement de surface des charges.

Tableau 5.2. Facteurs de renforcement expérimentaux et du modèle de Christensen et Lo.

Échantillon		Module matrice (±0.5 MPa)	Module composite (±0.5MPa)	Facteur Expérimental (-)	Facteur modèle (-)
80°C	SC-Pure	4.8	-	-	-
	SC-N50	4.8	7.7	[1.4 - 1.8]	1.7
	SC-UT50	4.8	7.6	[1.4 - 1.8]	1.7
	SC-UT150	4.8	18.1	[3.5 - 4.1]	3.1
	SC-T150	4.8	21.4	[4.1 - 4.9]	3.1
25°C	SC-Pure	5.6	-	-	-
	SC-N50	5.6	10.1	[1.6 - 2]	1.7
	SC-UT50	5.6	11.1	[1.8 – 2.2]	1.7
	SC-UT150	5.6	21.4	[3.5 - 4.1]	3.1
	SC-T150	5.6	31.7	[5.3 – 6.1]	3.1
	A-Pure	2.8	-	-	-
	A-UT150	2.8	12.7	[3.9 - 5.3]	3.1
	A-T150	2.8	12.9	[4 - 5.4]	3.1

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

1.3.2 Propriétés mécaniques aux grandes déformations à l'état amorphe

1.3.2.1 Matrice SC à 80°C

Les propriétés mécaniques aux grandes déformations du matériau SC et ses composites à 80°C sont présentées **Figure 5.2.** Dans tous les cas, l'ajout de charges microniques ou nanoscopiques augmente les propriétés en rupture (ε_{break} et σ_{break}). Bien que les courbes de traction de SC-N50 et SC-UT50 se superposent quasiment, la rupture intervient un peu plus tard pour SC-N50. L'utilisation de charges de surface spécifique plus grande a donc un effet bénéfique sur les propriétés en rupture. Cela n'est pas surprenant, et c'est déjà largement documenté dans la littérature sur les nanocomposites à matrice élastomère; il n'existe cependant pas encore d'explication claire de cette amélioration des propriétés en rupture.

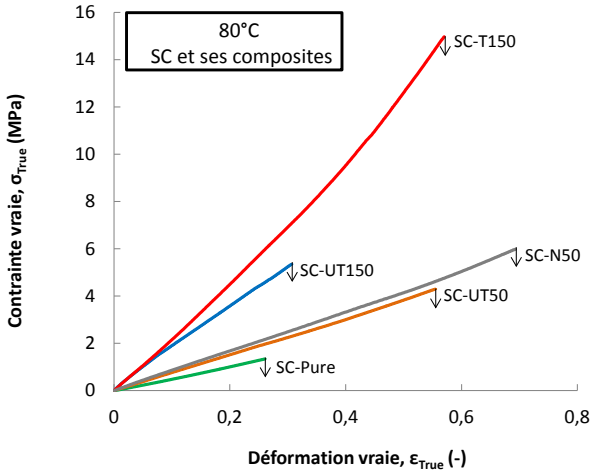


Figure 5.2. Courbes contrainte vraie – déformation vraie obtenues à 80°C pour SC-Pure et ses composites.

Concernant les charges ATH microniques non traitées, on suppute l'existence d'un optimum de taux de charges pour ε_{break}, puisqu'après avoir augmenté pour UT50, ε_{break} diminue pour UT150. Par contre, σ_{break} est trouvé croissant avec le taux de charges. En outre, l'inversion de courbure de la courbe contrainte-déformation dès 0,2 de déformation suggère pour ce matériau très chargé un endommagement précoce. Ainsi, outre le fait qu'elles augmentent la déformation locale de la matrice, les charges interviennent de manière contradictoire sur les propriétés en rupture : (i) d'une part elles facilitent au sein du matériau, la formation de cavité pouvant localement relaxer les contraintes et retarder la rupture du matériau, et (ii) d'autre part elles peuvent faciliter la percolation de fissures catastrophiques.

Dans le cas de SC-T150 le traitement de surface permet aux grandes déformations un meilleur transfert des contraintes entre la matrice et la charge, ces dernières jouant le rôle de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

nœuds multifonctionnels (mis en évidence par le durcissement observé à grande déformation). Le matériau rompt à ε_{break} plus grand que pour SC-UT150 et une valeur de σ_{break} nettement supérieure. L'amélioration des propriétés en rupture par rapport à la matrice mais aussi à SC-UT150 pourrait venir d'un meilleur compromis permis pas le traitement de surface. Ce dernier limiterait les phénomènes de décohésions qui, dans le cas de matériaux fortement chargés peuvent aussi faciliter la formation d'une fissure catastrophique. On ajoutera que Planes et al. avaient trouvé au contraire une diminution de la déformation en rupture de ses EPDM quand ils étaient renforcés par 150 phr de charges ATH. Son EPDM était cependant moins réticulé que nos EPDM (dû à un taux d'ENB plus faible). Ainsi, l'effet des charges sur les propriétés en rupture dépend du module de la matrice dans laquelle elles sont introduites. Le module de la matrice contrôle en effet les phénomènes de croissance des cavités [5-7], de décohésion matrice – charge qui dépendent de la qualité de l'interface charge matrice par rapport aux propriétés de la matrice.

1.3.2.2 Matrice A à 25°C

Les courbes de contrainte vraie - déformation vraie de A et de ses composites testés à 25 °C sont présentées sur la **Figure 5.3.**

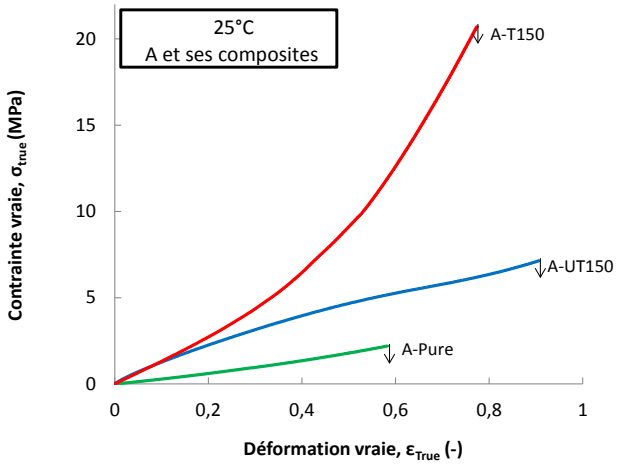


Figure 5.3. Courbes contrainte vraie – déformation vraie obtenues à 25°C pour A-Pure et ses composites.

De la même manière que pour la matrice SC, l'ajout de 150phr de charges non traitées à la matrice A augmente ε_{break} et σ_{break}. Cette augmentation est plus importante qu'avec la matrice SC à l'état amorphe, peut-être du fait d'une réticulation plus faible de la matrice en présence de charges (cf. paragraphe précédent). On observe là aussi une inversion de courbure, au lieu de voir un durcissement on peut observer un adoucissement signe d'un endommagement rapide du matériau (sans doute par décohésion entre la charge et la matrice).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Le traitement de la charge (échantillon A-T150) permet apparemment de limiter cet endommagement car on note un fort durcissement sur les courbes de traction conduisant aussi à une forte augmentation de la contrainte à la rupture sans trop pénaliser la déformation à la rupture.

1.3.3 Propriétés aux grandes déformations à l'état semi-cristallin

On observe comme dans le chapitre précédent, une amélioration significative des propriétés mécaniques des matériaux SC lorsque l'on passe de 80°C à 25°C (**Tableau 5.2.**). Cela provient de la présence des cristallites. Les taux de cristallinité X_c ont été estimés par des mesures de DSC via la relation :

$$Xc = \frac{\Delta H_f^{exp}}{\Delta H_f^{PE\ 100\%}(1-\epsilon)} \quad \text{(Eq. 5.3.)}$$

Où $\Delta H_f^{PE\ 100\%}$ est l'enthalpie de fusion d'un PE 100% cristallin, qui vaut à 45°C la valeur de 275J/g [8], ΔH_f^{exp} est l'enthalpie de fusion égale à l'aire du pic de DSC et ε le taux de charges. L'ensemble de ces taux est reporté avec la température du maximum du pic de fusion *Tf* dans le **Tableau 5.3.**

Tableau 5.3. Taux de cristallinité des différents matériaux.

Paramètre	SC	SC-UT50	SC-N50	SC-UT150	SC-T150
Xc (±0.5%)	3.8	2.8	3.2	3.5	2.9
Tf (±1°C)	39	40.6	41.3	40.8	40.3

A noter que comme pour A-Pure, A-UT150 et A-T150 n'ont montré aucun signe de présence de cristallinité. Quels que soient le taux, la taille et la chimie de surface de la charge, X_c des composites à matrice SC est identique à celui de la matrice non chargée, et vaut environ 3.5% en masse. De plus, les valeurs de T_f sont elles aussi semblables (environ 40°C), indiquant une même taille de cristallite. Les charges n'ont ainsi pas d'effet visible sur la microstructure de SC.

La cristallinité étant donc identique (à l'erreur près) pour tous les matériaux, on s'attend à ce que le facteur de renforcement calculé à 25°C ne soit pas différent de celui calculé à 80°C. Cela est à peu près vérifié avec les charges non traitées (aux barres d'erreur près); on trouve néanmoins une augmentation significative de ce facteur (**Tableau 5.2.**) dans le cas du

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

matériau SC-T150 (30%). Cela pourrait s'expliquer par la réticulation supplémentaire, au niveau de l'interface des charges traitées, qui renforcerait la structure semi-cristalline par la création de molécule liens supplémentaires entre les cristallites.

On a pu voir dans le chapitre précédent qu'à 25°C, (**Figure 5.4.**) les propriétés en rupture de SC-Pure sont améliorées par rapport à 80°C en raison de la présence des cristaux. C'est également le cas en présence de charges. Par ailleurs, de la même manière qu'à 80°C, les courbes de SC-N50 et de SC-UT50 à 25°C se superposent ; néanmoins, les deux matériaux cassent cette fois à mêmes déformation et contrainte. Ainsi, l'effet bénéfique d'une surface spécifique plus grande sur la déformation à rupture n'est plus visible lorsque la matrice SC est à l'état semi-cristallin. De plus, l'ajout de 15% de charges n'améliore pas significativement cette déformation par rapport à celle de la matrice, seule la contrainte en rupture augmentant, comme si la déformation en rupture était pilotée par la matrice. Un tel comportement s'observe aussi avec le matériau SC-UT150 qui casse à peu près à même déformation que la matrice sans charge mais à contrainte plus élevée, l'augmentation de cette dernière étant comparable à celle du module.

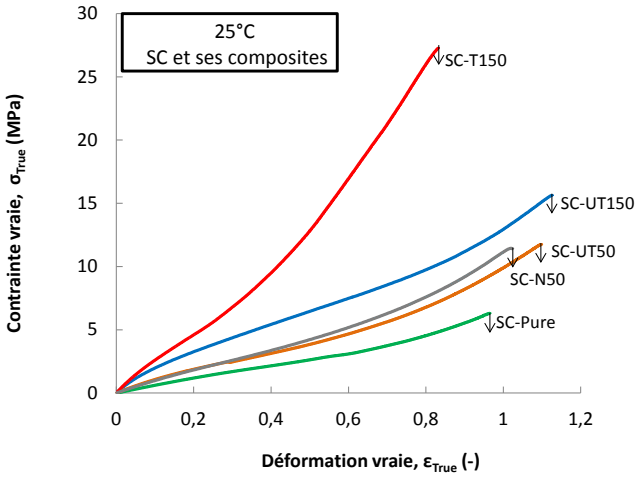


Figure 5.4. Courbes contrainte vraie – déformation vraie à 25°C pour SC-Pure et ses composites.

Enfin, l'effet du traitement des charges sur la réticulation globale du système est clairement visible sur la courbe de l'échantillon SC-T150 pour lequel on observe une forte augmentation de la contrainte jusqu'à la rupture, avec une déformation à la rupture légèrement plus faible que celle de la matrice non chargée.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

2 Conséquences de l'irradiation

2.1 Homogénéité de la dégradation

Comme le montre la Figure 5.5.(a), à mesure que la dose augmente, la teneur en espèces oxydées formées s'accroît, signe d'une dégradation de plus en plus importante. Ce résultat est valable pour l'ensemble des composites. Comme pour les matériaux non chargés, l'homogénéité de cette dégradation dans l'épaisseur des matériaux composites a été vérifiée par infra-rouge (cf. Figure 5.5.(b)). Comme on peut le voir sur la Figure 5.5.(b) le profil d'absorbance est quasi constant dans l'épaisseur, même en présence de charges.

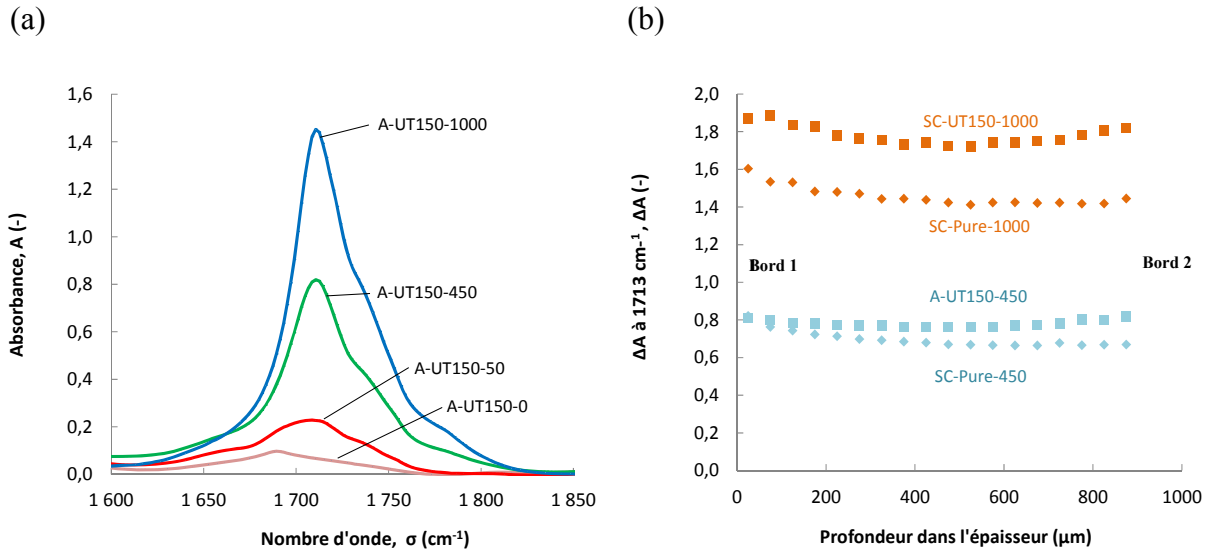
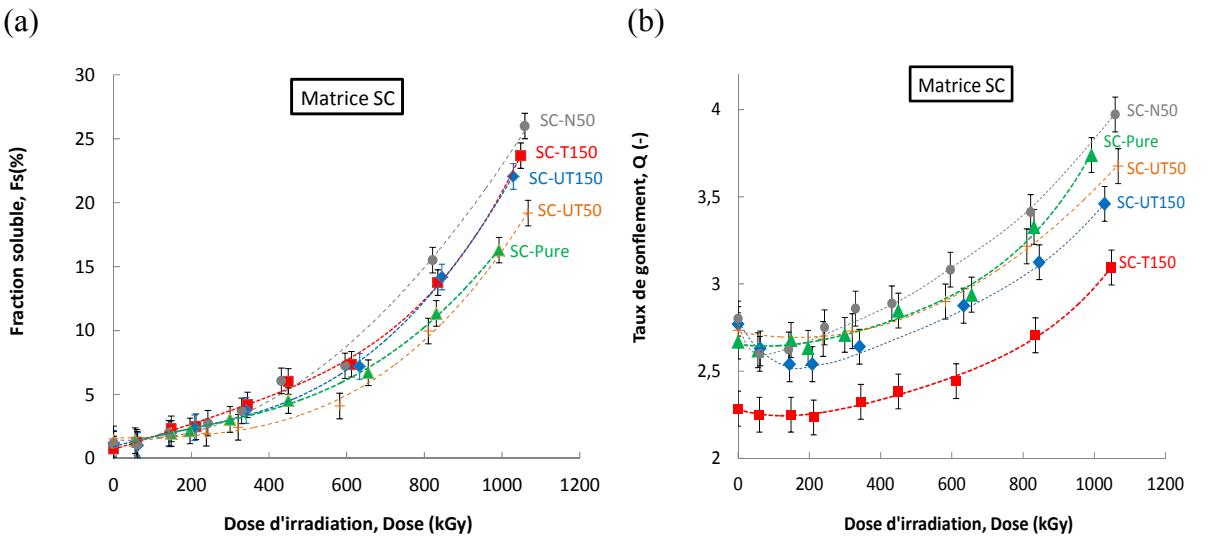


Figure 5.5.(a) Absorbance à la bande carbonyle obtenue à différentes doses pour A-UT-150 ; (b) Profils d'oxydation à differentes doses pour SC-Pure et SC-UT-150.

2.2 Taux de gonflement et fraction soluble



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

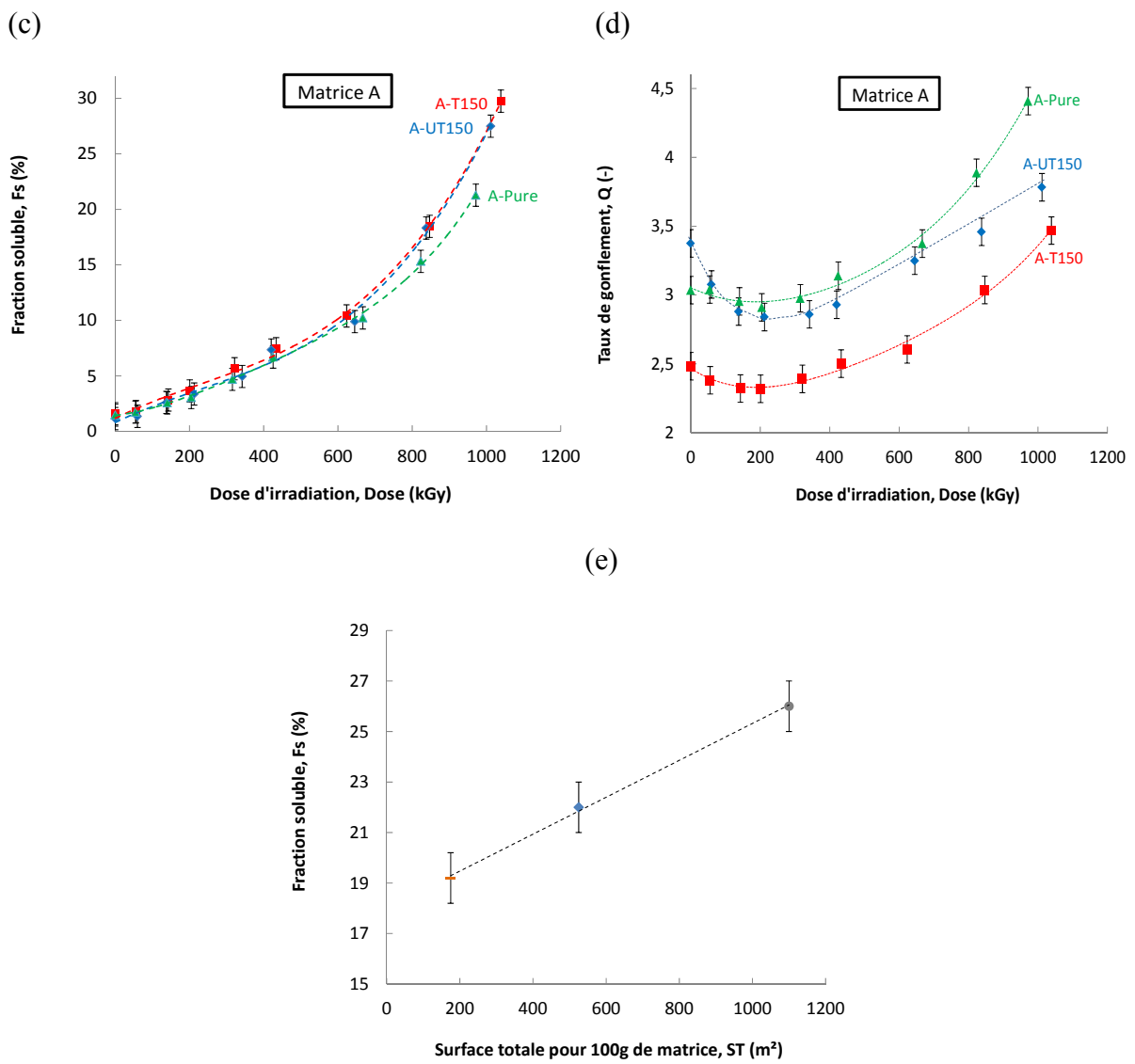


Figure 5.6. SC-Pure et ses composites : (a) fraction soluble exprimée en fonction de la dose ; (b) gonflement tracé en fonction de la dose. A-Pure et ses composites : (c) fraction soluble exprimée en fonction de la dose ; (d) gonflement tracé en fonction de la dose. (e) fraction soluble obtenue à 1000kGy et exprimée en fonction de la surface totale charge-matrice pour 100g de matrice.

Les cinétiques de dégradation des composites ont d'abord été étudiées via des mesures de fraction soluble et de taux de gonflement. F_s s'exprime dans le cas de matériaux chargés par :

$$F_S = 100\frac{M_i - M_d}{M_i(1-\varepsilon)} \quad \text{(Eq. 5.4.)}$$

Où M_i est la masse initiale du matériau avant gonflement.

F_s de SC et ses composites sont rapportés en fonction de la dose Figure 5.6.(a) et ceux de la matrice A et ses composites Figure 5.6.(c). Quels que soient la matrice et le type de charge, F_s augmente constamment avec la dose jusqu'à 1000kGy, mettant ainsi en évidence

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

les coupures de chaines lors de l'irradiation. Malgré des évolutions similaires, des différences entre certains matériaux commencent à apparaître vers les hautes doses (des écarts peuvent exister à plus faibles doses, mais sont trop peu significatifs par rapport aux barres d'erreur pour être commentés seuls ; ils seront évoqués plus loin).

SC-N50 montre la croissance de F_s la plus rapide avec une valeur à 1000kGy de 26% ± 1% contre une F_s de moins de 20% pour la matrice SC. Cela suggère une accélération de la dégradation de la matrice en présence de charges. SC-UT50 montre par contre une évolution très similaire à celle de la matrice. Ceci suggère que l'incorporation d'une faible quantité de charges (15% en volume) affecte la dégradation de la matrice uniquement quand l'interface charge-matrice devient grande.

Cela est cohérent avec une variation plus rapide de la fraction soluble quand on augmente la quantité de charges ATH (matériau SC-UT150 sur la même figure). Un tel effet de la charge est par ailleurs confirmé par l'évolution de la fraction soluble avec la dose du matériau A-UT150 comparée à celle de la matrice A non chargée. Ces constatations vont dans le même sens que les conclusions de Planes et al. avec une autre matrice EPDM.

Nous avons déterminé la quantité d'interfaces charge-matrice pour 100g de matrice et ce à partir des masses de charges incorporées (50phr ou 150phr) et de leur surface spécifique (22m²/g pour N, et 3.5m²/g pour UT et T). Ce calcul donne pour UT50 une surface totale de 175m², pour UT150 et T150 une surface de 525m² et pour N50 une surface de 1100m². L'évolution de la fraction soluble, obtenue à 1000kGy, en fonction de la surface totale est donné **Figure 5.6.(f)** et la linéarité observée entre ces deux paramètres conforte l'idée que plus la quantité d'interface est grande plus le matériau sera dégradé.

On note de manière surprenante que l'effet dégradant de la charge serait indépendant de son traitement de surface puisque l'évolution de F_s avec la dose est similaire que les charges soient traitées ou non, et ce dans la matrice amorphe comme dans la matrice semi-cristalline. Planès et al.[1] avaient fait ces mêmes constatations, pour lesquelles nous n'avons pas d'explications. On pourrait objecter à ces conclusions qu'elles reposent sur le fait qu'aucune charge n'est dans la fraction soluble : nous ne l'avons pas vérifié mais Planes et al. l'avaient fait dans le cas de leur composite chargé par des ATH non traitées. Par ailleurs, nous verrons plus loin que nos conclusions sont en accord avec l'évolution des modules des matériaux.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

L'évolution avec la dose des taux de gonflement sont présentés **Figure 5.6.(b)** pour SC et ses composites et **Figure 5.6.(d)** pour A et ses composites. Ils ont déjà été discutés dans le chapitre 2 pour les matrices non chargées : ils diminuent de 0kGy à 210kGy puis augmentent progressivement pour atteindre des valeurs élevées à hautes doses d'irradiation. La décroissance d'abord observée est attribuée à une réticulation du matériau qui cesse rapidement tandis que les coupures de chaines continuent d'opérer. En outre, la réticulation sous irradiation est plus importante pour la matrice A, qui est initialement moins réticulée.

L'ensemble des matériaux composites montrent une évolution similaire à celle de leur matrice. La croissance plus rapide du taux de gonflement de SC-N50 est en accord avec l'évolution de F_s, et confirme donc bien une dégradation plus rapide avec ce type de charge, alors que SC-UT50 montre une évolution très similaire à la matrice SC. Par ailleurs, SC-UT150, montre d'abord une réticulation plus importante que la matrice, qui conforte l'idée que sa matrice est initialement moins réticulée que la matrice non chargée. On observe à plus haute dose une accélération du taux de gonflement de la matrice par rapport à ses composites. Cela suggèrerait la création de liaisons supplémentaires entre les charges et la matrice, comme cela avait également été rapporté par Planès et al.

Les résultats obtenus pour A-UT150 confirment cette interprétation. Ils montrent d'abord une réticulation plus importante du matériau chargé du fait d'une réticulation initiale plus faible de la matrice en présence de charges. Puis, le taux de gonflement devient plus faible que celui de la matrice et même diverge par rapport à ce dernier à haute dose.

Concernant les matériaux SC-T150 et A-T150 on observe une courbe d'évolution de Q quasiment translatée, vers des valeurs de Q plus faibles, de celle de leur matrice respective. La présence de nœuds de réticulation supplémentaires induits pas le traitement de surface rend l'analyse plus difficile. On peut néanmoins supposer que la création de liens supplémentaires entre les charges et la matrice, comme cela est suggéré avec les charges non traitées à doses élevées, est a priori ici inopérante puisque ces liens existent déjà.

Pour résumer, les données de gonflement et de fraction soluble suggèrent que les charges accélèrent légèrement la cinétique de dégradation du matériau en particulier les mécanismes de coupures de chaines. Cela ne semble pas dépendre de l'existence ou non d'un traitement des charges. Par ailleurs, on observe toujours une réticulation aux faibles doses qui s'explique par une réticulation incomplète de la matrice après l'étape de mise en œuvre. Ce « rattrapage » est plus ou moins important en fonction de la présence des charges, qui

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

perturbent cette réticulation. En outre, il semble que des liaisons charge-matrice sont dans le même temps créées au cours de l'irradiation, particulièrement aux plus hautes doses, tout du moins quand les charges n'ont pas été préalablement traitées.

Nous allons désormais nous intéresser aux conséquences de l'irradiation sur les propriétés mécaniques des composites.

2.3 Propriétés mécaniques à l'état amorphe

2.3.1 Étude aux faibles déformations

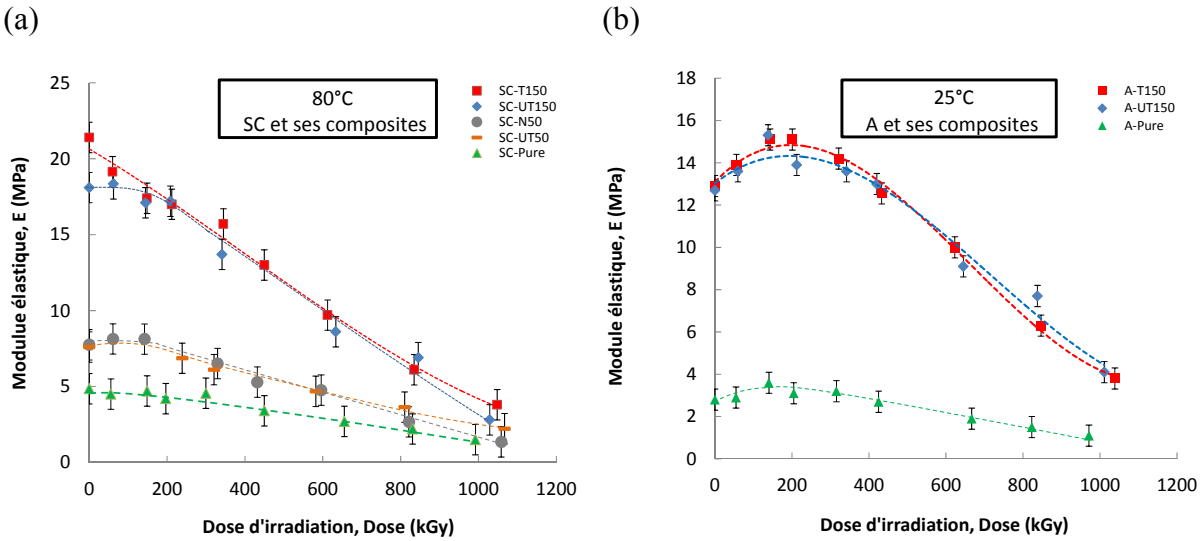


Figure 5.7. Module élastique exprimé en fonction de la dose pour : (a) SC-Pure et ses composites et ce à 80°C ; (b) A-Pure et ses composites obtenus à 25°C.

Les propriétés mécaniques de SC et de ses composites irradiés ont d'abord été mesurées à 80°C, c'est-à-dire à l'état amorphe ; leurs modules sont représentés **Figure 5.7.(a)**. On rappelle que le module de SC non chargé est stable (à 4.8MPa) de 0kGy à 210kGy puis il décroit progressivement jusqu'à 1000kGy (à 1.5MPa). Tous les composites montrent une évolution similaire de leur module avec la dose d'irradiation. On notera que les courbes de SC-UT50 et de SC-N50 montrent des modules identiques aux faibles doses, qui divergent ensuite au plus hautes doses, SC-N50 ayant un module décroissant plus rapidement (à 1000kGy il a pour valeur 1.3MPa contre 2.2MPa pour SC-UT50).

Sur la **Figure 5.7.(b)** nous avons reporté les modules mesurés à 25°C de la matrice A et de ses composites en fonction de la dose. Comme déjà décrit dans le chapitre 4, le matériau A réticule de manière importante en début d'irradiation du fait d'une réticulation incomplète durant la mise en œuvre. Cette réticulation déjà mise en évidence par les mesures de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

gonflement, l'est également par la courbe des modules en fonction de la dose d'irradiation des matériaux A-UT150 et A-T150. Ces deux matériaux présentent des courbes très similaires. Cela confirme au passage que les liaisons covalentes entre la charge et la matrice (obtenues par réticulation au peroxyde entre le traitement vinyltriméthoxysilane et la matrice, ou éventuellement créées à hautes doses) n'ont des conséquences mécaniques que lorsque les échantillons sont sollicités aux grandes déformations ou lors des mesures de gonflement (qui font intervenir également des étirements de chaines importants).

Afin de mieux rendre compte de l'influence de la charge, le facteur de renforcement normalisé par sa valeur avant irradiation (c'est-à-dire le rapport ($E_{composite\ (x)}$ / $E_{matrice\ (x)}$) / ($E_{composite\ (0)}$ /$E_{matrice\ (0)}$) où x correspond à une dose donnée) a d'abord été tracé en fonction de la dose **Figure 5.8.(a)** pour SC-UT150, SC-T150, A-U150 et A-T150 et **Figure 5.8.(b)** pour SC-UT50 et SC-N50.

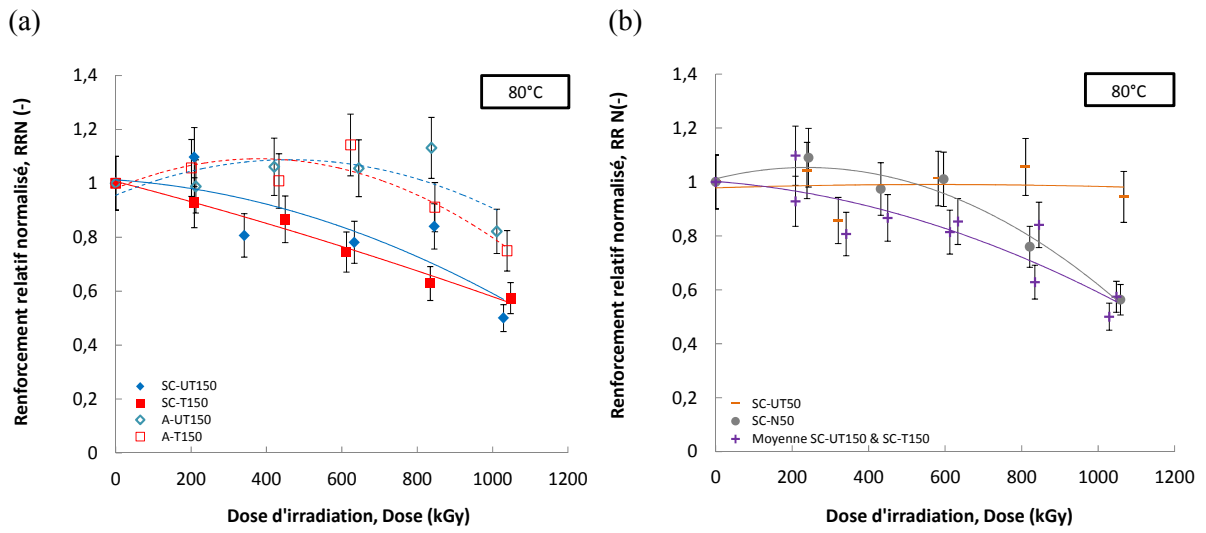


Figure 5.8. Renforcements relatifs normalisés tracés en fonction de la dose pour: (a) SC-UT150, SC-T150, A-UT150 et A-T150 ; (b) SC-N50, SC-UT50 et la moyenne entre SC-UT150 et SC-T150.

Les renforcements relatifs normalisés (RRN) de SC-UT150 et de SC-T150 diminuent de manière régulière avec la dose tandis que pour A-UT150 et A-T150 on note d'abord une très légère augmentation avant que ne s'amorce leur décroissance. Une augmentation de RRN est représentative d'une réticulation supplémentaire de la matrice en présence des charges. A l'inverse, une diminution est significative de coupures de chaines plus importantes en présence de charges. Ainsi, à hautes doses, ces dernières conduiraient effectivement à une augmentation du nombre de coupures de chaines. La croissance de RRN aux faibles doses provient de la réticulation initiale des matrices en présence de charges, plus faible que celle de la matrice non renforcée. A-T150 montrant le même comportement que A-U150 ; on peut

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

donc raisonnablement penser que sa matrice est également moins bien réticulée que A (ce qui n'exclut pas la présence de liaisons covalentes entre la charge et la matrice, essentiellement visible à grandes déformations). Pour un taux de charges inférieur (SC-UT50) RRN évolue peu, confirmant l'idée que dans ce cas, les matrices avec ou sans présence de charges sont identiques et que le taux de charges est trop faible pour influer la cinétique de dégradation. RRN tracé pour le matériau SC-N50 montre quant à lui un comportement proche de celui calculé pour les taux de charges de 150phr, en accord avec le fait que l'accélération de la cinétique de dégradation augmenterait avec la quantité d'interfaces introduites dans le matériau.

Afin d'expliquer cet effet dégradant de la charge, Planès et al. [1] avaient cité le mécanisme de dégradation des ATH seules soumises à un bombardement électronique, qui avait été proposé par Pushkareva et al. [9]. Pour ces derniers, ce bombardement provoquerait la formation de radicaux en surface de la charge (qui entraineraient notamment sa déshydratation et donc une transformation de sa structure $Al(OH)_3$ en AlOOH et en Al_2O_3). Ces radicaux supplémentaires seraient pour Planès et al. à l'origine de la contribution des ATH dans la dégradation de la matrice. De fait, observer cette déshydratation permettrait de confirmer ce mécanisme. Ainsi, nous avons analysé A-UT150-0 et A-UT150-1000 par diffraction X (la technique est présentée dans le chapitre 2) afin d'observer cette éventuelle modification de la structure de la charge. Ces matériaux ont été sélectionnés pour éviter la présence de cristaux à température ambiante, qui peuvent compromettre la compréhension des spectres. Leurs diffractogrammes sont présentés **Figure 5.9.**

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

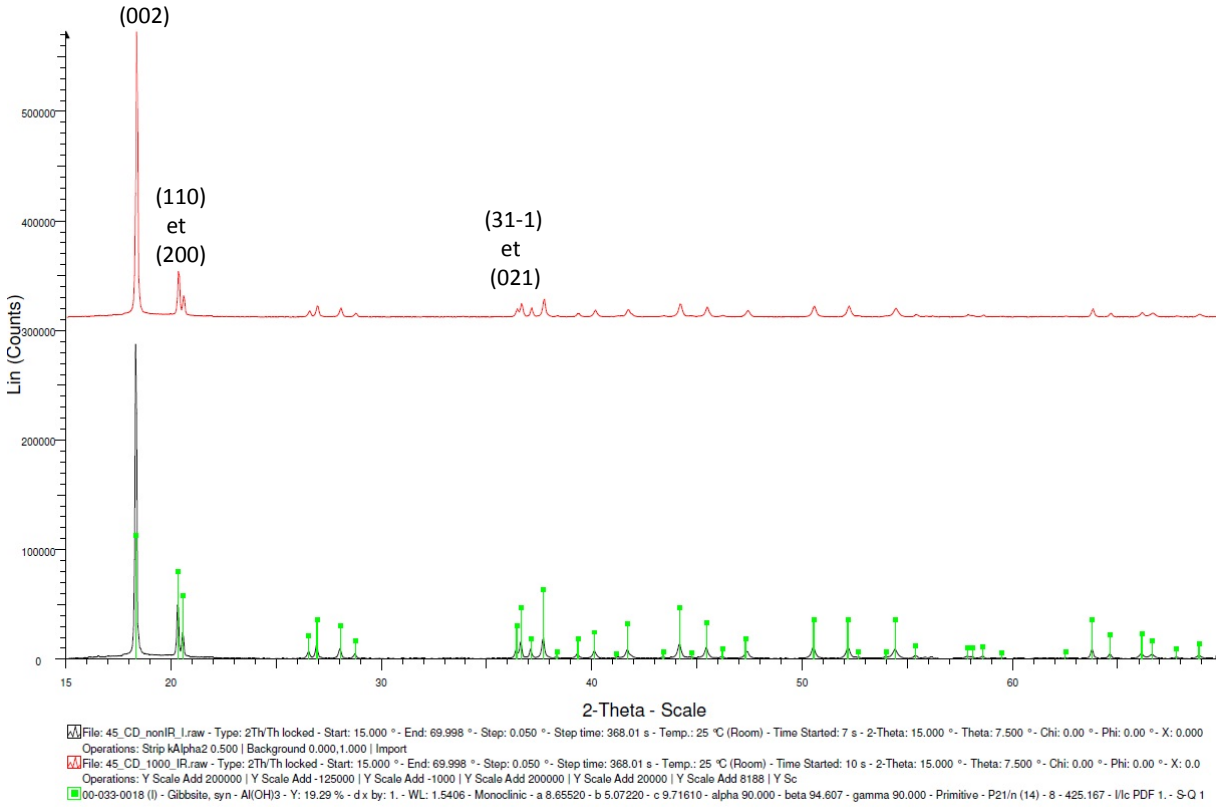


Figure 5.9. Diffractogrammes A-UT150-0 (en noir) et A-UT150-1000 (en rouge).

Comme le montre la figure ci-dessus, les spectres des deux matériaux se superposent et ce pour l'ensemble des raies observées. La structure qui correspond à ces raies est celle d'$Al(OH)_3$. (la fiche qui indexe l'ensemble des pics est donnée en annexe). Par conséquent, il n'y a pas eu de modification structurale de la charge par irradiation (ou du moins celle-ci serait trop faible pour être visible par cette technique).

Pour expliquer la plus rapide photo-oxydation des EPDM chargés LDH par rapport aux EPDM purs, Kumar et al.[10] ont proposé un mécanisme de dégradation par la charge. Comme dans le cas de la matrice seule, les radicaux formés au cours de ce vieillissement réagissent avec l'oxygène pour former un hydroperoxyde qui va se décomposer en alkoxy ou en radicaux peroxy. Mais en présence de charges LDH il se décomposerait plus vite du fait de la présence de résidus métalliques (Mn(II), Fe(III), Ru(II), Co(II),…) issus de la fabrication des charges et cela selon le mécanisme:

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

$$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow RO_2^{\cdot}$$
$$RO_2^{\cdot} + RH \rightarrow ROOH + R^{\cdot}$$
$$ROOH + M^{II} \rightarrow RO^{\cdot} + M^{III}OH$$
$$M^{III}OH + ROOH \rightarrow M^{III}OOR + H_2O$$
$$M^{III}OOR \rightarrow M^{II} + ROO^{\cdot}$$
$$M^{III}OOR \rightarrow MO^{\cdot} + RO^{\cdot}$$
$$RO^{\cdot} + RH \rightarrow ROH + R^{\cdot}$$

Figure 5.10. Mécanisme de catalyse de la dégradation des EPDM par les ions métalliques présents dans les charges.

Ainsi, la photo-oxydation des EPDM serait accélérée mais la nature des produits oxydés formés resterait inchangée. Cette hypothèse pourrait être retenue pour nos matériaux et mériterait d'être vérifiée par une analyse élémentaire. Par ailleurs, Gabrielle et al.[11] avaient observé (par RMN du solide) pour les EPDM chargés UT-150 de Planès et al., que lorsqu'il étaient vieillis à 80°C sur plusieurs jours, avait lieu un processus de thermo-oxydation des chaines d'EPDM localisées aux interfaces charge-matrice. Cette hétérogénéité de la dégradation de la matrice au voisinage des charges peut être également interprétée comme une indication de leur contribution dans les processus de dégradation.

2.3.2 Étude aux grandes déformations

2.3.2.1 Matrice SC à l'état amorphe

L'influence des charges sur les propriétés en rupture du matériau SC irradié à l'état amorphe (80°C) est présentée **Figure 5.11.(a)** pour SC-UT50, **5.11.(b)** pour SC-N50, **5.11.(c)** pour SC-UT150 et **5.11.(d)** pour SC-T150. Les valeurs moyennes de ε_{break} et de σ_{break} sont données avec leur barre d'erreur **Figure 5.12**. Nous avons par ailleurs calculé l'énergie totale de rupture (aire sous la courbe de traction) pour les différents matériaux (cf. **Figure 5.13.**).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

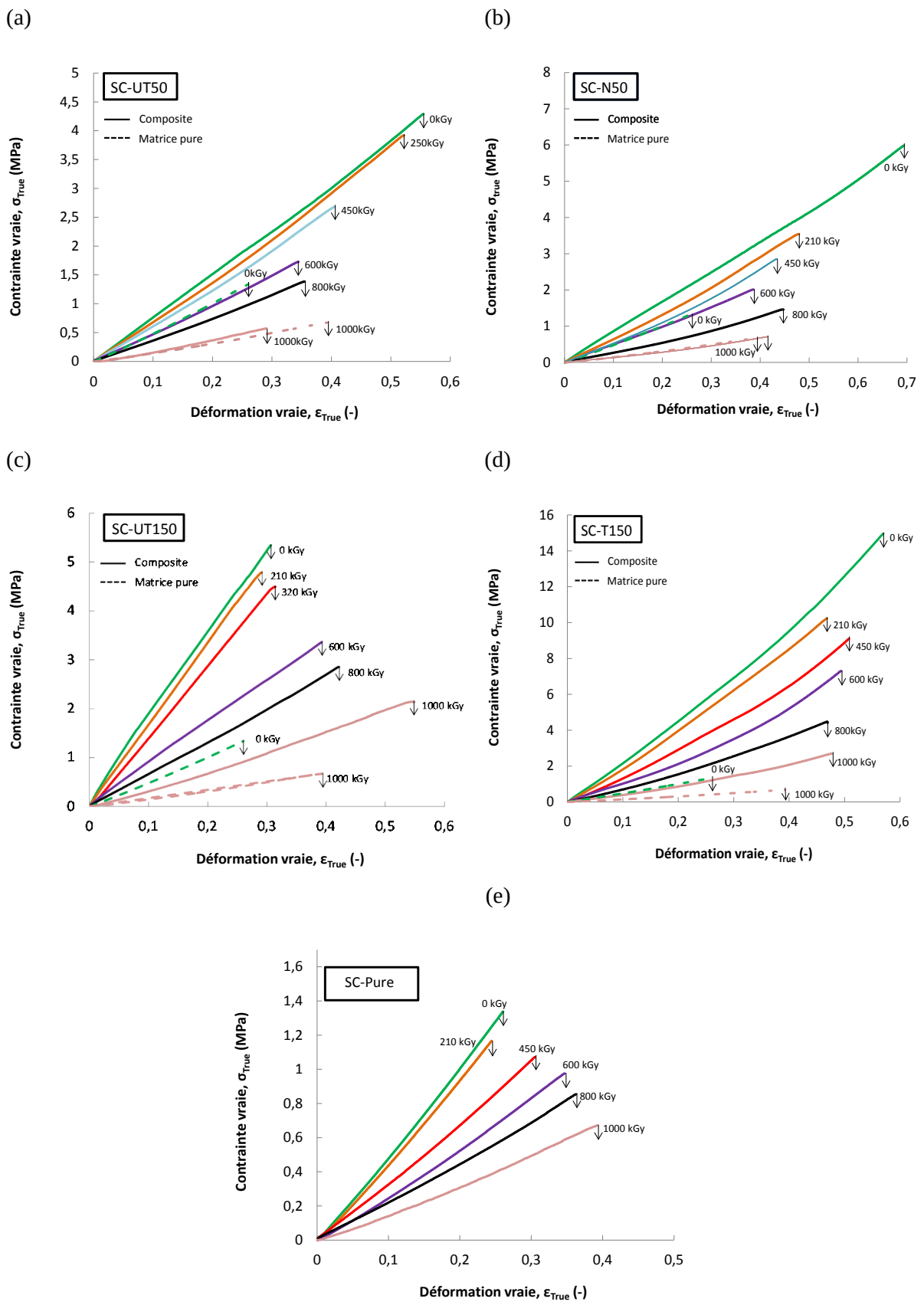


Figure 5.11. Courbes contrainte vraie - déformation vraie à 80°C pour : (a) SC-UT50; (b):SC-N50; (c) SC-UT150 ; (d) SC-T150 ; (e) SC-Pure.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

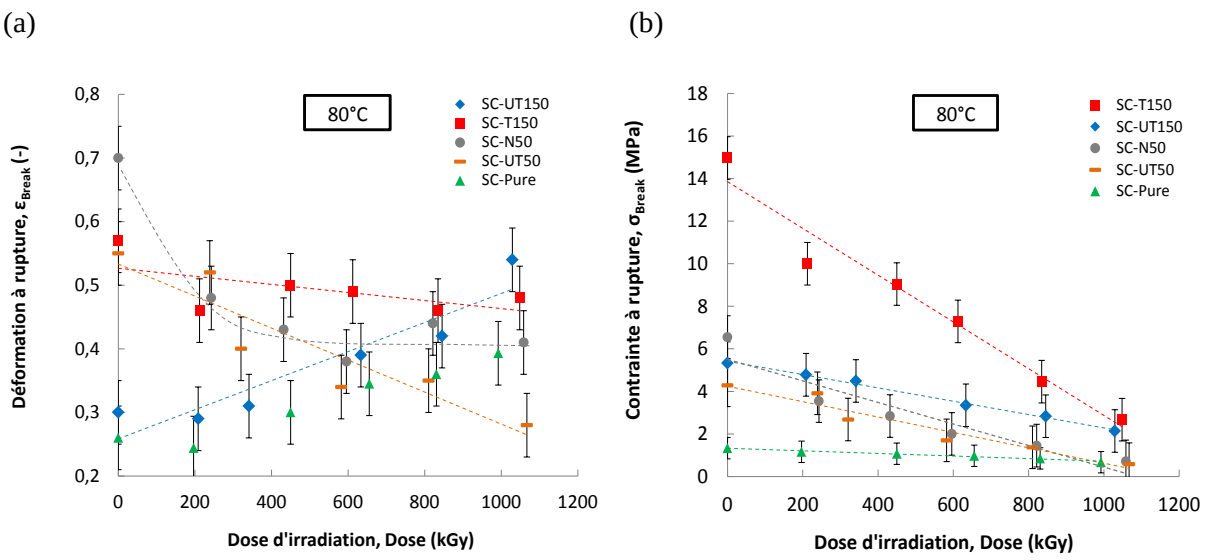


Figure 5.12. Valeurs moyennes et leurs barres d'erreur à 80°C pour : (a) ε_{break}; (b) σ_{break}.

Rappelons que SC à 80°C possède une déformation à la rupture ε_{break} qui augmente quand la dose d'irradiation passe de 0kGy à 1000kGy, et ce de 0.26 à 0.39 alors que σ_{break} diminue de 1.3MPa à 0.8MPa. Quel que soit le composite, σ_{break} diminue aussi quasi linéairement avec la dose (cf. **Figure 5.12.(b)**). Cette décroissance est plus forte pour les charges traitées (SC-T150). De ce fait, SC-T150 et SC-UT150 ont même contrainte à la rupture à 1000kGy alors que sans irradiation, cette contrainte est bien plus faible pour SC-UT150 que pour SC-T150. En outre, les déformations à la rupture très différentes pour ces deux matériaux non irradiés, convergent lorsque la dose d'irradiation augmente (cf. **Figure 5.12.(a)**). On arrive ainsi au résultat que SC-UT150 et SC-T150 ont un comportement mécanique à la rupture qui est de plus en plus similaire. Cela se vérifie sur le tracé de l'énergie totale de rupture (cf. **Figure 5.13.(b)**). Ainsi l'influence du traitement de surface serait de moins en moins forte avec l'irradiation, du moins dans la gamme de doses testée ici.

On note cependant des différences entre nos résultats et ceux obtenus avec le matériau P de Planes et al. (qui contient moins d'ENB, donc moins réticulé et moins réticulable). Dans le cas du matériau chargé d'ATH non traité ils trouvaient en effet une déformation à la rupture qui augmentait bien plus fortement avec l'irradiation, pour une contrainte à la rupture finalement quasi stable. Par ailleurs, dans le cas des charges traitées, ils observaient aussi une augmentation de la déformation à la rupture. Les charges étant identiques à celles utilisées dans nos matériaux, la raison d'une telle modification de comportement provient nécessairement des différences dans les matrices, plus réticulées dans notre cas, et ce quelle que soit la dose d'irradiation. L'amélioration de la déformation en rupture des matériaux

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

chargés par l'irradiation semble donc d'autant plus conséquente que la matrice a un module faible. On pourrait donc s'attendre concernant SC-UT150 à ce qu'une dégradation supplémentaire améliore encore sa déformation à la rupture par rapport à celle de la matrice correspondante sans charge.

Il est cependant difficile d'en tirer des conclusions plus poussées : comme rappelé précédemment, la rupture est un processus complexe, d'autant plus dans le cas de matériaux renforcés. Pour l'illustrer, il suffit de rappeler ici que l'évolution du comportement en rupture de la matrice SC diffère fortement de celle de la matrice P, même sans présence de charge : avec la première, la déformation en rupture augmente avec l'irradiation, tandis qu'elle diminue dans le second cas.

Le matériau SC-T150 ne montre quant à lui pas de modification significative de sa déformation à rupture avec l'irradiation. Comme signalé précédemment, dans le cas d'une matrice SC, le traitement des charges a un effet positif sur la déformation en rupture [12, 13], qui est plus grande que celle du SC-UT150 et de SC. On a là encore une différence avec les matériaux P, puisque dans leur cas, le traitement pénalisait au contraire la déformation à la rupture. Par ailleurs, leur irradiation permettait finalement d'améliorer leur déformation à la rupture.

L'évolution avec la dose d'irradiation des propriétés en rupture de matériaux chargés avec un taux de 50phr est surprenante au regard de ce qui précède. Pour SC-UT50 comme pour SC-N50, la déformation à la rupture diminue pour atteindre (SC-N50) voire être inférieure (SC-UT50) à celle de la matrice SC. Cela se vérifie sur l'énergie totale de rupture (cf. **Figure 5.13.(a)**) : SC-UT50 et SC-N50 ont des énergies de rupture qui tendent à devenir identiques ; ainsi pour ces taux de charges, avec l'irradiation, la taille de la charge perdrait de son influence sur les propriétés en rupture. N'ayant pas d'explication sur la forte augmentation des propriétés en rupture observée à 0kGy, il nous est pour l'instant impossible d'expliquer leur évolution avec la dose d'irradiation. On peut simplement conclure que l'effet bénéfique de ces charges sur la déformation en rupture s'atténue voire disparaît avec l'irradiation, le comportement de ces matériaux chargés à 1000kGy devenant ainsi plus conforme au comportement classique induit par la présence de charges dans un composite (rigidité plus grande mais rupture plus facile).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

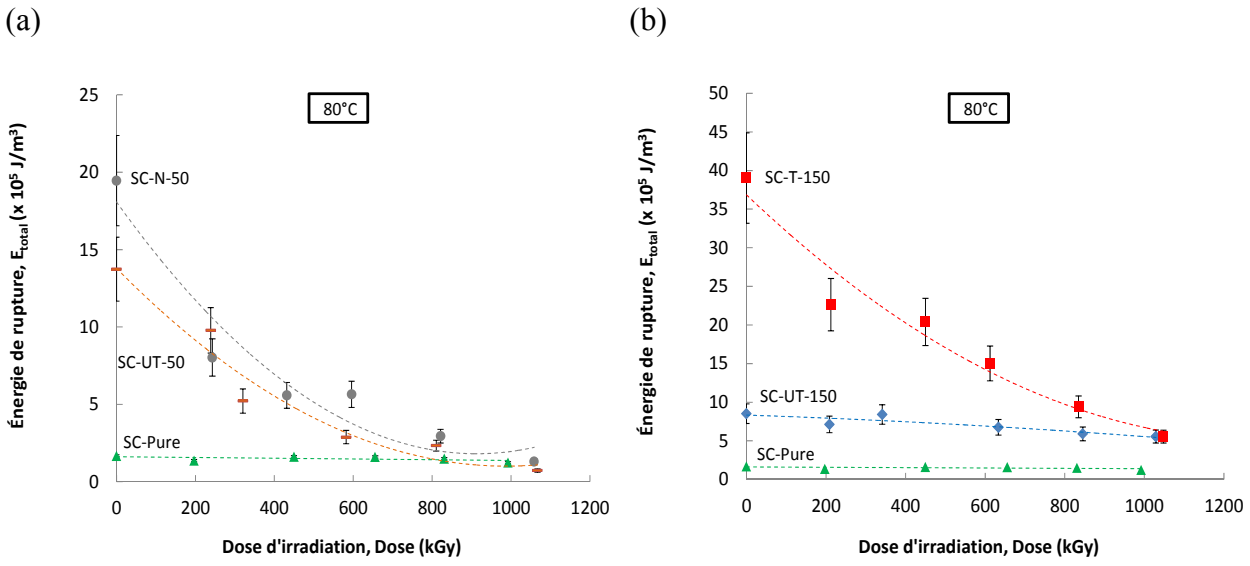


Figure 5.13. Énergies de rupture à 80°C pour : (a) SC-UT50, SC-N50 et SC-Pure; (b) SC-T150, SC-UT150 et SC-Pure.

2.3.2.2 Matrice A

Les courbes de traction des matériaux A-UT150 et A-T150 irradiés, testés cette fois à 25°C sont présentés sur la **Figure 5.14.** On observe, aux faibles doses d'irradiation, une amélioration des propriétés mécaniques (contrainte plus élevée jusqu'à la rupture) facilement expliquée par la réticulation de la matrice du fait d'une réticulation incomplète après la mise en œuvre, tout particulièrement en présence des charges. Cela semble vrai avec et sans traitement des charges, et conforte donc nos conclusions précédentes. Pour les doses plus élevées, les évolutions des contraintes et déformations à la rupture des deux matériaux A-UT150 et A-T150 montrent des tendances similaires à celles déjà observées pour le SC-UT150 et le matériau SC-T150 respectivement : pour le premier une déformation à la rupture qui augmente, pour le second une déformation à la rupture qui reste identique. Ainsi, à 1000kGy, c'est le matériau A-UT150 qui a la plus grande déformation à la rupture, alors que c'était pour le matériau A-T150 que cette déformation était la plus importante avant irradiation. En conséquence, comme pour le matériau SC, le tracé de l'énergie totale de rupture (cf. **Figure 5.15.**) montre que cette énergie initialement plus faible pour A-U150 devient plus grande que celle de A-T150 aux doses les plus élevées.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

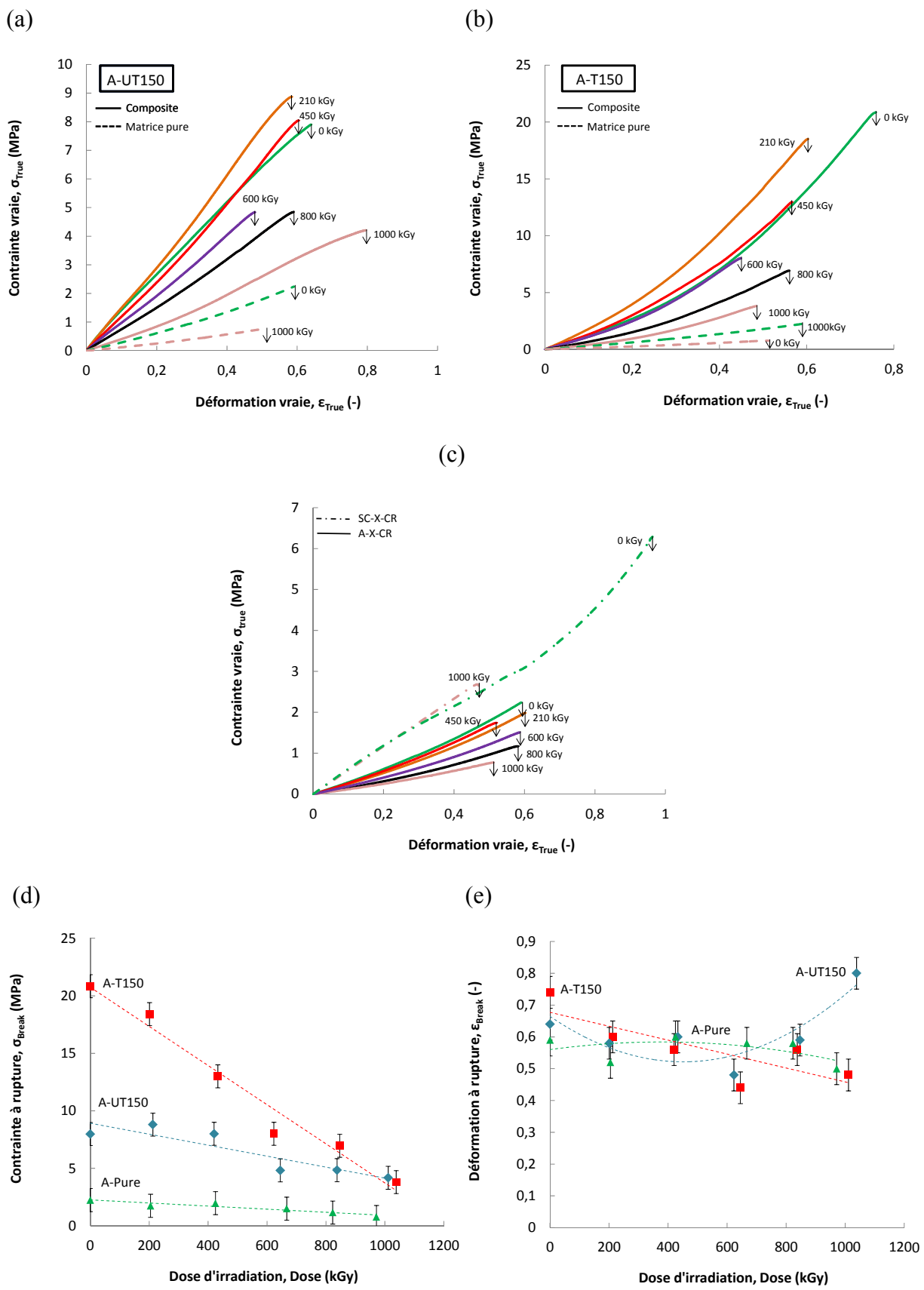


Figure 5.14. Courbes contrainte vraie - déformation vraie à 25°C pour : (a) A-UT150 ; (b):A-T150 ; (c) A-Pure. Valeurs moyennes et leurs barres d'erreur de : (d) la contrainte à rupture ; (e) la déformation à rupture.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

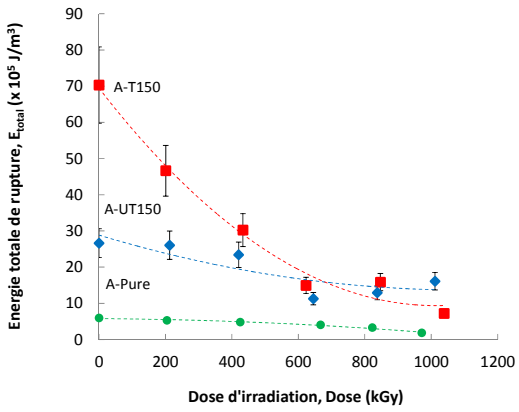


Figure 5.15. Énergies de rupture calculées à 25°C pour A-Pure et ses composites.

2.4 Propriétés mécaniques à l'état semi-cristallin

2.4.1 Cristallinité

D'après le chapitre 4, le matériau A, irradié ou non, ne possède aucune cristallinité même aux fortes doses. Nous avons pu vérifier que les taux de cristallinité des matériaux A-UT150 et A-T150 restent nuls quelle que soit la dose. Nous avions trouvé précédemment que SC possède une cristallinité qui augmente progressivement avec la dose. Nous avons donc étudié l'évolution de la cristallinité de chacun de ses composites. Le **Tableau 5.4.** regroupe les températures de fusion des cristallites T_f ainsi que la largeur à mi-hauteur des pics de fusion ΔT.

Tableau 5.4. Températures de fusion des pics des cristaux et largeur à mi-hauteur des pics obtenus à différentes doses.

Échantillon	Dose (kGy)							
	0		450		600		1000	
	T_f	ΔT	T_f	ΔT	T_f	ΔT	T_f	ΔT
SC-N50	41.3	9.1	44.2	9.3	46	9.7	46.2	12.2
SC-UT50	40.6	8.7	43.6	9	46.1	9.6	47.1	12.4
SC-UT150	40.8	9.5	47.9	10.3	45.4	10.9	46.5	11.7
SC-T150	40.3	8.9	47.8	10	45.8	10.6	46.9	11.6

Pour chaque composite, le pic de fusion est décalé et s'élargi vers les hautes températures dès les premières doses et ce jusqu'à 450kGy. La position du maximum du pic

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

est ensuite à peu près stabilisée jusqu'à 1000kGy. Comme pour SC-Pure, ces résultats sont significatifs d'un épaississement des cristaux.

A partir de ces thermogrammes les taux de cristallinité ont été calculés, ceux-ci sont représentés en fonction de la dose **Figure 5.16.** On rappelle que la cristallinité de la matrice SC non chargée croit de 3.8 ± 1% à 9 ± 1% quand on l'irradie de 0kGy à 1000kGy, cette croissance ayant été expliquée dans le chapitre précédent par une mobilité plus grande donnée aux chaines par leur coupure au cours de l'irradiation [14-17]. SC-UT150 et SC-T150 ont quant à eux un taux de cristallinité qui augmente comme SC de 0kGy (3.2 ± 1%) à 450kGy (7.6 ± 1%) puis a tendance à décroitre pour atteindre 6 ± 1% jusqu'à 1000kGy. Ainsi, la cristallinité des composites à 1000kGy est légèrement plus faible que celle de la matrice sans renforts. Dans le cas de SC-UT50 et de SC-N50, la tendance est similaire à celle des matériaux renforcés par 150phr de charges, mais la valeur maximale mesurée à 600kGy (10.4 ± 1%) est significativement plus élevée.

Comme pour la matrice pure, l'origine de la cristallinité plus importante aux doses intermédiaires dans les matériaux chargés proviendrait de la chimie-cristallisation. Celle-ci serait d'autant plus importante que la quantité d'interfaces charge-matrice est grande. Mais, l'évolution de la cristallinité de SC-UT50, en particulier sa valeur plus élevée que celle de SC-UT150, est quant à elle surprenante. D'après nos commentaires précédents, ce taux de charge ne conduit pas à une accélération des coupures de chaines, donc la chimie cristallisation ne devrait pas être plus forte que celle observée dans les autres matériaux.

Par ailleurs, la chimie-cristallisation explique difficilement le comportement observé pour les matériaux chargés, à 1000kGy. Nous avions précédemment montré pour la matrice non renforcée qu'une partie des cristaux formés à 1000kGy étaient constitués de chaines libres. La diminution de la cristallinité mesurée dans les composites aurait pu être explicable par le fait que dans leur cas, les chaines sont suffisamment courtes pour conduire à la formation de cristallites de température de fusion inférieure à 25°C. Les cristallinités des différents composites irradiés à la dose de 1000kGy ont alors été mesurées de nouveau mais cette fois à partir d'un thermogramme débutant à -40°C. Les taux de cristallinité de ces matériaux sont de : 6.3 ± 1% pour SC-N50-1000, 5.9 ± 1% pour SC-UT50-1000, 5.8 ± 1% pour SC-UT150-1000 et 5.4 ± 1% pour SC-T150-1000. Ces taux sont très proches de ceux déduits des thermogrammes débutant à 0°C. Les chaines coupées ne conduisent donc pas à la formation de cristallites à des températures inférieures à l'ambiante. Une explication à cette

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

légère décroissance serait alors de considérer que les petits cristaux présents aux fortes doses, sont instables. Dans ce cas, ils peuvent se fragmenter, une partie permettrait la croissance des plus gros cristallites et l'autre partie disparaitrait. Ce phénomène ferait donc diminuer le taux de cristallinité tout en augmentant la taille des cristallites stables. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons représenté **Figure 5.17.** les pics de fusion de SC-N50 à 600kGy et à 1000kGy. Comme on le voit sur la figure, le taux de cristallinité est bien diminué avec l'accroissement de la dose, le pic de fusion s'élargi et est légèrement décalé vers les hautes températures, confortant ainsi notre explication.

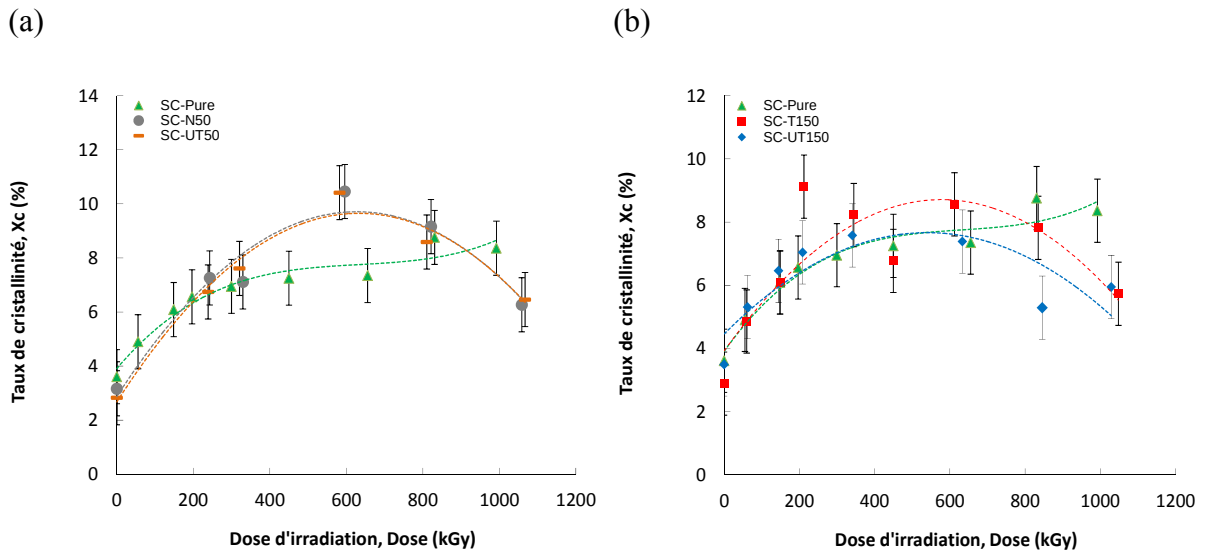


Figure 5.16. Evolution du taux de cristallinité avec la dose pour : (a) SC-Pure, SC-UT50 et SC-N50 ; (b) SC-Pure, SC-UT150 et SC-T150.

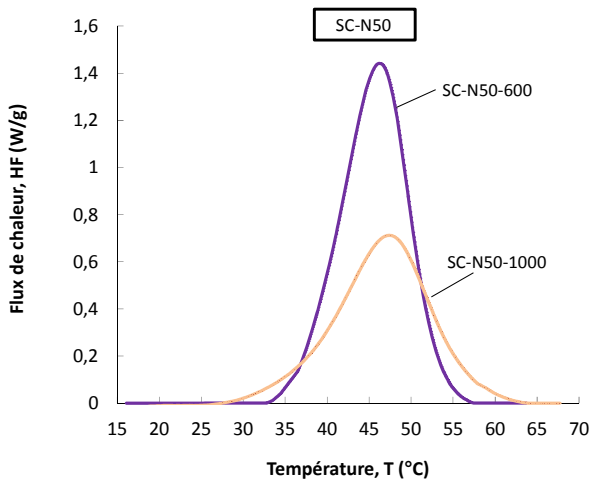


Figure 5.17. Pic de fusion des cristaux à 600kGy et à 1000kGy pour SC-N50.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

2.4.2 Étude aux faibles déformations

Les modules de SC et de ses composites déduits des courbes de traction à 25°C sont représentés sur la **Figure 5.18.(a)**. Tous les matériaux montrent la même évolution, à savoir une augmentation du module jusqu'à 400kGy environ, puis une décroissance pour les doses supérieures, jusqu'à des valeurs à 1000kGy proches de celles avant irradiation. Concernant le matériau SC-UT50 et SC-N50, bien qu'ils possèdent quasiment la même cristallinité (à toutes les doses), leur module ne montre quantitativement pas la même évolution : de 0 à 400 kGy environ, il est augmenté d'un facteur 1.2 pour le premier et d'un facteur 1.5 pour le dernier. Par ailleurs nous avions vu pour les mêmes doses que leurs modules étaient identiques à 80°C. Seule une différence de couplage entre les charges et les cristallites pourrait expliquer cet écart : en effet, la distance entre charges dans SC-N50 est bien plus faible qu'entre les charges ATH introduites en même quantité dans SC-UT50; ainsi, la formation d'un réseau mixte cristallite-charge est plus facile dans le cas de la première et pourrait aussi conduire à un renforcement plus important.

Nous avons également tracé le facteur de renforcement (ratio du module du composite sur celui de la matrice) des différents composites (cf. **Figure 5.18.(b)**). Ce ratio augmente jusqu'aux doses intermédiaires puis rediminue. Nous avions précédemment trouvé qu'a l'état amorphe : (i) le module de SC-T150 était initialement légèrement supérieur à celui de SC-UT150 (ii) que le module de SC-UT150 décroissait à dose élevée plus rapidement que celui de SC-T150 ; ajouté à l'évolution de la cristallinité discuté précédemment, l'ensemble de ces résultats explique l'évolution de leur module, qui est celui d'un matériau semi-cristallin et dépend donc à la fois du taux de cristallinité et des propriétés mécaniques de la phase amorphe reliant les cristallites.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

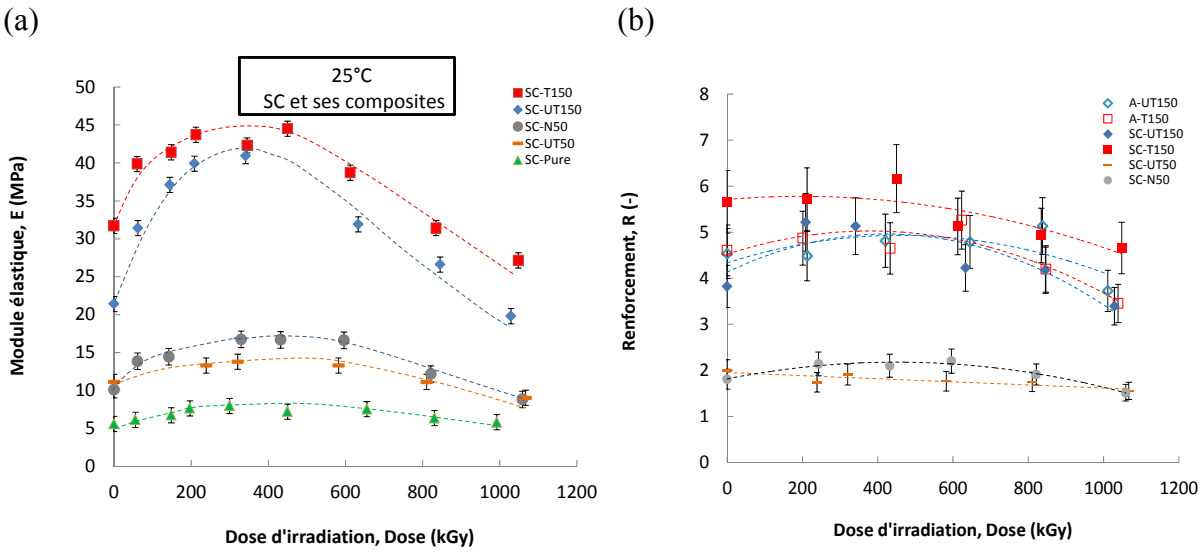


Figure 5.18. (a) Modules élastiques estimés à 25°C et tracés en fonction de la dose d'irradiation. (b) Renforcement relatifs pour les composites de SC et de A.

2.4.3 Étude aux grandes déformations

Les propriétés mécaniques jusqu'à la rupture obtenues en traction à 25°C sont présentées **Figure 5.19.** pour l'ensemble des composites à matrice SC. Les valeurs moyennes et les barres d'erreurs de σ_{break} et de ε_{break} sont quant à elles données **Figure 5.20.** Les évolutions des propriétés en rupture des différents matériaux seront discutées en fonction de la dose d'irradiation mais les matériaux ne seront pas comparés entre eux. En effet, nous avions déjà vu à 80°C que la rupture de ces matériaux composites est complexe. De plus, à 25°C, l'étude est davantage complexe en raison de la présence de cristallites qui peuvent perturber les mécanismes de rupture. En terme de niveau de contrainte, l'évolution de l'ensemble des courbes de traction avec l'irradiation est en accord avec l'évolution de la cristallinité caractérisée précédemment ; l'évolution des propriétés de la phase amorphe, caractérisée à 80°C joue donc un rôle ici secondaire, qui peut néanmoins prendre son importance pour les propriétés en rupture.

On rappelle que pour le matériau SC non renforcé, contraintes et déformations à rupture sont systématiquement plus grandes à 25°C qu'à 80°C ; cette différence provient des cristallites qui sont connues pour avoir un rôle bénéfique sur la rupture des polymères. En outre, σ_{break} augmente aux faibles doses puis diminue tandis que ε_{break} est d'abord stable puis diminue ensuite. La coupure de la phase amorphe est compensée aux faibles doses par l'augmentation de la cristallinité ; ce n'est plus le cas aux fortes doses, conduisant à une chute des propriétés en rupture.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les propriétés en rupture de SC-UT50 et de SC-N50 évoluent globalement comme celle de la matrice semi-cristalline. ε_{break} décroit seulement de 0kGy à 210kGy, se stabilise jusqu'à 600kGy puis augmente légèrement, alors qu'à l'état amorphe (à 80°C) sa valeur ne cessait de diminuer jusqu'à 1000kGy. σ_{break} quant à lui, varie faiblement. A ce taux de charges, et jusqu'à 600kGy, la rupture est donc apparemment contrôlée par les propriétés en rupture de la matrice semi-cristalline. A plus hautes doses (à partir de 800kGy), alors que la matrice SC voit ses propriétés en rupture chuter, l'ajout de charges permet de l'éviter. Cela n'était pas apparu à 80°C, où au contraire l'irradiation conduisait à la perte des bénéfices apportés par ce faible taux de charge.

Le comportement de SC-UT150 et de SC-T150 est plus conforme à ce qui est attendu : les propriétés en rupture des deux composites suivent celle de la matrice semi-cristalline. Par ailleurs, dans le cas de la charge non traitée, la déformation en rupture est légèrement supérieure à celle de la matrice : l'adoucissement observé sur la courbe de traction suggère la présence de décohésions. Le traitement de surface permet d'éviter ce phénomène, ce qui pourrait ici expliquer que le matériau SC-T150 possède une déformation à la rupture plus faible que SC-UT150 ou que la matrice SC. On rappellera néanmoins qu'à 80°C, SC-T150 possédait au départ une plus grande déformation à rupture que SC-UT150 ; ce qui montre bien qu'une explication tenant compte uniquement d'une plus ou moins grande facilité à la décohésion ne peut suffire.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

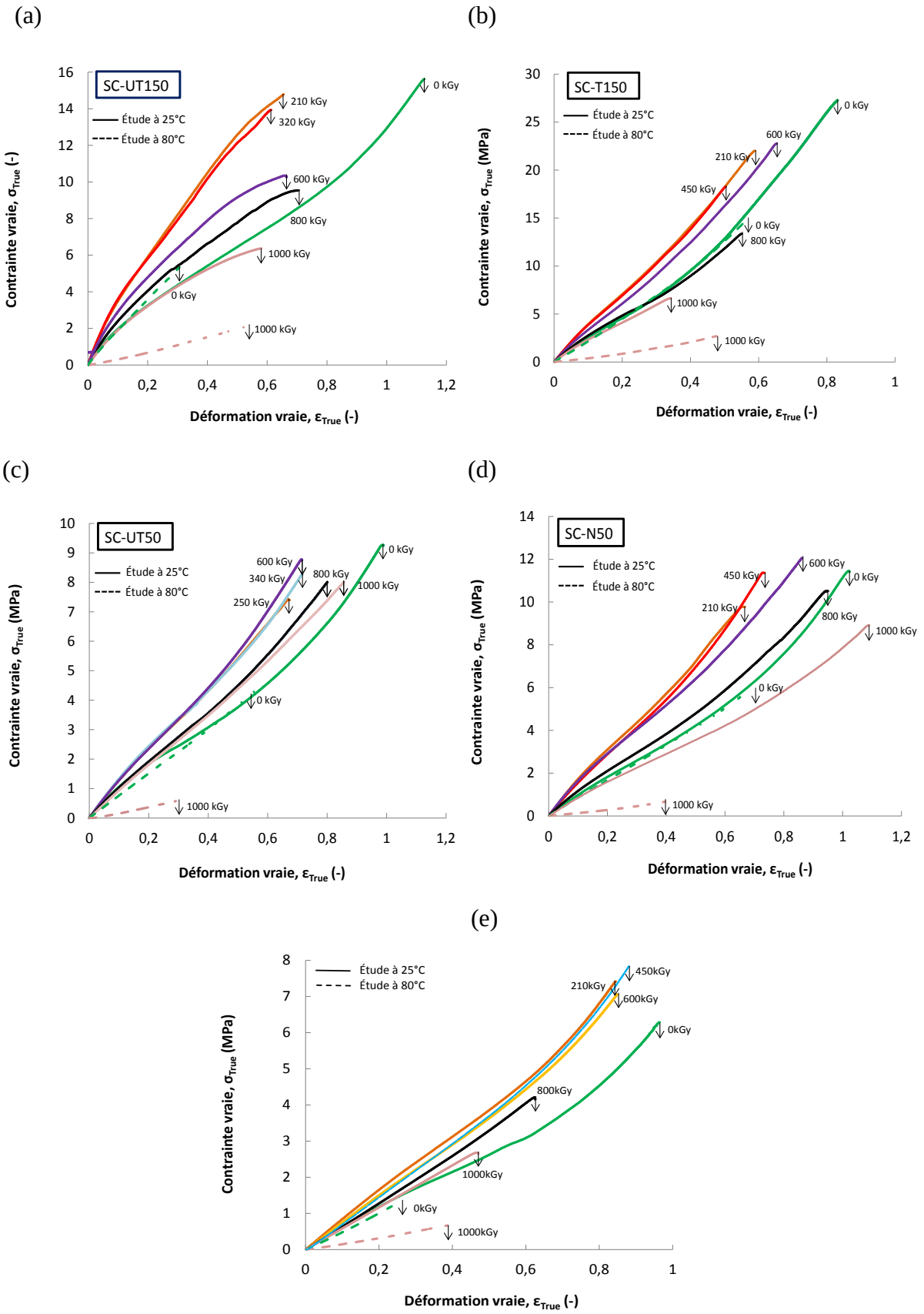


Figure 5.19. Courbes contrainte vraie – déformation vraie à 25°C de: (a) SC-UT150; (b) SC-T150; (c) SC-UT50; (e) SC-N50; (e) SC-Pure.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

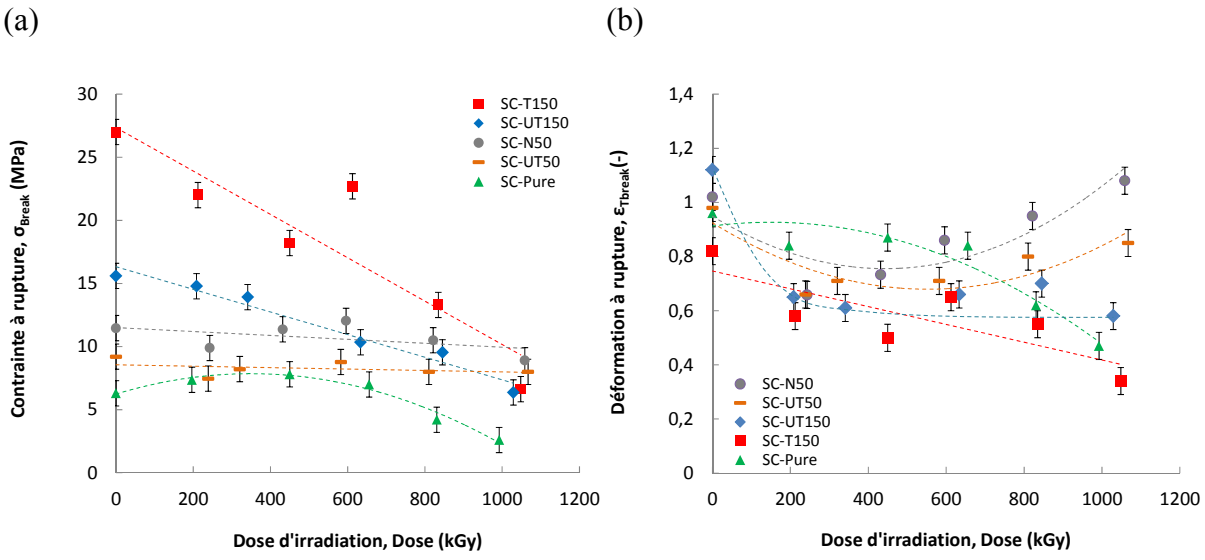


Figure 5.20. Valeurs moyennes et leur barre d'erreur à 25°C de : (a) la déformation à rupture : (b) la contrainte à rupture.

Les énergies de rupture E_{total} ont aussi été calculées à 25°C, elles sont reportées **Figure 5.21.** SC-Pure présente une énergie de rupture qui augmente légèrement de 0kGy à 450kGy puis elle diminue progressivement jusqu'à 1000kGy alors qu'à 80°C elle ne faisait que décroitre. Cela s'explique par la chimie-cristallisation ayant lieu pour les premières doses d'irradiation. E_{total} de rupture de SC-UT50 reste globalement stable (même si on observe des variations d'une dose à l'autre. Ce comportement est très différent de celui relevé à 80°C où l'énergie ne faisait que décroitre mais aussi de celui de SC-Pure. Une fois encore, le rôle des charges sur la rupture dépend de la température d'étude et la présence des cristallites complexifient la compréhension. Les énergies de rupture de SC-N50 sont similaires à celles de la matrice jusqu'à 600kGy puis s'en écartent, tout particulièrement. Cela nous interroge autant que l'évolution de la cristallinité, de la déformation et de la contrainte à la rupture de ce matériau.

Les tendances observées pour SC-UT150 et SC-T150 sont plus conformes à nos attentes. Pour ces deux matériaux, l'ajout des charges augmente sensiblement (d'un facteur 4 à 5) l'énergie à rupture. Cette dernière diminue avec la dose d'irradiation. Comme à 80°C, les courbes des deux matériaux se croisent à hautes doses, la présence de cristallites conduisant à une énergie à rupture plus élevée. Le traitement de surface des charges est donc surtout bénéfique aux faibles doses et son effet est moins spectaculaire qu'à l'état amorphe.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

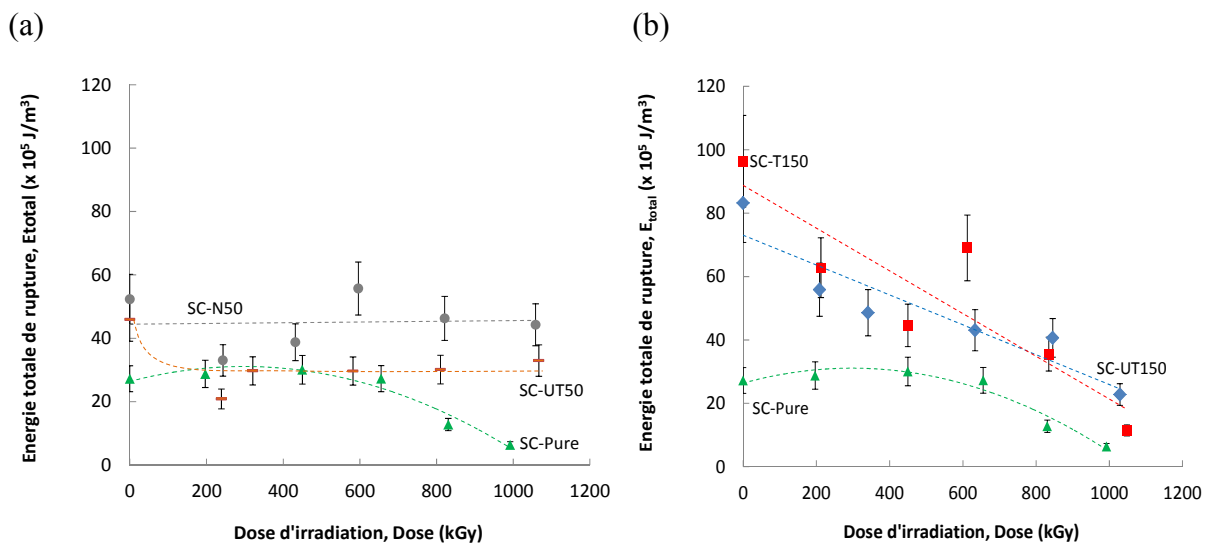


Figure 5.21. Énergies totales de rupture déterminées à 25°C : (a) pour SC-N50, SC-UT50 et SC-Pure ; (b) SC-UT150, SC-T150 et SC-Pure.

Conclusions

Ce chapitre avait pour objectif de comprendre l'influence des caractéristiques de la charge sur les propriétés mécaniques des EPDM avant et après irradiation. Pour y parvenir, deux tailles (N et UT), deux taux de charges (50 et 150) ainsi que deux chimies de surface (UT et T) ont été étudiés. Ces différentes charges ont été introduites dans la matrice SC (étudiée dans les précédents chapitres) alors que seuls UT150 et T150 ont été incorporés dans la matrice amorphe. Dans le cas de la matrice amorphe, pour un même protocole de mise en œuvre, la présence des charges a déjà des conséquences sur les caractéristiques de la matrice puisque la réticulation de cette dernière s'avère plus faible qu'en absence de charges (pour un taux de charges suffisamment important, c'est-à-dire ici 150 phr). Lorsque cet effet est pris en compte, d'un point de vue mécanique, le renforcement (en terme d'augmentation du module) apporté par la charge (quelle que soit la matrice et la température d'essai) est en accord avec les prédictions des modèles de la littérature.

L'effet de la charge sur les propriétés en rupture s'avère complexe puisque la rupture fait intervenir de nombreux processus, souvent en compétition, tels qu'une décohésion plus ou moins importante entre les charges et la matrice, une cavitation au sein de la matrice, et la rupture du réseau élastomère (à noter qu'une de nos annexes s'intéresse tout particulièrement à la décohésion charge-matrice). Dans le cas d'une matrice semi-cristalline, il faut également tenir compte de la microstructure semi-cristalline dont le processus de rupture est actuellement encore mal compris. Enfin, pour des taux de charges importants, malgré une

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

dispersion optimale, la présence de zones de fortes concentrations de contraintes, induite par les fluctuations de répartition spatiale des charges, peut faciliter l'initiation de fissure. Notre étude permet néanmoins de mettre en évidence quelques tendances.

A l'état amorphe, les propriétés en rupture des composites se montrent dépendantes des caractéristiques de la charge (comme cela est déjà rapporté dans la littérature) : une surface d'interface plus grande favorise un plus grand allongement à la rupture ; en outre, un taux de 150 phr de charge ne semble pas le taux « optimal » pour les propriétés en rupture puisque la déformation à rupture, ou l'énergie de rupture d'un matériau chargé à 50 phr est supérieure à celle obtenue avec 150phr; enfin, le traitement des charges permet d'accroitre fortement la contrainte à rupture tout en affectant peu la déformation à rupture. Pour finir, à l'état semi-cristallin, la présence de cristaux améliore de manière importante les propriétés en rupture et réduit les écarts en déformation à rupture observés à 80°C entre les différents composites.

Ces composites ont ensuite été irradiés puis caractérisés. Nos résultats confirment les observations de Planès et al. à savoir que la charge accélère la dégradation de la matrice et ce, quelle que soit la matrice. Cet effet serait d'autant plus grand que la quantité d'interfaces charge-matrice est grande. Les conséquences sont néanmoins dépendantes du degré de réticulation initial de la matrice. L'irradiation permet en effet un « rattrapage » de la réticulation. Ce rattrapage est plus fort dans le cas de la matrice A, puisque les charges avaient accentué la sous-réticulation de la matrice pendant sa mise en œuvre. En début d'irradiation, l'accélération de la dégradation par la présence des charges est donc en partie masquée par ce phénomène. A faible taux de charges non traitées (50 phr), l'irradiation conduit à une diminution de la déformation à la rupture et conséquemment à une diminution rapide de l'énergie en rupture, le matériau chargé se comportant à haute dose d'irradiation de plus en plus comme la matrice seule. Au contraire, pour les matériaux très chargés (150 phr) avec des charges non traitées, on observe une augmentation de la déformation à la rupture avec la dose d'irradiation. Ce comportement avait été également observé dans l'étude de Planes et al. Le traitement de surface des charges conduit à une évolution différente puisque la déformation à la rupture est au mieux stabilisée. En terme d'énergie de rupture, on obtient aussi avec ou sans traitement de la charge, sa diminution rapide avec la dose ; néanmoins la décroissance est plus faible sans traitement qu'avec traitement, conduisant à la dose d'irradiation la plus élevée à des énergies de rupture plus grandes dans le cas des charges non traitées. Ainsi, il faut retenir que si le traitement de la charge permet une amélioration importante de l'énergie de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

rupture avant irradiation, ce traitement perd de son intérêt aux fortes doses d'irradiation et deviendrait même pénalisant.

Le comportement mécanique à l'état semi-cristallin des matériaux chargés après leur irradiation est aussi la conséquence de la chimie-cristallisation de la matrice, déjà étudiée dans le chapitre 4. L'évolution des modules des composites est, comme dans le cas de la matrice seule, le résultat à la fois de l'augmentation de la cristallinité, et de la dégradation de la matrice amorphe. Le comportement en rupture des composites est aussi fortement amélioré par les cristallites et s'avère plus proche de celui de la matrice non chargée qu'il ne l'était à l'état amorphe. Ainsi, le traitement de surface augmente moins l'énergie de rupture des matériaux non irradié qu'à l'état amorphe. On constate cependant une évolution avec la dose d'irradiation similaire à celle observée à l'état amorphe : en effet, l'énergie de rupture des composites avec charges traitées décroit là aussi plus fortement que celle des composites avec charges non traitées, si bien qu'à la plus forte dose d'irradiation, on trouve à nouveau que le traitement de surface peut devenir pénalisant. Par ailleurs, à forte dose d'irradiation, la dégradation du matériau conduit au résultat surprenant que les énergies de rupture des matériaux peu chargés (50 phr) deviennent supérieure à celles des matériaux chargés à 150 phr.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Références

1. Planes, E., et al., *Influence of fillers on mechanical properties of ATH filled EPDM during ageing by gamma irradiation.* Polymer Degradation and Stability, 2010. **95**(6): p. 1029-1038.
2. E., G., *Theory of filler reinforcement.* J. Appl. Phys., 1945. **16**(20).
3. E. Guth, O.G., *On the Hydrodynamical Theory of the Viscosity of Suspension.* Phys. Rev., 1938. **53**.
4. Christensen, R.M. and K.H. Lo, *Solutions for effective shear properties in three phase sphere and cylinder models.* Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1979. **27**(4): p. 315-330.
5. Cho, K. and A.N. Gent, *Cavitation in model elastomeric composites.* Journal of Materials Science, 1988. **23**(1): p. 141-144.
6. Gent, A., *Fracture of model composites.* Le Vide, les couches minces, 1994. **50**(274): p. 455-460.
7. Gent, A.N. and B. Park, *Failure processes in elastomers at or near a rigid spherical inclusion.* Journal of Materials Science, 1984. **19**(6): p. 1947-1956.
8. Wunderlich, B., *Crystal Melting.* Macromolecular Physics, Academic Press, New York 1980. **3**(chap.8.4.).
9. Pushkareva, R., et al., *Irradiation effect on physico-chemical properties of clay minerals.* Applied Clay Science, 2002. **21**(1–2): p. 117-123.
10. Kumar, B., S. Rana, and R. Singh, *Photo-oxidation of EPDM/layered double hydroxides composites: Influence of layered hydroxides and stabilizers.* eXPRESS Polymer Letters, 2007. **1**(11): p. 748-754.
11. Gabrielle, B., C. Lorthioir, and F.o. Lauprêtre, *Thermal Aging of Interfacial Polymer Chains in Ethylene–Propylene–Diene Terpolymer/Aluminum Hydroxide Composites: Solid-State NMR Study.* The Journal of Physical Chemistry B, 2011. **115**(43): p. 12392-12400.
12. Liauw, C.M., et al., *Interphase structure development in impact modified PP/Mg(OH)2 composites reactively processed with 1,3-phenylene dimaleimide.* Macromolecular Symposia, 2001. **170**(1): p. 205-212.
13. Liauw, C.M., et al., *Effect of silane-based filler surface treatment formulation on the interfacial properties of impact modified polypropylene/magnesium hydroxide composites.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1998. **29**(9–10): p. 1313-1318.
14. Assink, R.A., et al., *Morphology changes during radiation-thermal degradation of polyethylene and an EPDM copolymer by 13C NMR spectroscopy.* Polymer Degradation and Stability, 2001. **73**(2): p. 355-362.
15. Celina, M., R.L. Clough, and G.D. Jones, *Initiation of polymer degradation via transfer of infectious species.* Polymer Degradation and Stability, 2006. **91**(5): p. 1036-1044.
16. Bhateja, S.K., *Radiation-induced crystallinity changes in linear polyethylene: Influence of aging.* Journal of Applied Polymer Science, 1983. **28**(2): p. 861-872.
17. Bhateja, S.K., et al., *Free radicals trapped in polyethylene crystals.* Journal of Macromolecular Science, Part B, 1995. **34**(3): p. 263-272.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Annexes

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Ci-joint la fiche relative à la structure $Al(OH)_3$ qui indexe l'ensemble des raies observées en diffraction X .

Pattern : 00-033-0018 ***Radiation =*** 1.540600

$Al(OH)_3$

Aluminum Hydroxide
Gibbsite, syn

Lattice : Monoclinic
S.G. : P21/n (14)

a = 8.65520
b = 5.07220 ***beta =*** 94.61
c = 9.71610
a/b = 1.70640 ***Z =*** 8
c/b = 1.91556

Mol. weight = 78.00
Volume [CD] = 425.17
Dx = 2.437
Dm = 2.400
I/Icor = 1.00

Color: White
Sample source or locality: Sample of reagent grade chemical from Matheson, Coleman, and Bell.
Optical data: A=1.577, B=1.577, Q=1.595, 2V=0°
General comments: Optical data on artificial material; measured density on crystals.
Additional pattern: To replace 1-263, 1-264, 1-265, 1-266, 7-324 and 12-460 and validated by calculated pattern 29-41.
Data collection flag: Ambient.

Cisar, A., Poulsen, K., Dow Chemical Company, Freeport, TX, USA., ICDD Grant-in-Aid (1979)

Radiation : CuKa1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F30= 10(0.0250,113)

Filter : Not specified
d-sp : Diffractometer
Internal standard : Si

2th	*i*	*h*	*k*	*l*
18.283	100	0	0	2
20.300	70	1	1	0
20.549	50	2	0	0
26.515	17	2	0	-2
26.896	30	1	1	-2
28.011	25	1	1	2
28.725	13	1	0	-3
36.407	25	3	1	-1
36.616	40	0	2	1
37.083	15	0	0	4
37.684	55	3	1	1
38.318	4	1	2	1
39.314	15	3	1	-2
40.108	20	0	2	2
41.140	2	1	2	-2
41.691	27	3	1	2
43.374	4	1	1	4
44.167	40	3	1	-3
44.754	3	2	2	-2
45.440	28	0	2	3
46.192	6	1	2	-3
*46.192	6	2	2	2
47.306	15	1	2	3
50.548	30	3	2	-2
52.175	30	0	2	4
52.667	4	1	2	-4
53.977	4	1	2	4
54.424	30	3	1	4
55.383	9	1	3	0
*55.383	9	2	2	-4
57.851	7	4	1	-4
58.095	7	3	1	-5
58.605	8	5	0	-3
*58.605	8	2	3	0
59.494	3	2	0	-6
62.512	4	2	1	-6
*62.512	4	2	3	2
63.800	30	3	2	4
*63.800	30	3	3	0
64.653	18	4	1	-5
66.149	19	3	3	-2
66.650	13	3	1	-6
67.817	6	3	3	2
68.883	10	0	2	-6
70.718	7	1	2	6
71.111	4	2	2	-6
72.681	3	4	1	-6
77.430	3	6	2	-2
77.797	2	3	3	4
78.613	6	4	2	5
*78.613	6	2	4	0
78.954	7	1	4	2
81.581	4	1	1	-8
84.541	4	6	2	-4
89.589	3	4	4	0
90.719	4	6	3	-2

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Conclusions & Perspectives

Table des matières

Conclusions 212
Perspectives 214

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Conclusions

L'ensemble de ce travail était consacré à l'étude et à la compréhension des propriétés mécaniques d'EPDM (Ethylène Propylène Diène Monomère) (chapitres 3 et 4) non chargés et chargés ATH (chapitre 5) avant et après leur radiooxydation. L'influence de la composition chimique de l'EPDM sur les mécanismes et les conséquences de la dégradation radio-oxydative a d'abord été explorée. Ainsi, deux compositions chimiques, de rapports PE/PP différents ont été sélectionnées. En comparant ces matériaux avec ceux de Planès et al., nous avons pu également étudier l'influence du taux d'ENB.

En raison de leurs différentes compositions chimiques, ces EPDM présentent, après mise en œuvre, un degré de réticulation différent ainsi qu'une teneur en peroxyde et une concentration en ENB résiduels différentes. Ils ont été γ-irradiés à température ambiante, au débit de dose de 1.2kGy/h et en présence d'oxygène. A partir de mesures de gonflement et de module élastique, nous avons pu mettre en lumière le fait que sous irradiation, ces matériaux réticulent dans un premier temps puis se coupent. Grâce à ces mêmes expériences couplées à un modèle de coupures de chaines, nous avons pu quantifier les cinétiques de réticulations et de coupures de chaines, les densités de chaines créées par les nœuds chimiques et les densités de chaines créées par les enchevêtrements piégés en fonction de la dose d'irradiation. Les cinétiques de réticulation augmentent avec la proportion d'ENB encore présente à l'issue de la mise œuvre. De plus, notre analyse suggère que les nœuds de réticulation, créés thermiquement et/ou sous irradiation sont instables sous irradiation. Dans la gamme de composition chimique étudiée, les cinétiques de coupures de chaînes s'avèrent indépendantes du rapport PE/PP et du taux d'ENB, que les matériaux soient initialement réticulés ou non. A partir de ces résultats il est possible de proposer une composition chimique optimale qui résisterait d'une manière optimale à un vieillissement radio-oxydant : elle devrait contenir un taux élevé de PE et d'ENB afin que le matériau possède avant irradiation un fort potentiel de réticulation afin de compenser les futures coupures de chaines.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux conséquences de l'irradiation sur les propriétés mécaniques de nos EPDM. Nous avons alors tenté de relier les densités de réticulations chimiques, d'enchevêtrements piégés, les chaines libres et les hétérogénéités de réseau aux propriétés en rupture. Cette étude a d'abord été menée à 80°C pour s'affranchir de la présence de cristallites. La seule prise en compte du degré de réticulation ne permet pas d'expliquer les propriétés en rupture ; si dans tous les cas, l'irradiation conduit à une décroissance de la contrainte à la rupture, nos différents matériaux (préalablement réticulés ou non avant

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

irradiation) montrent une déformation à rupture qui augmente avec la dose contrairement aux matériaux de Planès et al. Des analyses par thermoporosimétrie ont alors permis de mettre en évidence les hétérogénéités de réseau dans les différents matériaux. Elles sont créées dès la réticulation initiale du matériau et peuvent également être accentuées lors de la dégradation, plus particulièrement quand l'irradiation est effectuée en présence de cristallites. Ces hétérogénéités jouent un rôle important sur la rupture car elles pilotent les initiations de fissure. Aux plus fortes doses d'irradiation, les différences initialement observées entre nos matériaux s'estompent. La rupture de ces matériaux dépendant fortement de la présence de macro-défauts existant ou se créant lors de l'irradiation, nous avons alors étudié les propriétés mécaniques d'éprouvettes entaillées, pour s'en affranchir. L'évolution de l'énergie de déchirement est corrélée à l'énergie de rupture des matériaux entaillés. Elle peut être décrite qualitativement par le modèle de rupture de Lake et Thomas, à condition de prendre en compte la longueur réelle des masses entre nœuds de réticulation des matériaux irradiés.

Les propriétés en rupture de tous les matériaux sont améliorées quand ils sont étudiés à 25°C. Leur évolution avec l'irradiation confirme ce qu'avaient trouvé Planès et al. à savoir que la présence de cristallites masque les conséquences de la dégradation ; cet effet est encore plus marqué dans notre cas en raison d'une importante chimie-cristallisation. Dans le cas des matériaux non cristallisables, deux hypothèses sont proposées pour expliquer la forte amélioration des propriétés en rupture à 25°C : la viscosité des chaines qui serait plus grande à basse température ou l'existence d'une mésophase stable uniquement sous étirement à basse température. Des expériences complémentaires semblent nécessaires pour pouvoir trancher.

L'étude des matériaux chargés confirme les travaux précédents à savoir que la présence des charges ATH accélère les processus de dégradation. Cette accélération est corrélée à la surface spécifique des charges. Le traitement de surface des charges améliore fortement les propriétés des matériaux mais son effet bénéfique s'estompe avec l'irradiation et devient même pénalisant. La compréhension des propriétés mécaniques en rupture s'avère complexe puisque la rupture peut être entrainée par divers processus souvent en compétition telles des décohésions plus ou moins marquées, de la cavitation et la rupture du réseau élastomère. La nature chimique de la matrice a alors toute son importance puisque les contrastes entre ses propriétés mécaniques et celle de l'interface charge-matrice vont piloter les créations de macro-défauts à l'origine de la rupture. L'évolution des propriétés mécaniques des composites testés à 25°C est, comme pour la matrice pure, dépendante de l'évolution de la cristallinité et des propriétés de la phase amorphe.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Enfin plus généralement, la question de la validité des critères de durée de vie actuellement utilisés est posée. Les énergies de rupture étant plus directement corrélées aux paramètres microstructuraux, ne faudrait-il pas plutôt considérer ce paramètre comme critère?

Perspectives

Bien que ce travail ait permis de mieux comprendre la dégradation des EPDM purs et chargés sous radio-oxydation, certaines interrogations subsistent et nécessitent des travaux complémentaires.

La gamme de compositions chimiques ici analysée est relativement restreinte. Des irradiations dans les mêmes conditions que les nôtres mais sur des compositions chimiques ayant des taux d'ENB nettement plus importants permettraient par exemple de confirmer que le taux d'ENB n'a pas d'effet sur les cinétiques de coupures. Faire varier fortement le taux de PP permettrait également de confirmer le fait que le rapport PE/PP ne modifie pas les cinétiques de coupures.

Par ailleurs, l'influence de la longueur initiale des chaines (pour un EPDM donné) et par conséquent du nombre de bouts de chaines sur les propriétés en rupture n'a pas été abordée. Une telle étude permettrait de comprendre un peu plus le comportement mécanique en rupture des EPDM. De surcroît, puisque les paramètres structuraux qui pilotent l'allongement à rupture restent à déterminer, il serait intéressant d'envisager une modélisation des réseaux EPDM à partir des paramètres structurels définis par le modèle de Langley, et des hétérogénéités de réseaux.

Concernant les matériaux chargés, les études prospectives en tomographie sont prometteuses et mériteraient d'être poursuivies et étendues à des échelles plus fines (en utilisant la tomographie électronique), couplées à des études plus classiques de cavitométrie. Une étude plus poussée sur le rôle des interactions charge-matrice, sur les décohésions charge- matrice et les phénomènes de cavitation permettraient en effet de discerner les rôles respectifs des traitements de surface et des propriétés intrinsèques de la matrice sur les mécanismes de rupture. Ces études expérimentales pourraient être accompagnées par des simulations numériques du comportement mécanique d'inclusions dans un réseau élastomère plus ou moins parfait.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : DE ALMEIDA DATE de SOUTENANCE : 19 mai 2014
(avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant)

Prénoms : André

TITRE : Propriétés mécaniques et dégradation des élastomères EPDM chargés ATH

NATURE : Doctorat Numéro d'ordre : 2014ISAL0053

Ecole doctorale : Ecole doctorale matériaux de Lyon

Spécialité : Microstructure et comportement mécanique et macroscopique des matériaux – Génie des Matériaux

RESUME : Les EPDM (Ethylène Propylène Diène Monomère) sont des élastomères qui, dans leur état réticulé, sont employés pour la fabrication des gaines isolantes des câbles électriques du bâtiment réacteur des centrales nucléaires. En raison de l'environnement radioactif, ces matériaux se dégradent plus rapidement qu'en environnement classique. Pour des raisons de sécurité évidentes, la détermination de leur durée de vie est donc un enjeu industriel important. Pour y parvenir, la première partie de ce travail a consisté à déterminer l'influence de la composition des EPDM sur leurs cinétiques de dégradation. Ainsi, deux EPDM de composition chimique différente ont été caractérisés puis irradiés à différentes doses sous rayonnement gamma en présence d'oxygène. Les suivis de la fraction soluble et de la densité de chaines actives en fonction de la dose d'irradiation, ont permis de mettre en évidence une dégradation par réticulation et coupures de chaines. A partir de modèles statistiques, les cinétiques de ces processus ont pu être estimées. La cinétique de réticulation dépend de la proportion en ENB résiduels après mise en œuvre tandis que la cinétique de coupures apparait indépendante de la composition chimique de nos matériaux et de leur degré de réticulation initial. De plus, ces mêmes modèles suggèrent qu'au-delà d'une certaine dose d'irradiation, les nœuds de réticulation sont progressivement détruits. Nous nous sommes ensuite intéressés aux conséquences de l'irradiation sur les propriétés mécaniques. Cette étude a d'abord été menée à 80°C pour s'affranchir de la présence de cristallites. La seule prise en compte du degré de réticulation ne permet pas d'expliquer les propriétés en rupture ; de plus, si dans tous les cas, l'irradiation conduit à une décroissance de la contrainte à la rupture, nos différents matériaux (préalablement réticulés ou non avant irradiation) montrent une déformation à rupture qui augmente avec la dose contrairement aux matériaux de Planès et al. Des analyses par thermoporosimétrie ont alors permis de mettre en évidence des hétérogénéités de réseau dans les différents matériaux ; elles sont créées dès la réticulation initiale et éventuellement accentuées lors de l'irradiation, plus particulièrement quand celle-ci est effectuée en présence de cristallites. Nous avons alors étudié les propriétés mécaniques d'éprouvettes entaillées pour s'affranchir du rôle de ces hétérogénéités sur l'initiation de fissure. L'évolution de l'énergie de déchirement est corrélée à l'énergie de rupture des matériaux entaillés. Elle peut être décrite qualitativement par le modèle de rupture de Lake et Thomas, à condition de prendre en compte la longueur réelle des masses entre nœuds de réticulation des matériaux irradiés déduite des modèles statistiques. De plus, les propriétés en rupture de tous les matériaux sont améliorées quand ils sont étudiés à 25°C. Leur évolution avec l'irradiation confirme ce qu'avaient trouvé Planès et al. à savoir que la présence de cristallites masque les conséquences de la dégradation ; cet effet est encore plus marqué dans notre cas en raison d'une importante chimie-cristallisation. Des EPDM chargés ATH ont alors été étudiés. Nos résultats confirment que la présence des charges ATH accélère la dégradation. Celle-ci est corrélée à la surface spécifique des charges. En outre, le traitement de surface des charges améliore fortement les propriétés des matériaux mais son effet bénéfique s'estompe avec l'irradiation et devient même pénalisant. La compréhension des propriétés mécaniques en rupture des matériaux chargés s'avère complexe puisque la rupture peut être entrainée par divers processus souvent en compétition telles des décohésions plus ou moins marquées, de la cavitation et la rupture du réseau élastomère. La nature chimique de la matrice a alors toute son importance puisque les contrastes entre ses propriétés mécaniques et celle de l'interface charge-matrice vont piloter les créations de macro-défauts à l'origine de la rupture. L'évolution des propriétés mécaniques des composites testés à 25°C est, comme pour la matrice pure, dépendante de l'évolution de la cristallinité et des propriétés de la phase amorphe. Enfin, plus généralement, ce travail remet en cause la pertinence des critères de durée de vie actuellement utilisés dans l'industrie. Les énergies de rupture étant plus directement corrélées aux paramètres microstructuraux, ne faudrait-il pas plutôt considérer ce paramètre comme critère?

MOTS-CLES : vieillissement – élastomères chargés – propriétés mécaniques – durée de vie

Laboratoire(s) de recherche : MATEIS – équipe PVMH

Directeurs de thèse: L. CHAZEAU et G. VIGIER

Président de jury : P. SOTTA

Composition du jury : L. CHAZEAU, B. FAYOLLE, L. FERRY, Y. GOUTILLE, G. MARQUE, A. RIVATON, P. SOTTA, G.VIGIER.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0053/these.pdf
© [A. De Almeida], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés