HAL
open science

Influence de charges micrométriques sur le vieillissement de composites à matrice polymère

Pierre Pubellier

To cite this version:

Pierre Pubellier. Influence de charges micrométriques sur le vieillissement de composites à matrice polymère. Matériaux. Université Paris-Est, 2017. Français. NNT : 2017PESC1177 . tel-01799045

HAL Id: tel-01799045

https://theses.hal.science/tel-01799045v1

Submitted on 24 May 2018

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.

Thèse de doctorat **Année 2017**

Influence de charges micrométriques sur le vieillissement de composites à matrice polymère

Présentée par Pierre PUBELLIER

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Paris-Est

École doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement
Spécialité : Sciences des Matériaux

Thèse dirigée par Cédric LORTHIOIR
Soutenue le 28 Novembre 2017 devant le jury

Rapporteurs	
FAYOLLE Bruno	*Professeur* (ENSAM ParisTech)
BOURBIGOT Serge	*Professeur* (Université Lille 1)
Examinateurs	
DELOR JESTIN Florence	*Maître de conférences HDR* (Sigma Clermont)
BEN HASSINE Mouna	*Ingénieur-Chercheur* (EDF R&D)
Président du jury	
FAYON Franck	*Directeur de recherche* (CNRS)
Directeur de thèse	
LORTHIOIR Cédric	*Chargé de recherche HDR* (CNRS)
Invité	
MARQUE Grégory	*Ingénieur-Chercheur* (EDF R&D)

Introduction

La forte croissance de la demande énergétique mondiale a de lourdes répercussions aux niveaux économique et écologique, en dépit d'efforts menés pour la réduction des consommations. À l'échelle d'un état, le choix du mode de production de cette énergie peut sembler trivial, à première vue, mais s'articule en réalité autour d'enjeux géopolitiques importants. Il semble ainsi difficile d'infléchir de manière brutale le modèle énergétique d'un état, ce qui augmente de manière importante la durée nécessaire aux transitions énergétiques. En France, le choix de l'énergie nucléaire (71 % de la production électrique en mai 2017), bien que discuté, a assuré et assure encore une électricité à bas coût et à faible émission de CO_2.

Le coût important mis en jeu par la construction des centrales nucléaires, ainsi que par leur entretien, est amorti par leur longue durée de vie. L'extension de cette dernière apparaît donc comme un moyen logique de faire fructifier l'investissement économique et technologique réalisé dans le secteur du nucléaire depuis le début de la deuxième moitié du 20ème siècle. Pour des raisons de sécurité, une telle extension de la durée de vie implique une maîtrise précise des phénomènes de vieillissement mis en jeu pour **tous** les composants d'une centrale. Un vaste travail de recherche a donc été mis en œuvre par EDF Recherche & Développement depuis plusieurs années. L'étude du vieillissement des composants de centrale implique en effet l'évolution, à l'échelle moléculaire comme macroscopique, des propriétés de systèmes pouvant être organiques, inorganiques ou hybrides.

La problématique de la durée de vie des câbles présents dans les centrales a ainsi été abordée par EDF Recherche & Développement. La longueur totale des câbles utilisés au niveau d'une centrale nucléaire dépasse les 1000 km (dont 50 km en bâtiment réacteur). Leur remplacement implique donc un investissement économique dépassant largement leur simple coût d'achat. En effet, les opérations de maintenance peuvent nécessiter l'arrêt temporaire d'un réacteur nucléaire.

La durée de vie des câbles des centrales nucléaires, étudiée par EDF Recherche & Développement, est assujettie à celle de leur gaine isolante. Ces gaines sont des microcomposites souvent constitués de matrices polymères telles que l'EPDM (terpolymère à base d'unités éthylène, propylène et diène) auxquelles sont ajoutées une ou plusieurs charges ainsi que des adjuvants. La durée de vie de ces matériaux a été initialement proposée à 40 ans. Cette durée de vie a progressivement été étendue, au cours des décennies précédentes, et amène EDF Recherche & Développement à considérer, aujourd'hui, une possible extension de 40 ans à 60 ans.

De nombreuses études menées par EDF R&D en partenariat avec d'autres laboratoires de recherche ont cherché à mieux comprendre le vieillissement des gaines isolantes de câbles au sein des centrales nucléaires. Ces études ont permis de répondre à plusieurs questions distinctes : quels sont les mécanismes de dégradation mis en jeu lors du vieillissement thermique et radio-thermique pour les matrices EPDM au sein des centrales[1] ? Quels sont les effets de cette dégradation à l'échelle moléculaire et à l'échelle macroscopique sur les gaines isolantes des câbles[2,3,4] ? Quelle influence possède la formulation de ces matériaux sur leurs cinétiques de dégradation[5-6] ? De nombreux éléments de réflexion ont ainsi été apportés à la compréhension des mécanismes de dégradation de l'EPDM. Bien que ces mécanismes soient désormais bien connus, la présence au sein des microcomposites d'une particule anti-feu, le trihydrate d'aluminium (ATH) a semblé, au cours des études réalisées, modifier le vieillissement de ces matériaux par rapport aux matrices de référence, non-chargées. Cet effet a été interprété de plusieurs manières, parfois contradictoires.

De ce point de vue, une lacune demeure quant à l'effet de la charge ATH, de taille micrométrique, sur la durée de vie de la matrice EPDM dans laquelle elle est introduite[7]. Cet effet n'était pas attendu, puisqu'une particule micrométrique implique une quantité d'interfaces relativement faible. L'ATH ne possède, par ailleurs, aucune compatibilité particulière avec les matrices EPDM. L'objectif principal de cette étude sera donc de mieux comprendre l'origine de l'effet des charges ATH sur la dégradation des matrices EPDM, ainsi que l'éventuelle dépendance de cet effet au mode de vieillissement considéré. Les câbles en centrale, et notamment ceux du bâtiment réacteur, sont en effet soumis tant aux effets du vieillissement thermo-oxydatif que radio-oxydatif. La compréhension du mécanisme impliqué et de son effet sur la dégradation du matériau à l'échelle macromoléculaire devrait ainsi permettre d'aider à la prédiction de la durée de vie des câbles en usage au sein des centrales.

Cela étant, la prédiction d'une durée de vie ne suffit pas à elle seule à permettre l'extension de la durée d'usage des câbles. En effet, il est nécessaire de disposer d'un moyen de contrôler, durant toute la durée d'utilisation de ces matériaux, l'état de dégradation, à l'échelle macromoléculaire, du réseau d'EPDM réticulé de la gaine isolante. Un bon moyen de caractériser cette dégradation serait de disposer de paramètres relatifs à l'évolution au cours du vieillissement de la topologie de réseau. La notion de topologie renvoie, en particulier, à la fraction de chaînes élastiquement actives du réseau ainsi qu'à la distribution de la masse molaire entre nœud de réticulation.

À l'heure actuelle, la durée de vie des gaines est basée sur l'évolution d'une propriété mécanique : l'élongation à la rupture. Lorsque cette dernière n'est plus que de 50 %, le câble est considéré comme ne remplissant plus sa fonction et nécessite donc d'être changé. Ce critère présente un inconvénient vis-à-vis du suivi en service : l'essai associé est un essai destructif, contraignant à mettre en œuvre pour des matériaux en usage.

Dans les élastomères, comme indiqué précédemment, la topologie de réseau détermine directement les propriétés mécaniques d'un matériau à l'échelle macroscopique. Cette relation a amené à choisir la RMN du solide comme outil principal de caractérisation dans cette étude. Cette technique non-destructive constitue, en premier lieu, un moyen avéré de caractériser la topologie d'un réseau élastomère, ce qui permettrait d'en suivre l'évolution au cours du vieillissement. Notons, par ailleurs, que cette technique offre la possibilité de sonder l'interface charge-matrice, région en générale peu accessible par le biais des techniques conventionnelles, du fait de la faible quantité d'interfaces mise en jeu dans les microcomposites.

Le travail qui va être présenté dans ce manuscrit sera divisé en plusieurs parties. Dans un premier temps, et après avoir caractérisé les matériaux à l'état initial, l'effet du vieillissement thermo-oxydatif sur une matrice EPDM réticulée et chargée par des particules d'ATH sera décrit, puis comparé à celui d'une matrice de référence, réticulée mais non-chargée. Ce premier volet de l'étude devrait permettre de préciser les résultats de certains travaux de la littérature, notamment ceux de Gabrielle *et al*[7].

Une démarche identique à la première sera réalisée dans le cas du vieillissement radio-oxydatif afin, à nouveau, de déterminer si un éventuel effet des particules d'ATH sur la matrice d'EPDM réticulée est détectable pour ce mode de vieillissement. La comparaison entre les deux modes de vieillissement devrait apporter des éléments nouveaux pour mieux comprendre les mécanismes de dégradation mis en jeu par ces charges.

L'effet de la quantité de particules d'ATH introduites, ainsi que de leur nature chimique, sur la dégradation thermo-oxydative et radio-oxydative des composites sera ensuite étudiée. Enfin, de manière à approfondir nos résultats, l'exploration de la topologie de réseau aux interfaces charge-matrice sera réalisée. Ces zones interfaciales semblent en effet jouer un rôle clé dans la dégradation des composites EPDM / ATH.

Références bibliographiques

1. Cambon, S., Etude du mécanisme de degradation radiochimique d' un élastomère de type EPDM. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand, 2001.
2. Shabani, A., Thermal and radiochemical of neat and ATH filled EPDM : establishment of structure/properties relationships. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2013.
3. Planes, E., Influence of fillers on mechanical properties of filled rubbers during ageing by irradiation. INSA de Lyon, 2008.
4. Kartout, C., Thermo-oxidative ageing and fracture behavior of an EPDM. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016.
5. Bannouf, W., Kinetic analysis and modeling of physical loss and chemical consumption of a phenol/HALS blend durind the radio-thermal ageing of an EPDM matrix. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2014.
6. De Almeida, A. Mechanical properties and degradation of ATH filled EPDM. INSA de Lyon, 2014.
7. Gabrielle, B.; Lorthioir, C.; Lauprêtre, F., 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), 12392-12400.

Chapitre 1 :
Synthèse Bibliographique

Cette synthèse bibliographique se divise en deux parties. La première abordera des généralités concernant les élastomères réticulés et présentera certaines relations établies entre leur organisation à l'échelle macromoléculaire et leurs propriétés mécaniques. Nous nous attacherons plus précisément à décrire l'organisation des réseaux à l'échelle macromoléculaire, pour laquelle la RMN à l'état solide constitue l'un des outils de caractérisation privilégiés.

La seconde partie concernera le vieillissement thermo-oxydatif et radio-oxydatif des élastomères réticulés. Après avoir présenté les mécanismes mis en jeu par ces modes de vieillissement, dans le contexte des polyoléfines, la synthèse bibliographique sera étendue, plus précisément, aux réseaux d'EPDM. Un intérêt particulier sera finalement accordé aux travaux qui se sont intéressés à l'effet des charges inorganiques sur la dégradation des polyoléfines.

Chapitre 1

1. Définition et propriétés des élastomères 7

a. Notion d'élastomère réticulé 7

i. Élasticité entropique et élasticité vraie[1] 7

ii. Relations entre propriétés mécaniques et topologie de réseau pour les élastomères réticulés 8

iii. Intérêt de la RMN pour la caractérisation de la topologie de réseau 11

b. Défauts dans les élastomères réticulés 12

i. Notions de défauts dans le réseau 12

ii. Intérêt de la RMN pour la caractérisation des défauts de réseaux 13

c. Hétérogénéités de la densité de réticulation dans les réseaux élastomère 15

i. Distribution de la masse molaire entre nœuds de réticulation 15

ii. Apport de la RMN à la détermination de la distribution de la densité de contraintes topologiques 16

d. Généralités sur les réseaux à base d'éthylène-propylène-diène (EPDM) 17

i. Intérêt et synthèse, à l'échelle industrielle, de l'EPDM réticulé 17

ii. Système de réticulation 18

iii. Généralités sur les composites EPDM / ATH 20

iv. Apport de la RMN à la compréhension de l'interphase charge-matrice dans les composites 21

2. Vieillissement thermo-oxydatif et radio-oxydatif des élastomères 23

a. Vieillissement thermo-oxydatif 23

i. Schéma mécanistique pour la thermo-oxydation des polyoléfines 23

ii. Loi d'Arrhenius et prédiction de la durée de vie 26

iii. Thermo-oxydation de l'EPDM réticulé 26

b. Vieillissement sous irradiation 31

i. Interactions entre radiations de hautes énergies et matériaux polymères 31

ii. Schéma mécanistique 32

iii. Dégradation sous irradiation de l'EPDM 33

c. Influence des charges sur les cinétiques de vieillissement des polymères 36

3. Bilan 39

1. Définition et propriétés des élastomères

a. Notion d'élastomère réticulé

L'étape de réticulation consiste, pour un polymère, à relier entre elles, de manière covalente, les chaînes au moyen d'un agent dit « réticulant ». Le matériau obtenu à l'issue de cette étape présente, considéré au-dessus de sa T_g, des propriétés élastiques. En effet, le réseau de chaînes est susceptible d'être écarté de sa configuration initiale, à l'équilibre thermique, par application d'une déformation relativement faible : une telle déformation implique une absence de rupture des chaînes. Après suppression de la déformation, une restitution complète de l'énergie est observée : à l'échelle macroscopique, on observe le matériau retrouver rapidement sa forme de départ.

i. Élasticité entropique et élasticité vraie[8]

La réponse élastique est caractérisée, à l'échelle macroscopique, par une déformation instantanée et réversible et donc par une absence de dissipation d'énergie lors d'un cycle chargement-déchargement. La réponse élastique provient de deux propriétés différentes : l'élasticité vraie et l'élasticité entropique (hyperélasticité)[9].

L'élasticité vraie, d'origine énergétique, peut être interprétée comme une réponse du matériau amenant, lors de la sollicitation, une variation des distances interatomiques (cas des cristaux) ou des longueurs de liaisons et des angles de valence (cas des polymères amorphes). Les variations d'angles de valence et de longueurs de liaisons dominent la réponse à la sollicitation dans les polymères considérés à basse température, c'est-à-dire en-dessous de la température de transition vitreuse, T_g. Il est possible de décrire mathématiquement cet effet en utilisant la loi de Hooke simplifiée, mettant en jeu la contrainte vraie σ au sein du matériau en fonction d'une déformation uniaxiale ε :

$$\sigma = E\varepsilon \qquad (1)$$

σ correspond à la contrainte vraie, E au module élastique du matériau (ces deux grandeurs s'expriment en Pa) et ε à la déformation observée (sans unité).

La contribution de l'élasticité vraie dans la réponse à la sollicitation n'est pas dépendante de la température et ne domine plus la réponse d'un polymère lors que la température dépasse largement la T_g. Une deuxième contribution devient en effet non-négligeable, à ces températures : l'élasticité entropique ou hyperélasticité.

L'hyperélasticité d'un matériau polymère a pour origine les mouvements browniens des chaînes du système. En effet, la baisse du nombre de conformations permises pour ces chaînes lors de la sollicitation mécanique va diminuer l'entropie du système. La suppression de la contrainte permettra à l'entropie de ré-augmenter : les chaînes vont réadopter une conformation de type pelote statistique. Ce type de comportement peut être illustré par la formule *(2)*, indiquant la force K nécessaire pour maintenir les deux extrémités d'une chaîne en pelote statistique à une distance R l'une de l'autre :

$$K = \frac{3k_B TR}{<R_0{}^2>} \quad (2)$$

k_B est la constante de Boltzmann et T la température absolue. R correspond à l'écart entre les deux extrémités d'une chaîne en conformation de type pelote statistique. $<R_0^2>$ est la valeur quadratique moyenne de la distance bout à bout, à l'équilibre thermique.

Le terme entropique $k_B T$ est le facteur énergétique impliqué lors d'un écart à la distance quadratique moyenne $<R_0^2>$. Plus la température augmentera, plus la raideur K associée à une chaîne polymère sera élevée. Dans le cas des réseaux de notre étude, considérés bien au-dessus de T_g (T_g + 80 °C), la réponse d'origine entropique prédomine ainsi largement sur celle relative à l'élasticité vraie.

La dénomination usuelle d'élastomère ne fait pas l'unanimité au sein de la communauté scientifique. La définition IUPAC est relative à tout matériau présentant une « élasticité caoutchoutique »[10] (autre dénomination de l'hyperélasticité). Cependant, dans les faits, le terme « élastomère » désigne plutôt les matériaux macromoléculaires présentant un comportement hyperélastique couplé à une absence de déformation plastique lors d'une sollicitation mécanique. Ces deux propriétés cantonnent la définition aux polymères réticulés. Des exceptions sont néanmoins possibles, à l'exemple des réseaux formés par interactions supramoléculaires[11], également qualifiés d'élastomères. Dans ce manuscrit, nous nous intéresserons plus particulièrement aux « élastomères réticulés ».

ii. Relations entre propriétés mécaniques et topologie de réseau pour les élastomères réticulés

L'organisation d'un réseau amorphe peut être représentée, à l'échelle macromoléculaire, comme indiqué sur la Figure 1. Cette organisation se décrit par la fraction de portions de chaînes élastiquement actives, c'est-à-dire réticulées à leurs deux extrémités, dans le réseau ainsi que par la distribution de la masse molaire entre deux nœuds de réticulation. Ces grandeurs sont regroupées sous le terme : « topologie de réseau ».

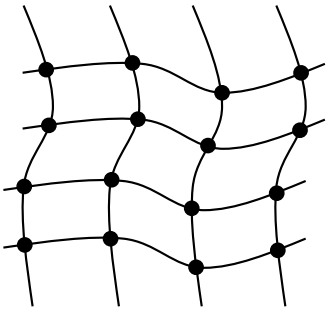


Figure 1 : Représentation schématique d'un réseau élastomère idéal, présentant une seule valeur de masse molaire entre nœuds de réticulation.

La modélisation des propriétés mécaniques d'un tel réseau se fait en étendant les propriétés d'hyperélasticité d'une chaîne isolée à un réseau de chaînes. Cette extrapolation est réalisée par le biais de plusieurs modèles, dont les hypothèses de départ sont communes[8] :

- Les portions de chaînes entre nœuds de réticulation peuvent être décrites comme des segments de Kühn.
- La statistique des chaînes du réseau (rayon de giration, distance bout-à-bout) est la même que celle des chaînes isolées.
- Les jonctions entre chaînes (nœuds de réticulation) ne perturbent pas les conformations et les distances quadratiques moyennes des chaînes.
- Toutes les chaînes contribuent de manière égale au nombre d'états conformationnels possibles du réseau.
- La déformation du réseau se fait sans variation de volume.

L'un des modèles les plus basiques pour décrire le comportement d'un tel matériau sous sollicitation mécanique est le modèle affine, proposé par Flory[12]. Ce modèle considère que les jonctions de chaînes se déplacent dans l'espace en suivant le mouvement de la matière lors de la déformation, d'où le terme de modèle « affine ». Les jonctions sont par ailleurs exemptes de fluctuations thermiques. L'expression de la contrainte nominale induite dans le matériau, lors d'une déformation uniaxiale n'impliquant pas de variation du volume pour l'échantillon, est la suivante :

$$\sigma_{N(affine)}^{uniaxiale} = \frac{E}{3}\left(\lambda_1 - \frac{1}{{\lambda_1}^2}\right) \qquad (3)$$

λ_1 correspond au taux d'extension (longueur observée sur longueur initiale) selon l'axe de sollicitation mécanique. E est le module d'Young et peut s'écrire comme :

$$E = 3N_{ch}k_BT = \frac{3\rho RT}{\overline{M_c}} \qquad (4)$$

Avec N_{ch}, le nombre de portions de chaînes élastiquement actives par unité de volume et k_B la constante de Boltzmann. ρ est la masse volumique du réseau, R la constante des gaz parfaits et $\overline{M_c}$ la masse molaire moyenne entre deux nœuds de réticulation.

La contrainte observée en réaction à une déformation est donc directement reliée à deux paramètres propres aux élastomères réticulés : la masse volumique et la masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation.

James et Guth sont à l'origine du premier modèle[13] cherchant à représenter le comportement mécanique de ces réseaux lors de l'application d'une déformation réversible. Ce modèle, qualifié de « fantôme », est similaire au modèle affine mais présente une particularité supplémentaire : il suppose des fluctuations des positions des jonctions entre portions de chaînes élastiquement actives, indépendamment de la déformation appliquée au réseau. Les portions de chaînes peuvent ainsi fluctuer indépendamment d'un réseau immatériel, donc qualifié de « fantôme ».

Ces deux modèles (affine / fantôme) ne modélisent le comportement des réseaux élastomères sous traction unixiale qu'aux faibles, voire très faibles déformations. Le modèle affine surestime en effet largement la contrainte aux grandes déformations, là où le réseau fantôme la sous-estime.

L'approche semi-empirique de Mooney[14] et Rivlin[15] a consisté à modifier l'expression de la variation d'énergie libre du réseau pour y introduire deux constantes expérimentales, C_1^{MR} et C_2^{MR}. L'expression de la contrainte nominale devient :

$$\sigma_N^{uniaxiale} = 2\left(\lambda_1 - \frac{1}{\lambda_1{}^2}\right)\left(C_1^{MR} + \frac{C_2^{MR}}{\lambda_1}\right) \qquad (5)$$

Cette approche a permis de décrire parfaitement la courbe contrainte-déformation jusqu'à des taux d'extension intermédiaires ($\lambda \approx 3$). Elle tient cependant compte d'une statistique Gaussienne des chaînes lors de l'application de la sollicitation mécanique, ce qui n'est plus le cas pour le réseau soumis à de fortes déformations ($\lambda > 3$). Notons qu'afin de tenir compte d'une statistique non-gaussienne des chaînes sous étirement, la statistique de Langevin peut être combinée à ce modèle pour améliorer la description des résultats expérimentaux obtenus aux grandes déformations.

Les modèles succinctement présentés ici intègrent comme principale donnée d'entrée la masse molaire moyenne entre deux jonctions covalentes (nœuds de réticulation) dans le réseau. Toute modélisation précise des propriétés mécaniques macroscopiques d'un matériau élastomère nécessitera donc l'entrée d'une valeur correcte pour la grandeur M_c, la masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation.

iii. Intérêt de la RMN pour la caractérisation de la topologie de réseau

Dans un réseau polymère, la notion d'ordre local, c'est-à-dire la probabilité de trouver, localement, un enchaînement régulier d'atomes, résulte de la présence de contraintes topologiques. Ces contraintes peuvent correspondre à des enchevêtrements[16] (cas d'un fondu de polymère de masse molaire largement supérieure à la masse molaire entre enchevêtrements) ou encore de jonctions permanentes, à l'instar des nœuds de réticulation[17] (cas d'un réseau polymère).

Cohen-Addad a montré que la présence de cet ordre local, lié à l'existence de contraintes topologiques, conduisait à un signal de relaxation transverse ^{1}H intégrant à la fois la relaxation d'un solide et d'un liquide[18]. Basée sur l'existence de cette propriété, la RMN a permis à de nombreuses reprises de mieux caractériser et comprendre les réseaux élastomères[19,20]. La contribution « solide » est, en effet, directement reliée aux nombres de nœuds de réticulation dans le réseau. Le signal de relaxation transverse ^{1}H est enregistré, au cours d'une expérience de RMN, lors du retour à l'équilibre de l'aimantation transversale d'un système de spins. Aussi, en pratique, pour des élastomères réticulés considérés au-dessus de T_g, la mesure d'un signal de relaxation transverse ^{1}H permet de déterminer la réduction de mobilité segmentaire apportée par les nœuds de réticulation[21]. De manière plus quantitative, une valeur de la masse molaire moyenne entre contraintes topologiques peut également être estimée par le biais de ces expériences[22].

La valeur de la masse molaire entre contraintes topologiques est obtenue à partir de la mesure d'une interaction nucléaire, le couplage dipolaire entre noyaux (couplage ^{1}H-^{1}H, en général). Ce dernier est moyenné par les mouvements de réorientations entre jonctions de chaînes ce qui le relie de manière directe à la masse molaire moyenne entre deux contraintes topologiques, comme schématisé sur la Figure 2. Lorsque l'écart entre deux contraintes topologiques augmente, le couplage dipolaire diminue de plus en plus, moyenné par des mouvements de réorientation de plus en plus importants.

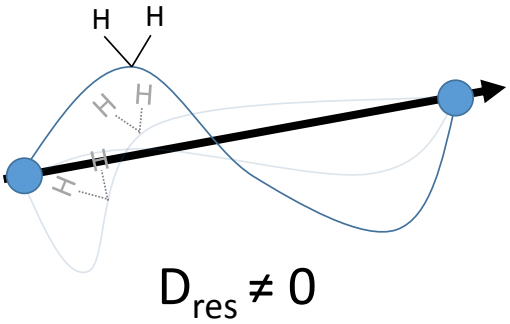


Figure 2 : Représentation schématique d'une paire de protons présentant un couplage dipolaire ^{1}H-^{1}H dit « résiduel », D_{res}, non-moyenné à 0 par les mouvements moléculaires du fait de la présence de contraintes topologiques aux extrémités de la chaîne.

Dans le cas d'un réseau pour lequel les nœuds de réticulation prédominent, cette masse molaire peut être associée à M_c, la masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation. Simon *et al* ont par exemple estimé la valeur de M_c à partir du couplage résiduel ^1H-^1H pour des réseaux de poly(styrène-butadiène) (SBR) réticulés au souffre. Ils ont montré une bonne corrélation entre les valeurs de M_c déterminées et les résultats expérimentaux obtenus lors d'essais de traction uniaxiale[23].

b. Défauts dans les élastomères réticulés

i. Notions de défauts dans le réseau

Le réseau élastomère idéal, présenté sur la Figure 1, est très éloigné du cas des réseaux réticulés en masse pour lesquelles on constate bien souvent l'apparition de défauts dans l'organisation macromoléculaire (topologie). Ces défauts impliquent un certain nombre de portions de chaînes « inactives » mécaniquement et doivent être pris en compte afin de prédire le comportement mécanique de ce type de matériau de la manière la plus précise possible. De tels défauts sont représentés sur la Figure 3.

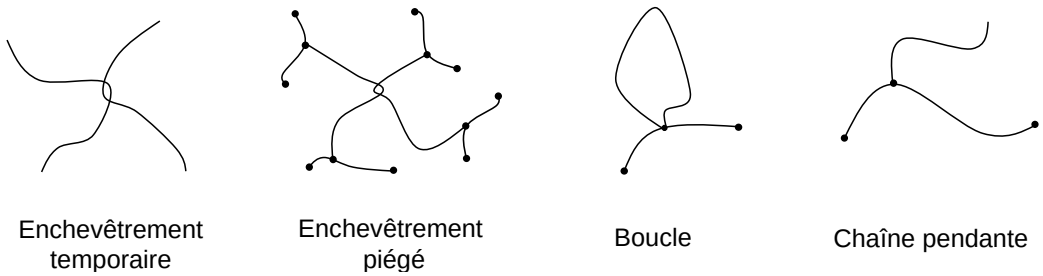


Figure 3 : Représentation schématique de défauts présents au sein d'élastomères réticulés.

Les enchevêtrements piégés par la réticulation, présentés en Figure 3, contribuent à la densité globale de chaînes élastiquement actives et peuvent être intégrés au modèle affine de la section a.*i* en décomposant le module E en une somme de deux termes :

$$E = E_{covalent} + E_{enchevêtrement} = 3\rho RT\left(\frac{1}{M_c} + \frac{1}{M_e}\right) \quad (6)$$

M_e correspond à la masse molaire moyenne entre enchevêtrements. Notons qu'il est ici fait l'approximation que les valeurs de M_c et de M_e sont peu distribuées et peuvent se résumer à leurs valeurs moyennes.

Les boucles ainsi que les chaînes pendantes formées au cours du processus de réticulation ne sont pas censées influer, au premier ordre, sur le module élastique du réseau. Andrady *et al* ont montré, pour des réseaux modèles de poly(diméthylsiloxane) (PDMS), que les chaînes pendantes peuvent jouer le rôle de « diluant » dans le réseau en diminuant le nombre de chaînes élastiquement actives par unités de volume. Les chaînes pendantes abaissent également la fonctionnalité des jonctions de chaînes[24]. Yamazaki *et al* ont proposé une conclusion similaire pour des réseaux de PDMS contenant des chaînes pendantes de masse molaire contrôlée,

inférieure à la masse molaire critique entre enchevêtrements[25]. Dans ce type de réseaux, les chaînes pendantes ne contribuent pas aux propriétés élastiques et donc, à la densité de chaînes élastiquement actives, mais uniquement au caractère dissipatif du matériau[26,27,28].

ii. Intérêt de la RMN pour la caractérisation des défauts de réseaux

L'un des principaux atouts de la mesure des signaux de relaxation en RMN (mais également de la mesure des montées des cohérences à deux quanta) réside dans l'estimation précise de la fraction de plusieurs types de défauts[29] (voir Figure 2). De telles informations sont très importantes pour la compréhension des relations propriétés-structure dans les élastomères[30].

Contribution des enchevêtrements piégés

Litvinov *et al* ont pu déterminer, pour une matrice d'EPDM amorphe réticulé, la valeur de la masse molaire moyenne à partir du couplage dipolaire résiduel ^{1}H-^{1}H. En effectuant les mêmes mesures, à l'état gonflé dans le *n*-hexane, ces auteurs ont séparé les contributions dues aux nœuds de réticulation de celles dues aux enchevêtrements piégés, ainsi qu'aux enchevêtrements temporaires des chaînes du réseau[31]. Ils ont ainsi pu décomposer la masse molaire entre contraintes topologiques, déterminée par RMN, en différentes contributions, et ont proposé une relation entre ces contributions et le nombre total de nœuds de réticulation, comme indiqué en Figure 4. La quantité de nœuds a été calculée à partir du taux de conversion des insaturations présentes au niveau des unités diène du copolymère. Ce taux a été déterminé, après réticulation, par spectroscopie Raman. Il a été supposé que la création d'un nœud de réticulation s'accompagnait systématiquement de la conversion de deux insaturations.

Figure 4 sous Copyright :

Litvinov, V. M., Barendswaard, W. & Duin, M. v. The Density of Chemical Crosslinks and Chain Entanglements in Unfilled EPDM Vulcanizates as Studied with Low Resolution, Solid State 1H NMR. *Rubber Chemistry and Technology* **71**, 105-118

Figure 4 : Évolution de la masse molaire moyenne entre contraintes topologiques (M_{cc+EN}) en fonction de la masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation M_{cc}, déterminée à partir du taux de conversion des unités diène. « EN/TR » correspond aux enchevêtrements piégés et « EN/TE », aux enchevêtrements temporaires du réseau. D'après Litvinov et al [31].

Chaînes libres

Garrido *et al* ont introduit des chaînes de faible masse molaire (3000 - 10000 g.mol^{-1}) au sein d'un réseau de PDMS tétrafonctionnel[32]. Ils ont pu montrer le ralentissement de la diffusion de ces chaînes libres, sous l'influence des nœuds de réticulation, par rapport au cas de chaînes placées dans le fondu de polymère équivalent. Plus récemment, Campise *et al*[33] se sont intéressés, par RMN, au comportement de chaînes de PDMS de masse molaire élevée (21 300 g.mol^{-1}), supérieure à la masse molaire entre enchevêtrements ($M_{e(PDMS)} \approx 10\,000$ g.mol^{-1}), introduites au sein d'un réseau modèle de PDMS ($M_c = 21\,300$ g.mol^{-1}). Ces auteurs montrent, par le biais de mesures des cohérences à deux quanta ^{1}H (DQ ^{1}H), une contribution significative de ces chaînes libres enchevêtrées à la quantité de portions de chaînes élastiquement actives. Un tel résultat indique que les enchevêtrements non-piégés sont susceptibles de contribuer, dans une certaine mesure, aux propriétés élastiques du matériau. La contribution des portions de chaînes enchevêtrées à la valeur de masse molaire moyenne entre contraintes topologiques, déterminée par RMN, dépend de la dynamique segmentaire (temps de corrélation) qui caractérise la réorientation de ces portions dans l'espace. Ces mouvements de réorientation sont affectés par la température ainsi que par le nombre d'enchevêtrements dans lesquels elles sont impliquées.

Chaînes pendantes

La contribution des portions de chaînes enchevêtrées à l'élasticité du réseau ne concerne pas seulement les chaînes libres de masse molaire élevée et donc, enchevêtrées. En effet, les chaînes pendantes, lorsqu'elles sont de masse molaire suffisante, sont également enchevêtrées et contribuent, dans une certaine proportion, à l'élasticité du réseau (voir Figure 5). Campise *et al* précisent dans leurs travaux que le désenchevêtrement d'une chaîne pendante par le processus de rétraction de bras est associé à un temps de corrélation bien plus élevé que celui associé au processus de reptation d'une chaîne libre de masse molaire identique[26]. Leur contribution à l'élasticité sera donc, à masse molaire identique, plus élevée.

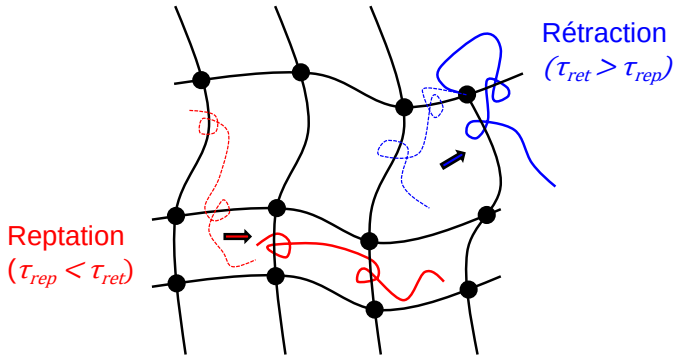


Figure 5 : Représentation schématique d'un réseau polymère présentant des défauts de topologie. Les chaînes pendantes (en bleus) et les chaînes libres (en rouge) de masse molaire suffisamment élevée ($M >> M_e$) sont susceptibles d'être enchevêtrées. Le temps nécessaire à l'oubli de la configuration initiale est plus élevé pour une chaîne pendante que pour une chaîne libre.

Campise *et al* ont montré, toujours par le biais de mesures d'expériences RMN DQ ^{1}H, qu'à l'échelle de temps sondée par l'expérience certaines chaînes possédaient une masse molaire trop importante pour que toutes leurs portions puissent être considérées comme s'étant réorientées de manière isotrope dans l'espace. Ainsi, si les portions de chaînes pendantes ou libres ayant pu s'affranchir de leur contraintes topologiques se comportent comme un diluant pour le réseau, les portions toujours enchevêtrées contribuent à la population des chaînes élastiquement actives[34]. Cet équilibre est susceptible de varier avec la température.

c. Hétérogénéités de la densité de réticulation dans les réseaux élastomère

i. Distribution de la masse molaire entre nœuds de réticulation

Lors d'une étape de réticulation à l'état fondu (soufre, peroxyde), il n'est en général pas possible d'obtenir une seule valeur pour la masse molaire entre nœuds de réticulation, M_c. Une distribution de M_c est souvent à considérer. La distribution de M_c modifie les propriétés mécaniques du réseau formé et complexifie leur prédiction.

Les travaux de Mark *et al* réalisés sur des réseaux bimodaux modèles de PDMS (chaînes courtes ≈ 500 g.mol^{-1} ; chaînes longues ≈ 21000 g.mol^{-1}) peuvent aider à la compréhension du rôle des hétérogénéités de réticulation. Ces auteurs ont montré une augmentation significative de la contrainte à la rupture et de l'énergie de rupture, par rapport au cas des réseaux monomodaux associés aux deux types de précurseurs considérés[35]. Une proportion de chaînes courtes supérieure à 95 % entraîne en revanche l'apparition d'un comportement fragile, ces dernières limitant la capacité d'élongation du réseau.

Par ailleurs, l'introduction au sein d'un réseau d'hétérogénéités spatiales de la densité de réticulation, c'est-à-dire l'existence de zones faiblement réticulées côtoyant d'autres zones plus fortement réticulées, diminue de manière importante les performances à la rupture du matériau étudié. Ces hétérogénéités peuvent en effet être à l'origine de l'initiation de fissures dans le matériau. Elles peuvent résulter du mode de réticulation choisi[36] (voir Figure 6) ou des conditions de réticulation[37].

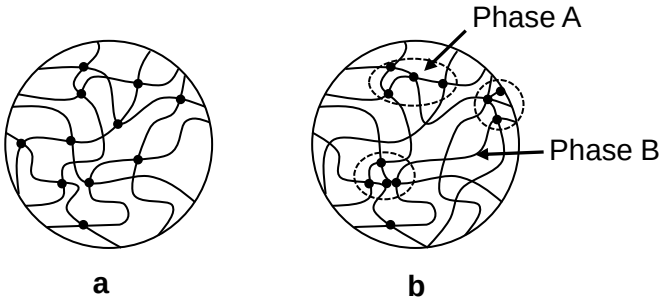


Figure 6 : Représentation schématique des densités de réticulation obtenues après une réticulation au peroxyde (a), au souffre (b)[36].

Les deux exemples précédents montrent l'influence importante de la distribution de la densité de réticulation sur les propriétés mécaniques d'un réseau élastomère, notamment en ce qui concerne les propriétés à la rupture de ce dernier. Aussi, la simple valeur moyenne de M_c ne pourra suffire à prédire le comportement de réseaux industriels, réticulés au soufre ou au peroxyde et présentant donc, vraisemblablement, une telle distribution de M_c.

ii. Apport de la RMN à la détermination de la distribution de la densité de contraintes topologiques

Comme indiqué précédemment, la mesure du signal de relaxation transverse ^{1}H permet, théoriquement, de déterminer la masse molaire moyenne entre contraintes topologiques, comme cela a été reporté à de nombreuses reprises pour les élastomères réticulés[21,23,38]. Il est possible, dans le cas d'une faible contribution des enchevêtrements à la densité de contraintes topologiques, de considérer cette masse molaire moyenne comme équivalente à la masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation. Ce parallèle ne sera pas réalisé dans notre étude et nous utiliserons dans la suite de ce manuscrit, sauf mention contraire, le terme de « masse molaire entre contraintes topologiques » pour désigner les valeurs de masses molaires entre contraintes déduites d'expériences RMN.

Si la valeur de masse molaire moyenne entre contraintes topologiques, obtenue par les expériences de relaxation transverse ^{1}H, est généralement une valeur moyenne, certains auteurs ont également proposé d'en déduire la distribution[39]. Cependant, la démarche consistant à déterminer la masse molaire moyenne entre contraintes topologiques, via la détermination du couplage dipolaire résiduel ^{1}H-^{1}H par relaxation transverse ^{1}H, a récemment été montrée comme étant sujette à différents artefacts[40]. Ces critiques ont conduit à l'utilisation d'une séquence plus adaptée à la détermination de ce couplage, celle de Baum et Pines[41] améliorée par Saalwächter[42].

L'utilisation de cette méthode permet de déterminer la valeur du couplage dipolaire résiduel dans un réseau, ainsi que sa distribution et donc, la distribution de la masse molaire moyenne entre contraintes topologiques. L'utilisateur reste libre de choisir la forme générale de cette distribution (monomodale[43], bimodale[44], gaussienne[45] notamment), ce qui implique de choisir une distribution raisonnable physiquement pour le réseau considéré. La Figure 7 montre un exemple de résultats obtenus par Chassé *et al* en utilisant la séquence Baum et Pines / Saalwächter pour caractériser la distribution du couplage dipolaire résiduel (relié à la masse molaire entre contraintes topologiques) de réseaux de PDMS modèles[43]. Le premier réseau est réticulé en solution très diluée, à partir de chaînes fonctionnalisées aux extrémités, ce qui se traduit par une masse molaire entre nœuds de réticulation bien définie. Le second est réticulé dans les mêmes conditions, mais à partir de chaînes présentant des doubles liaisons positionnées aléatoirement. Ce deuxième réseau est donc beaucoup plus hétérogène, du point de vue de la densité de réticulation.

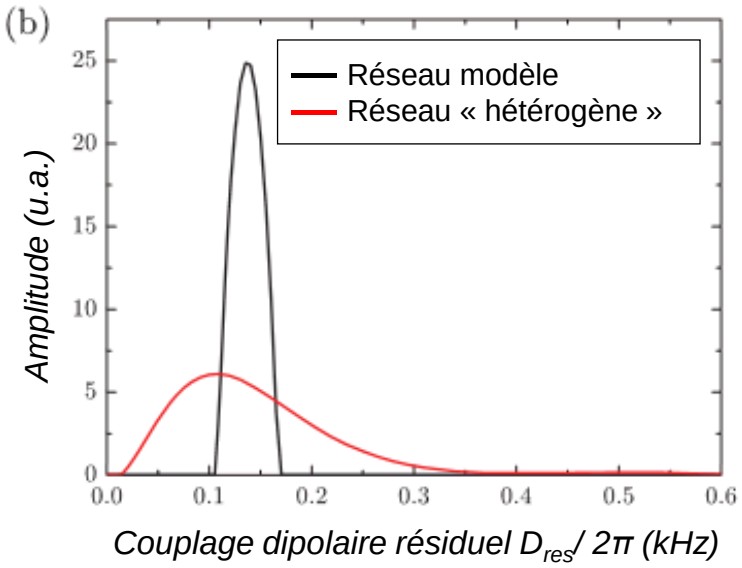


Figure 7 : Allure des distributions du couplage dipolaire résiduel (associées aux distributions de la densité de contraintes topologiques) pour un réseau de PDMS modèle et un second présentant une distribution très large de la masse molaire entre contraintes topologiques.

La distribution des contraintes topologiques obtenue par cette approche implique les nœuds de réticulation mais également les autres contraintes topologiques du réseau (comme les enchevêtrements ou les cristallites dans le cas de réseaux semi-cristallins). Ces contraintes contribuent en effet toutes, de manière différente, aux valeurs du couplage dipolaire résiduel obtenues[46].

d. Généralités sur les réseaux à base d'éthylène-propylène-diène (EPDM)

i. Intérêt et synthèse, à l'échelle industrielle, de l'EPDM réticulé

Les premiers copolymères à base d'unités éthylène et propylène (EPR) sont apparus dans les années 50. Possédant des propriétés élastiques à l'état amorphe, ces matériaux n'ont pas été autant employés que l'EPDM par la suite. La principale difficulté à leur utilisation provient de leur mise en forme et, plus précisément, du processus de réticulation : la réticulation de ces matériaux ne peut être réalisée qu'à l'aide de peroxyde, du fait de la saturation totale des liaisons carbone-carbone. Cette réticulation doit par ailleurs s'effectuer à hautes températures, pendant des durées importantes ce qui entraîne bien souvent, en présence des espèces radicalaires nécessaire à la réticulation, la dégradation précoce des matériaux. Cette dégradation est d'autant plus importante que la fraction d'unités propylène introduite dans le matériau est élevée[47].

L'introduction d'une faible fraction d'insaturations dans le réseau, par le biais des unités diène, augmente de manière significative l'efficacité de la réticulation au peroxyde. Les terpolymères éthylène-propylène-diène (EPDM) réticulés ont ainsi trouvé une application industrielle dans le secteur de la câblerie. Ils sont susceptibles d'être formulés aves une quantité importante de charges et de plastifiants et présentent une bonne résistance au vieillissement thermique, à l'humidité, à l'ozone et à l'oxydation[48]. Ces élastomères peuvent être semi-cristallins ou amorphes en fonction de la proportion d'unités propylène introduites dans la formulation initiale. Une fraction importante d'unités propylène (≈ 35 mol % ou plus) empêche en effet la cristallisation des longues séquences composées d'unités éthylènes[49].

Les EPDM sont principalement synthétisés par polymérisation en solution, dans un hydrocarbure aliphatique (hexane, pentane), par réaction des différents monomères en présence d'un catalyseur de type Ziegler-Natta. Le choix du diène varie d'une formulation à une autre, trois types de diènes parmi les plus utilisés étant le 1,4-hexadiène (HD), le 5-éthylène 2-norbornène (ENB) et le dicyclopentadiène (DCPD).

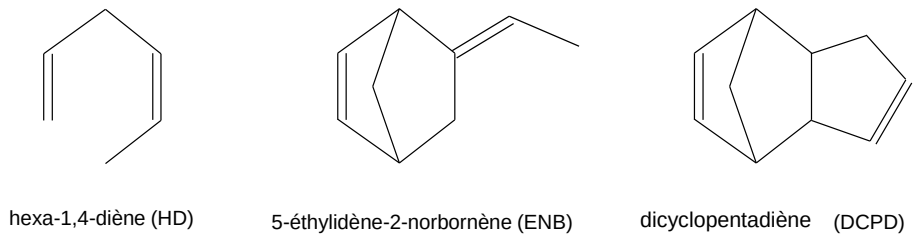


Figure 8 : Principaux diènes entrant dans la composition chimique des EPDM

Ces monomères présentent deux liaisons diéniques : la première permet l'adjonction du monomère à la chaîne principale lors de la polymérisation. La seconde est éventuellement consommée par les radicaux formés lors de la décomposition du peroxyde au cours de l'étape de réticulation[50], ce qui conduit à la formation du réseau.

ii. Système de réticulation

Les EPDM peuvent être réticulés au soufre ou bien à l'aide de peroxydes. La réticulation au peroxyde est plus coûteuse que celle au soufre, mais plus simple à mettre en œuvre : elle peut opérer même en l'absence de doubles liaisons et ne nécessite ni activateurs ni accélérateurs de réticulation[51].

Les ponts disulfure formés lors de la vulcanisation présentent une faible énergie de liaison ($E_{S\text{-}S}$ = 205 kJ.mol^{-1} et $E_{C\text{-}S}$ = 268 kJ.mol^{-1}) et sont supposés, lorsque le réseau est soumis à une contrainte mécanique, se rompre puis de se reformer[52]. Ce processus permet au matériau de s'accommoder à la contrainte et lui confère une déformation à la rupture élevée. En termes de résistance au vieillissement thermique, cependant, la faible énergie de dissociation de ces liaisons disulfure constitue un handicap par rapport à la réticulation au peroxyde. Les réseaux réticulés au peroxyde possèdent, en effet, une thermo-stabilité plus intéressante de par l'énergie de dissociation élevée ($E_{C\text{-}C}$ = 352 kJ.mol^{-1}) associée aux ponts C-C formés.

Le mécanisme de réticulation au peroxyde des EPDM-ENB, tel qu'il est rapporté dans la littérature, est reporté sur la Figure 9.

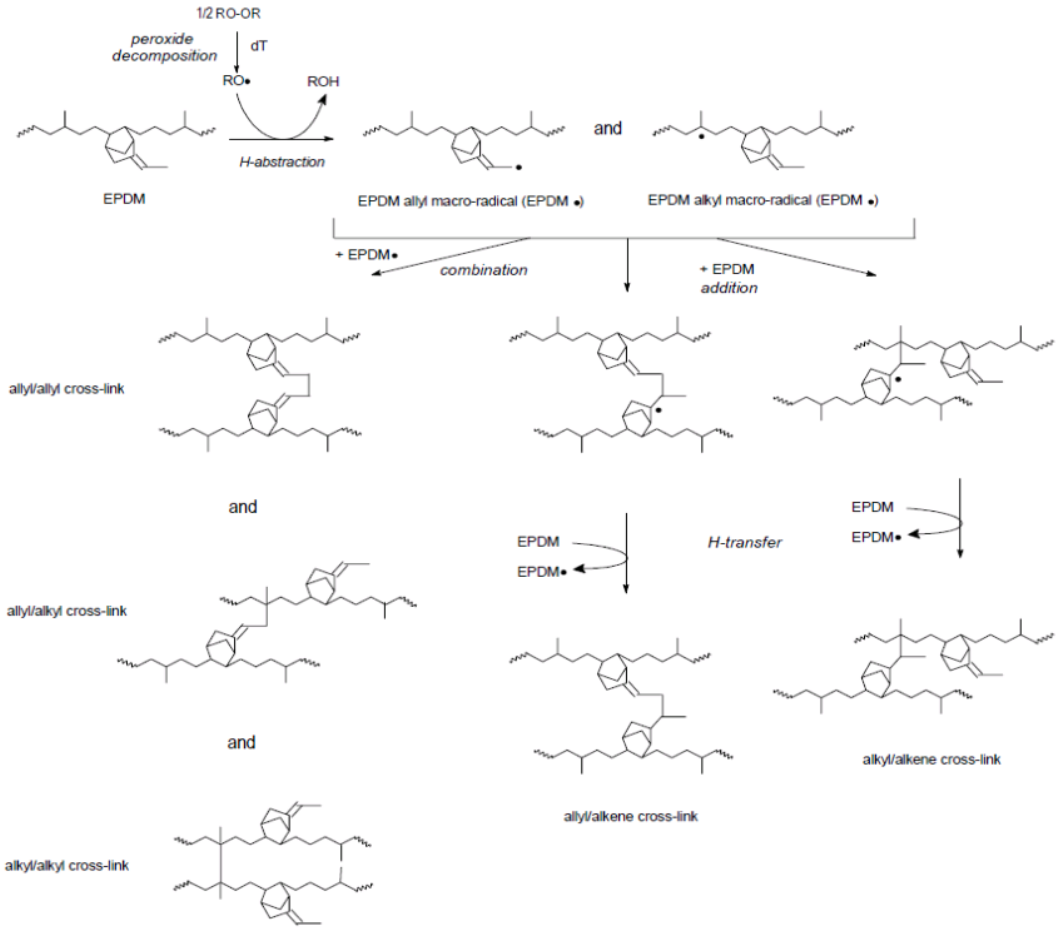


Figure 9 : Mécanismes de réticulation des EPDM (ENB). Reprinted with permission from Orza et al[21]. Copyright (2007) American Chemical Society.

Les radicaux formés lors de la décomposition du peroxyde à haute température ne sont pas inclus dans le réseau formé. Très instables, ils arrachent en réalité un hydrogène, le plus labile possible, dans leur voisinage, ce qui conduit à la création d'un macro-radical P° (Figure 9). Le macro-radical formé peut dès lors :

- Arracher un hydrogène labile à une autre (ou à la même) chaîne macromoléculaire, ce qui maintient l'existence d'un radical P° (transfert d'hydrogène).
- Se recombiner à un autre macroradical, créant ainsi un nœud de réticulation (combinaison).
- S'additionner sur un site favorable proche (addition).

Les hydrogènes les plus labiles du système sont ceux présents en α de la liaison diénique. Ce sont donc eux, ainsi que ceux situés en α des unités propylènes, qui sont susceptibles d'être arrachés les premiers. Le mécanisme d'addition, en compétition avec celui de combinaison, s'effectue préférentiellement au niveau de la double liaison. L'addition maintient l'existence d'un

macroradical, après création du nœud de réticulation, ce qui permet de propager le processus par arrachage d'un nouvel hydrogène labile.

iii. Généralités sur les composites EPDM / ATH

L'adjonction de charges à un matériau polymère peut permettre d'améliorer de manière significative de nombreuses propriétés. L'EPDM ne fait pas exception et peut présenter dans ses formulations commerciales plusieurs types de charges ou de plastifiants. L'une des charges les plus utilisées dans les câbles à base d'EPDM est le tri-hydrate d'aluminium ou tri-hydroxide d'aluminium (ATH). Cette charge inorganique, souvent de taille micrométrique, est ajoutée au réseau pour en améliorer les propriétés anti-feux[3]. Les fumées dégagées lors de la combustion sont non-toxiques, ce qui est nécessaire à leur emploi à l'échelle industrielle[53].

Le tri-hydrate d'aluminium existe sous 4 formes cristallographiques différentes : la Gibbsite, la Bayerite, la Nordstrandite et la Doyleite. La Bayerite correspond à une structure lamellaire, dont la représentation est donnée en Figure 10.

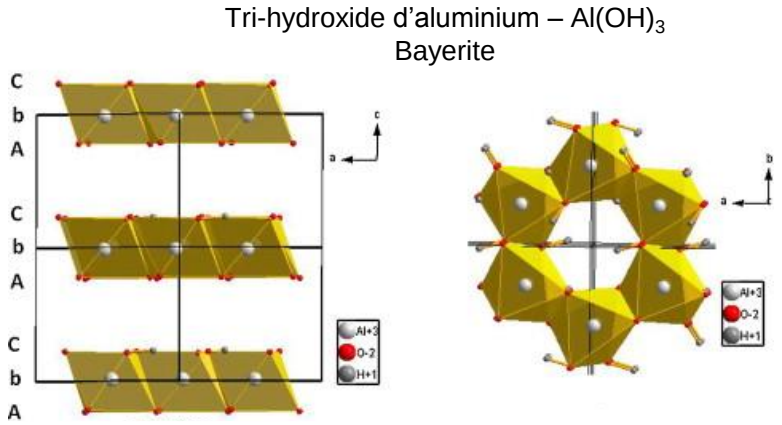


Figure 10 : Structure cristallographique de la Bayerite. D'après Narayan et al[54].

La dégradation thermique de ces charges s'effectue en deux temps[55] et entraîne au final une perte de 35 % environ de la masse initiale de la charge :

- Le premier régime, observé jusqu'à 225 °C, correspond au départ de l'eau libre du matériau.
- Le deuxième régime, vers 300 °C, correspond à la déshydratation de la charge par transformation des hydroxydes en eau. La réaction nécessite environ 1 kJ de chaleur par gramme d'ATH, ce qui limite l'énergie pouvant être utilisée par la combustion. Par ailleurs, l'eau libérée refroidit le système et dilue les gaz dans la zone de flamme.

Les charges ATH doivent être ajoutées à la matrice en quantités très importantes pour atteindre les propriétés anti-feu nécessaires à leur usage en centrale. Certaines formulations EPDM / ATH, pour les gaines de câbles en usage au sein du parc nucléaire EDF, impliquent ainsi des taux d'ATH de l'ordre de 100 phr (100 grammes d'ATH pour 100 grammes d'EPDM). Notons que ces formulations font parfois intervenir des charges ATH fonctionnalisées en surface

par un agent alkoxysilane, afin d'améliorer la compatibilité de ces particules avec le réseau d'EPDM dans lequel elles sont introduites.

iv. Apport de la RMN à la compréhension de l'interphase charge-matrice dans les élastomères chargés

L'introduction de charges dans les polymères pour en améliorer les propriétés, ou en diminuer le coût, est une thématique de recherche largement abordée dans la littérature[56,57]. Le rôle de l'interface charge-matrice sur les propriétés des polymères est en effet important et peut devenir non-négligeable dans le cas des nano-composites : dans de tels systèmes, la quantité d'interfaces mise en jeu est de plusieurs ordre de grandeur supérieure à celle des microcomposites. La RMN a pu apporter des éléments pertinents pour aider à mieux comprendre le comportement du polymère aux interfaces charges-matrice.

Berriot *et al* ont montré, pour des réseaux de poly(acrylate) chargés par des particules de silices fonctionnalisées et non-fonctionnalisées au niveau de leur surface, que l'introduction de la charge augmentait la densité de contraintes topologiques dans le réseau élastomère[58]. Ces contraintes topologiques additionnelles ont été localisées à l'interphase charge-matrice. Dans ces zones interfaciales, l'augmentation des contraintes locales dépend de la force des interactions développées entre la surface de la charge et la matrice polymère[59]. L'épaisseur de matrice contrainte est de 1 nm, à 60 °C, pour des particules de silices non-fonctionnalisées et de 2 nm (4 - 5 % mol du réseau), à la même température, pour des particules de silices fonctionnalisées. Une augmentation de la température fait disparaître progressivement les interactions physiques charge / matrice et ramène l'épaisseur de cette couche, considérée comme vitreuse, à zéro. Cette donnée est cruciale pour modéliser le comportement mécanique d'élastomères nano-chargés : une telle interaction augmente de manière significative le renfort induit par la charge pour le composite.

Ces résultats sont en accord avec ceux reportés récemment par Papon *et al* pour des systèmes similaires à base de poly(acrylate), nano-chargés par des particules de silice fonctionnalisées afin de moduler les interactions charge-matrice[60]. Ces auteurs ont montré que la dynamique des chaînes à l'interface était modifiée et que ces hétérogénéités dynamiques au niveau des mouvements segmentaires pouvaient être décrites par l'existence d'un gradient de T_g. Un tel gradient implique la présence de segments de chaînes présentant une dynamique segmentaire extrêmement ralentie aux interfaces, ce qui confirme la désignation de couche « vitreuse » proposée par Berriot *et al.*

L'existence d'une dynamique de chaînes affectée aux interfaces charge-matrice a également été montrée par RMN pour des microcomposites : Litvinov et Steeman ont montré, dans le cas d'une gomme EPDM non-réticulée, chargée par du noir de carbone (50 – 500 µm de diamètre), l'existence d'une couche de polymère « liée » à la surface de la charge[61]. Ces auteurs ont dû s'affranchir de la taille micrométrique des charges, impliquant une quantité extrêmement faible d'interfaces charge-matrice. Pour ce faire, ils ont enregistré le signal de relaxation transverse ^{1}H d'un mélange intime de gomme EPDM et de noir de carbone, longuement extrait dans un bon solvant. La gomme non-réticulée est censée passer intégralement en solution, à l'exception des chaînes aux interfaces, ce qui n'a pas été le cas : une couche de polymère à la surface des charges, extrêmement fine et de mobilité segmentaire réduite, a pu être quantifiée à l'aide du signal de relaxation transverse ^{1}H. Ramenée à la quantité et à la taille des charges, son épaisseur a été estimée à environ 1 nm.

L'introduction d'une charge, nanométrique ou micrométrique, est donc susceptible de modifier le comportement du polymère à l'interface par rapport à celui du reste de la matrice, comme indiqué par ces exemples. Si en pratique cet effet peut être mis à profit comme mécanisme de renfort des propriétés mécaniques (module d'Young)[58,61,62], il est également susceptible d'influencer d'autres propriétés du composite final. On pourra citer, de manière non-exhaustive, la résistance au vieillissement[7] ou encore les propriétés de conductivité électrique[63].

2. Vieillissement thermo- et radio-oxydatif des élastomères

En conditions d'usage en bâtiment réacteur, les gaines isolantes des câbles subissent à la fois les effets du vieillissement radio-chimique (exposition à des radiations ionisantes) et dans une moindre mesure ceux du vieillissement thermo-oxydatif, puisque la température d'enceinte est comprise entre 30 et 50 °C. Ce vieillissement est susceptible de modifier de manière importante les propriétés mécaniques du matériau. Or, c'est sur ces dernières que repose en général la détermination de leur durée de vie. Nous nous bornerons, dans cette partie, à discuter les schémas mécanistiques généraux de ces vieillissements, avant de nous intéresser plus particulièrement au cas de l'EPDM et enfin, à celui de l'EPDM chargé par des particules inorganiques.

a. Vieillissement thermo-oxydatif

i. Schéma mécanistique pour la thermo-oxydation des polyoléfines

L'oxydation est l'une des causes principales de la dégradation des matériaux polymères. Les mécanismes d'oxydation impliquent des radicaux libres, formés sous l'action de divers facteurs chimiques ou mécaniques. Ces radicaux sont susceptibles d'arracher les hydrogènes de la même chaîne ou d'autres chaînes polymères, entraînant, en présence d'oxygène, le démarrage de nombreux mécanismes d'oxydation en chaîne.

Le vieillissement thermo-oxydatif des polyoléfines peut être décomposé en un certain nombre de mécanismes élémentaires, comme proposé par Bolland *et al* [64] :

Amorçage

La formation d'espèces radicalaires se fait en priorité par décomposition des liaisons présentant une énergie de dissociation faible, au cours d'une étape dite d'*amorçage*. Il a été initialement supposé que cette étape s'effectue principalement au niveau des irrégularités structurales. Ces dernières, telles que des doubles liaisons C=C, des carbones quaternaires ou encore d'autres défauts structuraux peuvent être générées au cours de la mise en forme du matériau à haute température[65]. La réaction d'amorçage s'écrit donc sous la forme suivante :

$$PH + \triangle \rightarrow P^{\circ} + \tfrac{1}{2}\, H_2 \qquad (7)$$

Cependant, seule une faible quantité de radicaux est générée de cette manière lors de l'oxydation, en comparaison de celle résultant de la décomposition des hydroperoxydes, principaux produits de l'étape de propagation[66].

Propagation

Une fois formées, les espèces radicalaires sont susceptibles de *propager* l'oxydation dans le polymère selon un mécanisme en deux étapes :

$$P^\circ + O_2 \rightarrow POO^\circ + PH \quad (8)$$
$$POO^\circ + PH \rightarrow POOH + P^\circ \quad (9)$$

La première étape de propagation, *(8)*, est extrêmement rapide (10^6 à 10^{10} fois plus rapide que l'étape *(9)*). Les radicaux forment en effet, en présence d'oxygène, des macroradicaux peroxyle (PO_2°). La seconde étape, *(9),* est plus lente : par arrachage d'un hydrogène labile proche, ces macroradicaux peroxyle propagent la dégradation en générant un nouveau macroradical alkyle (P°). Cette étape s'accompagne de la formation d'un groupement hydroperoxyde (POOH). Ces groupements hydroperoxydes, peu stables, sont cependant eux-mêmes susceptibles de se décomposer selon deux modes[67], représentés ci-dessous :

Mode unimoléculaire

$$POOH \rightarrow 2\ P^\circ + H_2O \quad (10)$$

Mode bimoléculaire

$$POOH + POOH \rightarrow PO^\circ + PO_2^\circ + H_2O \quad (11)$$

(Ce mode est favorisé si la concentration en POOH est, à une température donnée, supérieure à une concentration critique $[POOH]_c$, elle-même égale au rapport des constantes de vitesse associées à ces deux modes[68])

Cette décomposition des hydroperoxydes est facilitée par l'instabilité des liaisons O-O formées (150 $kJ.mol^{-1}$) et conduit à la formation de nombreux produits de dégradation par le biais, notamment, des réactions suivantes :

$$PO^\circ + PH \rightarrow POH + P^\circ \quad (12)$$
$$PO^\circ \rightarrow P{=}O + P^\circ \quad (13)$$
$$HO^\circ + PH \rightarrow H_2O + P^\circ \quad (14)$$

Au final, ce processus de propagation conduit à l'établissement, dans le matériau, d'une réaction de dégradation auto-entretenue et dite en « boucle fermée ». Le principal produit de la dégradation constitue en effet, dans ce schéma, son principal amorceur.

Terminaison

Les réactions de recombinaison bimoléculaire peuvent conduire à *terminer* la réaction d'oxydation dans le matériau. En l'absence d'oxygène, des recombinaisons directes sont ainsi directement envisageables entre macroradicaux alkyles, donnant lieu à des actes de réticulation :

$$P^\circ + P^\circ \rightarrow \text{P-P} \qquad (15)$$

Les macroradicaux peroxyles sont également susceptibles de se recombiner entre eux. Citons ici trois grands types de recombinaisons possibles. Ces dernières se produisent après établissement d'une interaction bimoléculaire entre deux macroradicaux peroxyles[69]. Il peut y avoir alors formation réversible d'un composé POOOOP *(16)*, lequel est susceptible de se réarranger très rapidement pour conduire à la formation de dioxygène et deux macroradicaux alkoxyles (PO°). De par la proximité entre ces deux radicaux alkoxyles, les réactions qui en résultent sont considérées comme étant réalisées à l'intérieur d'une « cage » :

$$POO^\circ + POO^\circ \rightarrow POOOOP \rightarrow [PO^{\circ\circ}OP]_{cage} + O_2 \qquad (16)$$

Couplage

$$[PO^{\circ\circ}OP]_{cage} \rightarrow POOP \qquad (17)$$

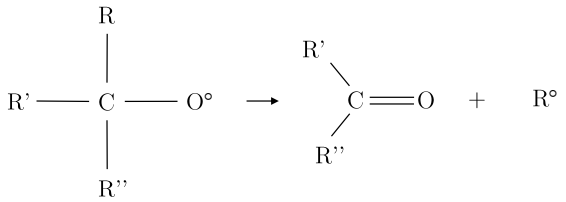
Dismutation

$$[PO^{\circ\circ}OP]_{cage} \rightarrow P{=}O \qquad (18)$$

Diffusion des radicaux hors de la cage

$$[PO^{\circ\circ}OP]_{cage} \rightarrow 2\ PO^\circ \qquad (19)$$

La terminaison de la réaction donne ainsi lieu à la formation de ponts de réticulation par couplage ou encore à la dismutation des radicaux alkoxyles (RO°) et à la formation de produits d'oydation stables (principalement des cétones, des acides carboxyliques et des alcools)[70]. Notons que le radical alkoxyle (RO°) est susceptible de se réarranger très rapidement par coupure β, ce qui conduit à une coupure de chaîne.



(20)

Les mécanismes présentés précédemment permettent de rendre compte de la thermo-dégradation des polyoléfines à plusieurs échelles[71]. Cette dégradation modifie, en effet, l'ensemble des propriétés d'un polymère, à l'échelle moléculaire (structure chimique), macromoléculaire (topologie de réseau) et finalement macroscopique (propriétés mécaniques).

ii. Loi d'Arrhenius et prédiction de la durée de vie

Les mécanismes de vieillissement décrits précédemment sont thermiquement activés et chacune des réactions chimiques, associée à une constante de vitesse k, peut être considérée comme présentant une dépendance Arrhénienne à la température:

$$k = k_0 e^{\frac{E_a}{RT}} \qquad (21)$$

k représente dans cette équation la constante de vitesse associée à un processus chimique. R correspond à la constante des gaz parfaits et T, à la température absolue. E_a est l'énergie d'activation.

La prédiction de la durée de vie est souvent réalisée en étudiant l'évolution d'une grandeur, à une température de vieillissement donnée. Cette température est en général élevée, par commodité. Le vieillissement est ainsi accéléré ce qui permet d'étudier l'évolution de cette grandeur bien plus rapidement qu'à température ambiante. Pour une réaction chimique élémentaire, l'hypothèse du comportement Arrhénien est valable, et il est possible d'extrapoler la constante de vitesse de la réaction à une température inférieure.

Il est tentant de supposer une dépendance Arrhénienne à la température pour une propriété plus complexe et ainsi, d'extrapoler l'évolution de cette propriété à une température plus basse. Toutefois, de nombreuses grandeurs évoluant au cours du vieillissement ne présentent pas nécessairement un comportement Arrhénien[72]. Cette démarche repose donc sur plusieurs hypothèses et plusieurs arguments peuvent inciter à la prudence quant aux estimations réalisées.

Tout d'abord, l'approche nécessite de considérer, pour une grandeur donnée (évolution de l'élongation à la rupture en fonction de la durée de vieillissement, par exemple), que les processus impliqués (mécanismes réactionnels régissant la dégradation, mouvements moléculaires, relaxations mécaniques…) présentent tous la même dépendance Arrhénienne, ce qui, bien entendu, n'est pas le cas. Dans le cas où la propriété reposerait sur plusieurs processus Arrhénien impliquant des énergies d'activation différentes, un écart au comportement Arrhénien pourrait s'ensuivre pour la grandeur considérée[72].

iii. Thermo-oxydation de l'EPDM réticulé

La dégradation thermo-oxydative de l'EPDM suit le schéma général de la Section a.*i* (page 23). Les hydroperoxydes sont supposés être les principaux amorceurs de l'oxydation[73]. Ils sont générés après arrachage des protons les plus labiles du matériau, c'est-à-dire principalement ceux situés en α de la double liaison. La Figure 11 représente la formation de ces espèces au niveau d'unités ENB.

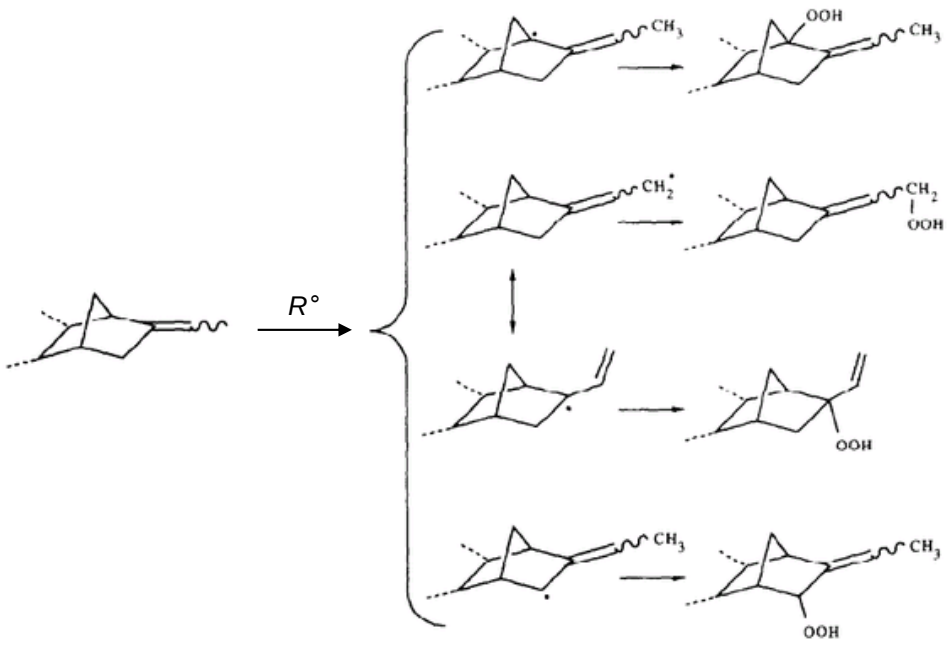


Figure 11 : Hydroperoxydes générés au cours de l'oxydation des unités ENB d'un terpolymère d'EPDM. L'arrachage des hydrogènes labiles par le radical R° entraine une réaction rapide avec le dioxygène ambiant, conduisant à la formation de macroradicaux peroxyle, puis à celle d'hydroperoxydes. D'après Delor-Jestin et al[74].

La thermo-oxydation débute donc, dans l'EPDM, au niveau des unités possédant des doubles liaisons. Elle s'attaque par la suite aux unités propylène et éthylène du réseau. Notons que l'hydrogène le plus labile, hors unités diène, est l'hydrogène situé, pour les unités propylène, en α du groupement méthyle[73].

La thermo-oxydation à 120 °C d'un EPDM semi-cristallin contenant 6 % massique (2 % molaire) d'hexadiène a été suivie par Palmas *et al*, par RMN ^{13}C. L'évolution des carbones caractéristiques de ces unités hexadiène ainsi que l'apparition de groupements caractéristiques de l'oxydation des polyoléfines ont été déterminés et sont reportées en Figure 12.

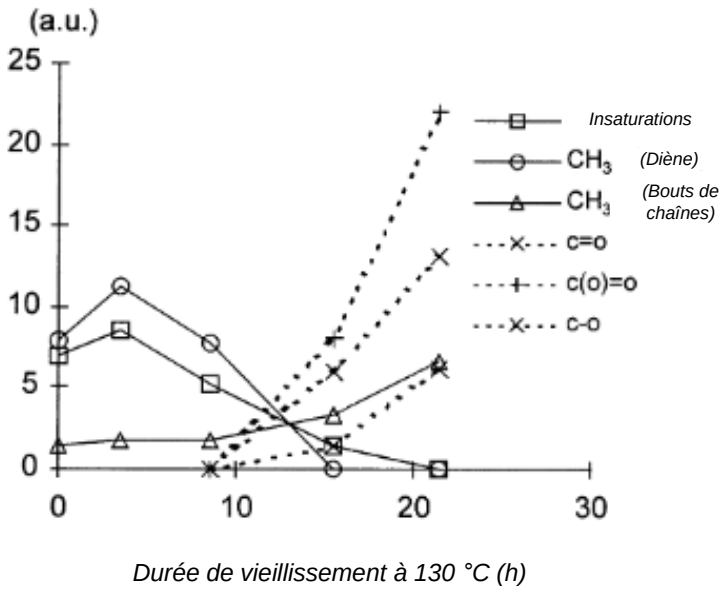


Figure 12 : Évolution des carbones caractéristiques de l'EPDM au cours de la thermo-oxydation sous air à 120 °C. Ces valeurs ont été déduites de spectres RMN ^{13}C. D'après Palmas et al[75].

Ces auteurs ont montré qu'en quelques heures à 120 °C, les insaturations de l'hexadiène non utilisées lors de la réticulation sont intégralement consommées par l'oxydation (Figure 12). Leur consommation s'accompagne en effet de la formation de produits d'oxydation compatibles avec les mécanismes de thermo-oxydation des polyoléfines. Les auteurs ont étudié ensuite le signal de relaxation transverse des protons du réseau et ont observé plusieurs évolutions, au cours du vieillissement, pour les temps de relaxation : ils les attribuent à des actes de réticulation et de coupures. Le signal de relaxation transverse ^{1}H est décrit à l'aide de deux composantes de relaxation, l'une « rigide », relative aux protons des chaînes cristallines et l'autre « mobile », associée aux protons des chaînes amorphes. Aussi, les fractions des composantes de réseau (chaînes élastiquement actives, chaînes pendantes et espèces extractibles) n'ont pas pu être déduites de cette analyse.

Par ailleurs, les temps de relaxation transverse sont susceptibles de varier sous l'influence de nombreux facteurs autres que des modifications de topologie de réseau (processus de réticulation et de coupures), ce qui rend la discussion de leur évolution en fonction du vieillissement délicate. Par exemple, l'oxydation progressive du réseau, au cours du vieillissement, est susceptible de ralentir la dynamique segmentaire des portions de chaînes oxydées[76]. Un tel phénomène entraînerait une diminution du temps de relaxation transverse pour les protons impliqués dans ces portions, sans que des actes de réticulation ne soient forcement impliqués. La mesure des temps de relaxation transverse ^{1}H à d'autres températures que la température ambiante aurait pu permettre de s'affranchir d'un éventuel effet de l'oxydation et donc de vérifier l'existence du processus de réticulation. Cette démarche n'a toutefois pas été réalisée.

L'étude d'Assink *et al* a également déterminé l'effet du vieillissement thermo-oxydatif sur la topologie d'un réseau d'EPDM[77]. Ces auteurs corrèlent les variations de topologie de réseau, survenues au cours de la thermo-dégradation à 140 °C, avec les changements de certaines propriétés du matériau telles que l'élongation à la rupture, le module d'Young ou la fraction de gel. L'objectif de cette étude est d'établir, à moyen terme, un critère de durée de vie pertinent à l'échelle macromoléculaire, indicatif de l'état de dégradation du réseau et basé sur une mesure de RMN ^{1}H. Les expériences de RMN ^{1}H ont, dans leur cas, été réalisées aussi bien à l'état solide qu'à l'état gonflé dans le chloroforme deutéré.

Ces auteurs montrent l'existence, pour leurs échantillons d'EPDM, de deux régimes de vieillissement. Un premier régime, allant de 1 à 49 jours à 140°C, au cours duquel le temps de relaxation transverse ^{1}H augmente, tandis que la fraction de gel diminue également. Ce régime est associé à un régime de coupure de chaînes. Le deuxième régime, allant de 49 à 90 jours de thermo-oxydation, ferait majoritairement intervenir des actes de réticulation, puisque le temps de relaxation transverse diminue (voir Figure 13). On peut noter que pour cette étude, comme pour celle de Palmas *et al*[75], le critère choisi pour être corrélé aux modifications survenues à l'échelle macroscopique est le temps de relaxation transverse ^{1}H. Ce dernier montre, pour ces matériaux, une bonne corrélation avec l'évolution, au cours du vieillissement, de la contrainte à la rupture déterminée lors d'essais de traction uniaxiale. Ce résultat peut s'expliquer par la sensibilité du temps de relaxation transverse à l'augmentation ou à la réduction de mobilité des segments de chaînes entraînées, respectivement, par des actes de coupures ou de réticulation.

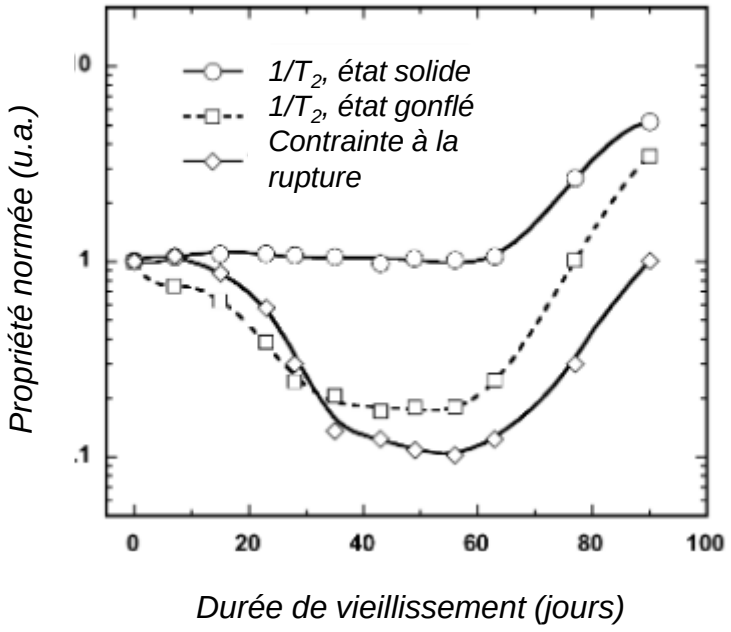


Figure 13 : Évolution, au cours de la thermo-oxydation à 140 °C d'un EPDM réticulé, du taux de relaxation ($1/T_2$) et de la contrainte à la rupture.

Plusieurs points de l'étude d'Assink *et al* sont cependant sujets à discussion. Le choix de ne considérer qu'une moyenne du temps de relaxation transverse ^{1}H, déterminée, de plus, seulement à partir de la première décade de signal apparaît réducteur. En effet, plusieurs composantes de relaxation, assimilables à des composantes de réseaux différentes, sont observables sur les signaux de relaxation transverse reportés par ces auteurs, ce qui implique l'existence de valeurs très différentes pour les temps de relaxation transverse associés. Si la valeur moyenne du temps de relaxation transverse ^{1}H déterminée par cette démarche peut être corrélée aux modifications observées au niveau d'une propriété mécaniques, elle ne permet donc pas de décrire de manière précise le réseau à l'échelle macromoléculaire. Par ailleurs, la question de l'influence des charges et des additifs sur les mécanismes de vieillissement peut également être posée. Le matériau considéré dans l'étude est en effet déjà formulé, puisqu'il s'agit d'un joint torique commercial. Ce matériau implique donc plusieurs types de charges et d'adjuvants. Si la taille de ces charges est certes micrométrique, il est possible de s'interroger concernant leur influence sur la dégradation des réseaux élastomères[7].

Il n'existe donc pas, à l'heure actuelle, de critère précis, à l'échelle macromoléculaire, pour corréler l'évolution de la topologie de réseau au cours de la thermo-oxydation à celle de ses propriétés mécaniques. Par ailleurs, l'étude poussée d'Assink *et al*, réalisées sur des matériaux commerciaux, semble indiquer que la présence de charges micrométriques dans le réseau ne constitue pas, pour ces auteurs, un élément susceptible d'affecter les mécanismes de dégradation thermo-oxydative de l'EPDM. Ce point sera discuté plus en détails au cours de la Section c (page 36).

b. Vieillissement sous irradiation

i. Interactions entre radiations de hautes énergies et matériaux polymères

Le terme rayonnement de haute énergie est utilisé pour désigner tout type de radiation (corpusculaire ou électromagnétique) possédant ou bien l'énergie cinétique, ou bien un quantum d'énergie supérieur à l'énergie de dissociation d'une liaison. On distingue, en effet, deux types de rayonnements de hautes énergies. La première catégorie est constituée des rayonnements non-photoniques, assimilables à des particules chargées (électrons, protons, ions lourds ou encore particules α) et possédant une énergie cinétique suffisante pour induire l'ionisation des molécules par collision. La seconde catégorie concerne les rayonnements électromagnétiques (rayons X, rayons γ) et les neutrons qui ne produisent pas d'ionisation directe, mais transfère leur énergie à des particules chargées (comme les électrons d'un atome) ce qui entrainent alors l'éjection de la particule chargée et l'ionisation du système considéré[6,71].

L'énergie absorbée par la matière est désignée sous le terme de « dose intégrée ». Son unité, le Gray (Gy), correspond à un Joule d'énergie absorbée par kilogramme de matière irradiée. Il est possible de définir, pour un matériau soumis à un rayonnement de haute énergie, un débit de dose I ($Gy.s^{-1}$) tel que :

$$I = \frac{dD}{dt} \qquad (6)$$

D étant la dose intégrée (Gy).

Dans le cadre de cette étude, seuls les effets du vieillissement sous irradiation γ seront considérés. Ce rayonnement, émis par des sources radio-actives telles que le ^{60}Co ou le ^{137}Cs, ne possède pas de charge électrique. Il interagit avec la matière de trois manières possibles : l'effet photoélectrique, la création de paires électron-trou et l'effet Compton (majoritaire dans le cas de l'interaction photon-polymère). Le photon gamma possède une énergie suffisante pour arracher un électron de son orbitale : il s'ensuit l'ionisation du noyau considéré. Cela conduit, la plupart du temps, à apparition d'un radical cation à l'état excité, et la réémission d'un photon gamma d'énergie moindre, dans une direction différente de la direction incidente d'origine. Un très grand nombre de processus radiochimiques sont susceptibles dès lors de se produire et conduisent, en grande majorité, à la création de radicaux libres[78]. Ces radicaux, déjà évoqués dans le cas de la thermo-oxydation, sont susceptibles d'initier, dans les polymères, un vieillissement oxydatif en chaîne altérant progressivement leur structure chimique ainsi que leurs propriétés mécaniques.

Précisons ici que le mode d'amorçage radio-chimique peut être considéré comme beaucoup moins sélectif que celui mis en jeu dans le cadre du vieillissement thermo-chimique. Pour la thermolyse en effet, on observe une augmentation qualitative de la résistance au vieillissement du polymère avec l'énergie de dissociation de ses liaisons. Dans le cas de la radiolyse des polymères, l'énergie associée au rayonnement est largement supérieure à l'énergie de dissociation de toutes les liaisons du matériau. Toutes les liaisons peuvent donc être considérées comme susceptibles d'être décomposée, ce qui explique, par exemple, qu'un polymère comme le poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE), connue pour sa thermo-stabilité, soit très sensible au vieillissement radio-chimique[71].

ii. Schéma mécanistique

Le schéma mécanistique global de la radio-oxydation peut être écrit comme suit[79] :

Amorçage par radiolyse

$$PH + \text{radiolyse} \rightarrow P^\circ + \tfrac{1}{2}\, H_2$$

Propagation 1

$$P^\circ + O_2 \rightarrow PO_2^\circ$$

Propagation 2

$$PO_2^\circ + PH \rightarrow POOH + P^\circ$$

Terminaison

$$PO_2^\circ + PO_2^\circ \rightarrow \text{produits inactifs} + O_2$$

Il est possible d'intégrer à ce schéma général la décomposition des espèces hydroperoxydes, introduisant un mode d'amorçage supplémentaire ($POOH \rightarrow 2P^\circ$ ou $PO^\circ + PO_2^\circ$, dans le cas bimoléculaire). Elle sera cependant plutôt à considérer aux faibles débits de doses et ne constitue pas le mode d'amorçage majoritaire dans le cadre d'une approche de type « vieillissement accéléré ». D'autres étapes de terminaison sont par ailleurs possibles, comme indiqué dans la section précédente concernant le vieillissement thermo-oxydatif (Section a.*i*, page 25).

À l'instar du cas de la thermo-oxydation, il y a compétition, pour la radio-oxydation, entre les réactions de terminaison, souvent assimilables à des actes de réticulation, et celles de propagation. Or, les réactions de propagation conduisent à former majoritairement des hydroperoxydes, souvent oxydés à leur tour pour conduire à des coupures de chaînes. Cette compétition entre les mécanismes de propagation et de terminaison implique ainsi une compétition entre actes de coupure et de réticulation au sein du matériau. Cet équilibre est fortement influencé par les conditions environnementales telles que la température, la quantité de dioxygène présente dans le matériau ou encore le débit de dose.

Influence de la quantité de O_2

En ce qui concerne l'influence du dioxygène, deux cas peuvent être considérés. Si la dégradation s'effectue en défaut de dioxygène (sous vide, ou à fort débit de dose, c'est-à-dire sans renouvellement de dioxygène au sein du matériau), alors la quantité d'actes de réticulation et de coupures de chaînes est d'un ordre de grandeur similaire. On s'attend néanmoins à une prédominance des actes de réticulation[80]. En revanche, dans le régime pour lequel la concentration en dioxygène est non-limitante, la fréquence des actes de coupures devient beaucoup plus importante et tend à devenir prépondérante en comparaison des actes de réticulation. Ce phénomène s'explique par la réaction quasi-instantanée des molécules de dioxygène avec les radicaux (*Propagation 1*), qui favorisent plutôt le démarrage de réactions en chaînes et diminue la fréquence des recombinaisons radicalaires.

Influence de la température

La température joue un rôle complexe lors de l'irradiation, au sens où elle peut influencer plusieurs paramètres. Son augmentation entraîne une modification du coefficient de diffusion de l'oxygène, ce qui améliore son renouvellement dans le matériau au cours de l'oxydation et modifie donc grandement l'équilibre réticulation/coupure, notamment dans le cas de matériaux massifs[71]. Par ailleurs, des mécanismes additionnels, défavorisés à basse température, sont susceptibles d'apparaître lors de l'augmentation de cette dernière. Le cas de la compétition, pour les hydroperoxydes, entre mécanismes de dégradation unimoléculaire et bimoléculaire est bien représentatif des modifications pouvant survenir lors de l'élévation de la température d'irradiation[67].

Influence du débit de dose

Le débit de dose possède également une influence sur la dégradation. En atmosphère inerte, les variations de ce dernier n'ont pas besoin d'être considérées, puisque la dégradation du matériau est directement corrélée à la dose intégrée absorbée[71]. Cependant, en présence d'oxygène, le débit de dose influence fortement la nature et l'ampleur de la dégradation[81]. En effet, à l'instar de la température, un débit de dose élevé est susceptible d'entraîner une consommation trop rapide de l'oxygène au sein du matériau. Dans ce cas, on observe l'apparition d'hétérogénéités de dégradation entre les zones où la concentration en oxygène est suffisante (surface du matériau, en général) et celle où elle fait défaut. Par ailleurs, aux débits de dose faibles, certaines réactions chimiques dues à l'oxydation peuvent entrer en compétition avec les effets de la radiolyse (cas de l'amorçage par les hydroperoxydes, négligé à fort débit de dose)[71].

À l'issue de ces considérations, nous pouvons affirmer que l'influence de la concentration en dioxygène sur les cinétiques de vieillissement radio-chimique est importante. Il semble donc important de déterminer la nature du régime d'oxydation (limité ou non par la concentration en oxygène), lors de la radio-oxydation de réseaux d'EPDM réticulés.

iii. Dégradation sous irradiation de l'EPDM

Le vieillissement de l'EPDM sous irradiation peut être dans un premier temps abordé en s'appuyant sur les mécanismes mis en jeu pour les copolymères EPR. Le vieillissement radio-chimique de l'EPR apparaît non seulement affecté par les conditions environnementales définies dans la section précédente mais également par la composition chimique du matériau. Decker *et al* montrent ainsi une corrélation directe, pour les EPR, entre la quantité d'hydroperoxydes et de produits carbonylés formés avec la fraction molaire d'unités propylène[79]. Par ailleurs, plus le taux d'unités propylène de l'EPR considéré augmente, plus les coupures de chaînes au cours de l'irradiation sont nombreuses. Cette conclusion est similaire à celle concernant l'influence des unités propylène sur la thermo-stabilité des EPDM[51]. Les résultats obtenus pour l'EPR ne peuvent cependant pas être extrapolés directement au cas de l'EPDM. Pour ces matériaux, en

effet, l'ajout des unités diène aux chaînes carbonées modifie de manière importante le comportement au vieillissement. Par ailleurs, il conviendra de distinguer l'irradiation réalisée en excès d'oxygène de celle réalisée en défaut d'oxygène.

Les mécanismes de dégradation de l'EPDM sous atmosphère inerte ont été décrits, de manière détaillée, par Rivaton *et al*[80]. Ces auteurs ont montré, pour un EPDM caractérisé par une proportion élevé d'unités éthylène (77.9 mol % d'unités éthylène, 21.4 mol % d'unités propylène, 0.7 mol % d'unités ENB) et pour un EPR de composition équivalente (76.6 mol % d'unités éthylène, 23.4 mol % d'unités propylène), un comportement plutôt similaire au cours de l'irradiation sous flux électronique[80] (rayonnement non-photonique). Notons que les deux polymères étudiés n'étaient pas réticulés. Le vieillissement entraîne l'apparition de nombreuses insaturations, détectées par spectroscopie UV / visible, ainsi que la création, en l'absence de dioxygène, de nombreux nœuds de réticulation dans le réseau. Aussi, la fraction de gel associée à ces deux matériaux atteint une valeur supérieure à 90 % après absorption d'une dose de 500 kGy (voir Figure 14).

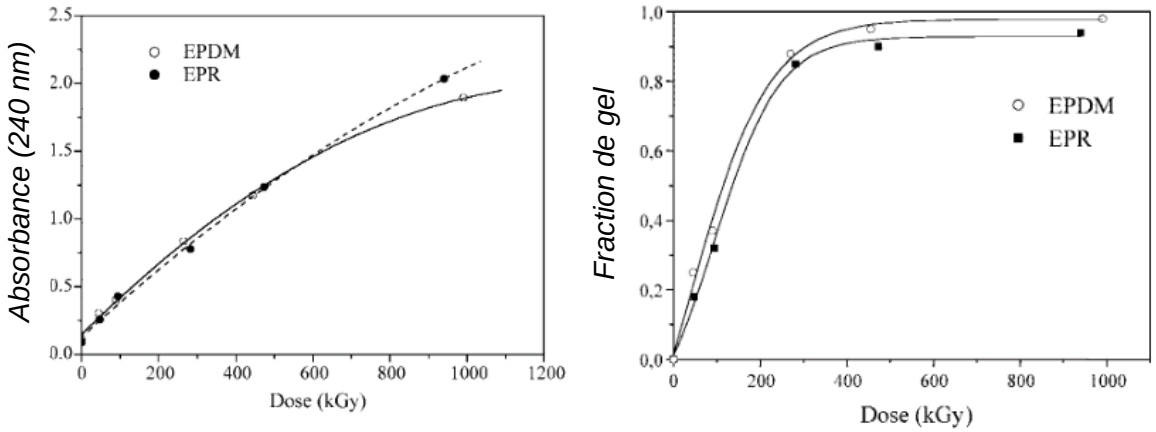


Figure 14 : Évolution de l'absorbance à 240 nm, caractéristique des insaturations diéniques et de la fraction de gel pour un EPR et un EPDM de compositions équivalentes, radio-oxydés sous flux électronique à température ambiante. Adapté d'après Rivaton et al[80].

Lorsque l'irradiation est conduite sous oxygène, Rivaton *et al* reportent une modification importante des comportements observés. De manière qualitative, dans le cas de l'EPDM, on observe, pour les doses intégrées inférieures à 250 kGy, une réticulation rapide du matériau, suivie très rapidement par une diminution de la fraction de gel aux doses supérieures. Cette réduction indique l'apparition d'un effet antagoniste, celui des coupures de chaînes. Notons que pour ces doses intégrées (< 250 kGy), aucun processus de réticulation n'est détectable pour l'EPR. Ce résultat a conduit les auteurs à attribuer un rôle particulier à la double liaison des unités ENB. Cette dernière favorise les actes de réticulation dans l'EPDM, aussi longtemps qu'elle n'a pas été totalement « consommée » par la radio-oxydation.

Le mécanisme global de radio-oxydation de l'EPDM, déterminé par Rivaton *et al* à la suite de cette étude[82], est indiqué en Figure 15.

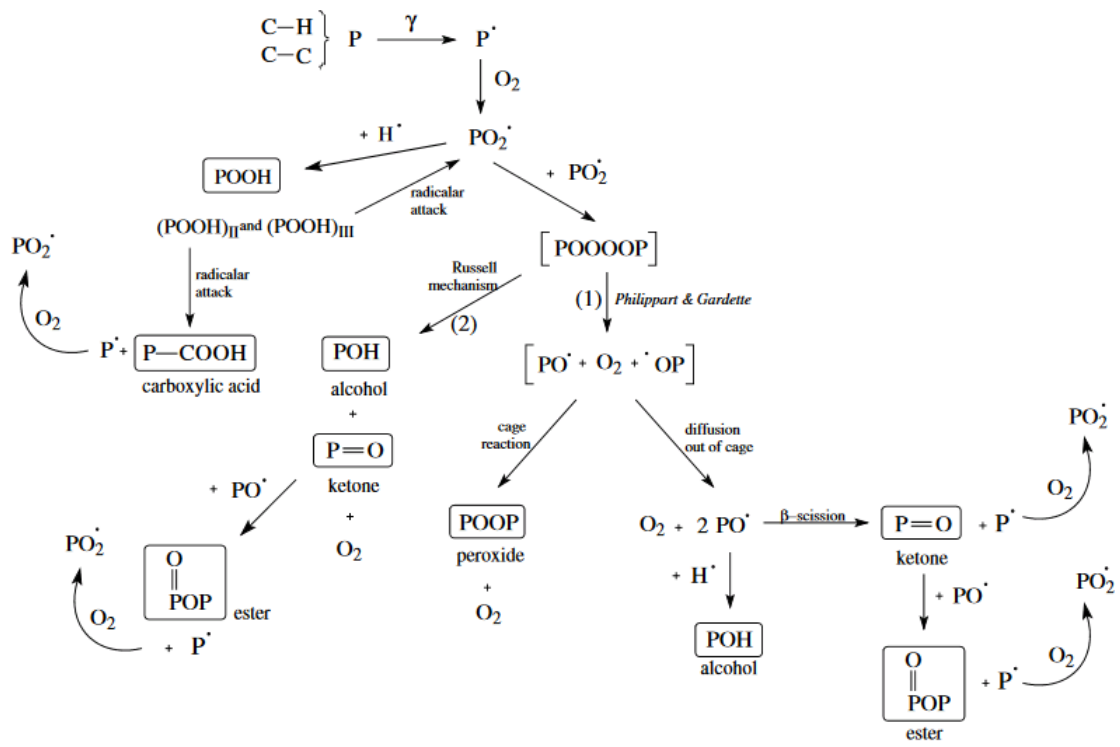


Figure 15 : Mécanismes de vieillissement radio-oxydatif (irradiation γ) pour l'EPDM, proposé par Rivaton et al[82].

Palmas *et al* ont également étudié l'évolution, au cours d'un vieillissement radio-oxydatif effectué à 1 kGy.h^{-1} (rayonnement γ), de la topologie de réseau d'une matrice d'EPDM réticulée au peroxyde [83]. L'outil de caractérisation principal de cette étude est la RMN à l'état solide. Ces auteurs ont d'abord montré, par le biais de spectres de RMN ^{13}C, l'apparition au cours de la radio-oxydation de la plupart des groupements identifiés par Rivaton *et al.* Ces auteurs ont par ailleurs décomposé le signal de relaxation transverse ^{1}H enregistré pour ces matériaux en deux composantes, l'une dite « rigide », l'autre dite « mobile » et ont étudié l'évolution, en fonction de la durée d'irradiation, du temps de relaxation transverse associé à chacune. Ils montrent ainsi, pour des doses intégrées inférieures à 300 kGy, une diminution importante du temps de relaxation associé à la composante mobile et, dans une moindre mesure, celui de la composante « rigide ». Ce résultat a été attribué à un « durcissement » de la phase mobile au cours de l'oxydation, relatif à de nombreux actes de réticulation se déroulant dans le matériau à ces doses intégrées (0 - 300 kGy).

Les conclusions de Palmas *et al* sont donc compatibles avec celles de Rivaton *et al*, et indiquent que pour des doses intégrées faibles (inférieures à 300 kGy, environ), la radio-oxydation devrait conduire, dans un réseau d'EPDM, à l'apparition de nouveaux nœuds de réticulation. Les mécanismes à l'origine de ces actes de réticulation semblent faire intervenir de manière importante les insaturations des unités ENB. Ces unités ne sont, en effet, souvent pas complètement consommées au cours du processus de réticulation des EPDM.

c. Influence des charges sur les cinétiques de vieillissement des polymères

L'introduction d'une charge nanométrique dans un réseau polymère, lorsque cette dernière est inerte chimiquement vis-à-vis de la matrice, entraîne en général, dans le composite résultant, une diminution de la perméabilité à l'oxygène[84]. Celle-ci repose sur une diminution du coefficient de diffusion associé à l'oxygène et dépend du rapport d'aspect des particules considérées. *A priori*, nous pourrions donc supposer que de telles charges ralentissent la cinétique d'oxydation du composite soumis au vieillissement oxydatif.

À de nombreuses reprises, dans le cas de particules nanométriques, une dégradation anticipée de la matrice chargée par rapport à la matrice non-chargée a cependant pu être détectée. Ces études concernent aussi bien le cas de la photo-oxydation[85,86] que celui de la thermo-oxydation[87]. Le principal argument avancé pour rendre compte de ces dégradations précoces est que les charges introduites au sein des polymères contiennent souvent un certain nombre d'impuretés, notamment métalliques[88]. Or, les impuretés métalliques sont susceptibles de jouer un rôle important dans la dégradation de la matrice polymère, en catalysant la dégradation des espèces hydroperoxydes formées au cours de l'oxydation[89]. Peu de références font mention d'un tel effet dans le cas des microcomposites EPDM / ATH[6]. Certains auteurs ont toutefois montré une dégradation anticipée, lors du vieillissement thermo-oxydatif, de microcomposites EPDM / ATH par rapport à la matrice réticulée, non-chargée, sans être en mesure d'en attribuer avec certitude l'origine[7,4].

Dans le cas du vieillissement radio-chimique, Planes a discuté, pour des microcomposites EPDM / ATH semi-cristallins, un éventuel effet des charges ATH sur l'évolution, au cours du vieillissement, des propriétés mécaniques de la matrice EPDM. Cet effet entraînerait un phénomène de coupures de chaînes plus important au niveau de l'interface charge-matrice, provoquant de la décohésion. Cet auteur s'est appuyé sur les travaux de Pushkareva *et al*[90], sur des argiles irradiés, pour proposer un mécanisme reposant sur la libération de radicaux hydroxyles (HO°), en surface de l'ATH, sous l'effet de l'irradiation.

De Almeida a lui aussi supposé un effet des charges ATH sur les cinétiques de dégradation pour justifier, aux hautes doses intégrées (> 800 kGy), les écarts des valeurs de fraction soluble entre composite EPDM / ATH (matrice amorphe) et EPDM réticulé, non-chargé, irradié dans les mêmes conditions[6]. La différence de fraction soluble était cependant faible (25 % dans le composite contre 21 % dans l'EPDM). Cet auteur a montré, au moyen de mesures de diffraction des rayons X, qu'aucune modification significative de la structure cristallographique de l'ATH, censée accompagnée la libération de radicaux hydroxyles, n'était observée. Ce résultat invalide le mécanisme suggéré par Planes. De Almeida a donc proposé, pour expliquer l'effet des particules d'ATH sur la dégradation, un mécanisme de décomposition catalytique des hydroperoxydes, espèces « clés » de la dégradation, en présence de métaux de transition[91] :

$$POOH + M^{n+} \rightarrow PO^{\circ} + M^{(n+1)+} + HO^{-}$$

$$POOH + M^{(n+1)} \rightarrow POO^{\circ} + M^{n+} + H^{+}$$

équivalent à

$$POOH + POOH \rightarrow PO^{\circ} + POO^{\circ} + H_2O$$

Ce mécanisme, accélérant la vitesse de dégradation d'un polymère, a été initialement proposé pour rendre compte de l'effet des résidus de catalyseur Ziegler-Natta sur la dégradation précoce des polyoléfines. Cette dégradation plus précoce est observée, même pour des quantités infimes, de l'ordre du ppm[89], de catalyseur.

Gabrielle *et al* observent, dans le cas d'une matrice EPDM réticulée, chargée par 150 phr de particules d'ATH de taille micrométrique, une dégradation significativement plus rapide du composite par rapport à la matrice réticulée, non-chargée, lors de la thermo-oxydation à 80 °C. Ces auteurs ont étudié, par le biais de mesures de RMN à l'état solide, l'évolution du signal de relaxation transverse ^1H au cours de la thermo-oxydation. Ils ont montré une augmentation très importante de la quantité de chaînes pendantes et d'extractibles pour le composite thermo-oxydé durant 5 jours à 80 °C. Ce résultat a permis de conclure à un mécanisme de coupures de chaînes au sein du matériau, induit par les charges ATH et prenant effet à des durées de thermo-oxydation de quelques jours seulement à 80 °C. Un réseau d'EPDM, non-chargé, n'a pas montré, sur cet intervalle de temps, de variation significative de son signal de relaxation transverse ^1H.

Ces auteurs ont donc attribué l'effet observé à la présence des particules d'ATH, de taille micrométrique, dans le réseau. Faisant l'hypothèse que ces coupures de chaînes étaient localisées à l'interface charge / matrice, formant une « coquille » de dégradation autour des particules, ils ont estimé l'épaisseur, croissante, de cette « coquille » au cours de la dégradation (Figure 15). L'épaisseur semble atteindre un plateau au terme des essais (5 jours à 80 °C), dont la valeur était environ égale à la moitié de la distance interparticulaire. Ce résultat suggère fortement que les coupures soient localisées, dans un premier temps, à l'interface charge / matrice, avant de s'étendre dans le reste du matériau jusqu'à percolation des zones dégradées.

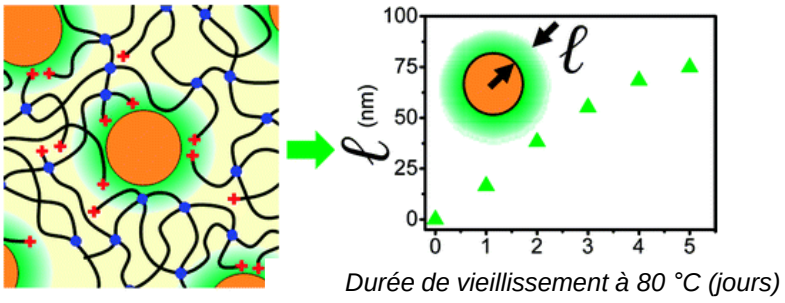


Figure 16 : Schéma de dégradation, à l'échelle macromoléculaire, d'un réseau d'EPDM chargé par 150 phr d'ATH, thermo-oxydé à 80 °C. Reprinted with permission from Gabrielle et al[7]. Copyright (2011) American Chemical Society.

Gabrielle *et al* n'ont pas établi de lien direct entre ce phénomène et un mécanisme de dégradation chimique particulier de la littérature. Peu de travaux, comme nous l'avons indiqué précédemment, discutent un tel effet et aucune attribution précise à un mécanisme chimique particulier n'a encore pu être proposée.

3. Bilan

Si la dégradation thermo-oxydative et radio-oxydative de l'EPDM est, à l'heure actuelle, bien décrite, tant au niveau de la structure chimique qu'à celui de la topologie de réseau, l'influence des particules d'ATH sur son comportement au vieillissement est loin d'être maitrisée. Un effet de ces particules a été détecté, et semble écourter de manière très importante la période d'induction au vieillissement thermo-oxydatif[7]. Dans d'autres études, cette diminution de la période d'induction n'est pas mentionnée et seules des évolutions quantitativement différentes de propriétés mécaniques[3] ou de structure chimique[2] sont relevées. Notons que les études mentionnant cet effet portent aussi bien sur le vieillissement thermo-oxydatif, que radio-oxydatif.

L'objectif premier de ce travail de thèse sera donc de déterminer l'influence que peut avoir la charge ATH sur le vieillissement d'une matrice EPDM. Une première partie du sujet s'intéressera au comportement sous vieillissement thermo-oxydatif, tandis que la seconde concernera le vieillissement radio-oxydatif. Cette démarche permettra de vérifier si un effet des particules d'ATH sur la topologie de réseau peut être observé au cours de l'un et / ou de l'autre de ces vieillissements. Les éléments obtenus devraient permettre, par ailleurs et de manière indirecte, de mieux comprendre l'éventuel mécanisme de dégradation impliqué par ces particules.

La caractérisation de la topologie des réseaux d'EPDM sera réalisée par RMN à l'état solide. Si la topologie de tels réseaux a déjà été plusieurs fois étudiée par le biais de cette technique, son évolution au cours du vieillissement n'est toutefois pas, du point des études RMN pour l'instant réalisées[75,77,83], complètement satisfaisante. L'obtention, notamment, de critères pertinents permettant de relier l'évolution de la matrice à l'échelle macromoléculaire aux propriétés mécaniques du matériau ne semble pas encore avoir été réalisée. De tels critères permettraient de définir une limite précise, à l'échelle macromoléculaire, pour laquelle les propriétés mécaniques des gaines isolantes présentes en centrale ne seraient plus satisfaisantes. Il serait dès lors possible de contrôler la dégradation progressive de ces gaines isolantes au cours du temps, et ce par le biais d'une technique non-destructive, qui plus est.

Chapitre 2 : Matériaux et Techniques expérimentales

Les matériaux considérés dans cette étude vont maintenant être présentés. Leur procédé de mise en œuvre sera explicité et les conditions de leur vieillissement thermo- et radio-oxydatif seront successivement décrites.

Les approches expérimentales utilisées pour déterminer l'évolution, au cours du vieillissement, de la topologie et de la structure chimique des réseaux seront ensuite présentées. Comme une part importante des expériences reportées dans ce manuscrit sont basées sur des techniques de RMN du solide, le phénomène de résonance magnétique nucléaire sera détaillé. Les différentes séquences d'impulsions RMN utilisées seront ensuite énumérées et décrites.

Enfin, les techniques de caractérisation autres que la spectroscopie RMN et ayant été utilisées au cours de ce travail seront présentées.

Chapitre 2

1. Matériaux étudiés - Mise en forme - Conditions de vieillissement 43

a. Matériaux à l'état initial 43

i. Matrice EPDM 43

ii. Charges ATH 44

iii. Formulations 46

b. Mise en forme 47

i. Vieillissement thermo-oxydatif 48

ii. Vieillissement sous irradiation γ 49

2. Notions de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)[95] 51

a. Principe de la RMN[96] 51

i. Origine du phénomène de résonance magnétique nucléaire 51

ii. Expérience de simple impulsion : équations de Bloch, relaxations spin-spin et spin-réseau 53

b. Interactions en RMN 57

i. Notion de déplacement chimique 57

ii. Couplage spin-spin 59

iii. Lien entre les temps de relaxation T_j et la densité spectrale de mouvements 61

iv. Notions de cohérence à deux quanta 64

v. Diffusion de spin 67

c. Composantes de réseaux élastomères et signal de relaxation transverse ^{1}H 68

i. Allure du signal de relaxation transverse ^{1}H d'un réseau élastomère 68

ii. Analyse du signal de relaxation transverse ^{1}H : détermination des fractions des différentes portions de chaînes du réseau 70

iii. Limitation des mesures de relaxation transverse ^{1}H dans la description de la topologie des réseaux élastomères 71

3. Séquences de RMN ^{1}H et ^{13}C 73

a. RMN ^{1}H : acquisition du signal de relaxation transverse 73

i. Séquence d'écho solide 73

ii. Séquence d'écho de Hahn[102] 74

iii. Séquence de Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) 75

iv. Séquence dite de « Magic Sandwich Echo » (MSE) 75

b. RMN ^{1}H : mesure de montée des cohérences à deux quanta (DQ) 76

i. Séquence de Baum et Pines améliorée par Saalwächter 77

ii. Séquence dite à « 5 impulsions » 77

c. RMN ^{1}H et ^{13}C à l'état solide (Spectres dits à « haute résolution ») 78

i. Rotation autour de l'angle magique (MAS) 78

ii. Expériences de RMN ^{13}C par polarisation directe 79

iii. Mesures RMN ^{13}C par polarisation croisée (CP) 80

4. Autres approches expérimentales 82

a. Spectroscopie infrarouge (IR) 82

i. Mesure en mode réflexion (ATR) 82

ii. Mesures de profils d'oxydation par microscopie infrarouge 83

b. Protocole d'extraction des matériaux – Mesures de gonflement 83

i. Extraction des matériaux 83

ii. Mesures de gonflement 84

1. Matériaux étudiés - Mise en forme - Conditions de vieillissement

a. Matériaux à l'état initial

i. Matrice EPDM

La matrice utilisée pour réaliser les microcomposites de cette étude est un terpolymère d'éthylène, de propylène et d'un diène, le 5-éthylène 2-norbornène. Cette matrice est commercialisée sous l'appellation Nordel IP 4520 par the Dow Chemical Company. La formulation choisie implique 50 % en masse d'unités éthylène (59.5 % molaire), 45 % en masse d'unités propylène (39.2 % molaire) et 5 % en masse d'unités de type diène (1.3 % molaire) (Figure 1). Les pourcentages molaires ont été obtenus, pour la gomme brute, à partir d'expériences de RMN ^{1}H réalisées en solution dans le xylène deutéré ($\chi_{xylène} = 18$, $\chi_{EPDM} = 16.5$)[92]. La concentration en EPDM de ces solutions a été fixée à 10 g.L^{-1}

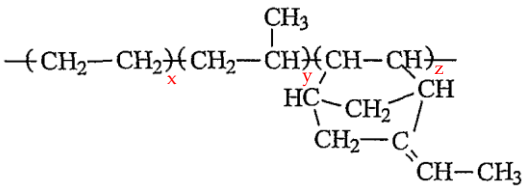


Figure 1: Unités de répétition constitutives de l'EPDM choisi dans cette étude.

Le pourcentage d'unités propylène relativement élevé et la répartition de ces unités le long des chaînes d'EPDM (microstructure) font que ce copolymère est amorphe. Des mesures de calorimétrie différentielle à balayage ont confirmé le caractère totalement amorphe de ce terpolymère, avant réticulation, avec une température de transition vitreuse (T_g) de - 50 °C (Figure 2). Par ailleurs, le signal de relaxation transverse ^{1}H obtenu à 30 °C, par la séquence d'écho solide, pour la gomme EPDM non-réticulée et réticulée ne présente pas de composante de relaxation rapide (décroissance de 1 à 2 décades en 20-50 µs) associée dans de tels systèmes, à des zones cristallines. Le choix d'un matériau amorphe se justifie par la faible cristallinité (< 5 %) des matrices d'EPDM composant les câbles en utilisation au sein des centrales nucléaires.

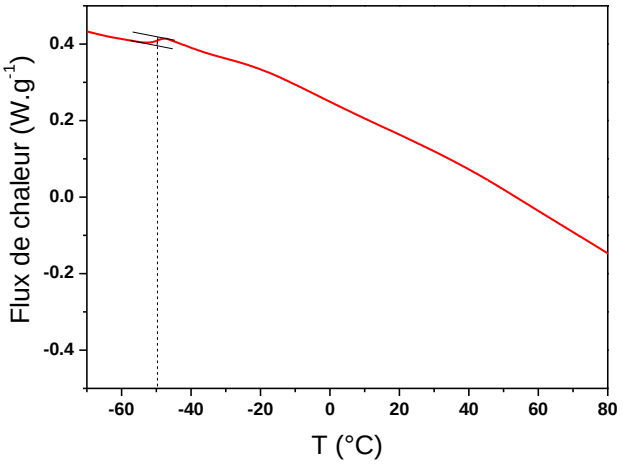


Figure 2 : Thermogramme obtenu par DSC, de -80 °C à 80 °C à 10 °C.min^{-1}, pour un EPDM non-réticulé, non-chargé.

La réticulation de la matrice EPDM pour les différents échantillons de cette étude a été conduite par incorporation de 3 phr de peroxyde de dicumyle. Ce composé est commercialisé par Arkema sous l'appellation LUPEROX DC40 (Figure 2).

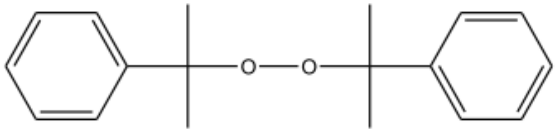


Figure 2: Structure chimique du peroxyde de dicumyle.

Lors de l'étape de cuisson (170 °C), la liaison peroxyde, de faible énergie (120-150 kJ.mol^{-1}), se casse de manière homolytique. Ce phénomène permet la formation de deux radicaux. Ces derniers vont initier le processus de réticulation par arrachage des atomes d'hydrogène labiles des chaînes d'EPDM[50].

ii. Charges ATH

Le trihydroxide d'aluminium (ATH) est une charge anti-feu, souvent employée par les câbliers en remplacement des agents chlorés utilisés antérieurement. Ces derniers dégagent en effet, lors de leur combustion, des fumées considérées comme toxiques[53].

L'ATH peut présenter plusieurs formes cristallines, la plus courante étant la Bayerite (système monoclinique). Deux types de charges ont été sélectionnés pour élaborer les matériaux étudiés : des charges non fonctionnalisées au niveau de leur surface (ATH) ainsi que des charges fonctionnalisées au niveau de leur surface par un agent de type vinylsilane (TATH). Ces deux types de charges présentent une forme cristalline de type Bayerite. Ces charges sont commercialisées par NABALTEC sous les appellations respectives APYRAL 40CD (ATH) et APYRAL 40VS1 (TATH). La taille moyenne reportée par NABALTEC pour ces charges est d'environ 1.5 µm (voir Figure 3). La surface spécifique associée, également déterminée par le fournisseur, est de 3.5 $m^2.g^{-1}$. Un cliché de microscopie à balayage (MEB) obtenu pour les particules ATH est présenté en Figure 3.

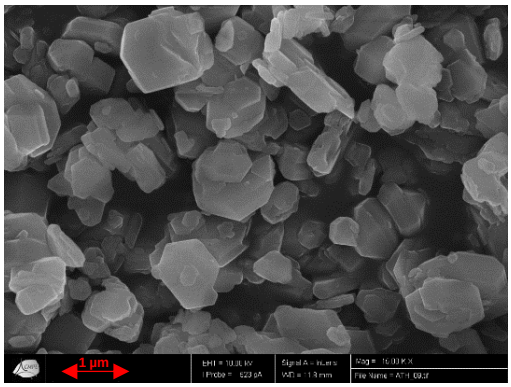


Figure 3 : Image MEB des particules ATH

En ce qui concerne les charges TATH, un traitement de surface a été réalisé au moyen d'un agent de type vinylsilane. La représentation schématique de la réaction de condensation impliquée, fournie par NABALTEC, est indiquée sur la Figure 4.

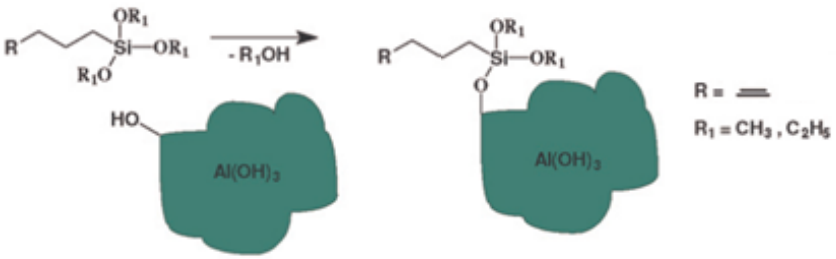


Figure 4 : Condensation des groupements alkoxysilanes avec les groupements –OH situés à la surface des particules d'ATH. Adapté d'après NABALTEC, « Metal Hydrates for cables »[93].

La fonctionnalisation est introduite afin d'améliorer la compatibilité de la charge, hydrophile, avec la matrice hydrophobe et donc favoriser sa dispersion. Par ailleurs, lors de la réticulation du mélange charge / matrice, les macroradicaux générés vont venir réagir avec le groupement allyle, très réactif, de l'agent de couplage[50]. Des liaisons covalentes entre la charge et le réseau d'EPDM seront ainsi susceptibles d'être créées. Ces liaisons charge-matrice sont considérées comme étant à l'origine du renfort supplémentaire apporté par les charges fonctionnalisées[6]. Le comportement à la rupture de tels composites EPDM / TATH est, en effet, fortement amélioré par rapport à celui d'un composite EPDM / ATH de caractéristiques identiques par ailleurs[94].

Notons que ces deux types de charges (ATH et TATH) sont tous deux présents au sein des formulations en usage dans le parc nucléaire d'EDF.

iii. Formulations

Les échantillons de cette étude ont été nommés selon le code suivant : le type de charge est précédé d'un nombre indiquant le taux de charge dans le composite. Ce taux est exprimé en phr (« *parts per hundred of rubber* »). Cette unité correspond à la quantité de charge introduite, en gramme, pour 100 grammes de matrice. L'échantillon non-chargé a été appelé « EPDM ». Les 5 formulations étudiées sont présentées dans le Tableau 1.

	EPDM	**33 ATH**	**100 ATH**	**33 TATH**	**100 TATH**
EPDM (phr)	100	100	100	100	100
Peroxyde (phr)	3	3	3	3	3
Charge ATH (phr)	-	33	100	33	100
Fraction volumique de charges attendue	-	10.5 %	26.5 %	10.5 %	26.5 %
Traitement de surface des charges ATH	-	Non	Non	Oui	Oui

Tableau 1: Présentation des matériaux étudiés

Les taux de charges indiqués dans le Tableau 1 ont été vérifiés à l'aide d'analyses thermo-gravimétriques (ATG) réalisées en utilisant une rampe de température de 25 à 600 °C, à 20 °C.min^{-1}, sous oxygène pur. Le résultat de ces mesures est présenté sur la Figure 5.

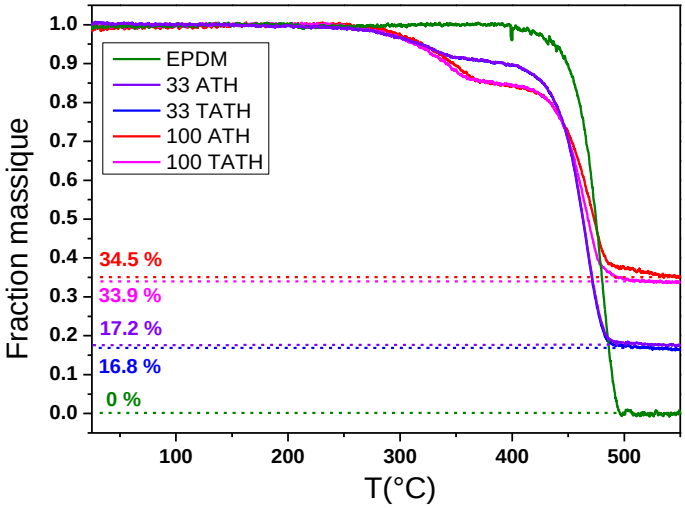


Figure 5 : Thermogrammes obtenus de 25 à 600 °C pour les différents réseaux chargés et non-chargé.

Les valeurs de la fraction massique résideulel à 550 – 600 °C sont compatibles avec les taux de charges du Tableau 1. En effet, Renaudin[55] a estimé que la perte d'eau totale d'une charge ATH était d'environ 35 % de sa masse initiale. Pour un composite 100 ATH (50 % en masse de charges, 50 % en masse d'EPDM), une fois le polymère totalement consumé, il doit ne rester que 0.65 x 50 = 32.5 % de la masse initiale. Les valeurs obtenues sur la Figure 5 sont donc proches de celles attendues à partir des données du Tableau 1. Les taux de charges déduits pour les composites 33 ATH et 33 TATH (25 % en masse de charges, 75 % en masse d'EPDM) sont également en accord avec ceux attendus, c'est-à-dire 16.2 % environ.

Les courbes présentées en Figure 5 sont bruitées en raison d'un problème de matériel : le cylindre en verre permettant d'isoler, dans le four, la nacelle du souffle d'air n'était pas présent. Il en résulte une augmentation du bruit de fond pour les thermogrammes obtenus.

b. Mise en forme

Le mélange et la réticulation des composites étudiés ont été réalisés au CTTM (Centre de Transfert des Technologies du Mans). Le protocole de mise en forme est le suivant :

Mélange

Les charges sont mélangées à la gomme crue dans une calandreuse à cylindre (modèle Lescuyer 1A.30.A), à 50 °C (c'est-à-dire T_g + 90 °C). 3 phr de peroxyde de dicumyle sont ensuite ajoutés au mélange puis ce dernier est cisaillé durant 5 minutes additionelles, toujours à 50 °C.

Réticulation

Des bandes de mélange, d'environ 500 µm d'épaisseur, sont tirées de la calandreuse puis placées dans un moule de 24 cm de longueur, de 20 cm de largeur et de 500 µm de profondeur. Le moule est placé sous presse à 200 bar, puis chauffé à 170°C. Les bandes sont cuites une par une.

La durée de cuisson a été déterminée à l'aide de mesures rhéologiques. Pour chaque formulation, un échantillon de 2 mm d'épaisseur a été prélevé après mélange des matières dans la calandreuse. Pour cet échantillon, l'évolution du couple mécanique au cours de la réaction de réticulation à 170 °C a été enregistrée (rhéomètre Monsanto R-100). Cette mesure a permis de déterminer le temps de réticulation nécessaire pour atteindre 90 % de la valeur maximale du couple (t_{90}) ou 98 % de cette valeur (t_{98}). Lors de la cuisson des plaques de 500 µm, la valeur de 90 % a été préférée à celle de 98 % afin d'éviter le maintien de l'échantillon à 170 °C pour des durées trop élevées, ce qui aurait pu entraîner une thermo-oxydation des matériaux. Les valeurs de t_{90} et t_{98} obtenus pour les réseaux d'EPDM chargés et non-chargé sont reportées dans le Tableau 2.

	EPDM	**33 ATH**	**100 ATH**	**33 TATH**	**100 TATH**
t_{90} (min)	14.2	14.8	13.9	15.1	14.6
t_{98} (min)	23.3	24.3	21.6	25.7	24.6

Tableau 2: Temps de cuisson, à 170 °C, obtenus pour les systèmes étudiés.

Notons que les temps de cuisson ont été déterminés pour un échantillon de 2 mm d'épaisseur. La réticulation de nos matériaux, mis en forme en plaques plus fines (500 µm), atteindra donc vraisemblablement plus de 90 % d'avancement au cours de la cuisson à 170 °C.

c. Conditions de vieillissement

i. Vieillissement thermo-oxydatif

Le vieillissement thermo-oxydatif de nos échantillons a été réalisé en étuves ventilées (Binder) régulées thermiquement avec une précision de $^{+}/_{-}$ 1 °C. Le débit d'air ainsi que la ventilation ont été réglés à leur valeur maximale. Les échantillons ont été placés, au préalable, sur un porte-échantillon en Téflon, en cherchant à minimiser la surface de contact avec le support (Figure 6). Cette démarche vise à éviter au maximum, au niveau des échantillons, l'apparition de points chauds qui entraîneraient au cours de la thermo-oxydation l'apparition de zones plus dégradées. Les échantillons ont tous été thermo-oxydés simultanément, à 130 °C, pour des durées allant de 10 h à 80 h. D'autres expériences ont été conduites, avec des conditions identiques, à l'exception de la température de vieillissement : 110 °C et 90 °C, au lieu de 130 °C.

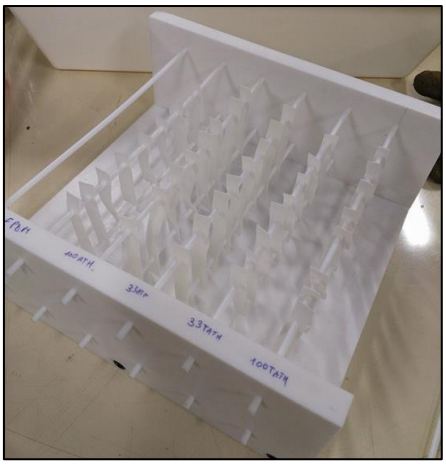


Figure 6 : Porte-échantillon utilisé lors du vieillissement thermo-oxydatif en étuve ventilée.

ii. Vieillissement sous irradiation γ

Le vieillissement sous irradiation a été éffectué au sein de l'organisme SCK-CEN (Centre d'Étude de l'Énergie Nucléaire), à Mol en Belgique.

Les échantillons ont été placés dans un container métallique, séparés les uns des autres par des feuilles d'aluminium. Cette démarche permet d'anticiper un éventuel comportement collant des échantillons après leur irradiation. L'irradiation, effectuée à l'aide d'une source au cobalt 60, s'est déroulée durant plusieurs jours à 50 °C ($^{+}/_{-}$1 °C). L'air à l'intérieur du container a été renouvelé, tout au long de l'irradiation, à un débit de 5 L.min^{-1}.

Figure 7 : Photographie de l'intérieur du container d'irradiation. Les échantillons sont visibles dans le fond, séparés par des feuilles d'aluminium.

Les échantillons ont été irradiés jusqu'à atteindre 4 doses intégrées : 30, 60, 150 et 300 kGy. L'erreur relative maximale pour la valeur de la dose intégrée a été estimée à 10 % par SCK-CEN. Pour les doses les plus faibles (30 kGy, 60 kGy), un débit de dose de 200 Gy.h^{-1} a été choisi. A titre de comparaison, la dose intégrée approximative subie, au terme de sa durée de vie, par un câble présent au sein du bâtiment réacteur d'une centrale nucléaire est d'environ 60 kGy.

Pour les doses les plus élevées (150 kGy, 300 kGy), le débit de dose a été fixé à 800 $Gy.h^{-1}$. Ces dernières valeurs de doses intégrées et de débit de dose sont plus proches des conditions de dégradation mises en jeu par un accident réacteur.

Le récapitulatif des doses intégrées et des durées d'irradiation à 50 °C est reporté dans le Tableau 3. Notons qu'à 50 °C et aux durées considérées (jusqu'à 375 h d'irradiation) les effets de la thermo-oxydation sont négligeables sur nos matériaux.

Dose intégrée (kGy)	30	60	150	300
Débit de dose (kGy/h)	0.2	0.2	0.8	0.8
Durée d'irradiation à 50 °C (h)	150	300	187.5	375

Tableau 3 : Doses intégrées, débits de dose et durées d'irradiation à 50 °C pour les différentes séries d'échantillons.

2. Notions de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)[95]

Cette partie abordera des notions basiques de RMN, nécessaires à la bonne compréhension des séquences d'impulsions qui seront présentées dans la partie 3 de ce Chapitre. L'approche qui sera principalement détaillée sera l'approche dite « classique » (par opposition à l'approche dite « quantique »).

a. Principe de la RMN[96]

i. Origine du phénomène de résonance magnétique nucléaire

La Résonance Magnétique Nucléaire est une spectroscopie, non-destructive, permettant de déterminer de manière précise l'environnement local des noyaux des atomes. Ces noyaux doivent, pour ce faire, posséder un spin nucléaire (I) non-nul. De nombreux noyaux sont ainsi susceptibles d'être étudiés.

La RMN repose sur l'existence, pour de tels noyaux, d'un moment cinétique de spin $\vec{C}$ non-nul. Ce dernier, projeté sur un axe O_z, pourra prendre les valeurs suivantes :

$$C_z = m\hbar \qquad (1)$$

m correspond au nombre quantique magnétique de spin ($m = I, I\text{-}1\ldots\ I\text{-}n\ldots\text{-}I$). I correspond au spin nucléaire. $\hbar$ est la constante de Planck réduite ($\hbar = h/2\pi$).

Le noyau possédant une charge électrique, ce moment cinétique entraîne l'apparition d'un moment magnétique $\vec{\mu}$:

$$\vec{\mu} = \gamma\vec{C} \qquad (2)$$

γ correspond au rapport gyromagnétique du noyau considéré.

Projeté selon l'axe O_Z, les valeurs pouvant être associées au moment magnétique s'écrivent :

$$\mu_z = \gamma m\hbar \qquad (3)$$

soit, dans le cas du proton (spin I = ½) : $\mu_z\left(+\frac{1}{2}\right) = +\frac{1}{2}\gamma\hbar$ et $\mu_z\left(-\frac{1}{2}\right) = -\frac{1}{2}\gamma\hbar$

En l'absence de champ magnétique, les niveaux d'énergie nucléaire sont dégénérés, c'est-à-dire que, dans le cas du proton par exemple, les états +½ et –½ possèdent la même énergie. Cependant, en présence d'un champ magnétique $\vec{B_0}$, le moment magnétique acquiert une énergie E :

$$E = -\vec{\mu}\,.\,\overrightarrow{B_0} \qquad (4)$$

Cette contribution additionnelle implique la **levée de dégénérescence** des niveaux d'énergie nucléaire. Dans le cas d'un spin ½, les niveaux d'énergie + ½ et – ½ (identiques en l'absence de champ magnétique extérieur) sont associés à deux valeurs d'énergie différentes, comme représenté sur la Figure 8.

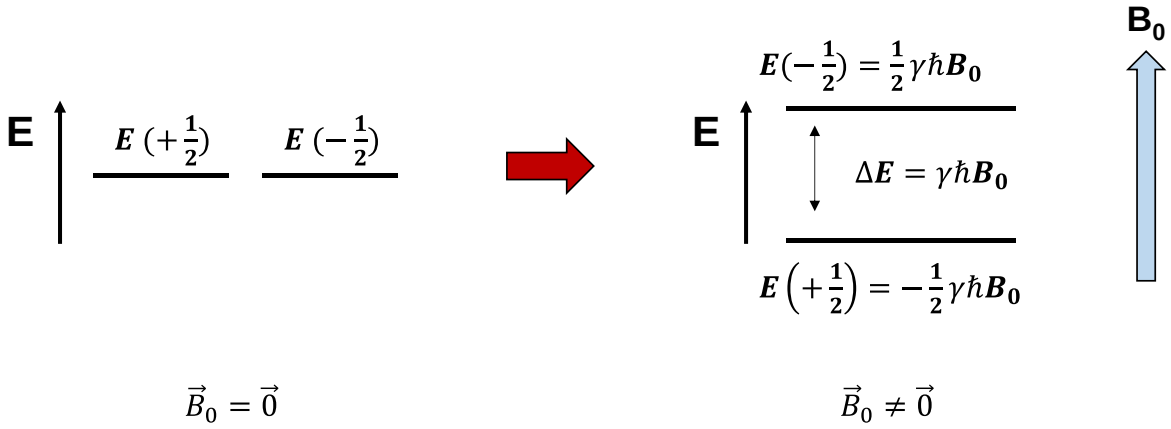


Figure 8 : Représentation de la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie nucléaire en présence d'un champ magnétique extérieur $\vec{B}_0$.

La différence d'énergie entre ces deux niveaux peut être calculée :

$$\Delta E = h\upsilon_0 \qquad (5)$$

$$avec\ \upsilon_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \qquad (6)$$

υ_0 correspond à une fréquence caractéristique du noyau considéré appelée **fréquence de Larmor**. $\omega_0 = 2\pi\upsilon_0$ désignera la pulsation de Larmor.

Il est possible pour un spin nucléaire d'absorber une énergie ΔE pour passer de l'état +½ à l'état – ½. Dans le cas général, seules les transitions $\Delta m = {}^{+}/_{-}\,1$ sont permises. Dans le cas du proton, les deux niveaux d'énergie observés peuvent être associés pour les spins nucléaires à deux orientations différentes, par rapport à $\vec{B}_0$. La première, relative à l'état E(+$^1/_2$), est dans le sens du champ magnétique $\vec{B}_0$ tandis que la seconde, associée à l'état E(-$^1/_2$), est dans le sens contraire. L'absorption d'une énergie ΔE (par le biais d'une impulsion radio-fréquence, par exemple) est susceptible de faire passer un spin d'un état d'énergie nucléaire à un autre et donc, de changer son orientation par rapport au champ magnétique $\vec{B}_0$.

L'écart de population entre les deux niveaux d'énergie, pour un spin nucléaire ½ est déduit de la statistique de Boltzmann :

$$\frac{P_{(+\frac{1}{2})}}{P_{(-\frac{1}{2})}} = e^{-\left(\frac{E\left(+\frac{1}{2}\right)-E\left(-\frac{1}{2}\right)}{k_B T}\right)} = e^{\frac{\gamma\hbar B_0}{k_B T}} \cong 1 + \frac{\gamma\hbar B_0}{k_B T} \qquad (7)$$

k_B est la constante de Boltzmann et T, la température absolue. Le développement limité à l'ordre 1 est justifié par la très faible valeur de la différence d'énergie entre ces deux niveaux, comparée à $k_B T$.

Pour des protons à 300 K, il vient: $\frac{P_{(+\frac{1}{2})}}{P_{(-\frac{1}{2})}} = \mathbf{1.00001}$

Ce calcul montre que l'écart de population entre les deux niveaux d'énergie nucléaire est très faible à température ambiante et favorise très légèrement l'état ($+^1/_2$). Cette différence de population est cependant à l'origine d'une aimantation macroscopique $\vec{M}_0$, parallèle et de sens identique au champ $\vec{B}_0$, comme indiqué sur la Figure 9. $\vec{M}_0$, pour un ensemble de spins nucléaires identiques, considérés comme isolés, peut être calculée par la formule :

$$M_0 = \frac{N\gamma^2\hbar^2 I(I+1)B_0}{3k_B T} \qquad (8)$$

N représente le nombre de noyaux considérés

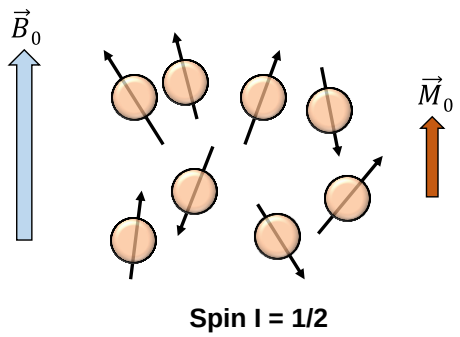


Figure 9 : Représentation schématique des moments magnétiques des spins nucléaires. L'orientation légèrement plus favorable dans le sens du champ $\vec{B}_0$ entraîne l'apparition d'une aimantation macroscopique $\vec{M}_0$.

Une expérience de RMN consiste, de manière très générale, à amener cette aimantation à l'équilibre $\vec{M}_0$ hors équilibre. Pour cela, un champ magnétique radio-fréquence est utilisé.

ii. Expérience de simple impulsion : équations de Bloch, relaxations spin-spin et spin-réseau

Considérons le cas d'un système de spins ½ indépendants, placés dans un champ magnétique $\vec{B}$. L'aimantation à l'équilibre $\vec{M}$ associée à ce système de spin est définie par l'équation *(8)*. Si l'on supprime $\vec{B}$ et que l'on place cette aimantation $\vec{M}$ dans un champ magnétique $\vec{B}_0$, alors cette dernière va être soumise à un couple $\vec{\varphi} = \vec{M} \wedge \vec{B}_0$.

En appliquant le théorème du moment cinétique, il vient :

$$\frac{d\vec{C}}{dt} = \vec{M} \wedge \vec{B}_0 \qquad (9)$$

En utilisant l'équation *(2)* (lien entre moment magnétique et moment cinétique de spin) et en supposant que les spins restent toujours indépendants une fois considérés à l'échelle macroscopique, il est possible d'écrire :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{B}_0 \quad (10)$$

Cette relation *(10)* décrit le mouvement de l'aimantation macroscopique $\vec{M}$ associée au système de spins, autour du champ magnétique appliqué $\vec{B}_0$. Il s'agit d'un mouvement dit de « précession » autour de $\vec{B}_0$ à la pulsation de Larmor $\omega_0 = \gamma B_0$, introduite dans la section précédente. La représentation schématique de ce mouvement de précession est indiquée sur la Figure 10.

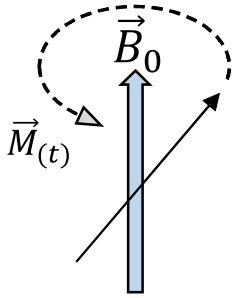


Figure 10 : Représentation schématique du mouvement de précession de l'aimantation macroscopique $\vec{M}$, associée à un ensemble de N spins indépendants, lorsque cette aimantation est placée dans un champ magnétique $\vec{B}_0$ présentant une orientation distincte de $\vec{M}$.

Nous venons ainsi d'établir l'équation du mouvement régissant le comportement de l'aimantation, initialement égale à $\vec{M}_0$, au cours du temps. Cette dernière précesse autour de $\vec{B}_0$ à la pulsation de Larmor :

$$\overrightarrow{\omega_0} = -\gamma . \vec{B}_0 \quad (11)$$

Pour trouver plus facilement les solutions de l'équation *(10)*, il est possible de se placer dans un référentiel tournant autour de l'axe du champ magnétique $\vec{B}_0$ à la fréquence ω. Si nous prenons ω égale à ω_0 alors, dans ce référentiel, noté (R'), $\vec{M}(t)$ est un vecteur constant au cours du temps :

$$\frac{d\vec{M}}{dt}_{(R')} = \gamma \vec{M} \wedge \left(\vec{B}_0 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \right) = \gamma \vec{M} \wedge \left(\vec{B}_0 + \frac{\overrightarrow{\omega_0}}{\gamma} \right) = \vec{0} \qquad (13)$$

Dans cette expression $\overrightarrow{B_0} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}$, désigne le champ efficace, $\vec{B}_{eff}$, dans le référentiel tournant.

L'application d'un champ $\vec{B}_1$, de faible amplitude, par rapport à $\vec{B}_0$, orthogonal à $\vec{B}_0$ et tournant autour de celui-ci à la pulsation ω_1 transforme l'expression décrivant l'évolution de $\overrightarrow{M_{(t)}}$ dans (R') :

$$\frac{d\vec{M}}{dt}_{(R')} = \gamma\vec{M} \wedge \left(\vec{B_0} + \vec{B_1} + \frac{\vec{\omega_1}}{\gamma}\right) = \gamma\vec{M} \wedge \vec{B}_{eff(1)} \qquad (14)$$

L'équation *(14)* indique que l'aimantation macroscopique $\vec{M}$ précesse dans (R') autour d'un champ $\vec{B}_{eff(1)}$. Si le vecteur rotation $\vec{\omega_1}$ du champ $\vec{B_1}$ est identique à $\vec{\omega}_0 = -\gamma.\vec{B}_0$ (c'est-à-dire si le champ $\vec{B_1}$ est statique dans le référentiel tournant) le système est dit **à la résonance,** il est alors possible d'écrire dans (R') :

$$\vec{B}_{eff(1)} = \vec{B_0} + \vec{B_1} - \vec{B_0} = \vec{B_1} \quad (15)$$

À la résonance, l'aimantation $\overrightarrow{M_{(t)}}$ précesse donc, dans (R'), autour du champ $\vec{B_1}$. L'application d'un champ $\vec{B_1}$ de très faible amplitude ($B_1 << B_0$), orthogonal à $\vec{B_0}$, conduit à une rotation de $\vec{M_0}$ dans (R') à la vitesse angulaire $\vec{\omega} = -\gamma.\vec{B}_1$. Ce processus est représenté schématiquement sur la Figure 11. Si on maintient le champ $\vec{B_1}$ durant un temps τ suffisant pour que $\gamma B_1 \tau = \frac{\pi}{2}$ alors $\vec{M_0}$ basculera complètement selon (Oy') : on parle alors **d'impulsion à 90°.**

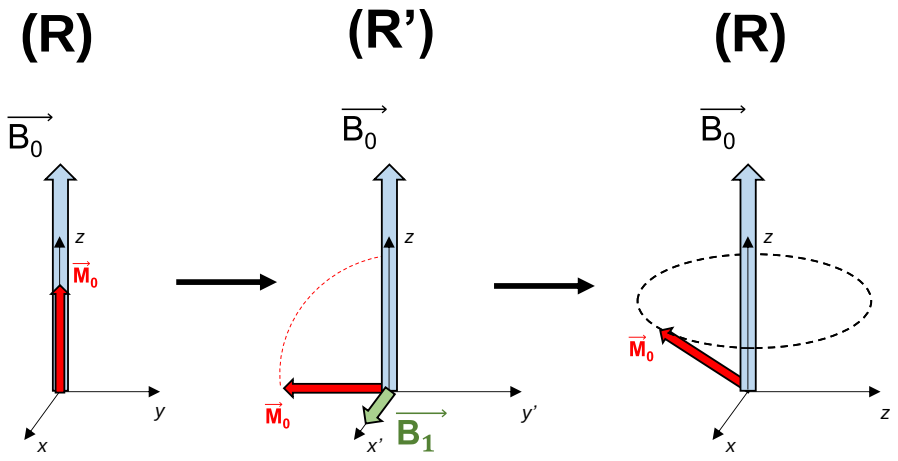


Figure 11 : Représentation schématique du mouvement de $\vec{M_0}$ lors de l'application d'un champ magnétique $\vec{B_1}$, orthogonal à $\vec{B_0}$.

Si l'on coupe l'impulsion $\vec{B_1}$ après un temps τ, l'aimantation $\vec{M}$ sera hors équilibre. D'après ce qui précède, le comportement prévu pour cette aimantation est un mouvement de précession permanent autour de $\vec{B_0}$. Dans le cas réel cependant, cette aimantation finira par retourner à son état d'équilibre, c'est-à-dire une orientation parallèle à $\vec{B_0}$. Ce retour à l'équilibre est dû à des échanges d'énergie (perturbations) classés en deux catégories. La première implique des échanges avec tout ce qui est extérieur au système de spin : cet ensemble est appelé le « réseau ». Ces perturbations sont d'origine thermique (mouvements Browniens). Le second type d'échanges est réalisable à l'intérieur même du système de spins et n'en modifie pas l'énergie globale. Il correspond aux interactions entre noyaux voisins. L'évolution réelle de $\vec{M}$ au cours du temps, prenant en compte ces perturbations, peut donc être redéfinie comme :

$$(\frac{d\vec{M}}{dt})_{\substack{spins\\réels}} = (\frac{d\vec{M}}{dt})_{\substack{spins\\libres}} + (\frac{d\vec{M}}{dt})_{perturbation} \qquad (16)$$

Dans le référentiel tournant, le terme relatif à la précession de spins considérés comme indépendants autour du champ $\overrightarrow{B_0}$ ($(\frac{d\vec{M}}{dt})_{\substack{spins\\libres}}$) vaut $\vec{0}$. Des spins indépendants sont exempts de tout mécanisme de relaxation. Pour ce qui est du terme de perturbation ($(\frac{d\vec{M}}{dt})_{perturbation}$), une description phénoménologique proposée par Bloch représente l'évolution au cours du temps de la composante longitudinale de l'aimantation par une cinétique du premier ordre :

$$(\frac{dM_z}{dt})_{\substack{spins\\réels}} = (\frac{dM_z}{dt})_{perturbation} = \frac{1}{T_1}(M_z - M_0) \qquad (17)$$

T_1 est le temps de relaxation longitudinale ou **spin-réseau**. Une variation au cours du temps de la composante de l'aimantation selon l'axe longitudinal, M_z, implique un changement de l'énergie associée au système de spins considéré. Une telle évolution implique un échange d'énergie entre le système de spins et le « réseau », d'où le nom de **relaxation spin-réseau**. Les perturbations associées sont dues, comme indiquées précédemment, à l'agitation thermique. Du point de vue des moments magnétiques associés au système de spins hors équilibre, l'absorption d'énergie conduit à modifier l'occupation des états +½ et –½. Aussi, la relaxation spin-réseau conduit, pour ces spins, à un retour aux populations d'équilibre de ces niveaux, données par la statistique de Boltzmann *(7)*.

Le retour des composantes transversales de l'aimantation à l'état d'équilibre est quant à lui décrit par :

$$(\frac{dM_x}{dt})_{\substack{spins\\réels}} = (\frac{dM_x}{dt})_{perturbation} = -\frac{M_x}{T_2} \quad (18)$$

$$(\frac{dM_y}{dt})_{\substack{spins\\réels}} = (\frac{dM_y}{dt})_{perturbation} = -\frac{M_y}{T_2} \quad (19)$$

Toute modification des composantes transversales de l'aimantation, $M_x(t)$ et $M_y(t)$, se déroule sans échange d'énergie avec le « réseau » : seules des variations à l'intérieur du système de spins sont à considérer, d'où le nom de **relaxation spin-spin**. Les perturbations associées proviennent d'interactions avec les spins de noyaux voisins, ou avec d'autres moments magnétiques (espèces paramagnétiques) par exemple. T_2 est le temps de relaxation transverse ou spin-spin qui gouverne cette relaxation. La relaxation transverse peut être affectée par d'éventuelles inhomogénéités spatiales du champ $\overrightarrow{B_0}$. Sa valeur, alors réduite en comparaison de T_2, est notée T_2^*.

La résolution de ces équations conduit dans le repère fixe (R) à la solution suivante :

$$M_z(t) = M_0(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}) \qquad (20)$$

$$M_x(t) = M_0\, e^{-\frac{t}{T_2}} cos(\omega_0 t) \qquad (21)$$

$$M_y(t) = M_0\, e^{-\frac{t}{T_2}} sin(\omega_0 t) \qquad (22)$$

Le mouvement de retour à l'équilibre de l'aimantation de spins identiques et indépendants, après une impulsion à 90°, est représenté schématiquement sur la Figure 12.

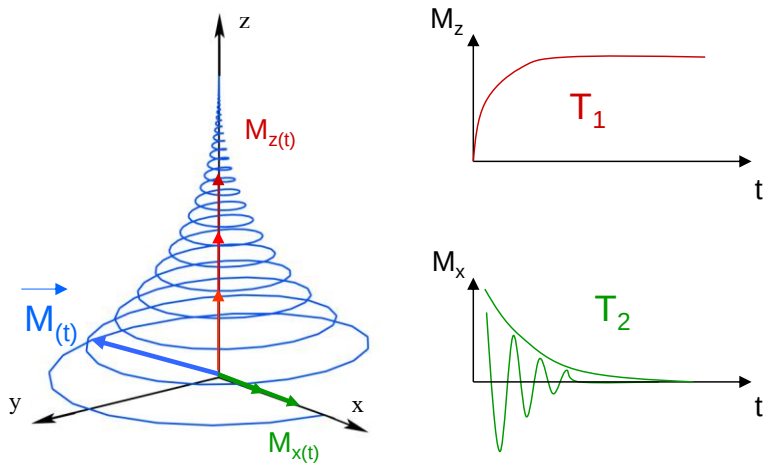


Figure 12 : Représentation schématique du retour à l'état d'équilibre de l'aimantation $\vec{M}_0$ dans le repère fixe (R), suite à une impulsion à 90°.

En pratique, l'acquisition du signal de relaxation transverse se fait au moyen d'une bobine qui permet la détection du faible courant électrique induit par l'évolution de l'aimantation $\vec{M}_{(t)}$ au cours du temps. L'acquisition des composantes $M_x(t)$ et $M_y(t)$ de l'aimantation permet d'obtenir via le calcul de la magnitude ($M_{(t)} = \sqrt{M_x^2(t) + M_y^2(t)}$) un signal de relaxation transverse affranchi des oscillations pseudo-périodiques liées au phénomène de précession (Figure 12).

Jusqu'à présent nous n'avons considéré que le cas d'un système de spins indépendants. Si dans le cas idéal de spins isolés, le signal de relaxation est le même pour tous les noyaux des interactions entre ces différents noyaux sont, dans le cas réel, à prendre en compte.

b. Interactions en RMN

i. Notion de déplacement chimique

La fréquence de résonance d'un spin isolé est donnée par $\upsilon_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$ (voir équation *(6)*).

Dans le cas réel, l'environnement électronique du noyau vient modifier le champ magnétique perçu par le spin nucléaire. La fréquence de résonance réelle d'un noyau N devient alors :

$$\upsilon_{(N)} = \frac{\gamma B_0}{2\pi}(1-\sigma) \quad (23)$$

σ est la constante d'écran associée au noyau N. En solution, σ est un scalaire. Dans le cas d'un composé solide, il faudra traiter cette valeur comme un tenseur.

Dans le champ magnétique $\vec{B}_0$, les noyaux de même nature (protons par exemple) impliqueront autant de fréquences de résonance que d'environnements chimiques différents dans lesquels les noyaux sont impliqués. Ce phénomène est à la base de l'utilisation de la spectroscopie RMN pour identifier la nature chimique des divers groupements d'une molécule. L'impulsion radio-fréquence nécessaire au basculement de l'aimantation $\vec{M}_0$ permet d'irradier simultanément, si elle est assez courte, toutes les fréquences de résonance relatives aux noyaux situés dans ces différents environnements chimiques. Tous les spins d'un type donné sont ainsi placés hors équilibre. Il est possible, après coupure du champ radio-fréquence, de s'intéresser au retour à l'équilibre de l'aimantation $\vec{M}_0$.

En effet, une modification de la fréquence de résonance $\upsilon_{0_{(N)}}$ ($\neq \upsilon_0$) entraînera la modification des termes $M_x(t)$ et $M_y(t)$ décrits par les équations *(21)* et *(22)*. Aussi, le signal de relaxation transverse correspondra à la somme de plusieurs composantes pseudo-périodiques, chacune ayant sa propre fréquence de résonance $\upsilon_{0(N)}$. Le spectre obtenu après transformée de Fourier du signal de relaxation transverse présentera différents pics relatifs à chacune des fréquences de résonance associées aux noyaux de ces groupements.

Jusqu'ici la notion de déplacement chimique a été définie dans le cas de la RMN en solution. Notons que la densité électronique au site d'un noyau ne présente pas, en général, une distribution parfaitement sphérique dans l'espace. Cette caractéristique traduit l'**anisotropie de déplacement chimique (CSA)**. Dans ce contexte, la constante d'écran σ doit être définie comme un tenseur. Une dépendance du déplacement chimique à l'orientation de ce tenseur par rapport au champ magnétique intervient alors. Il en résulte une distribution des valeurs de déplacements chimiques, élargissant les pics obtenus au niveau du spectre RMN. Cet effet n'est pas observé lors d'expériences de RMN en solution, puisque les mouvements Browniens, isotropes, moyennent à 0 la contribution liée à l'anisotropie de déplacement chimique et permettent de ne considérer que la trace du tenseur :

$$\sigma_{iso} = \frac{1}{3}\,(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \qquad (24)$$

Dans le cas d'un solide, la constante d'écran n'est pas ainsi moyennée et reste dépendante de l'orientation dans le champ magnétique $\vec{B}_0$ de l'environnement chimique du noyau.

$$\sigma = \sigma_{iso} + \frac{1}{2}\triangle\sigma\{(3cos^2(\beta_{PL}) - 1) - \eta sin^2(\beta_{PL})\cos(2\alpha_{PL})\} \qquad (25)$$

α_{PL} et β_{PL} sont les angles définissant l'orientation du champ magnétique $\vec{B}_0$ dans le repère propre défini par rapport aux vecteurs propres du tenseur de déplacement chimique. $\triangle\sigma$ est l'anisotropie de déplacement chimique ($\triangle\sigma = \sigma_{iso} - \sigma_{33}$). Le coefficient η correspond au paramètre d'assymétrie ($\frac{\sigma_{22}-\sigma_{11}}{\sigma_{33}-\sigma_{iso}}$).

La fréquence de résonance $\upsilon_{(N)}$ associée à un spin N est directement proportionnelle au champ magnétique extérieur $\vec{B}_0$. Afin de pouvoir comparer les mesures effectuées sur des spectromètres couplés à des aimants présentant des valeurs différentes de $\vec{B}_0$, il est commode de convertir les valeurs des fréquences de résonance obtenues après transformée de Fourier (en Hertz) en déplacement chimique (ppm) au moyen de l'équation :

$$\delta_n = \frac{\nu_{(N)} - \nu_{(ref)}}{\nu_0} \qquad (26)$$

ν_O correspond à la fréquence de Larmor associée au champ magnétique $\vec{B}_0$, pour le noyau considéré.
$\nu_{(N)}$ correspond à la fréquence de résonance observée expérimentalement pour le noyau après transformée de Fourier du signal de relaxation transverse.
$\nu_{(ref)}$ désigne la fréquence de résonance de noyaux d'un composé choisi comme référence.

L'intérêt de cette démarche n'est pas seulement de supprimer la dépendance au champ $\vec{B}_0$ utilisé. En effet, la soustraction du déplacement chimique d'un noyau d'un composé de référence ($\frac{\nu_{(ref)}}{\nu_0}$), dont la valeur est connue, permet de calibrer les déplacements chimiques du spectre RMN obtenu.

ii. Couplage spin-spin

Outre l'environnement chimique d'un spin nucléaire, caractérisé par sa constante d'écran, des phénomènes supplémentaires modifient le champ magnétique local ressenti par celui-ci et donc son retour à l'état d'équilibre, après coupure du champ radio-fréquence. Il s'agit d'éventuelles interactions avec les spins environnants. Ces dernières sont appelées couplages.

Il est possible de distinguer deux types de couplages :

- Les couplages indirects : couplages scalaires.

Ces couplages sont véhiculés par l'intermédiaire des électrons des liaisons entre deux noyaux. Le mécanisme le plus important contribuant à ce phénomène est l'interaction des dipôles magnétiques des spins nucléaires avec ceux des électrons (interaction de contact). Cette interaction est indépendante de l'orientation des vecteurs internucléaires par rapport au champ $\vec{B}_0$. Les couplages J sont donc présents tant lors d'expériences de RMN en solution, pour lesquelles de multiples orientations entre le vecteur internucléaire et le champ magnétique $\vec{B}_0$ sont explorées sous l'effet des mouvements browniens, qu'à l'état solide. Le couplage scalaire entraîne, dans le cas de deux spins ½ couplés, l'apparition de deux raies de résonance, au lieu d'une seule, sur le spectre RMN obtenu après transformée de Fourier. Ces deux raies sont centrées par rapport à la

valeur de déplacement chimique de chaque noyau participant au couplage. L'écart de fréquence entre ces deux pics correspond à la valeur du couplage scalaire ou couplage J. Dans le cas de la RMN à l'état solide toutefois, la faible valeur associée à ces couplages J (quelques dizaines de hertz environ) est négligeable devant les couplages dipôle-dipôle directs et rend difficile leur observation.

- Les couplages directs : couplages dipôle-dipôle

Si l'on considère deux spins voisins, liés ou non de manière covalente, leurs moments magnétiques respectifs interagissent via une interaction dipôle-dipôle, appelée **couplage dipolaire**. Cette interaction atteint à l'état solide des valeurs de l'ordre de plusieurs dizaines de kilohertz. Cette valeur élevée provient de la forte proximité des noyaux entre eux ainsi que d'une réorientation suffisamment lente, ou associée à des mouvements de faible amplitude, du vecteur internucléaire. Les couplages dipolaires sont donc largement supérieurs, à l'état solide, aux couplages J. Dans le cas d'un couplage dipolaire homonucléaire entre deux spins ½, *i* et *j*, il y a apparition, sur le spectre RMN obtenu, de deux raies distinctes pour chaque noyau considéré, à l'instar du cas du couplage scalaire. L'écart entre ces deux raies correspond à la valeur du couplage et pourra être calculé par :

$$D_{ij} = \frac{3}{4\pi}\frac{\mu_0}{4\pi}\frac{\gamma_i\gamma_j\hbar}{r_{ij}^3}(3\cos^2(\beta_{ij}) - 1) \qquad (27)$$

$\overrightarrow{r_{ij}}$ est le vecteur internucléaire entre ces deux noyaux. β_{ij} est l'angle formé par $\overrightarrow{r_{ij}}$ et $\overrightarrow{B_0}$ (voir Figure 13)

Cette interaction dipolaire est proportionnelle à $1/r_{ij}^3$: lorsque la distance entre les deux noyaux augmente, l'interaction dipolaire disparaît très rapidement. Par ailleurs, le couplage dipolaire présente une dépendance à l'angle β_{ij} (Figure 13). À l'état solide, de très nombreuses valeurs d'angle β_{ij} et de distances r_{ij} vont être généralement présentes, ce qui conduira à une distribution des valeurs de D_{ij} : la superposition de toutes les doublets obtenus pour chaque valeur de β_{ij} et r_{ij} entraînera la formation d'un pic très large, couvrant plusieurs dizaines de kilohertz, pour le spectre RMN obtenu après transformée de Fourier. Un tel élargissement peut empêcher la séparation des déplacements chimiques des différents pics observés sur le spectre.

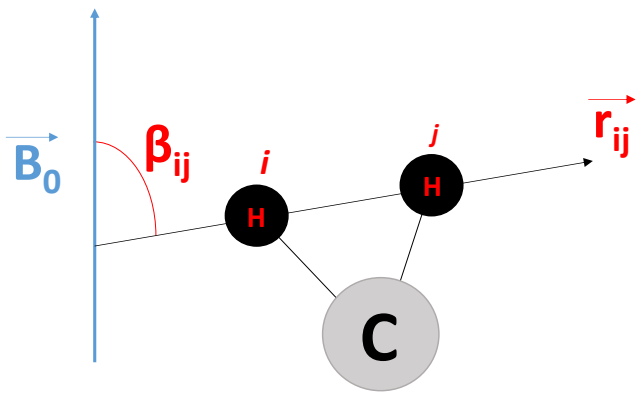


Figure 13 : Schéma représentant l'orientation d'une paire de spin par rapport au champ magnétique $\vec{B}_0$.

Le couplage dipolaire d'une paire (i, j) est moyenné à 0 cependant si le vecteur internucléaire associé évolue de manière isotrope dans l'espace, suffisamment rapidement à l'échelle de temps de l'expérience RMN (quelques dizaines de microsecondes). Dans ce cas, toutes les orientations de $\overrightarrow{r_{ij}}$ par rapport à $\vec{B}_0$ sont également probables, ce qui moyenne à 0 l'interaction dipolaire. C'est le cas rencontré en RMN en solution.

Les polymères amorphes considérés au-delà de T_g et les polymères semi-cristallins étudiés au-dessus de T_f constituent, si leurs chaînes sont enchevêtrées, un état de la matière intermédiaire entre le cas d'un solide et le cas d'un liquide. Le couplage dipolaire ^{1}H-^{1}H n'est, dans de tels systèmes, que partiellement moyenné à 0. En effet, certaines contraintes topologiques : enchevêtrements des chaînes, cristallites ou encore, dans le cas de réseaux élastomères, nœuds de réticulation, induisent des **réorientations anisotropes** des portions de chaînes amorphes et donc, des paires de spins qui leurs sont associées. Dans ce cas, D_{ij} conserve une valeur non-nulle, mais généralement faible, dite « résiduelle » que nous noterons, par la suite, D_{res}.

iii. Lien entre les temps de relaxation T_j et la densité spectrale de mouvements

La relaxation de l'aimantation des spins, placée hors-équilibre par le biais d'une impulsion radio-fréquence, se fait par le biais des interactions avec le réseau ou au sein du système de spins. Les mouvements moléculaires induisent cependant une variation au cours du temps de l'angle formé avec le champ magnétique $\vec{B}_0$ (mouvements de réorientation, en particulier). Ces mouvements vont faire fluctuer les noyaux dans l'espace et donc, faire varier au cours du temps la valeur du champ local ressenti par ces derniers. Lorsque les fluctuations du champ local présentent des composantes non-nulles à la fréquence de Larmor ($\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$), des transitions peuvent se produire entre les niveaux d'énergie Zeeman et accélèrent le retour à l'équilibre de l'aimantation. Il y a donc un lien entre les mouvements moléculaires et les phénomènes de relaxation étudiés en RMN. Nous considèrerons, dans la suite de cette section, uniquement le cas du mécanisme de relaxation dipolaire.

Afin de caractériser les fluctuations dans le temps des champs magnétiques locaux, il est utile de considérer la fonction d'auto-corrélation associée aux mouvements moléculaires. Cette dernière, dépendante du temps τ, est définie comme suit :

$$C(t\,;\tau) =< b(t).b(t+\tau) >_{eq} \quad (28)$$

b(t) correspond au champ magnétique local, dépendant du temps. τ correspond à un incrément de temps. $<>_{eq}$ indique une moyenne prise sur l'ensemble des paires de spins considérées, à l'équilibre.

Cette fonction d'auto-corrélation traduit la persistance de l'état du système à un temps t : si, après un temps τ, le champ magnétique local a évolué sous l'effet des mouvements moléculaires, alors la valeur de $C(t\,;\tau)$ associée diminuera, indiquant par-là l'oubli progressif du champ magnétique perçu au temps *t* par chaque spin du système considéré (Figure 14).

La décroissance de la fonction d'auto-corrélation en fonction de l'incrément de temps τ, pour un système à l'équilibre, peut prendre de très nombreuses formes et nous choisirons ici, à titre d'illustration, la forme la plus simple :

$$C(\tau) =< b^2 >_{eq} e^{(-\frac{\tau}{\tau_c})} \qquad (29)$$

$<b^2>_{eq}$ correspond au champ local moyen à l'équilibre. τ_c est le temps de corrélation associé au mouvement moléculaire considéré.

Lorsque τ_c est faible, $C(\tau)$ diminue rapidement : les mouvements moléculaires sont rapides et une paire de spins perd sa configuration à un temps *t*, en moyenne, plus rapidement que dans le cas d'une valeur de τ_c élevée.

La transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation conduit à la densité spectrale de mouvements *J(ω)* :

$$J(\omega) = \int C(\tau)e^{(-i\omega\tau)}\, d\tau \qquad (30)$$

$$J(\omega) =< b^2 >_{eq} \frac{2\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} \qquad (31)$$

$\frac{\omega}{2\pi}$ correspond aux fréquences impliquées par les mouvements des vecteurs internucléaires associés à $C(\tau)$.

Cette densité spectrale peut être considérée comme le reflet de la probabilité de présence d'une composante de mouvement rotationnel de fréquence $\frac{\omega}{2\pi}$ donnée. Sa dépendance en fréquence est gouvernée par τ_c si l'on considère l'existence d'un seul processus de relaxation, associé à cette valeur. Des molécules de petite taille, des milieux moins visqueux ou une augmentation de la température résulteront en une diminution de τ_c et donc, en une densité spectrale $J(\omega)$ présentant une extension vers les fréquences plus élevées.

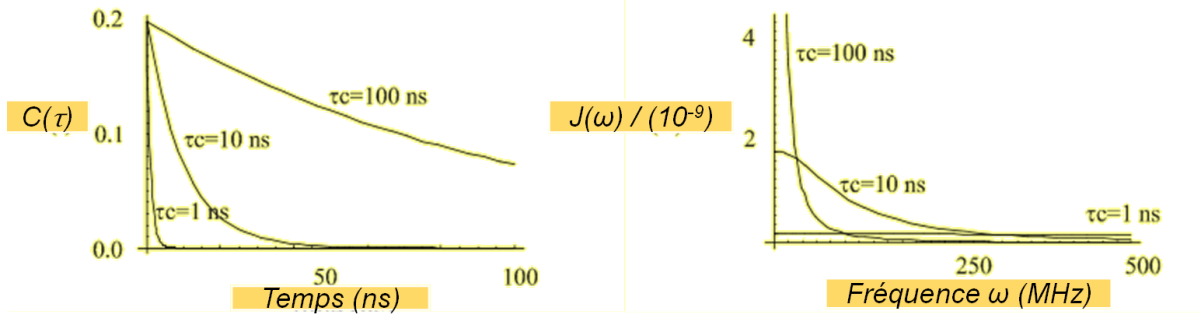


Figure 14 : Fonction d'auto-corrélation mono-exponentielle en fonction de l'incrément τ (à gauche) et densité spectrale de mouvement associée en fonction de la fréquence (à droite). Adapté d'après Korzhnev et al [97].

Pour un mécanisme de relaxation donné, les temps de relaxation spin-réseau et spin-spin peuvent être décomposés en la somme de contributions de la forme :

$$\frac{1}{T_j} = \sum_{i=1}^{n} a_i J(\omega_i) \qquad (32)$$

a_i est le coefficient de la densité spectrale à la fréquence $\frac{\omega}{2\pi}$. j vaut 1 pour le temps de relaxation spin-réseau (T_1) et 2 pour le temps de relaxation spin-spin (T_2).

Si l'on considère uniquement le mécanisme de relaxation par l'interaction dipolaire homonucléaire ^{1}H-^{1}H alors les temps de relaxation spin-réseau (T_1) et spin-spin (T_2) peuvent s'écrire :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{5} K_I [J(\omega_0) + 4J(2\omega_0)] \qquad (33)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{10} K_I [3J(0) + 5J(\omega_0) + 2J(2\omega_0)] \qquad (34)$$

$$\text{avec } K_I = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} I(I+1) \qquad (35)$$

Ces équations traduisent la dépendance du temps de relaxation T_1 aux fluctuations des champs locaux à des fréquences proches de $\frac{\omega_0}{2\pi}$ ou $2\frac{\omega_0}{2\pi}$. Ces fréquences permettent des transitions entre les niveaux d'énergie nucléaire et donc, le retour à l'équilibre des populations de ces niveaux ainsi que de la composante longitudinale de l'aimantation, M_z, à l'état d'équilibre. La dépendance du temps de relaxation T_1 avec le temps de corrélation des mouvements considérés, présentée en Figure 15, montre l'existence d'une valeur minimale pour T_1. Cette valeur correspond à la relaxation la plus rapide de $M_z(t)$, les mouvements considérés étant alors associés à des fréquences caractéristiques proches de la fréquence de Larmor.

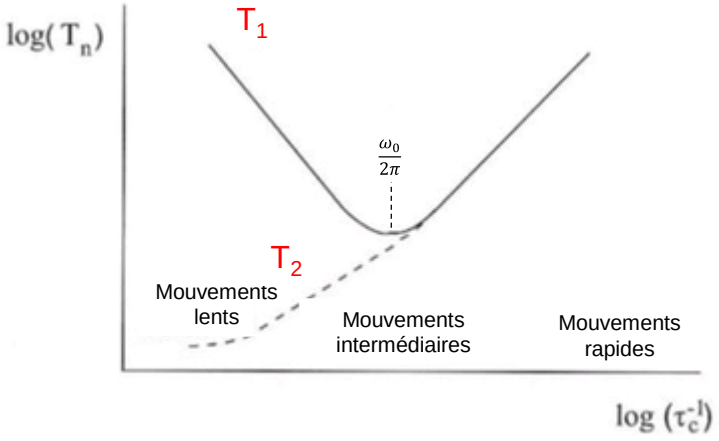


Figure 15 : Évolutions des temps de relaxation T_1 et T_2 avec le temps de corrélation associé aux mouvements moléculaires considérés. Adapté d'après Mc Brierty[95]

Les composantes $J(n\omega_0)$ $(n = 1,2)$ présentes au niveau des équations *(33) et (34)* sont identiques pour la relaxation spin-réseau et la relaxation spin-spin. Dans le régime de mouvements rapides ($\omega_0 \tau_c << 1$), c'est-à-dire à haute température, la contribution des composantes $J(n\omega_0)$ tend vers $2\tau_c$: T_1 et T_2 converge ainsi vers une valeur similaire de $2K_I\tau_c$, comme indiqué sur la Figure 15.

Une composante supplémentaire de J(0) au temps de relaxation transverse est observée. Elle indique que dans le régime de mouvements lents ($\omega_0 \tau_c >>1$), ces deux temps de relaxation vont voir leur valeur différer. Notons enfin que pour le temps de relaxation transverse, une accélération des mouvements moléculaires (c'est-à-dire une diminution des valeurs de τ_c) impliquera systématiquement une valeur de T_2 plus élevée et donc, **une relaxation transverse plus lente.**

iv. Notions de cohérence à deux quanta

La description précise du phénomène de cohérence résulte d'un traitement quantique non-intuitif. Considérons un spin nucléaire évoluant sous l'action d'un champ magnétique $\vec{B}_0$. Son évolution est décrite par l'Hamiltonien $\hat{H}_0$:

$$\hat{H}_0 = -\vec{\mu}\,.\overrightarrow{B_0} = -\gamma\hbar B_0 \hat{I}_z \qquad (36)$$

$\hat{I}_z$ est la composante du moment angulaire de spin selon l'axe z du champ magnétique $\vec{B}_0$.

Dans le cas d'un spin isolé, l'Hamiltonien ne comprend qu'un seul terme traduisant la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie (Hamiltonien Zeeman, équation *(36)*). Dans le cas d'un ensemble de spins couplés, des termes supplémentaires seront à prendre en compte et chacun de ces termes sera associé à un type d'interaction entre spins.

Deux états propres peuvent être définis dans le cas d'un spin ½ isolé selon l'équation aux valeurs propres :

$$\widehat{H}|I,m\rangle = E_{I,m}|I,m\rangle \quad (37)$$

Dans laquelle m désigne le nombre quantique magnétique (+ ½ ou – ½ dans le cas d'un spin I = ½). $E_{I,m}$ est l'énergie associée à l'état $|I,m\rangle$ et a pour valeur $E_{I,m} = -\gamma\hbar B_0 m$.

On retrouve ici les valeurs des niveaux d'énergie définies (pour un spin ½) au cours de la Section *i.* (page 52). L'état quantique d'un noyau isolé ne correspond cependant pas forcément à l'un de ces états propres $|I,m\rangle$. On définit donc la fonction d'état $|\Psi_{(t)}\rangle$ qui tient compte de la superposition de ces états propres. Elle est exprimée par la combinaison linéaire :

$$|\Psi_{(t)}\rangle = \sum_{i=1}^{n} C_i(t)\,|i\rangle \quad (38) \qquad \text{avec } \sum_{i=1}^{n}|C_i|^2 = 1$$

Les coefficients C_i sont des nombres complexes qui expriment la probabilité $|C_i|^2$ d'obtenir la valeur propre $E_{I,m}$ lors de la mesure de l'observable $\widehat{H}$.

Pour un spin isolé ½, il est possible d'exprimer la fonction d'état $|\Psi_{(t)}\rangle$ comme une combinaison linéaire de deux états propres $|\alpha\rangle = \left|\frac{1}{2};\frac{1}{2}\right\rangle$ et $|\beta\rangle = \left|\frac{1}{2};-\frac{1}{2}\right\rangle$:

$$|\Psi_{(t)}\rangle = C_\alpha(t)|\alpha\rangle + C_\beta(t)|\beta\rangle \quad (39)$$

Pour décrire un ensemble de spins, il est nécessaire de considérer l'opérateur densité $\rho(t)$ tel que :

$$\rho(t) = \sum_k p_k\,|\Psi^k(t)\rangle\langle\Psi^k(t)| = \sum_k p_k \sum_i \sum_j C_i{}^k(t)C_j^{k*}(t)\,|i\rangle\langle j| \qquad (40)$$

p_k correspond à la probabilité de trouver un spin de cet ensemble dans un état $|\Psi^k(t)\rangle$. Par ailleurs $\sum_k p_k = 1$.

L'opérateur densité peut également être exprimé comme une moyenne sur l'ensemble des spins des opérateurs ρ^k :

$$\rho(t) = \sum_i \sum_j \overline{C_i(t)C_j^*(t)}\,|i\rangle\langle j| \quad (41)$$

Le terme $\overline{C_i(t)C_j^*(t)}$ correspond à une moyenne sur l'ensemble des spins des éléments $C_i{}^k(t)C_j^{k*}(t)$. Ces derniers constituent les éléments d'une matrice définissant le comportement de l'ensemble des spins et appelée matrice densité.

Pour un ensemble de spin ½ isolés pour lesquels $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ sont les états propres, la matrice densité s'écrira :

$$\begin{pmatrix} \rho_{\alpha\alpha} & \rho_{\alpha\beta} \\ \rho_{\beta\alpha} & \rho_{\beta\beta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \overline{C_\alpha(t)\,C_\alpha^*(t)} & \overline{C_\alpha(t)C_\beta^*(t)} \\ \overline{C_\beta(t)C_\alpha^*(t)} & \overline{C_\beta(t)C_\beta^*(t)} \end{pmatrix} \quad (42)$$

Les éléments diagonaux de la matrice densité sont des nombres réels : ils désignent les populations respectives des états $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$.

Les éléments non-diagonaux $\rho_{\alpha\beta}$ *et* $\rho_{\beta\alpha}$ de la matrice densité correspondent à des termes croisés. Leur valeur est nulle pour un système à l'équilibre mais peut devenir non-nulle lors de l'application d'une perturbation (comme une onde radiofréquence). Si la moyenne d'ensemble des termes croisés est non-nulle, il y a *cohérence* entre les états $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$. Les éléments non-diagonaux sont donc désignés sous le terme de **cohérences**.

Une cohérence entre deux états propres $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ acquiert une phase dépendante de son **ordre de cohérence** (p). L'ordre de ces cohérences p traduit l'évolution de l'opérateur lors d'une rotation autour de l'axe du champ magnétique $\vec{B}_0$. Il est compris, pour un système de N spins ½ couplés, entre les valeurs -N et +N. On distingue les cohérences à zéro quantum (p = 0), à un quantum (p = 1) et multi-quanta (p > 1).

L'ordre de cohérences *(p)* traduit également le fait que l'opérateur densité est une combinaison d'opérateurs ou de produits d'opérateurs dits de montée ($\hat{I}_+$) et de descente ($\hat{I}_-$) et $\hat{I}_z$. Ces opérateurs sont associés au passage d'un état d'énergie à l'autre. Un ordre de cohérence p = $^+/_-$ 1 correspond à un opérateur $\hat{I}_{+/-}$, alors qu'un ordre de cohérence p = $^+/_-$ 2 correspond à l'existence d'un produit d'opérateurs $\hat{I}_{\mp}{}^{i}\hat{I}_{\mp}{}^{j}$. Les cohérences à zéro quantum sont définies par le biais de l'opérateur $\hat{I}_z$. Ces différents ordres de cohérence sont générés par le choix de séquences particulières d'impulsions radio-fréquence.

Les cohérences à un quantum (p = $^+/_-$ 1) sont celles qui sont générées, par exemple, lors d'un simple basculement de l'aimantation $\vec{M}_0$ de 90°. Elles peuvent être associées schématiquement aux transitions entre les états +½ et –½ pour des spins isolés. Le signal $M_{x,y}(t)$ qui est induit dans le plan transversal au champ $\vec{B}_0$ constitue le signal de relaxation transverse.

Dans le cas d'un système constitué d'une paire de spins couplés (notamment par le biais de couplages dipolaires directs), 4 niveaux d'énergie, relatifs à 4 états propres différents, peuvent être considérés, comme indiqué sur la Figure 17.

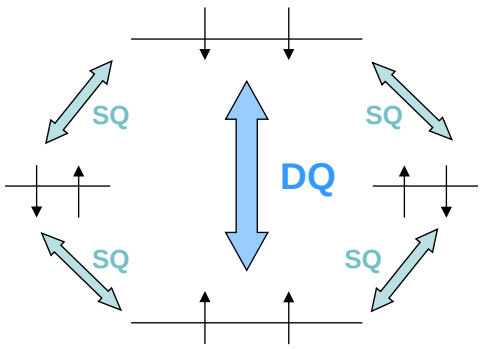


Figure 17: Schéma représentant les transitions associées aux cohérences à un quantum (SQ) et à deux quanta (DQ).

Les transitions d'ordre p = $^{+}/_{-}$ 1 sont toujours présentes dans le cas de spin couplés. Un autre mécanisme de transition, associé à un ordre de cohérence d'ordre 2, résulte de la combinaison de deux opérateurs de montée ou de descente. C'est un processus d'inversion concerté des niveaux d'énergie occupés par les deux spins couplés, qui entraîne l'apparition de cohérences à **2 quanta**.

v. Diffusion de spin

Considérons deux spins i et j couplés par le biais d'une interaction dipolaire, comme représenté sur la Figure 17. Plusieurs niveaux d'énergie sont envisageables pour une telle paire de spins. Lorsque ces niveaux d'énergie sont dégénérés, à l'instar des états [↓↑] et [↑↓] pour un couplage homonucléaire, la « diffusion de spin » est un processus à prendre en compte. Ce phénomène permet de passer d'un niveau dégénéré à l'autre par un basculement de l'orientation des spins (transitions dites « flip-flop ») qui ne modifie pas l'énergie globale du système de spins. Ce mécanisme, représenté sur la Figure 18, s'applique pour des spins spatialement proches donc couplés par l'interaction dipolaire et peut se propager sur des échelles de longueur relativement élevées (plusieurs dizaines de nanomètres).

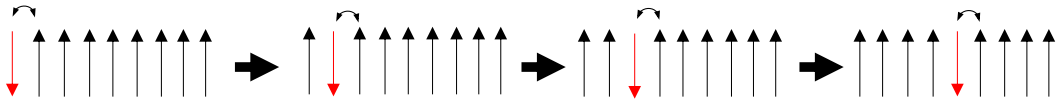


Figure 18 : Représentation schématique du phénomène de diffusion de spin

Si un gradient de densité locale d'aimantation existe au sein du matériau, la diffusion de spin va homogénéiser la distribution de cette aimantation dans le système de spin. Ce mécanisme suit les lois de la diffusion : les régions « riches » en aimantation vont diffuser vers les régions « pauvres ».

En pratique, ce phénomène de diffusion, gouverné par le couplage dipolaire, peut être très utile pour sonder un matériau de façon sélective. Il est par exemple possible de jouer sur un contraste de temps de relaxation afin de ne sélectionner l'aimantation longitudinale que d'une seule zone, tout en supprimant celle du reste du matériau[98]. La diffusion transfère alors progressivement l'aimantation vers les régions proches, qui en sont dépourvues. Une telle démarche permet ainsi d'étudier sélectivement les régions attenantes à la zone de départ, tout en contrôlant l'épaisseur sondée par le biais du temps de diffusion[99] (voir Chapitre 7).

c. Composantes de réseaux élastomères et signal de relaxation transverse ^{1}H

i. Allure du signal de relaxation transverse ^{1}H d'un réseau élastomère

Dans de nombreux polymères à l'état solide, le couplage dipolaire ^{1}H-^{1}H est tel que l'obtention d'un spectre RMN ^{1}H résolu après transformée de Fourier est difficile sans avoir recours à des moyens expérimentaux supplémentaires (c'est-à-dire rotation à l'angle magique ou mise en solution de l'échantillon, par exemple). Le signal de relaxation transverse ^{1}H porte néanmoins d'importantes informations concernant la mobilité des protons du réseau.

En effet, trois populations de segments de chaînes présentent des dynamiques très différentes au sein d'un réseau polymère, comme le montre la Figure 19.

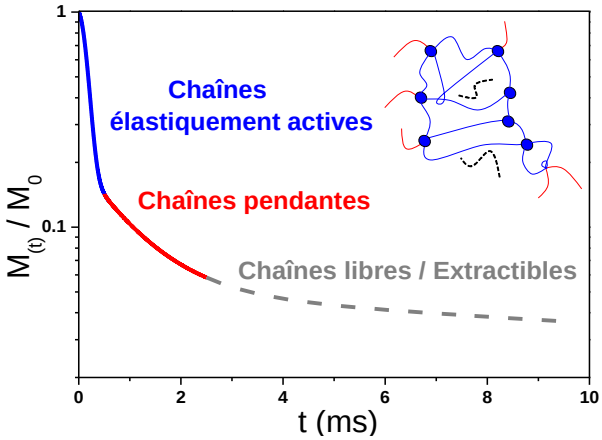


Figure 19: Allure schématique du signal de relaxation transverse ^{1}H pour un réseau élastomère amorphe, considéré au-delà de T_g

Plusieurs composantes de relaxation sont indiquées sur la Figure 19. Elles correspondent à des entités bien distinctes du réseau : unités impliquées au niveau des chaînes élastiquement actives du réseau, unités participant aux portions des chaînes pendantes situées au-delà du dernier enchevêtrement et chaînes libres de faible masse molaire / extractibles.

Les portions de chaînes élastiquement actives, réticulées ou enchevêtrées à leurs deux extrémités, ne peuvent se réorienter de manière isotrope dans l'espace à l'échelle de quelques dizaines de microsecondes. Cette anisotropie des mouvements de réorientation fait que le couplage dipolaire, une fois moyenné par les réorientations des segments de la portion de chaîne, n'est pas égal à 0, à l'inverse du cas d'un liquide simple ou de celui d'un polymère amorphe, non-enchevêtré et considéré au-delà de sa température de transition vitreuse T_g. Il subsiste ainsi une quantité résiduelle du couplage statique, D_{res} (voir Figure 20). Cette valeur de D_{res} est intéressante car elle est directement liée à la masse molaire moyenne entre deux contraintes topologiques : enchevêtrements ou nœuds de réticulation. Notons qu'une valeur de D_{res} plus élevée contribue à rendre la relaxation transverse des protons associés à de tels segments de chaînes plus rapide que celle des protons des autres composantes du réseau.

Par ailleurs, la valeur de T_2 associée à de telles portions de chaînes est également plus faible que celle des chaînes non-contraintes à leurs extrémités, puisque leurs mouvements moléculaires sont plus lents[31]. La relation entre mouvements moléculaires et relaxation transverse ^1H a déjà été indiquée au niveau de l'équation *(34),* dans le cas d'une fonction d'auto-corrélation mono-exponentielle décrivant le mouvement moléculaire considéré. La relaxation plus rapide des protons de portions de chaînes élastiquement actives du réseau est donc due à la fois à **une valeur de T_2 plus faible et à une valeur de D_{res} plus élevée.**

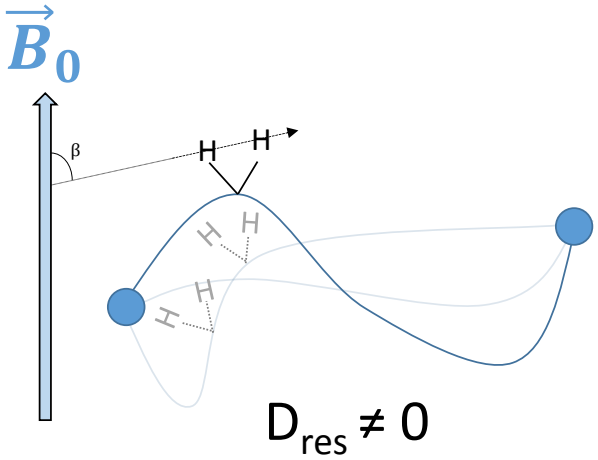


Figure 20 : Représentation schématique de l'anisotropie des mouvements de réorientation d'une portion de chaîne réticulée (ou enchevêtrée) aux deux extrémités.

Les portions terminales de chaînes pendantes - celles situées au-delà du dernier enchevêtrement et qui présentent une extrémité de chaîne libre - sont réticulées ou enchevêtrées à l'autre de leurs extrémités. Elles pourront se réorienter dans l'espace de manière isotrope à l'échelle de quelques dizaines de microsecondes: leur relaxation transverse sera plus lente (mouvements plus rapides, valeur de T_2 plus élevée) et leur couplage dipolaire ^1H-^1H, moyenné à zéro. Enfin, il faudra considérer les espèces de faibles masses molaires, chaînes libres non-enchevêtrées ou petites molécules (additifs) qui diffusent librement au sein du réseau : leur valeur de T_2 sera encore plus élevée que celle des chaînes pendantes et leur couplage dipolaire ^1H-^1H sera également moyenné à 0.

Réalisées en conditions quantitatives, les expériences de relaxation transverse ^1H permettent de ramener l'amplitude des trois composantes de relaxation - représentées sur la figure 19 - à une fraction de protons associés à ces composantes et donc, à la fraction molaire de chacun des trois types de portions de chaînes du réseau.

ii. Analyse du signal de relaxation transverse ^1H : détermination des fractions des différentes portions de chaînes du réseau

Le modèle d'Anderson-Weiss permet de déterminer la fraction d'unités impliquées au niveau de chaque composante du réseau ainsi qu'une valeur du couplage dipolaire résiduel moyen des portions de chaînes élastiquement actives, comme nous le verrons par la suite[22]. L'utilisation de ce modèle contribue à faire de l'acquisition du signal de relaxation transverse ^1H une technique relativement utilisée pour suivre le vieillissement d'un réseau polymère au plan structural[100]. Son expression mathématique est présentée ci-dessous :

$$M_{(t)} = Ae^{[-(\frac{t}{T_{2A}})-qM_2\tau_s{}^2(e^{-(\frac{t}{\tau_s})}+(\frac{t}{\tau_s})-1)]} + Be^{(-\frac{t}{T_{2B}})} + Ce^{(-\frac{t}{T_{2C}})} \qquad (44)$$

A et B et C représentent, pour un réseau réticulé, l'amplitude des contributions des portions de chaînes élastiquement actives (réticulées ou enchevêtrées aux deux extrémités), des portions terminales de chaînes pendantes (portions situées au-delà du dernier enchevêtrement) et d'espèces extractibles / chaînes libres non-enchevêtrées, respectivement.

T_{2A} représente le temps de relaxation transverse des chaînes réticulées/enchevêtrées aux 2 extrémités, T_{2B} ; celui des portions terminales de chaînes pendantes et T_{2C}, celui des extractibles / chaînes libres non-enchevêtrées.

q correspond à la fraction du second moment du couplage dipolaire ^1H-^1H statique, M_2, moyenné par les mouvements moléculaires. Il décrit le degré d'anisotropie des mouvements de réorientation des segments des portions de chaînes élastiquement actives du réseau. Il s'agit d'une valeur sans dimension, comprise entre 0 (mouvements isotropes) et 1.

τ_s décrit le temps de corrélation des mouvements lents, à l'échelle de la dizaine de microsecondes, des vecteurs liant les nœuds de réticulation/enchevêtrements du réseau.

Le développement limité à l'ordre 2 de cette expression, justifié par le fait que t est très petit devant τ_s [101], conduit à :

$$M_{(t)} = \boxed{Ae^{[-(\frac{t}{T_{2A}})-\frac{qM_2t^2}{2}]}} + \boxed{Be^{(-\frac{t}{T_{2B}})}} + \boxed{Ce^{(-\frac{t}{T_{2C}})}} \qquad (45)$$

Cette expression fait donc apparaître trois composantes de relaxation. La première composante de relaxation correspond aux protons des portions de chaînes élastiquement actives du réseau (Figure 19) et implique deux contribution à la décroissance du signal : l'un, lié au couplage dipolaire résiduel induit par les nœuds de réticulation ou enchevêtrements (paramètre qM_2) et la seconde, liée à la relaxation transverse des protons des segments de ces chaînes (terme en T_{2A}). La seconde composante représente les protons des portions terminales de chaînes pendantes dont les segments, situés au-delà du dernier enchevêtrement, présentent des mouvements de réorientation isotropes à l'échelle de quelques dizaines de microsecondes. Le couplage dipolaire est alors moyenné à 0 et seul intervient alors l'effet de la relaxation en T_2.

Il est possible de décrire un certain nombre de résultats expérimentaux par l'équation *(44)* de manière très satisfaisante. L'ajout d'une 3ème composante de relaxation, $Ce^{-\frac{t}{T_{2C}}}$, permet de décrire la contribution d'éventuelles espèces extractibles (Figure 19).

Par ailleurs, le paramètre qM_2 devrait permettre de déterminer une valeur de couplage dipolaire résiduel, en utilisant la relation:

$$qM_2 = \frac{9}{20} {D_{res}}^2 \qquad (46)$$

Il est *a priori* possible, par là même, de déterminer la densité moyenne de contraintes topologiques (nœuds de réticulation, enchevêtrements) du réseau, en utilisant pour cela la relation :

$$M_c = \frac{3}{5\sqrt{q-q_0}} c_\infty \frac{M_u}{n} k \qquad (47)$$

k dépend de l'orientation du vecteur internucléaire et de l'axe local de la chaîne principale.
q, la fraction du second moment M_2 statique moyennée par les mouvements de réorientation des portions de chaînes élastiquement actives. Lors du calcul de Mc, on soustrait à cette valeur la contribution due aux enchevêtrements du réseau (q_0) pour ne plus garder que celle due aux nœuds de réticulation.
c_∞, le nombre de liaisons le long de la chaîne principale par segment de Kühn.
M_u correspond à la masse molaire de l'unité de répétition. Cette masse est divisée par le nombre n de liaisons le long de la chaîne principale, associées à une unité de répétition.

iii. Limitation des mesures de relaxation transverse ^1H dans la description de la topologie des réseaux élastomères

Durant de nombreuses années, le couplage dipolaire résiduel obtenu comme décrit dans la section précédente a été utilisé[23,22]. Plus récemment cependant, Saalwächter[101] a mis en évidence l'existence d'artefacts dans la procédure utilisée pour déterminer D_{res} (et donc M_c). 3 artefacts ont été identifiés :

- Une forte interdépendance existe, lors de l'ajustement des données par l'équation *(37)*, entre les paramètres qM_2 et T_{2A}. Cette interdépendance peut rendre les valeurs ainsi obtenues relativement imprécises.
- Une valeur unique du couplage dipolaire résiduel, associée à qM_2, et donc de M_c est obtenue. Pourtant, pour la plupart des polymères réticulés en masse, des hétérogénéités de la densité de réticulation sont présentes au sein du réseau. Une distribution de M_c est donc à considérer. Une telle distribution ne peut cependant être extraite du signal de relaxation transverse ^1H.

- Enfin, Saalwächter suggère que, dans le cas des élastomères chargés, les différences de susceptibilité diamagnétique entre matrice et charges peuvent influencer l'allure des signaux de relaxation transverse obtenus. En effet, des différences de susceptibilité magnétique modifient le champ magnétique local perçu par les spins nucléaires situés dans les zones interfaciales.

Les expériences de montée des cohérences DQ ^{1}H, qui seront détaillées ultérieurement au cours de ce chapitre, constituent un moyen robuste pour connaître la valeur du couplage dipolaire résiduel et sa distribution dans les réseaux élastomères[42]. Cette approche permet, en particulier, de s'affranchir des effets de relaxation en $T_2(^1H)$ pour conduire à une détermination précise du couplage dipolaire résiduel, D_{res}.

3. Séquences de RMN ^{1}H et ^{13}C

Les expériences de RMN reportées dans ce manuscrit ont été réalisées avec un spectromètre Bruker Avance III, couplé à un champ magnétique de 9.4 T, ce qui correspond à une fréquence de Larmor ^{1}H de 400 MHz. Les mesures de RMN ^{1}H en l'absence de rotation de l'échantillon (inversion-récupération, écho solide, écho de Hahn, CPMG, montée des cohérences DQ ^{1}H) ont été réalisées en utilisant une sonde ^{1}H dédiée, de type « statique », avec une bobine en solénoïde de diamètre 5 mm. Les spectres RMN ^{1}H et ^{13}C dits à « haute résolution » ont été obtenus, avec rotation de l'échantillon, par le biais d'une sonde double X-^{1}H dont le diamètre de la bobine est de 4 mm.

a. RMN ^{1}H : acquisition du signal de relaxation transverse

i. Séquence d'écho solide

La séquence d'écho solide, représentée sur la Figure 21, permet, via une seconde impulsion radio-fréquence de 90°, déphasée de 90° par rapport à la première, de s'affranchir du « temps mort » de sonde. Ce « temps mort » de sonde empêche la mesure d'une partie du signal de relaxation transverse, celle correspondant à des temps typiquement inférieurs à 10 - 20 µs. La seconde impulsion de 90° permet de refocaliser l'aimantation des protons lors de leur relaxation transverse. Cette refocalisation ne concerne cependant que la contribution à la relaxation du couplage dipolaire homonucléaire ^{1}H-^{1}H. Pour un délai inter-impulsions τ suffisamment faible, il est possible de considérer que le signal de relaxation transverse ^{1}H obtenu à partir du sommet de l'écho formé à 2τ reproduit celui qui serait obtenu par une expérience de simple impulsion utilisant une sonde présentant un temps mort nul. Les inhomogénéités du champ magnétique $\vec{B}_0$ et la distribution de déplacement chimique ^{1}H affectent, aux durées supérieures à 50 - 100 microsecondes, l'allure du signal de relaxation transverse ^{1}H observé après le sommet de l'écho. Cependant, aux temps courts (t < 50 - 100 µs), leur effet peut être négligé.

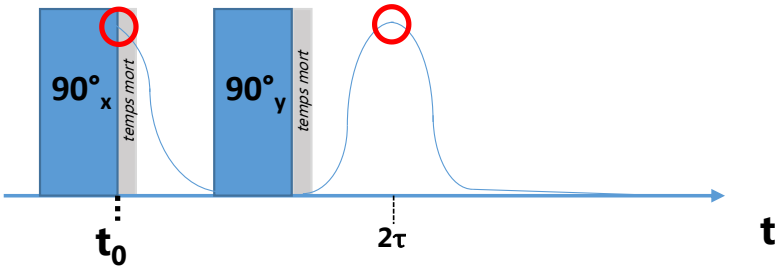


Figure 21 : Séquence d'écho solide

Cette séquence permet donc d'obtenir l'amplitude initiale du signal de relaxation transverse ^{1}H. Cette amplitude permet de normer les signaux obtenus par le biais d'autres séquences (écho de Hahn ou CPMG, par exemple) affectés par le temps mort sonde. Il est par ailleurs possible, toujours par le biais de l'écho solide, d'étudier l'intégralité de la relaxation très rapide associée à d'éventuels protons rigides. La relaxation transverse de tels protons se produit en effet sur des durées de l'ordre de 20-50 µs.

ii. Séquence d'écho de Hahn[102]

La séquence d'écho de Hahn est une séquence simple et robuste. Le schéma de cette séquence d'impulsions est présenté en Figure 22. La première impulsion de 90° permet de basculer l'aimantation dans le plan transverse au champ magnétique $\vec{B}_0$. À la fin de l'impulsion, un déphasage va s'introduire entre des aimantations présentant des vitesses de précession différentes : les moments magnétiques des spins sont en effet en rotation autour de $\vec{B}_0$ à des fréquences de résonance différant selon le champ local perçu par ces spins (effet du déplacement chimique). Les inhomogénéités de $\vec{B}_0$ contribuent également à ce déphasage. La relaxation transverse ainsi affectée s'effectue de manière plus rapide et est décrite par le temps de relaxation T_2^*, dont la valeur est plus faible que celle de T_2. En pratique, au cours de nos expériences, la défocalisation de l'aimantation induite par la distribution des fréquences de résonance est observée pour des durées supérieures à la centaine de microsecondes environ.

Dans la séquence d'écho de Hahn, une seconde impulsion de 180°, appliquée après un temps τ, permet de refocaliser les moments magnétiques associés aux spins. Cette refocalisation entraîne la formation, après un temps *2τ*, d'un « écho ». Au sommet de l'écho, la contribution à la relaxation transverse induite par les inhomogénéités du champ magnétique $\vec{B}_0$ ainsi que par l'effet de distribution du déplacement chimique est supprimée du signal de relaxation transverse (Figure 22). Il est ainsi possible de construire, point par point, une fonction de relaxation transverse composée des sommets des échos formés pour des temps 2τ différents.

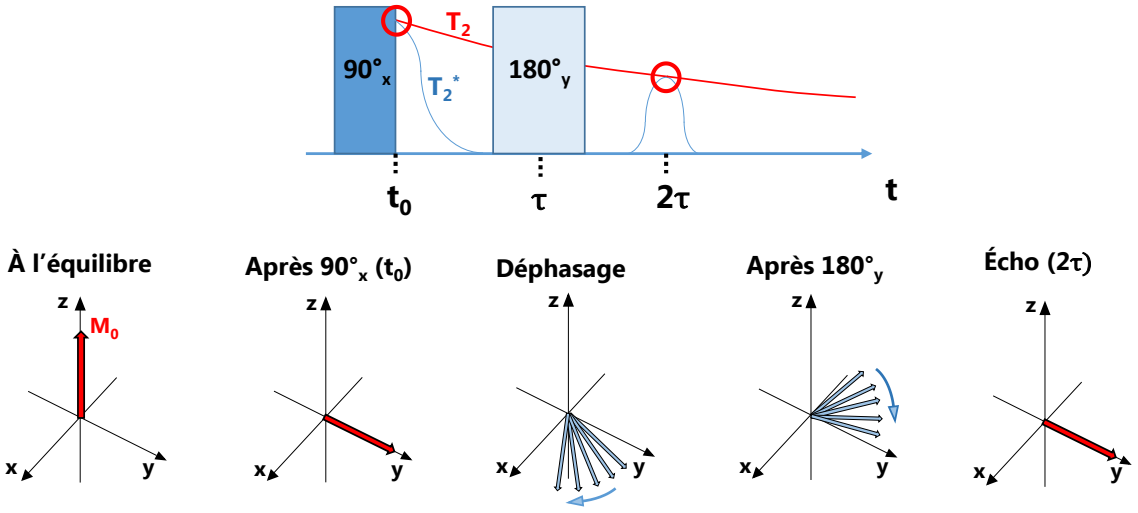


Figure 22: Séquence d'écho de Hahn

Cette séquence possède deux limites. Elle ne permet tout d'abord pas de déterminer la fonction de relaxation transverse aux temps courts (t < 10 µs). En cela, elle se trouve idéalement complétée par la séquence d'écho solide. Elle est également moins performante pour refocaliser l'aimantation associée aux espèces mobiles présentes au sein du réseau. Ces espèces peuvent, en effet, diffuser sur la durée 2τ et explorer des valeurs de champ magnétique différentes, ce qui réduit l'efficacité de la refocalisation[103].

iii. Séquence de Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG)

La séquence CPMG (Carr, Purcell, Meiboom, Gill), basée sur les travaux de Carr et Purcell[103], améliorée par Meiboom et Gill[104], consiste à appliquer à l'échantillon un train d'impulsions de 180°, espacées entre elles d'une durée 2τ (Figure 23). L'amplitude des échos d'ordre pair, formés pour $t = 4n\tau$, est relevée pour reconstruire un signal de relaxation transverse affranchi des effets linéaires en champ magnétique $\vec{B}_0$ (comme l'expérience d'écho de Hahn) mais aussi des éventuels effets de diffusion des espèces libres du réseau.

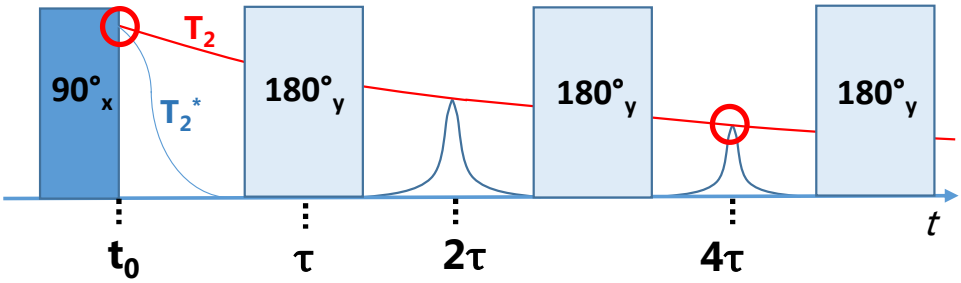


Figure 23: Séquence CPMG

iv. Séquence dite de « Magic Sandwich Echo » (MSE)

La séquence d'écho solide est adaptée pour refocaliser l'effet du couplage dipolaire entre protons sur la relaxation transverse. Ces couplages sont largement impliqués dans la relaxation très rapide (20-50 µs) des spins ^{1}H « statiques », à l'échelle de la dizaine de microsecondes. La séquence d'écho solide repose néanmoins sur l'approximation que les couplages dipolaires à deux protons sont représentatifs de l'ensemble des couplages dipolaires présents au sein du système étudié. Cette hypothèse n'est pas forcément valide dans le cas de matériaux polymères, dans lesquels les couplages à 3 spins et plus sont à prendre en compte.

Une séquence d'impulsions permettant de prendre en compte ces couplages supplémentaires lors de la refocalisation du signal de relaxation transverse est celle dite de « Magic Sandwich Echo » (MSE)[105]. Cette séquence est représentée de manière simplifiée sur la Figure 24. Une fois la première et la deuxième impulsion de 90°, similaires à celles de l'écho solide, effectuées, un bloc d'impulsions, « en sandwich » entre la deuxième impulsion et une troisième de phase identique, va permettre une refocalisation plus performante du signal de relaxation transverse ^{1}H[106]. L'apparition de l'écho se fera par la suite à un temps $t = 6\tau_{MSE}$. Notons que le signal de relaxation transverse détecté au-delà du sommet de l'écho reste affecté par les inhomogénéités de champ magnétique $\vec{B}_0$ ainsi que par la distribution du déplacement chimique ^{1}H.

Il est par ailleurs possible, dans cette séquence, d'incrémenter le nombre de cycle (n_{MSE}) afin d'obtenir un signal de relaxation transverse « filtré » pour lequel les composantes du signal dont la relaxation transverse est la plus rapide ont été supprimées.

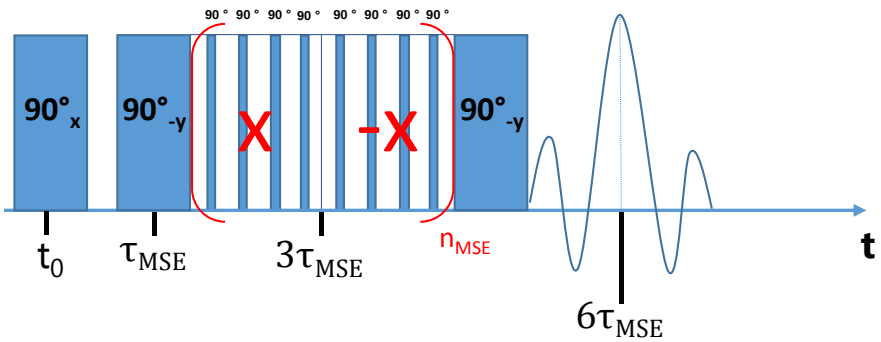


Figure 24 : Séquence dite de « Magic Sandwich Echo »

b. RMN ^{1}H : mesure de montée des cohérences à deux quanta (DQ)

La notion d'ordre de cohérences a été présentée au cours de la partie précédente (Partie 2, Section b.*iv*, page 66). L'excitation des cohérences à deux quanta est représentée par l'Hamiltonien suivant :

$$\widehat{H}_{DQ} = -\frac{a(\psi)}{2}\sum_{i>j} D^{ij}{}_{eff}\,\overline{P_2(\cos\beta_{ij})}\left(I_+^{(i)}I_+^{(j)} + I_-^{(i)}I_-^{(j)}\right) \qquad (48)$$

a est un facteur correctif prenant en compte la durée finie des impulsions radiofréquence ($a = 1 - 12 * \frac{t_{90°}}{\tau_c}$), $t_{90°}$ désignant la durée d'une impulsion de 90° et τ_c, la durée d'un cycle complet d'impulsions (voir Figure 24).

$D^{ij}{}_{eff}$ est le couplage dipolaire entre les spins i et j

P_2 correspond au second polynôme de Legendre : $P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$.

β_{ij} est l'angle entre le vecteur internucléaire de la paire de spin considérée et le champ $\vec{B}_0$.

$I_-^{(i)}$ ($I_-^{(j)}$) et $I_+^{(i)}$ ($I_+^{(j)}$) sont associés aux opérateurs de montée et de descente des spins i et j.

L'excitation de cohérences à deux quanta d'amplitude non-nulle implique la présence d'un couplage dipolaire non-nul pour les protons *i* et *j*. Par ailleurs, l'évolution de l'amplitude des cohérences formées avec le temps d'excitation $t_{DQ} = n_c\tau_c$ (voir Figure 25) pourra conduire à la valeur du couplage dipolaire sans passer par le signal de relaxation transverse, sujet aux artefacts mentionnés en Partie 2 (Section c.*iii*, page 71). Notons que la valeur de D^{ij} obtenue est une valeur apparente, car résultant de tous les couplages dipolaires ^{1}H-^{1}H du matériau sans distinction de nature des paires de protons impliqués. Dans le cas d'un polymère par exemple, les couplages dipolaires dus aux protons des groupements CH_2 ne seront ainsi pas dissociables de ceux des groupements CH_3.

i. Séquence de Baum et Pines améliorée par Saalwächter

La séquence initialement proposée par Baum et Pines[41], améliorée par Saalwächter[42], représentée à la Figure 25, consiste à exciter les cohérences DQ à l'aide d'un premier bloc de 12 impulsions appelé **bloc d'excitation**. Les cohérences DQ ainsi excitées ne sont pas directement observables. Néanmoins, leur conversion en une grandeur mesurable est possible en utilisant un second bloc d'impulsions radiofréquence, celui de **reconversion**, dont la construction est similaire au bloc d'excitation (12 impulsions). Le bloc de reconversion permet de convertir les cohérences DQ en un signal de même amplitude, lié à des cohérences à un quantum (SQ). L'amplitude de ces dernières pourra ainsi être détectée à la fin de la séquence d'impulsions.

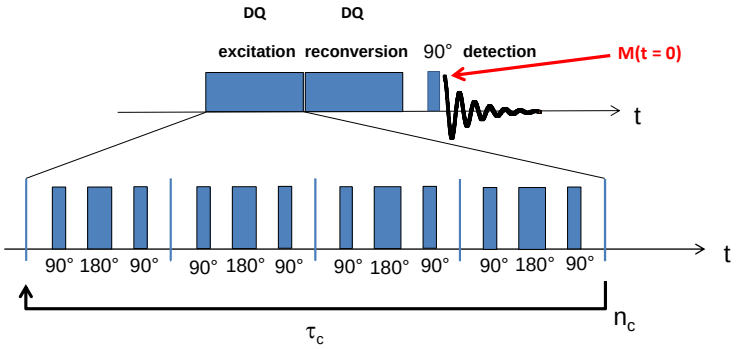


Figure 25 : Schéma de mesure de la montée des cohérences à deux quanta (DQ) et représentation du bloc d'excitation utilisé avec la séquence de Baum et Pines, améliorée par Saalwächter.

En faisant varier le nombre de blocs d'excitation (n_c) et, simultanément, de reconversion, l'évolution de l'amplitude initiale du signal de précession libre avec le temps d'excitation $t_{DQ} = n_c\tau_c$ conduit à la courbe de montée des cohérences DQ, $S_{DQ}(t_{DQ})$. En inversant, une fois sur deux, la phase utilisée lors de la détection, il est possible de mesurer le signal de référence, $S_{ref}(t_{DQ})$, correspondant à l'ensemble des contributions n'ayant pas évolué en cohérences à deux quanta durant la période d'excitation (cohérences d'ordre 4n). Le fait de normer le signal $S_{DQ}(t_{DQ})$ par la somme $S_{DQ}(t_{DQ}) + S_{ref}(t_{DQ})$ permettra d'obtenir une courbe de montée des cohérences DQ dite « normée », $I_{DQ}(t_{DQ})$. Cette dernière est affranchie des effets de dynamique à l'origine de la relaxation transverse observée au niveau de $S_{DQ}(t_{DQ})$. Par conséquent, la courbe $I_{DQ}(t_{DQ})$ qui sera ainsi obtenue sera uniquement gouvernée par le couplage dipolaire D^{ij}. Cette procédure, appliquée au cas de polymères réticulés, sera présentée en détail au cours du Chapitre 3.

ii. Séquence dite à « 5 impulsions »

La séquence d'impulsions détaillée au cours de la section précédente utilise un bloc d'excitation particulièrement robuste, mais intrinsèquement long : avec le spectromètre et la sonde utilisés pour ces expériences, le premier point de la courbe $I_{DQ}(t_{DQ})$ ne pourra pas être obtenu avant $t_{DQ} = 32*t_{90°} = 100$ µs. Aussi, pour accéder à des valeurs de t_{DQ} plus faibles, il peut être nécessaire d'exciter et de reconvertir les cohérences DQ ^{1}H en utilisant une séquence pour laquelle les blocs d'impulsions utilisés sont moins étendus : c'est le cas de la séquence dite à « 5 impulsions », représentée sur la Figure 26.

Cette séquence est composée de 5 impulsions de 90° (^{1}H) : les deux premières impulsions servent à exciter les cohérences DQ ^{1}H tandis que les deux suivantes permettent leur reconversion. La dernière impulsion permet l'acquisition du signal de précession libre. Dans le cadre des expériences dites à « 5 impulsions » présentées dans ce manuscrit, deux impulsions de 180° supplémentaires ont été rajoutées (voir Figure 26) au milieu de la période d'excitation et de celle de reconversion. Ces impulsions permettent de refocaliser la perte de signal causée entre les impulsions par les inhomogénéités de champ magnétique $\vec{B}_0$ et la distribution de déplacement chimique ^{1}H. La séquence excite toutefois moins efficacement les cohérences DQ aux temps d'excitation élevés (> 1ms) que celle de Baum et Pines, améliorée par Saalwächter[62].

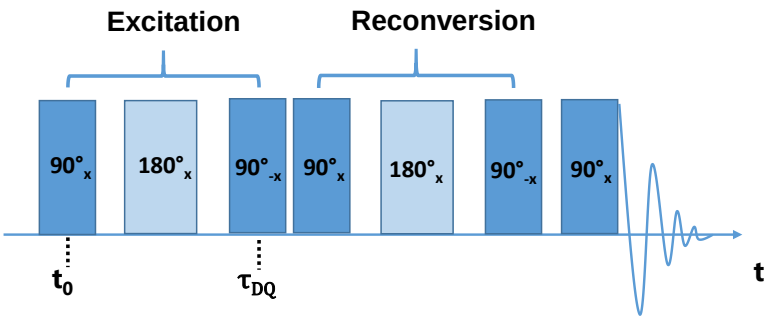


Figure 26: Séquence dite à « 5 impulsions »

c. RMN ^{1}H et ^{13}C à l'état solide (Spectres dits à « haute résolution »)

i. Rotation autour de l'angle magique (MAS)

Nous avons précédemment mentionné qu'à l'état solide, l'interaction dipolaire et l'anisotropie de déplacement chimique étaient des interactions importantes influant, notamment, sur le retour à l'équilibre de l'aimantation transverse. Ces interactions conduisent ainsi à l'obtention d'un spectre peu ou pas résolu après transformée de Fourier du signal de précession libre. Avec un tel spectre, la plupart des informations relatives au déplacement chimique sont absentes ou, du moins, difficiles à obtenir. Des moyens expérimentaux existent pour moyenner à zéro ces interactions lors de l'acquisition du signal[107,108].

Rappelons que le couplage dipolaire D_{ij} entre deux spins ½ i et j implique une dépendance à l'angle β_{ij} formé entre le vecteur internucléaire et le champ magnétique $\vec{B}_0$:

$$D_{ij}\ \alpha\ (3\cos^2(\beta_{ij}) - 1) \qquad (49)$$

L'anisotropie de déplacement chimique, dont le tenseur est défini par les valeurs propres σ_{jj}, dépend également de l'orientation des vecteurs propres associés aux valeurs σ_{jj} avec le champ magnétique $\vec{B}_0$ comme nous l'avons indiqué dans la Partie 2 (Section b.*i*, page 58). Cette dépendance prend la forme suivante :

$$\sigma = \sigma_{iso} + \frac{1}{2}\Delta\sigma\{(3\cos^2(\beta_{PL}) - 1) - \eta\sin^2(\beta_{PL})\cos(2\alpha_{PL})\} \qquad (50)$$

Considérons maintenant le cas d'un échantillon tournant à très haute vitesse ($\nu_r > D_{ij}$) autour d'un axe incliné de $\theta_m = 54.74$ ° par rapport à l'axe du champ magnétique $\vec{B}_0$. Dans cette configuration de rotation, dite « rotation à l'angle magique », l'interaction dipolaire aussi bien que l'anisotropie de déplacement chimique sont moyennées selon l'axe de rotation et ramenées à 0.

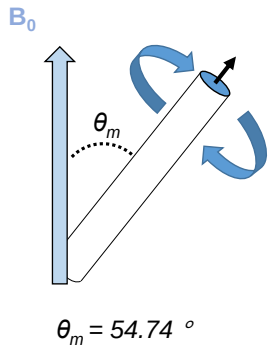


Figure 27 : Représentation schématique de la rotation à l'angle magique (MAS)

ii. Expériences de RMN ^{13}C par polarisation directe

Dans le cas d'un noyau comme le carbone 13, la détermination précise de la structure chimique peut être rendue complexe par la présence de nombreux couplages dipolaires hétéronucléaires avec les protons environnants. Ces couplages dipolaires contribuent à élargir les pics obtenus après transformée de Fourier du signal de précession libre et en diminuent la résolution spectrale. La rotation à l'angle magique (MAS) permet de moyenner une part importante, voire la totalité, de ces couplages dipolaires. L'acquisition du signal de précession libre ^{13}C en polarisation directe est également réalisée en présence d'un **découplage dipolaire des protons** (Figure 28), qui permet également de réduire les couplages dipolaires ^{1}H-^{13}C.

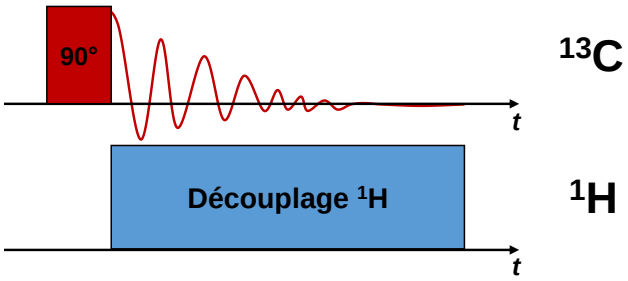


Figure 28 : Séquence de polarisation directe ^{13}C.

Le découplage dipolaire ^{1}H consiste à irradier, à l'aide d'une impulsion radio-fréquence couvrant une large gamme de fréquence (80 kHz, dans notre cas), l'ensemble des fréquences de résonance des protons du système étudié. Cette impulsion est maintenue tant que dure l'acquisition du signal ^{13}C sur le premier canal.

Les mesures de polarisation directe ^{13}C sont aisées à mettre en œuvre mais nécessitent une importante durée d'accumulation : le carbone 13 présente une abondance naturelle très faible (≈ 1 %). Par ailleurs, les temps de relaxation longitudinaux $T_1(^{13}C)$ sont souvent importants dans les solides. Le temps d'accumulation (équivalent à 5 T_1) devant être respecté pour obtenir des spectres quantitatifs peut s'avérer élevé, ce qui allonge d'autant plus la durée de ce type d'expériences.

iii. Mesures RMN ^{13}C par polarisation croisée (CP)

L'abondance naturelle du ^{13}C est d'environ 1 %. Combinée au rapport gyromagnétique relativement faible du carbone ($\gamma_{13_C} \approx \frac{1}{4}\gamma_{1_H}$), la sensibilité d'une expérience de RMN ^{13}C en polarisation directe sera largement inférieure à celle du proton. Un nombre d'accumulations très élevé est donc en général nécessaire, avec ce type d'expériences, afin d'obtenir un spectre RMN ^{13}C présentant un rapport signal sur bruit satisfaisant.

Un moyen d'augmenter le rapport signal sur bruit est d'effectuer une expérience de polarisation croisée $^1H \rightarrow {}^{13}C$, en profitant de la forte sensibilité du proton. La séquence associée est présentée en Figure 29.

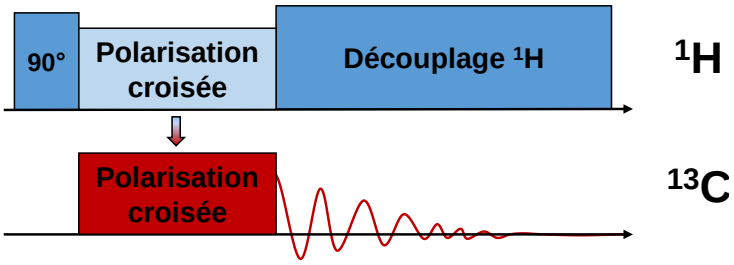


Figure 29: Schéma présentant la séquence de polarisation croisée $^1H \rightarrow {}^{13}C$.

Cette séquence d'impulsions consiste à tirer avantage de la forte densité locale d'aimantation des protons par rapport au carbone ^{13}C. Lorsque l'aimantation associée aux protons est basculée dans le plan transverse, elle est verrouillée par application d'un champ radio-fréquence constant $\vec{B}_{1(H)}$ (spin-lock) et un second champ radiofréquence $\vec{B}_{1(C)}$ est appliqué tel que :

$$\gamma_{(H)}B_{1(H)} = \gamma_{(C)}B_{1(C)} + n\upsilon \qquad (51)$$

n est un entier relatif et υ, la fréquence de rotation de l'échantillon.

L'équation *(51)* correspond à la condition de Hartmann-Hahn[109]. Lorsque cette dernière est satisfaite, le transfert de polarisation $^{1}H \rightarrow {}^{13}C$ est possible. Ce transfert s'effectue via l'interaction dipolaire hétéronucléaire ^{1}H-^{13}C et augmente la sensibilité à la détection pour le carbone. L'augmentation maximale du signal RMN ^{13}C est donnée par $\frac{\gamma_{(H)}}{\gamma_{(C)}} \approx 4$. Elle n'est pas toujours atteinte et nécessite, en pratique, une optimisation du temps de contact qui correspond à la durée du transfert d'aimantation.

Notons que cette technique permet de répéter les accumulations en utilisant le temps de relaxation $T_1(^{1}H)$ plutôt que le temps $T_1(^{13}C)$. La durée des expériences peut s'en retrouver réduite en comparaison de celles de polarisation directe du carbone 13.

4. Autres approches expérimentales

a. Spectroscopie infrarouge (IR)

i. Mesure en mode réflexion (ATR)

La spectroscopie infrarouge repose sur l'excitation, au moyen d'un faisceau de lumière infrarouge, des modes de vibration caractéristiques des liaisons inter-atomiques d'un composé choisi. Il est possible d'observer, pour des valeurs caractéristiques du nombre d'onde, une absorption partielle du faisceau incident, associée aux vibrations de groupements chimiques. La valeur du nombre d'onde est caractéristique d'un groupement donné et permet d'en déterminer la nature. L'intensité des bandes d'absorption du spectre final peut permettre de déterminer la concentration molaire de ces espèces dans le matériau, moyennant l'utilisation de la loi de Beer-Lambert :

$$A = -log_{10}\frac{I}{I_0} = \varepsilon.l.C \qquad (52)$$

A correspond à l'absorbance. ε est le coefficient d'extinction molaire, caractéristique d'une bande de vibration donnée.
I_0 est l'intensité du faisceau lumineux incident; I l'intensité du faisceau lumineux transmis par l'échantillon.
l correspond à l'épaisseur de l'échantillon et C, à la concentration molaire de l'espèce chimique dans l'échantillon.

L'équation de Beer-Lambert n'est applicable que dans le cas d'une spectroscopie pour laquelle le faisceau traverse la totalité de l'épaisseur de l'échantillon (**transmission**). Si la mesure est effectuée en **réflexion**, où seule une intensité réfléchie est mesurée, la mesure ne peut plus être considérée comme parfaitement quantitative. En effet, dans une telle situation, la profondeur de pénétration du faisceau (*i.e.* la quantité de matériau sondée) dépend de nombreux paramètres expérimentaux et n'est pas parfaitement maîtrisée.

Dans notre cas, les mesures n'ont pas pu être effectuées en transmission. En effet, la présence de charges ATH dans les composites étudiés entraîne, y compris pour des coupes fines de 30 µm d'épaisseur, une saturation des bandes relatives aux particules d'ATH au niveau du spectre obtenu en transmission.

Aussi, au cours de ce travail, les spectres infrarouge ont été enregistrés en mode Réflexion Totale Atténuée (mode ATR). Les mesures ont été effectuées de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre Bruker (modèle Tensor 27), avec une résolution de 4 cm^{-1} et un nombre d'accumulations égal à 32. La mesure d'un spectre de référence, relatif au milieu ambiant, a été effectuée entre chaque série de mesures (chaque série concernant des échantillons de même formulation).

ii. Mesures de profils d'oxydation par microscopie infrarouge

La microscopie infrarouge permet d'enregistrer des spectres IR en visualisant à l'aide d'un microscope optique l'emplacement du faisceau de lumière infrarouge envoyé sur l'échantillon. Il est ainsi possible de réaliser des mesures précises (jusqu'à quelques microns d'écart entre les zones pointées) selon l'épaisseur d'un matériau. Dans notre cas, cette technique a permis d'analyser la répartition des produits d'oxydation au sein de nos élastomères, chargés ou non-chargé, après vieillissement.

Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un microscope Bruker Lumos-FT-IR, en mode ATR. Les échantillons sont, au préalable, découpés au cryomicrotome, à -45°C, de manière à prélever des coupes fines selon l'épaisseur des plaques (Figure 30). Les spectres IR ont été enregistrés le long des 500 µm de largeur de la coupe réalisée, avec un incrément de 70 µm environ entre les différentes zones pointées. L'acquisition des spectres IR a été effectuée de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} et 64 accumulations par spectre.

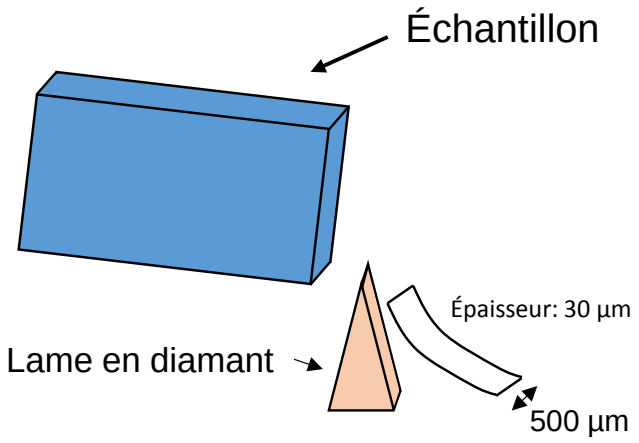


Figure 30 : Représentation schématique de la coupe au cryomicrotome

b. Protocole d'extraction des matériaux – Mesures de gonflement

i. Extraction des matériaux

Immergé dans un excès de bon solvant, un élastomère va progressivement gonfler jusqu'à atteindre un état d'équilibre, appelé équilibre de gonflement. Ce phénomène déforme le réseau dans les 3 directions de l'espace. Les espèces non-liées de manière covalente au reste du réseau – chaînes libres ou petites molécules (additifs par exemple) – vont diffuser hors du réseau. Un tel mécanisme peut être mis à profit pour s'affranchir de la contribution de ces espèces dites « extractibles » lors d'expériences de RMN.

Au cours de ce travail, certains des échantillons ont ainsi été extraits, durant 48 h, dans le xylène (20 mg d'échantillon pour 2000 mg de xylène, environ). Ce solvant possède un paramètre de solubilité de Hildebrand (δ) de 18.0 $MPa^{1/2}$ contre 16.5 $MPa^{1/2}$ pour l'EPDM[92], ce qui en fait un bon solvant pour ce polymère ($\triangle\delta < 2$ $MPa^{1/2}$). Après extraction, les échantillons extraits ont été placés sous vide (10^{-4} bar), durant 48 h à 40 °C, jusqu'à masse constante. La durée d'immersion a été déterminée sur la base d'expérience de RMN ^{1}H. Le signal de relaxation transverse ^{1}H du composite 33 ATH (chargé par 33 phr d'ATH), thermo-oxydé 60 h à 130 °C, a été enregistré à l'issue d'une extraction pendant des durées variables dans le xylène. Cet échantillon possède, avant extraction, une fraction importante d'espèces extractibles (≈ 20 %). Le résultat de cette expérience d'écho de Hahn est reporté sur la Figure 31.

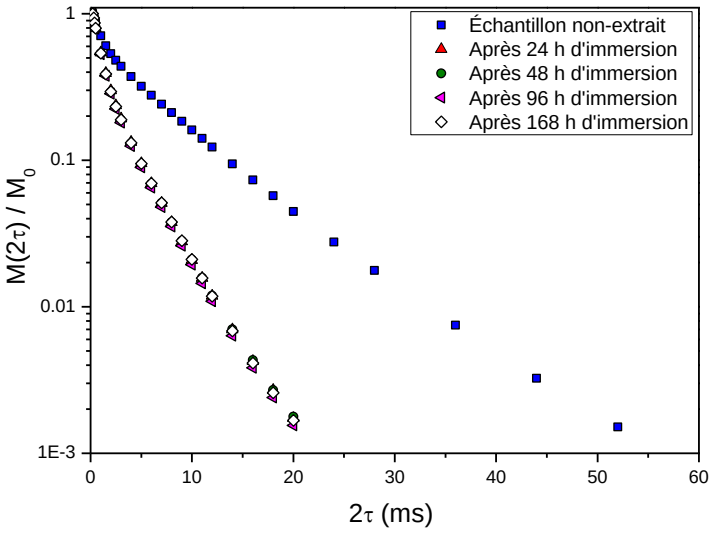


Figure 31 : Évolution, au cours du processus d'extraction dans le xylène, du signal de relaxation transverse ^{1}H pour le composite 33 ATH, thermo-oxydé durant 60 h à 130 °C. Cet échantillon présente, avant extraction, une proportion d'espèces extractibles environ égale à 20 %).

Après 24 h d'immersion, plus aucune évolution significative du signal de relaxation transverse ^{1}H n'est relevée d'après la Figure 31. Ce résultat indique que la quasi-totalité des espèces extractibles a été extraite du réseau.

ii. Mesures de gonflement

La théorie de Flory-Rehner[110] permet, pour un élastomère réticulé, non-chargé, de déterminer sa densité moyenne de réticulation. En effet, à l'équilibre de gonflement, le volume de solvant ayant diffusé au sein du réseau est déterminé par la masse molaire moyenne entre deux nœuds de réticulation du réseau.

La variation de la masse de l'échantillon entre l'état initial (déterminé après extraction et séchage) et l'état gonflé peut être ramenée à un taux de gonflement par l'équation suivante :

$$Q = 1 + \frac{\rho_{polym}}{\rho_{solvant}} \frac{M_g - M_s}{M_s} \qquad (53)$$

M_g correspond à la masse de l'échantillon à l'équilibre de gonflement ; M_s, à la masse de l'échantillon séché, après extraction. ρ_{polym} et $\rho_{solvant}$ sont les masses volumiques associées au polymère et au solvant.

La concentration de chaînes actives υ peut être déduite du taux de gonflement par l'équation de Flory-Rehner :

$$\upsilon = \frac{\frac{1}{Q} + \chi \frac{1}{Q^2} + ln(1 - \frac{1}{Q})}{V_s[\frac{1}{2Q} - (\frac{1}{Q})^{\frac{1}{3}}]} \qquad (54)$$

V_s est le volume molaire du solvant. χ est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins polymère / solvant, dont l'expression est la suivante :

$$\chi = \chi_H + \chi_S \qquad (48)$$

Pour un solvant non-polaire, $\chi_S = 0.34$[92]. χ_H est le facteur d'interaction enthalpique :

$$\chi_H = \frac{V_s}{RT}(\delta_{polym} - \delta_{solvant})^2 \qquad (55)$$

avec R, la constante des gaz parfaits; T, la température de mesure (température absolue). δ_{polym} et $\delta_{solvant}$ correspondent aux paramètres de solubilité du polymère et du solvant, respectivement 16.5 $MPa^{1/2}$ et 18.0 $MPa^{1/2}$.

En faisant l'hypothèse d'un réseau parfait, *i.e.* sans chaîne pendante ni hétérogénéité de la densité de réticulation (M_c uniforme au sein du réseau), il est alors possible de déduire la masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation, M_c, par la formule suivante :

$$M_c = \frac{\rho_{polym}}{\upsilon} \qquad (56)$$

Chapitre 3 : Étude avant vieillissement de la matrice d'EPDM réticulée non-chargée et chargée par des particules d'ATH

La matrice d'EPDM réticulée, non-chargée, constitue dans ce travail une référence qui permettra, par comparaison avec les composites EPDM/ATH, de déterminer l'effet de la charge ATH sur le vieillissement thermo/radio-oxydatif de leur matrice polymère. Son organisation à l'échelle macromoléculaire nécessite donc une analyse détaillée.

Ce chapitre s'intéresse à la topologie du réseau d'EPDM avant vieillissement. La caractérisation de cette topologie passe par la détermination des fractions de chaînes élastiquement actives, de chaînes pendantes et de chaînes libres ou espèces de faible masse molaire (extractibles) au sein de la matrice réticulée. Ces fractions peuvent être obtenues par analyse du signal de relaxation transverse ^{1}H de la matrice. L'étude de la topologie repose également sur la détermination de la distribution de la masse molaire moyenne entre contraintes topologiques (nœuds de réticulation, enchevêtrements). Cette distribution peut être obtenue par la mesure de la montée des cohérences à deux quanta (DQ) ^{1}H.

La topologie du réseau d'EPDM sera ainsi décrite, avant vieillissement, pour la matrice réticulée, non-chargée. Dans un second temps, la comparaison avec la même matrice EPDM, mais réticulée en présence de particules d'ATH cette fois, sera effectuée. Cette comparaison permettra de déterminer si l'ajout de la charge ATH modifie l'organisation structurale du réseau initial, c'est à dire avant vieillissement thermo-oxydatif.

Chapitre 3

1. Étude de la topologie de la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée et non-vieillie .. 88

a. Détermination des fractions de chaînes élastiquement actives, pendantes et libres au sein de la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée et non-vieillie 88

i. Signal de relaxation transverse ^1H déterminé par écho solide 89

ii. Signal de relaxation transverse ^1H enregistré par échos de Hahn 90

iii. Discussions concernant la topologie de réseau de la matrice d'EPDM réticulée à l'état non-vieilli 92

b. Distribution de la densité de contraintes topologiques au sein de la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée et non-vieillie 94

i. Mesures de la montée des cohérences DQ ^1H 96

ii. Influence de la température sur la montée des cohérences à deux quanta ^1H 100

iii. Analyse de la distribution du couplage dipolaire résiduel ^1H 101

2. Influence de la température sur la topologie de la matrice EPDM réticulée, non-chargée et non-vieillie 106

a. Influence de la température sur le signal de relaxation transverse ^{1}H 106

b. Influence de la température sur la dynamique des chaînes pendantes 109

3. Comparaison de la matrice EPDM réticulée, non-chargée, avec le composite chargé par 100 phr d'ATH, avant vieillissement 112

a. Comparaison avec le composite chargé par 100 phr d'ATH (100 ATH) 112

i. Comparaison des signaux de relaxation transverse ^1H 112

ii. Utilisation de la séquence CPMG pour enregistrer le signal de relaxation transverse ^1H 116

iii. Comparaison des montées des cohérences DQ ^1H à 90 °C 118

b. Conclusions concernant l'influence de la charge ATH sur la structure du réseau d'EPDM non-vieilli 119

1. Étude de la topologie de la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée et non-vieillie

a. Détermination des fractions de chaînes élastiquement actives, pendantes et libres au sein de la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée et non-vieillie

Les unités de répétition (éthylène, propylène ou diène) du réseau d'EPDM présentent des différences de dynamique segmentaire en fonction du type de portions de chaînes (élastiquement actives, pendantes ou libres) auxquelles elles appartiennent.

Du point de vue de la RMN, cette différence de mobilité engendre des différences dans la manière dont sera moyenné le couplage dipolaire ^{1}H-^{1}H des différentes paires de spins formées par ces protons. Les protons des chaînes élastiquement actives possèderont un couplage dipolaire résiduel (D_{res}) non-nul et seront caractérisés par une relaxation transverse ^{1}H rapide ($T_2 \approx 1$ ms, 70 °C au-dessus de T_g). Ceux des chaînes pendantes verront leurs couplages dipolaires ^{1}H-^{1}H moyennés à 0 par la réorientation isotrope de ces chaînes dans l'espace. Leur relaxation transverse sera plus lente ($T_2 \approx 3$ ms, 70 °C au-dessus de T_g). Enfin, les protons des chaînes libres, à l'instar de ceux d'un liquide, ne présenteront aucun couplage dipolaire : leur relaxation transverse sera encore plus lente que celle des protons des chaînes pendantes ($T_2 > 10$ ms, 70 °C au-dessus de T_g).

L'acquisition du signal de relaxation transverse ^{1}H doit donc permettre de séparer les contributions relatives à chaque type de protons. Les amplitudes de ces contributions correspondront aux fractions des différents types de portions de chaînes du réseau. Une telle correspondance fait l'hypothèse d'une composition chimique en unité éthylène, propylène et diène identique pour les trois types de chaînes considérés.

En pratique cependant, le signal de relaxation transverse ^{1}H n'est pas affecté que par le couplage dipolaire ^{1}H-^{1}H et le temps de relaxation T_2 (^{1}H) (voir Chapitre 2). L'introduction de l'échantillon dans le champ magnétique $\vec{B}_0$ du spectromètre RMN déforme, en effet, les lignes de champ et induit l'apparition d'inhomogénéités de champ magnétique. Ces dernières vont modifier le champ magnétique localement ressenti par les protons et induire des différences au niveau de la valeur de la fréquence de résonance. Ces différentes valeurs vont entraîner, après émission de l'impulsion radio-fréquence lors de l'expérience, des vitesses de précession différentes pour les spins, ce qui aura pour conséquence une accélération de la relaxation transverse ^{1}H.

Par ailleurs, les différences d'environnement chimique des protons du réseau induisent des différences de densité électronique au niveau des noyaux : elles vont elles-aussi moduler l'intensité du champ magnétique ressentie par ces derniers. Cet effet dit « d'écran » est à l'origine des valeurs de déplacement chimique. Les protons des groupements méthyl ($\delta_{1H} = 0.9$ ppm), méthylène ($\delta_{1H} = 1{,}3$ ppm) et méthine ($\delta_{1H} = 1{,}5$ ppm), possédant des déplacements chimiques différents, illustrent bien cet effet.

Cela étant, la détermination des différentes fractions de chaînes du réseau à partir du signal de relaxation transverse n'est possible que lorsque ce dernier n'est gouverné que par le couplage dipolaire ^{1}H-^{1}H et le(s) temps de relaxation transverse ^{1}H (T_2). Dans cette optique, la séquence d'écho de Hahn permet de refocaliser l'effet de la distribution des fréquences de résonance des protons, induite tant par le déplacement chimique que par les hétérogénéités de champ magnétique $\vec{B}_0$[102]. Cette dernière ne permet malheureusement pas d'obtenir la totalité du signal de relaxation transverse ^{1}H du fait de l'existence expérimentale du temps mort de sonde. La séquence d'écho solide complète efficacement celle d'écho de Hahn dans le sens où elle permet l'acquisition des composantes de relaxation transverse ^{1}H ayant déjà relaxé durant le temps mort de sonde[61]. Cette séquence conserve néanmoins l'inconvénient de ne pas refocaliser les effets du déplacement chimique et des inhomogénéités de champ : ces derniers vont affecter la relaxation et leur influence se fera sentir aux temps supérieures à quelques centaines de microsecondes.

i. Signal de relaxation transverse ^{1}H déterminé par écho solide

Le signal de relaxation transverse ^{1}H obtenu à l'aide de l'écho solide, pour le réseau d'EPDM, est présenté sur la Figure 1, pour diverses configurations de mesures. En particulier, la batterie de courants de shims (courants de faible intensité émis pour compenser partiellement les inhomogénéités du champ $\vec{B}_0$) ainsi que la position et la quantité d'échantillon (20 ou 40 mg) introduite dans la bobine de mesure ont été modifiées.

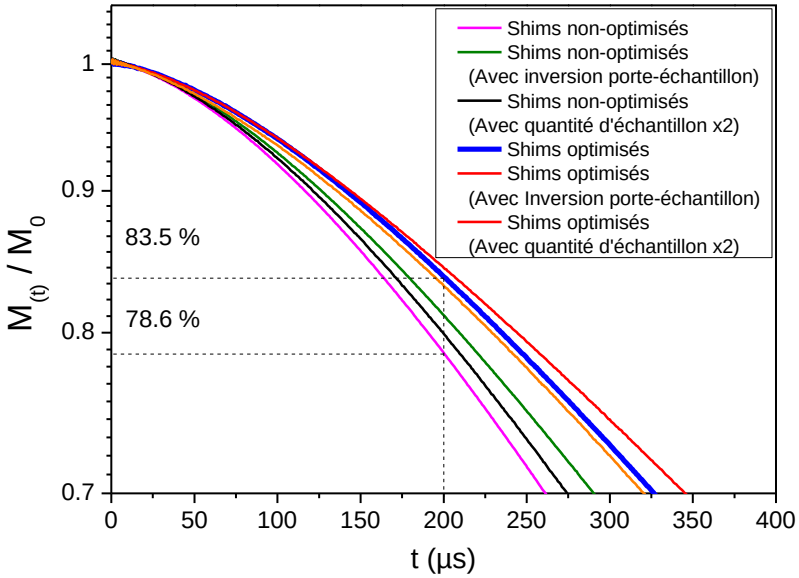


Figure 1 : Signaux de relaxation transverse ^{1}H de l'EPDM réticulé, non-chargé, obtenus par la séquence d'écho solide ^{1}H à 90°C pour diverses configurations de mesure. Le délai entre impulsions a été fixé à 14 µs.

La Figure 1 décrit deux types de configurations de mesure : pour l'une, la batterie de shims initiale n'est pas ré-optimisée avant l'acquisition tandis que pour l'autre, elle l'est systématiquement. Dans le cas d'une batterie de shims non-optimisée, l'amplitude de l'aimantation à 200 µs dépend de la quantité d'échantillon introduite et de sa position dans la bobine radio-fréquence. La variation du signal $M_{(t)}/M_0$ à 200 µs (ΔM_{200}) pourra atteindre environ 3 % de l'aimantation initiale M_0. En revanche, dans le cas d'une batterie de shims optimisée avant acquisition, la variation de l'amplitude de l'aimantation est négligeable lors d'un changement de configuration ($\Delta M_{200} < 0.5$ % de M_0).

Ce résultat indique un effet non-négligeable des inhomogénéités du champ $\vec{B}_0$ sur la relaxation transverse ^{1}H aux temps courts (< 200 µs). Aussi, afin de pouvoir considérer de manière fiable le signal de relaxation aux temps inférieurs à 200 µs, une optimisation systématique de la batterie de courants de shims sera réalisée préalablement à chaque expérience d'écho solide.

Le signal d'écho solide obtenu ici ne présente pas de composante de relaxation rapide sur les 20 premières microsecondes. Ce résultat démontre l'absence de couplages dipolaires ^{1}H-^{1}H élevés (plusieurs dizaines de kHz) observés pour des matrices polymères présentant des zones cristallines[111].

L'allure du signal de relaxation transverse ^{1}H aux temps courts (< 200 µs) étant connue, nous considèreront ensuite le signal de relaxation transverse ^{1}H aux temps plus longs que 200 µs. L'acquisition de ce signal se fera alors par le biais de la séquence d'écho de Hahn.

ii. Signal de relaxation transverse ^{1}H enregistré par échos de Hahn

La séquence d'écho de Hahn a été appliquée à 90°C (c'est-à-dire à T_g + 130 °C) à la matrice d'EPDM réticulée. Le premier écho a été relevé à 2τ = 200 µs et son intensité a été normé à 0.835, valeur du signal de relaxation transverse ^{1}H à 200 µs, obtenue par le biais de l'écho solide ^{1}H (voir section précédente). Le même facteur multiplicatif a été utilisé afin de normer les échos suivants, obtenus pour des valeurs plus élevées de 2τ. Le signal de relaxation transverse ^{1}H déduit de l'amplitude des échos de Hahn obtenus pour différentes valeurs de τ est présenté sur la Figure 2.

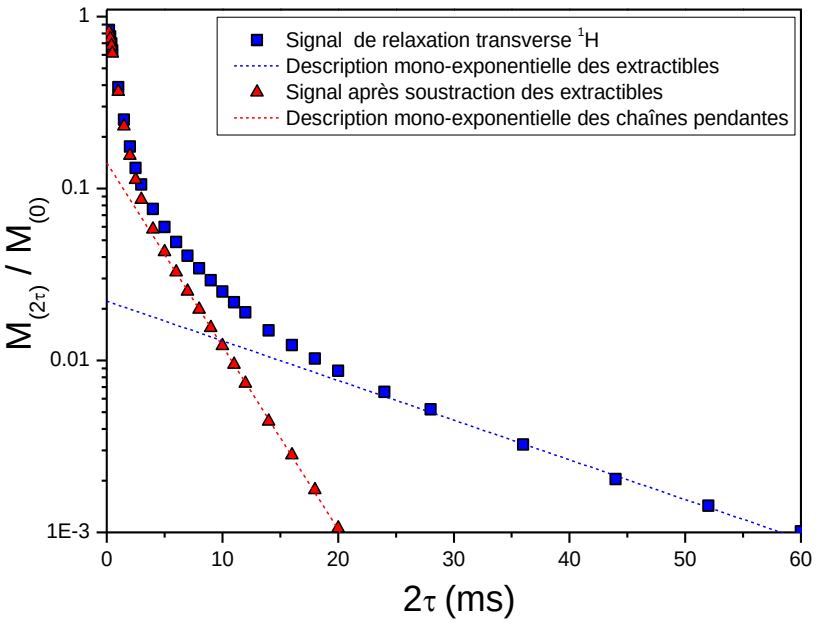


Figure 2 : Signal de relaxation transverse ^1H de l'EPDM réticulé, non-chargé, déduit des échos de Hahn ^1H enregistrés à 90°C (■). L'amplitude du premier écho, correspondant à 2τ = 200 µs a été amenée à la valeur 0.835, valeur déduite du signal de relaxation transverse ^1H déterminé par l'expérience d'écho solide, à 200 µs également. Les triangles rouges (▲) correspondent au signal obtenu après soustraction de la composante de relaxation associée aux espèces extractibles. Cette dernière, représentée en pointillés bleus, est déduite de la description analytique par une fonction mono-exponentielle des données expérimentales obtenues pour 2τ > 20 ms.

Trois composantes de relaxation sont observées, au niveau du signal de relaxation transverse ^{1}H de la matrice d'EPDM réticulée, représenté en Figure 2. Ces trois composantes de relaxation peuvent être associées aux protons des chaînes élastiquement actives, des chaînes pendantes et des espèces extractibles du réseau. Le terme « espèce extractible » renvoie ici à toute espèce de faible masse molaire susceptible de se réorienter de manière isotrope dans l'espace et donc de moyenner à 0 son couplage dipolaire ^{1}H-^{1}H. Cette composante n'implique donc pas les chaînes libres de masses molaires suffisamment élevées pour être enchevêtrées. La description analytique de la composante aux temps longs (2τ > 20 ms), associée à ces espèces extractibles, est réalisée à l'aide d'une fonction mono-exponentielle.

$$M_{(t)} = Ce^{-\frac{t}{T_{2C}}} \qquad (1)$$

Une amplitude égale à **2.2 %** est obtenue pour la fraction d'espèces extractibles du réseau avant vieillissement. Cette valeur peut impliquer d'éventuelles chaînes libres de faibles masses molaires, ou encore des traces de peroxyde résiduel non consommé lors de la cuisson de nos matériaux. Une très faible contribution du peroxyde est, en effet, observée au niveau du spectre RMN ^{1}H haute résolution enregistré pour la matrice d'EPDM réticulée non-chargée (ce résultat sera discuté au cours du Chapitre 5, Partie 2, Section a.*ii*, page 201).

L'utilisation d'une telle description fait cependant l'hypothèse d'un temps de relaxation unique (T_{2C} = **19 ms**) pour ces espèces extractibles, ce qui pourrait être discutable dans le cas où ces dernières posséderaient des valeurs de T_2 très différentes. Dans le cas présent, néanmoins, l'approximation d'une seule valeur de T_2 semble acceptable. En effet, la Figure 2 montre que la composante de relaxation aux temps longs, au niveau du signal de relaxation transverse ^{1}H, est relativement bien décrite par la fonction mono-exponentielle. Après soustraction de cette composante, relative aux espèces extractibles, le signal de relaxation présente, entre 8 et 20 ms, une composante de relaxation linéaire en échelle semi-logarithmique (▲). Cette dernière peut être associée aux chaînes pendantes du réseau.

Une description mono-exponentielle $Be^{-\frac{t}{T_{2B}}}$ est employée pour décrire la composante de relaxation « intermédiaire » (8 - 20 ms ; trait en pointillés rouges sur la Figure 2), associée aux chaînes pendantes après soustraction de la composante aux temps longs, associée aux extractibles. Une amplitude B de **14.1 %** est obtenue pour cette composante. La valeur de T_{2B} obtenue pour les chaînes pendantes est de **4.1 ms** à 90 °C. La plus faible valeur de T_{2B}, en comparaison de T_{2C}, indique que les espèces associées à cette composante intermédiaire possèdent une dynamique réorientationnelle plus lente, en accord avec leur attribution aux chaînes pendantes.

À partir des valeurs obtenues pour les amplitudes B et C, il est possible de déduire l'amplitude A telle que A = 100 – (B + C). Cette dernière est relative à la quantité de chaînes élastiquement actives dans le réseau. Sa valeur, à 90 °C, est de **83,7 %.** Dans cette valeur sont également inclues les portions de chaînes pendantes et d'extractibles enchevêtrées, ne pouvant se réorienter de manière isotrope dans l'espace.

iii. Discussions concernant la topologie de réseau de la matrice d'EPDM réticulée à l'état non-vieilli

La proportion déterminée d'unités de répétition impliquées au niveau des chaînes pendantes (B = 14.1 %) ne correspond pas à l'intégralité des chaînes pendantes du réseau. En effet ces dernières sont susceptibles d'être enchevêtrées. Les protons portés par les portions enchevêtrées vont contribuer à la composante de relaxation associée aux chaînes élastiquement actives (A) : leur réorientation isotrope dans l'espace n'est donc pas permise, à 90 °C, à l'échelle de quelques dizaines de microsecondes. La fraction B correspond donc à la proportion de protons impliqués dans les « portions » de chaînes pendantes situées au-delà du dernier enchevêtrement.

D'un point de vue pratique, cela implique que la valeur de l'amplitude B, déterminée à partir du signal de relaxation transverse ^{1}H, est inférieure à la proportion réelle d'unités participant aux chaînes pendantes (Figure 3). Néanmoins, le terme « fraction de chaînes pendantes » sera dorénavant utilisé comme une abréviation pour décrire les unités de répétition impliquées dans ces portions terminales de chaînes.

Cette limite de l'approche RMN n'empêche pas d'utiliser les fractions A et B obtenues pour discuter les propriétés mécaniques de réseaux d'EPDM. Ces fractions ne sont pas erronées, puisque des chaînes pendantes largement enchevêtrées sont également susceptibles de contribuer aux propriétés mécaniques du réseau EPDM, aux faibles déformation notamment[27-92]. Notons, enfin, que cette fraction de chaînes pendantes est susceptible d'évoluer avec la température[33], comme nous le verrons dans la suite de ce Chapitre.

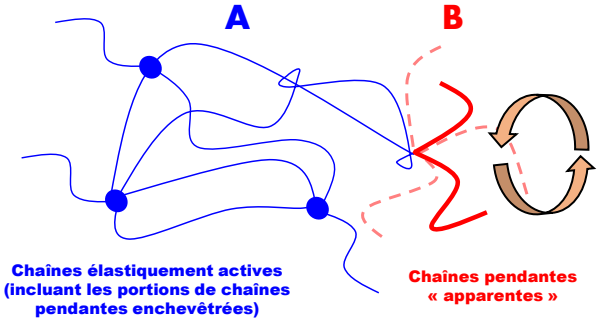


Figure 3 : Représentation schématique d'une chaîne pendante enchevêtrée dans un réseau

La fraction d'espèces mobiles (chaînes pendantes et extractibles), déterminée dans la section précédente, peut être comparée à celle déterminée par Saleesung *et al* pour un réseau d'EPDM possédant une composition identique à la nôtre et réticulé par 10 phr d'un peroxyde différent (di(t-butylperoxy)diisopropylbenzene)[112]. Dans leur cas, une valeur de 5 % est obtenue (au lieu de 16 % dans notre cas) par le biais de mesures DQ ^{1}H réalisées à 100 °C. Cette fraction clairement inférieure peut s'expliquer par plusieurs facteurs. Tout d'abord, ces auteurs utilisent une quantité plus importante de peroxyde (10 phr) que dans notre cas (3 phr). On pourra également souligner le fait que ces auteurs emploient un co-agent de réticulation (4 phr d'isocyanurate). Un tel agent permet d'améliorer l'efficacité de la réticulation, ce qui diminuera la quantité d'espèces mobiles dans le réseau obtenu. Enfin, on pourra noter que la durée de l'étape de cuisson a pour eux été fixée au t_{99} (temps requis pour que le matériau atteigne un module de cisaillement équivalent à 99 % de sa valeur maximale) et non pas, comme dans notre cas, au t_{90}. Un avancement supérieur de la réticulation, c'est-à-dire un nombre plus important de nœuds de réticulation et donc, *a priori,* de chaînes élastiquement actives, peut être attendu pour leur matériau. Ces divers changements peuvent expliquer la valeur plus faible d'espèces mobiles obtenue au cours de leur travail.

La détermination de la valeur de chaînes pendantes par mesure du signal de relaxation transverse ^{1}H a également été effectuée, lors de notre étude, pour un échantillon parfaitement similaire au nôtre en termes de formulation. Cet échantillon, utilisé par Kartout dans le cadre de ses travaux[94], a été réticulé pendant une durée équivalente au t_{98}. Afin de pouvoir en mesurer la fraction de chaînes pendantes avec précision, cet échantillon a été extrait dans le xylène puis séché afin d'en retirer la fraction d'espèces extractibles (voir protocole au Chapitre 2, Partie 4, Section a.*i*, page 84) Le signal de relaxation transverse ^{1}H obtenu pour ce matériau est comparé, au niveau de la Figure 4, à celui obtenu dans notre cas.

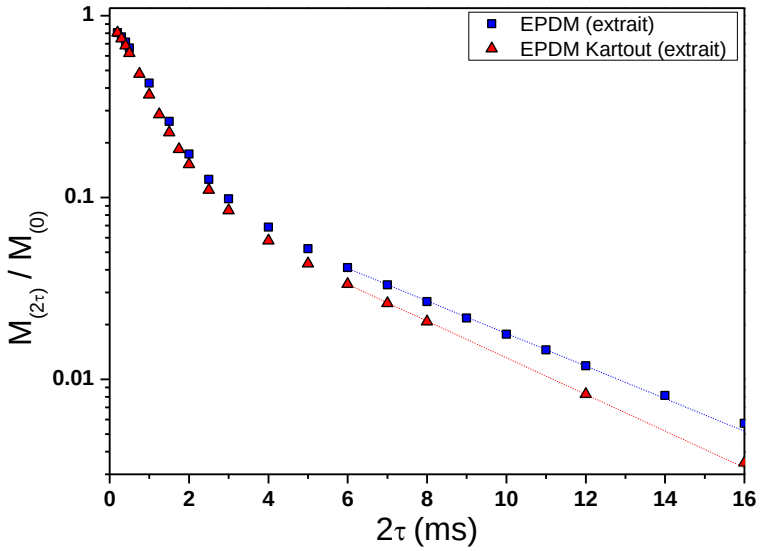


Figure 4 : Signal de relaxation transverse ^1H à 90 °C d'un EPDM non-chargé, réticulé pour une durée égale au t_{98} et utilisé par Kartout dans le cadre de ses travaux (▲). Le signal de relaxation enregistré pour l'EPDM réticulé, non-chargé et non-vieilli de notre étude a été ajouté pour comparaison (■). Le premier écho, enregistré pour 2τ = 200 µs, a dans chaque cas été amené à la valeur de l'écho solide à 200 µs. Les traits pleins correspondent à un ajustement des données par une fonction mono-exponentielle.

L'échantillon de C. Kartout présente, à 90 °C, une valeur de chaînes pendantes légèrement inférieure à la nôtre : 13 % au lieu de 14 %. La durée de l'étape de réticulation à 170 °C ne permet donc pas d'expliquer l'importante différence d'espèces mobiles entre les échantillons de Saleesung *et al* et les nôtres. Ces constatations suggèrent donc que ces différences sont plutôt le fait de la nature du peroxyde utilisé, de la quantité qui en a été introduite dans le mélange initial (10 phr au lieu de 3 phr) et de l'utilisation d'un co-agent de réticulation.

b. Distribution de la densité de contraintes topologiques au sein de la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée et non-vieillie

Afin de compléter la description de la topologie de réseau déduite des expériences de relaxation transverse ^1H, il est utile de déterminer la distribution de la masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation / enchevêtrements. Un moyen unique d'accéder à cette distribution consiste à étudier la montée des cohérences à deux quanta ^1H de la matrice[42].

La formation de cohérences à deux quanta ^1H nécessite l'existence d'un couplage dipolaire entre deux protons[41] pour la matrice EPDM réticulée. Ce dernier est cependant moyenné à zéro pour toutes les portions de chaînes non-contraintes aux deux extrémités, du fait de leurs réorientations isotropes dans l'espace.

Pour les chaînes élastiquement actives, les mouvements de réorientation des portions de chaînes autour du vecteur reliant les deux contraintes topologiques à leurs extrémités vont **partiellement** moyenner le couplage dipolaire des protons portés par ces chaînes (Figure 5). Partiellement moyenné par les mouvements segmentaires entre deux contraintes topologiques, c'est-à-dire par les modes de Rouse d'ordres les plus élevés, le couplage dipolaire sera dit « **résiduel** » et sera noté, par la suite, D_{res}.

Ce terme s'oppose à celui de couplage dipolaire « statique » employé pour décrire une paire de protons immobile aux échelles de temps de l'expérience (quelques dizaines de microsecondes). La présence de contraintes topologiques le long de la chaîne (et plus précisément le nombre de segments de Kühn entre ces deux contraintes), fixe le mode de Rouse le plus bas. Lorsque tous les modes impliqués sont activés thermiquement, un plateau est observé au niveau de la fonction d'autocorrélation $C(|t-t_0|) = \langle P_2 cos(\theta_t) P_2(cos\theta_{t0})\rangle$ (avec P_2 le polynôme de Legendre et θ_t l'angle formé par la paire de spin avec le champ magnétique $\overrightarrow{B_0}$ à un instant t). Ce plateau survient, dans les réseaux polymères considérés au-dessus de T_g, pour des temps d'excitation t_{DQ} de l'ordre de quelques millisecondes. Cette dernière affirmation implique une absence de mouvements de grande amplitude pour lesdites contraintes topologiques (enchevêtrements, nœuds de réticulation) à l'échelle de temps de l'expérience.

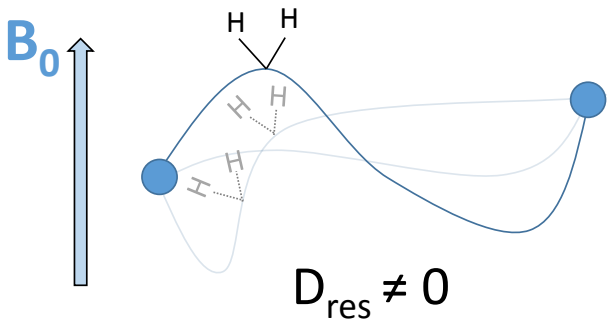


Figure 5 : Schéma représentant l'anisotropie des mouvements de réorientation d'une chaîne réticulée aux deux extrémités

Notons que le couplage dipolaire résiduel D_{res} mesuré est un couplage dit « apparent ». Il intègre en effet les valeurs de couplages impliquées par toutes les paires de protons du réseau. La distance inter-protons va donc être distribuée, de même que les valeurs de D_{stat}. Ces couplages sont toutefois moyennés de la même manière par les mouvements de réorientations, isotropes ou anisotropes, des chaînes du réseau. La mesure du couplage dipolaire résiduel permet de déterminer un paramètre d'ordre orientationnel, S_b.

$$S_b = k\frac{D_{res}}{D_{stat}} = \frac{3r^2}{5N} \qquad (2)$$

D_{stat} est la valeur du couplage dipolaire ^1H-^1H statique. Elle peut être calculée à partir des distances ^1H-^1H au niveau d'une unité de répétition en faisant abstraction de tout mouvement moléculaire.

k est le facteur permettant de prendre en compte les fluctuations moléculaires rapides (librations et sauts conformationels[9]), de l'ordre de plusieurs dizaines / centaines de picosecondes, présentes au sein d'un segment de Kühn.

r correspond à la déviation du vecteur bout-à-bout de la portion de chaîne considérée à sa valeur moyenne à l'équilibre. Il vaut 1 à l'état relaxé.
N représente le nombre de segments de Kühn entre deux contraintes topologiques. Il peut être relié, connaissant la masse molaire d'un segment de Kühn, à la masse molaire moyenne entre deux contraintes topologiques.

Ce paramètre permet de quantifier le degré d'anisotropie de réorientation de la chaîne élastiquement active considérée, par rapport au vecteur bout-à-bout. Il peut être directement relié à un paramètre structural important : la masse molaire moyenne entre deux contraintes topologiques[113]. Notons que le terme « contraintes topologiques » couvre ici non seulement les nœuds de réticulation du réseau, mais également les enchevêtrements. La contribution de ces enchevêtrements n'est, en effet, pas forcément négligeable devant celle des nœuds de réticulation[21] aux échelles de temps sondées par cette expérience.

i. Mesures de la montée des cohérences DQ ^1H

Afin de déterminer la distribution de la densité de contraintes topologiques, avant vieillissement, de la matrice EPDM réticulée, et de caractériser de potentielles hétérogénéités de réticulation, une mesure de la montée des cohérences DQ ^{1}H a été réalisée. La séquence initialement proposée par Baum et Pines[41], ultérieurement améliorée par Saalwächter[42], a ainsi été appliquée à 90 °C à la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée. La Figure 6 présente l'évolution avec le temps d'excitation t_{DQ} de l'amplitude des cohérences à deux quanta (S_{DQ}) ainsi que du signal de référence (S_{REF}) obtenus au cours de cette expérience.

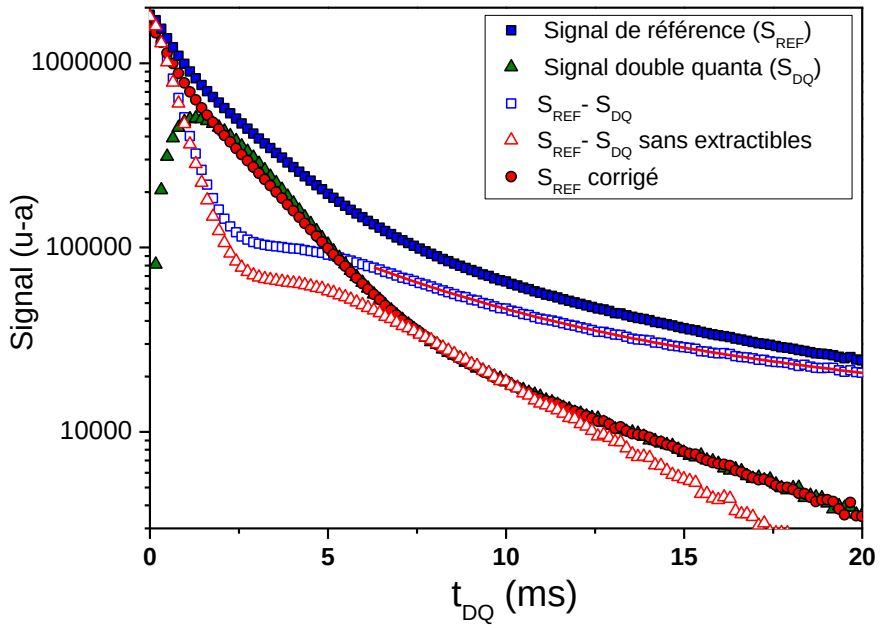


Figure 6 : Évolution de S_{DQ} (▲) et S_{REF} (■) avec le temps d'excitation des cohérences à deux quanta ^1H, t_{DQ}. Ces deux fonctions sont obtenues par la séquence de Baum et Pines, améliorée par Saalwächter, pour l'EPDM réticulé, non-chargé, à 90°C. Le trait plein rouge correspond à une description bi-exponentielle du signal S_{REF}-S_{DQ}, pour t_{DQ} > 5 ms.

La Figure 6 montre que le signal S_{DQ} (▲) augmente de manière rapide jusqu'à des temps d'excitation de 2 ms environ, puis diminue pour des temps d'excitation plus élevés. Cette diminution résulte de la relaxation des cohérences DQ ^{1}H. L'une des méthodes permettant de s'affranchir de la relaxation en $T_{2(DQ)}$ des cohérences DQ ^{1}H pour un système donné est celle de la normalisation point par point[42]. En pratique, un signal de référence S_{REF}, comprenant toutes les cohérences d'ordre 4n, est ainsi enregistré. Il présente le même comportement de relaxation en $T_{2(DQ)}$ que le signal double quanta. Le fait de diviser le signal S_{DQ} par $S_{DQ} + S_{REF}$ devrait donc permettre de supprimer les effets liés à cette relaxation.

Cependant, le signal de référence comprend également la contribution des espèces de la matrice dont le couplage dipolaire a été moyenné à zéro par le biais de réorientations isotropes (chaînes pendantes, extractibles). Ainsi, avant de normer S_{DQ} par $S_{DQ} + S_{REF}$, il sera nécessaire de soustraire de S_{REF} la contribution de ces espèces. Cette correction correspond, dans le cas d'un réseau polymère, à la soustraction successive de deux composantes de relaxation mono-exponentielles aux temps longs ($t_{DQ} >$ 20 ms, typiquement) et intermédiaires (5 ms $< t_{DQ} <$ 20 ms, typiquement). La première correction correspond à la contribution des protons des espèces extractibles, la seconde à celle des protons des chaînes pendantes. Si l'on effectue ces corrections sur le signal S_{REF}-S_{DQ} (□) plutôt que sur S_{REF} (■), la composante relative aux chaînes pendantes sera ajustée plus facilement après soustraction de la contribution des espèces extractibles[114] (△).

On obtient à partir des données présentées en Figure 4 des amplitudes de **11.8 %** et **2.2 %** pour les composantes de relaxation relatives aux chaînes pendantes et aux extractibles, respectivement (**86 %** de chaînes élastiquement actives). Ces valeurs sont assez proches de celles obtenues par le biais des mesures du signal de relaxation transverse ^{1}H (14.1 et 2.2 %, Figure 2), et en confirme donc l'estimation.

Pour un réseau élastomère les corrections appliquées au signal de référence doivent conduire ce dernier à se superposer parfaitement, aux temps d'excitation élevés, au signal S_{DQ}. En effet, pour des valeurs de t_{DQ} élevées, la théorie prévoit une égale répartition des cohérences entre S_{REF} et S_{DQ}[42]. Il est alors possible d'effectuer la normalisation point par point en traçant $I_{DQ}(t_{DQ}) = S_{DQ}(t_{DQ}) / [S_{DQ}(t_{DQ}) + S_{REF[corrigé]}(t_{DQ})]$. La courbe de montée des cohérences ainsi obtenue pour le réseau d'EPDM non-chargé est tracée en Figure 7.

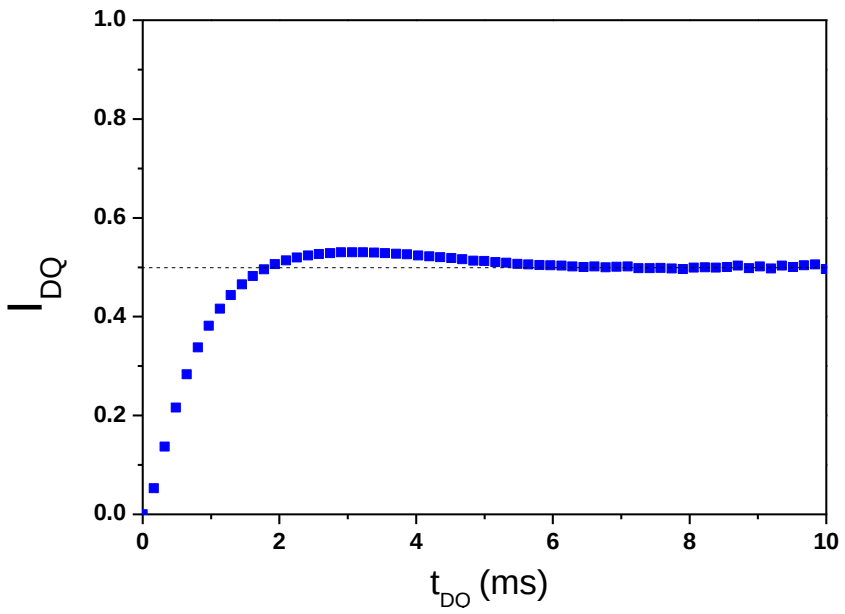


Figure 7 : Montée des cohérences DQ ^{1}H à 90°C obtenue par le biais de la séquence de Baum et Pines, améliorée par Saalwächter, appliquée à l'EPDM réticulé non-chargé et non-vieilli.

Un plateau à 0.5 est observé au niveau de la courbe de montée DQ ^{1}H, $I_{DQ}(t_{DQ})$. Cette caractéristique traduit non seulement la validité des corrections apportées à S_{REF}, mais surtout l'absence de mouvements significatifs des contraintes topologiques (nœuds de réticulation, enchevêtrements) aux échelles de t_{DQ} impliquées (c'est-à-dire 10 ms au moins, à 90 °C, puisque le plateau est observé jusqu'à cette valeur).

La courbe de montée présente par ailleurs, autour de $t_{DQ} = 3$ ms, un dépassement de la valeur à 0.5, associé dans la littérature à une distribution étroite de la densité de contraintes topologiques. Dans le cas des réseaux de PDMS modèles étudiés par Chassé *et al*[115], une distribution relativement étroite des couplages a été avancée pour justifier l'existence d'un tel dépassement. Les réseaux étudiés par ces auteurs ont été réalisés en solution hautement diluée, à partir d'un monomère de masse molaire moyenne M_w = 5,2 kDa et d'un agent réticulant tétrafonctionnel. De telles conditions ont permis un parfait contrôle de la topologie de réseau ce qui justifie, dans leur cas, le terme de « réseaux modèles ». Un tel maximum correspond à l'apparition, dans le signal S_{DQ} (excitant les cohérences d'ordres pairs 2n+2), d'une contribution non-négligeable des cohérences à 4 quanta[113]. Bien que leur amplitude soit généralement inférieure à celle des cohérences à deux quanta[116], elles ne sont pas négligeables dans les réseaux élastomères et conduisent, par le biais de la normalisation point par point, à une augmentation du signal I_{DQ}.

Cet effet de dépassement de I_{DQ} à la valeur 0.5 a déjà été rapporté dans le cas d'un caoutchouc naturel réticulé au peroxyde[45] par Valentin *et al.* Le fait que la réticulation au peroxyde soit considérée comme homogène[117] peut expliquer ce résultat. En ce qui concerne les réseaux EPDM, nous avons eu l'occasion de mesurer la montée des cohérences DQ ^{1}H d'échantillons possédant une formulation identique à la nôtre, réticulés au peroxyde et utilisés par Kartout dans le cadre de ses travaux[94] (résultats non rapportés ici). Ces échantillons ont également montré l'existence d'un dépassement de $I_{DQ}(t_{DQ})$ à la valeur de 0.5.

En revanche, Gabrielle *et al*[7] n'ont pas observé un tel dépassement pour leurs composites EPDM chargés par des particules d'ATH, pourtant réticulés par 3 phr de peroxyde de dicumyle. La composition chimique de l'EPDM utilisé était, cependant, différente, plus riche en éthylène (78.4 mol %) et présentait surtout un taux d'unités diène très faible par rapport au nôtre (0.5 %, par rapport à 5 % dans notre cas).

L'augmentation de la proportion d'ENB au sein du terpolymère permet de favoriser le processus de réticulation des chaînes d'EPDM. Orza *et al* montrent, pour des EPDM réticulés possédant une fraction massique d'ENB de 1.9, 4.5, et 9 % molaire, que l'augmentation de la proportion d'ENB entraîne une densité de réticulation plus élevée[21]. Ces auteurs rapportent, par ailleurs, que la distribution de la densité de réticulation est également susceptible d'évoluer avec le taux d'ENB: la quantité de nœuds de réticulation générés par les réactions d'addition sur la liaison diène peut ainsi, en fonction de la proportion d'ENB dans le réseau, concurrencer voire largement dominer celle due aux réactions de recombinaisons radicalaires simples (ces dernières dépendant uniquement de la quantité de peroxyde introduite). Dans le cas d'une prédominance des réactions d'addition, on obtiendrait une distribution plus étroite de la densité de réticulation, ce qui serait à l'origine d'un dépassement de $I_{DQ}(t_{DQ})$ à la valeur 0.5 pour un taux d'unité ENB élevée (cas de nos échantillons et de ceux de Kartout).

Le dépassement n'est, cela étant, pas observé par Saleesung *et al*[12] pour des réseaux d'EPDM non-chargés présentant un taux d'unités ENB pourtant identique au nôtre. Notons que ces réseaux présentent une quantité de « défauts » (chaînes pendantes, extractibles) inférieure aux nôtres (comme nous l'avons discuté dans cette Partie 1, Section a.*iii*, page 94) indiquant une densité de réticulation différente. Par ailleurs, outre l'utilisation d'un co-agent de réticulation isocyanurate, introduit en quantité non-négligeable (4 phr), ces auteurs ont introduit plus de 10 phr de peroxyde au sein de leur mélange. Une telle proportion de peroxyde entraîne vraisemblablement, en accord avec les résultats de Orza *et al*[21], une hausse importante du nombre de recombinaisons radicalaires. Si ces réactions de recombinaisons concurrencent celles d'addition sur les liaisons diénique, alors la distribution de la masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation va s'élargir. Cet élargissement serait dans ce cas compatible avec l'absence du dépassement pour les courbes $I_{DQ}(t_{DQ})$ obtenues par Saleesung *et al.*

La présence d'un dépassement pour $I_{DQ}(t_{DQ})$ semble donc dépendre fortement, pour un réseau d'EPDM réticulé, de la formulation (taux d'unités ENB) et de la quantité de peroxyde introduite dans le réseau. Ces deux paramètres affectent de manière non-négligeable la distribution de la densité de réticulation du réseau EPDM obtenu.

ii. Influence de la température sur la montée des cohérences à deux quanta ^1H

Comme indiqué dans la section précédente, la montée des cohérences DQ ^{1}H est gouvernée par l'intensité du couplage dipolaire ^{1}H-^{1}H, ainsi qu'à sa distribution. Ce couplage est dit « résiduel » dans le cas d'un polymère réticulé, considéré au-delà de sa valeur de T_g, car moyenné par les mouvements segmentaires des portions de chaînes entre deux contraintes topologiques[42]. Si l'ensemble de ces mouvements a été thermiquement activé, la fonction d'autocorrélation $(|t - t_0|) = \langle P_2 cos(\theta_t) P_2(cos\theta_{t0})\rangle$ atteint un plateau, rendant possible la détermination d'une valeur de I_{DQ}, et donc d'une distribution de D_{res}, $P(D_{res})$, indépendante de la température.

Notons que cette indépendance à la température ne reste cependant valable que si la température n'atteint pas une valeur au-delà de laquelle les contraintes topologiques elles-mêmes vont présenter des mouvements de grande amplitude (diffusion) aux échelles de temps de l'expérience.

La Figure 8 présente les courbes de montée DQ ^{1}H enregistrées de 30 °C à 110 °C, par incrément de 20 °C, pour la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée et non-vieillie.

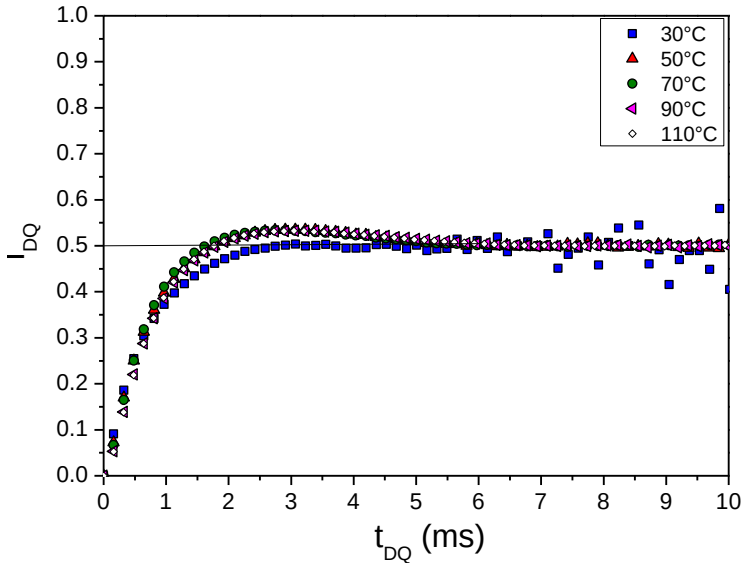


Figure 8 : Variation avec la température de la montée DQ ^1H, enregistrée par le biais de la séquence de Baum et Pines, pour un EPDM réticulé, non chargé et non-vieilli.

La Figure 8 montre une évolution significative de la courbe de montée de 30 °C à 50 °C. Au-delà, la superposition des courbes $I_{DQ}(t_{DQ})$ indique une très claire indépendance à la température : les mouvements de réorientation des chaînes entre contraintes topologiques sont donc complètement activés sur cette gamme de température.

Par ailleurs, ce résultat indique une absence de mouvements de grande amplitude pour les contraintes topologiques (nœuds de réticulation, enchevêtrements) à l'échelle de la dizaine de millisecondes. En effet, le plateau à 0.5 reste stable pendant au moins 10 ms sur la Figure 6. La température de **90 °C** sera retenue pour la suite des expériences de montée des cohérences DQ ^{1}H. Le choix de cette température sera justifié ultérieurement dans la Partie 2 (Section a.*i*, page 107).

iii. Analyse de la distribution du couplage dipolaire résiduel ^{1}H

La distribution du couplage dipolaire résiduel, qui peut être transformée en une distribution de la densité de contraintes topologiques, est obtenue par la description analytique des courbes de montée des cohérences DQ ^{1}H. L'évolution avec le temps d'excitation t_{DQ} du signal I_{DQ} peut s'exprimer de la façon suivante :

$$I_{DQ}(t_{DQ}) = \int_0^{D_{Stat}} P(D_{res}) f(t_{DQ}, D_{res}) dD_{res} \qquad (3)$$

$P(D_{res})$ correspond à la distribution du couplage dipolaire résiduel. Sa valeur est celle d'une distribution de Dirac dans le cas d'une distribution monomodale, c'est-à-dire pour un réseau idéal ne présentant qu'une seule valeur de D_{res}.
$f(D_{res}, t_{DQ})$ est une fonction noyau caractérisant la montée des cohérences DQ ^{1}H obtenue pour une seule valeur de D_{res} donnée.

La borne d'intégration supérieure correspond au couplage le plus fort pouvant être relevé dans le matériau, c'est-à-dire au couplage dipolaire statique (D_{stat}) associé à l'EPDM. La fonction « cœur » proposée initialement[113] dans la littérature est de la forme :

$$f(t_{DQ}, D_{res}) = 0.5[1 - e^{-\left(\frac{2}{5} D_{res}^2 t_{DQ}^2\right)}] \qquad (4)$$

$$\text{avec } M_{2res} = \frac{9}{20} D_{res}^2 \qquad (5)$$

La présence d'un dépassement à 0.5 de $I_{DQ}(t_{DQ})$, observé pour certaines courbes de montée des cohérences DQ ^{1}H, a conduit durant quelques années à ne les décrire, dans le cas des systèmes présentant un tel comportement, que jusqu'à la valeur de 0.45[45, 118]. Aussi, seuls les temps d'excitation suffisamment petits étaient considérés. Récemment, une autre fonction « cœur » a été proposée pour rendre compte de ce dépassement[43]:

$$f(t_{DQ}, D_{res}) = 0.5[1 - e^{-\left(0.378 D_{Res} t_{DQ}\right)^{1.5}} \cos(0.583 D_{res} t_{DQ})] \qquad (6)$$

Cette fonction a été proposée dans la littérature par Chassé *et al* pour décrire les courbes de montée DQ ^{1}H obtenues pour des caoutchoucs naturels, réticulés au peroxyde, présentant également un dépassement à 0.5. Elle permet de rendre compte efficacement de ce dernier. Ici, les coefficients numériques (0.378; 0.583) de l'équation *(6)* ont été ajustés afin d'obtenir, pour un réseau monomodal, une valeur de D_{res} aussi proche que possible de la valeur obtenue par l'ancienne fonction « cœur » (équation *(4)*).

L'expression analytique de $I_{DQ}(t_{DQ})$ est aisément calculable dans le cas où $P(D_{res})$ correspond à une densité de probabilité gaussienne[115]. Cependant, pour notre réseau d'EPDM réticulé, non-chargé et non-vieilli, une description gaussienne n'a pas permis de décrire les données de manière satisfaisante. Le désaccord observé entre l'ajustement Gaussien et les données expérimentales suggère par ailleurs, pour le réseau, une probable asymétrie de la distribution de D_{res}.

Une distribution bimodale des couplages, permettant de rendre compte de cette asymétrie, ne possèderait pas de réalité physique dans le cas d'une matrice réticulée, non-chargée. En effet, enchevêtrements et nœuds de réticulation sont ici les seules contraintes topologiques susceptibles d'entraîner l'apparition d'un couplage dipolaire résiduel. Par ailleurs, elles s'apparentent à une seule population de contraintes aux échelles de temps de l'expérience (quelques dizaines de microsecondes). Afin de décrire les hétérogénéités au niveau de $P(D_{res})$, une densité de probabilité asymétrique dite « log-normale » a été proposée:

$$f(x;\sigma,\mu) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}}\, e^{\frac{-[\ln(x)-\mu]^2}{2\sigma^2}} \qquad (7)$$

μ et σ sont deux paramètres ajustables.

Cette distribution permet de rendre compte de la contribution à I_{DQ} des couplages dipolaires forts du réseau, se manifestant pour $t_{DQ} < 500$ µs, mais aussi de celle des couplages plus faibles ($t_{DQ} >$ 500 µs) comme l'indique la Figure 9.

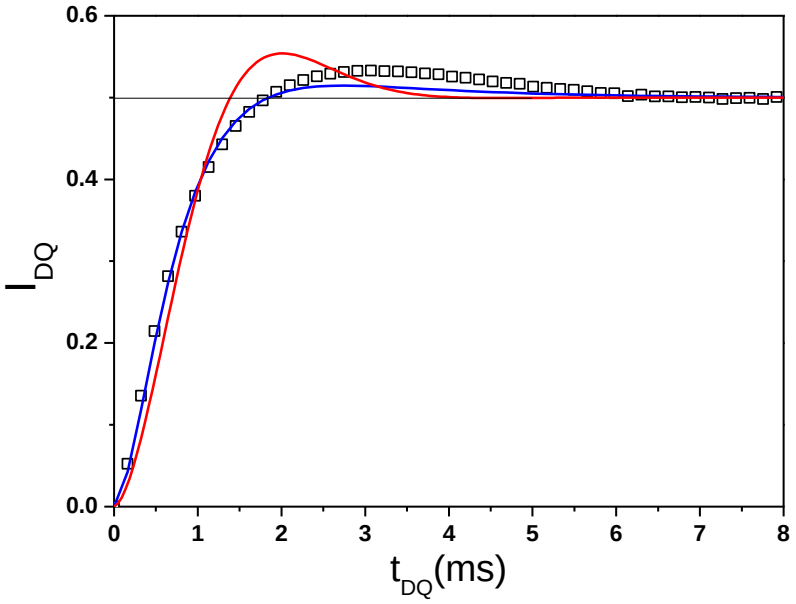


Figure 9 : Courbe de montée DQ ^{1}H enregistrée à 90 °C, par le biais de la séquence de Baum et Pines, pour l'EPDM réticulé, non-chargé et non-vieilli. Un zoom sur le début de la montée DQ ^{1}H est représenté. Le trait plein rouge correspond à l'ajustement de $I_{DQ}(t_{DQ})$ à l'aide d'une distribution monomodale du couplage dipolaire résiduel (D_{res} = 308 Hz) . Le trait plein bleu correspond à l'ajustement des données expérimentales par une distribution « log-normale » des couplages ($\overline{D_{res}}$ = 383 Hz ; σ = 0.506).

La Figure 9 montre que la description de $I_{DQ}(t_{DQ})$ à l'aide d'une seule valeur de couplage dipolaire implique un dépassement à 0.5 beaucoup plus étroit que celui observé dans notre cas. Ainsi, bien que de par la présence du dépassement ce réseau d'EPDM puisse être considéré relativement homogène, il reste éloigné du cas des réseaux « modèles » de PDMS de Chassé *et al*[13]. Ces derniers ont, en effet, été obtenus par réticulation en solution ce qui a conduit à une topologie de réseau quasi-idéale : une seule valeur de D_{res} suffit alors à décrire parfaitement la montée DQ ^{1}H obtenue.

À partir des paramètres de la distribution $P(D_{res})$ déterminés pour l'EPDM réticulé, non-chargé (μ = 0.752 ; σ = 0.506), il est possible de tracer la distribution des couplages dipolaires résiduels au sein du réseau, avant vieillissement. Ce résultat est présenté en Figure 10.

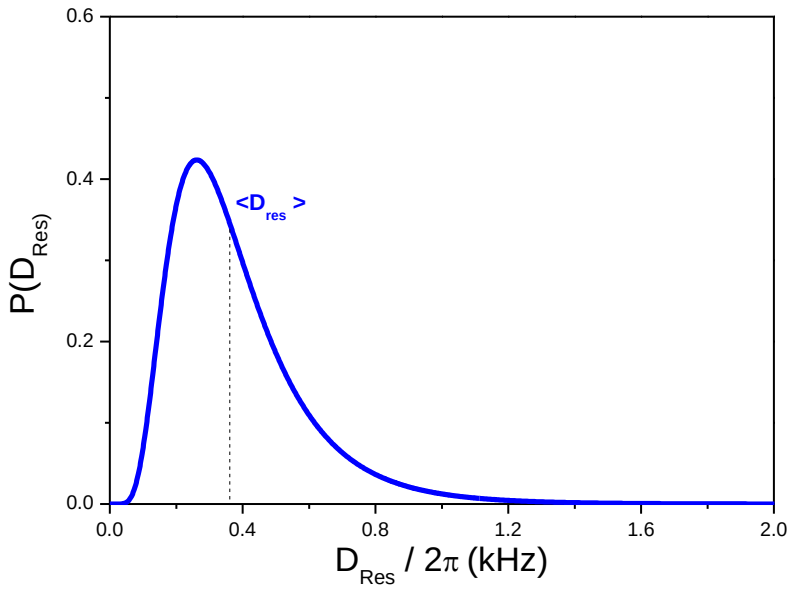


Figure 10 : Distribution log-normale du couplage dipolaire résiduel, $P(D_{res})$, associée à l'EPDM réticulé, non-chargé et non-vieilli. Cette distribution est déduite de la montée des cohérences DQ ^1H, $I_{DQ}(t_{DQ})$, présentée en Figure 9.

La Figure 10 met en évidence une distribution centrée autour d'une valeur de 260 Hz environ. La valeur moyenne de D_{res} est avant vieillissement d'environ 380 Hz. La part de couplages forts au sein du réseau (D_{res} > 380 Hz), cause de l'asymétrie de la distribution, est très visible. Une mesure de gonflement, réalisée sur ce réseau à l'état non-vieilli, permet d'obtenir une valeur de 8300 g.mol^{-1} pour la masse molaire entre nœuds de réticulation. Cette valeur, compatible avec celle obtenue par Kartout pour des réseaux similaires[94], peut être associée à la valeur moyenne de D_{res} obtenue. Aussi, tous les couplages supérieurs à 380 Hz dans la distribution peuvent être rapportés à la présence, dans le réseau, de masses molaires entre contraintes topologiques inférieures à 8300 g.mol^{-1}.

Ce résultat permet de préciser les limites du qualificatif « homogène » utilisé pour décrire la densité de réticulation de l'EPDM réticulé, avant vieillissement (Section b.*i*, page 98) : bien que pour ce dernier $I_{DQ}(t_{DQ})$ présente un dépassement à la valeur 0.5, le dépassement reste plus étalé que pour un réseau monomodal (cas d'une seule valeur de distance entre deux contraintes topologiques). Le réseau possède donc une distribution de masses molaires entre contraintes topologiques plutôt étroite, centrée autour de valeurs de l'ordre de 8300 g.mol^{-1} environ.

c. Conclusions concernant la topologie du réseau d'EPDM non-chargé avant vieillissement

Le réseau non-chargé, avant vieillissement, comporte 84 % d'unités au niveau des chaînes élastiquement actives, 14 % au niveau des chaînes pendantes ainsi que 2 % au niveau des espèces extractibles. Ces résultats ont été déduits de l'analyse du signal de relaxation transverse ^{1}H. Une distribution asymétrique de la distance entre contraintes topologiques (nœuds de réticulation et enchevêtrements) a par ailleurs été proposée, à l'issue de l'analyse des données obtenues lors des expériences DQ ^{1}H. La comparaison de cette distribution avec celles proposées dans la littérature pour d'autres réseaux élastomère a été réalisée : cette distribution semble ainsi plus étroite que celles obtenues pour d'autres réseaux d'EPDM réticulés au peroxyde[7, 112], comme en témoigne la présence du dépassement à la valeur 0.5 observé au niveau des courbes de montée des cohérences DQ ^{1}H.

2. Influence de la température sur la topologie de la matrice EPDM réticulée, non-chargée et non-vieillie

Les mesures de montée des cohérences DQ ^{1}H ont été réalisées à une température de 90 °C, après vérification de l'indépendance à la température des courbes $I_{DQ}(t_{DQ})$ entre 50 °C et 110 °C. Il est possible de s'intéresser à l'évolution, à ces mêmes températures, du signal de relaxation transverse ^{1}H. Les valeurs des fractions d'unités impliquées dans les chaînes élastiquement actives et les chaînes pendantes, déterminées à 90 °C, seront comparées avec les valeurs obtenues pour des températures inférieures.

a. Influence de la température sur le signal de relaxation transverse ^{1}H

Le signal de relaxation transverse ^{1}H a été enregistré, pour la matrice d'EPDM réticulée non-chargée, de 30 °C à 130 °C par incrément de 10 °C. Afin de suivre l'évolution avec la température de la fraction d'unités associées aux portions de chaînes pendantes désenchevêtrées dans le réseau, il a été nécessaire de s'affranchir de la contribution des espèces extractibles du réseau. Ainsi, la mesure a été réalisée à l'aide d'une matrice **extraite** durant 2 jours, par immersion dans un large excès de xylène (20 mg d'échantillon pour 2 g de solvant, environ). Cet échantillon a ensuite été séché sous vide durant 48 h, comme indiqué dans le protocole présenté dans le Chapitre 2 (Partie 4, Section b.*i*, page 84). Les fonctions de relaxation transverse ^{1}H obtenues par l'expérience d'écho de Hahn sont présentées sur la Figure 11.a. L'amplitude du premier écho de chaque courbe, formé pour un temps $2\tau = 200$ µs, a systématiquement été amenée à la valeur déterminée à 200 µs pour une expérience d'écho solide. La composante de relaxation aux temps longs ($2\tau > 5$ ms) de chaque courbe peut être décrite par une composante mono-exponentielle (Figure 11.b), dont l'amplitude est tracée en fonction de la température sur la Figure 12.

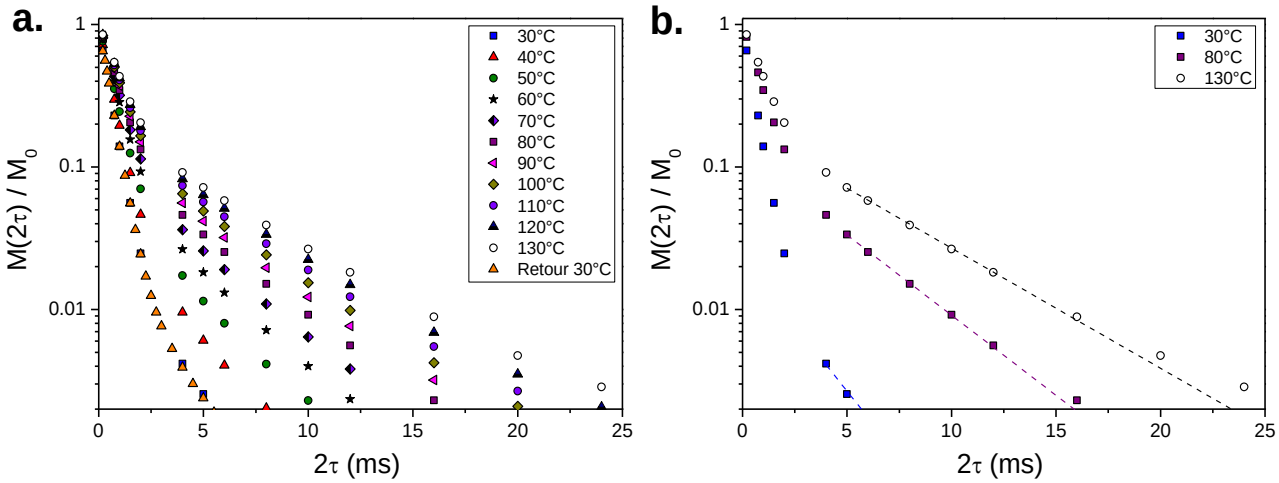


Figure 11 : Signaux de relaxation transverse ^{1}H déduits des échos de Hahn enregistrés pour l'EPDM réticulé, extrait dans le xylène, non-chargé et non-vieilli. La température a été augmentée de 30 °C à 130 °C par incrément de 10 °C (a.). Les traits en pointillés (b.) correspondent à l'ajustement, par une fonction mono-exponentielle, des courbes à 30 (■), 80 (■) et 130 °C (○).

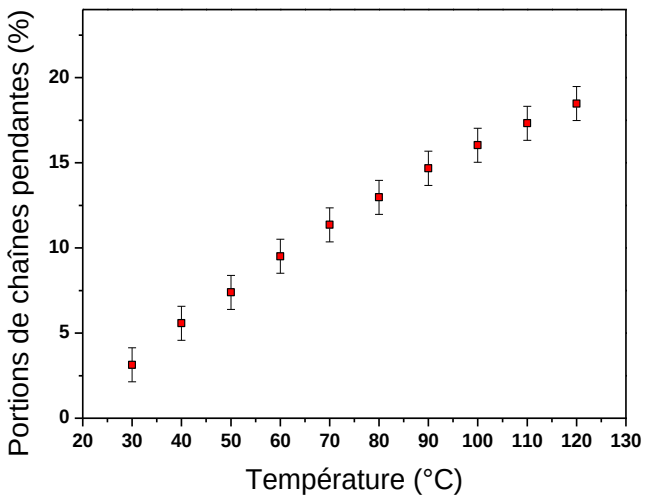


Figure 12 : Amplitude de la composante de relaxation aux temps longs (2τ > 5 ms) en fonction de la température. Ces valeurs sont déduites des échos de Hahn enregistrés pour l'EPDM réticulé, non-chargé et non-vieilli, extrait dans le xylène.

La Figure 12 montre une augmentation progressive et importante (de **3 %** à **18 %**) de l'amplitude de la composante de relaxation demeurant aux temps longs, au niveau du signal de relaxation transverse ^{1}H. Cet effet indiquerait, lorsque la température augmente, une augmentation de la fraction d'unités de répétition impliquées dans les chaînes pendantes du réseau. Rappelons que la proportion d'unités déterminée ici n'est relative qu'aux portions de chaînes pendantes non-enchevêtrées du réseau. Les unités associées aux portions enchevêtrées ne peuvent quant à elles pas se réorienter de manière isotrope : elles ne contribuent donc pas à la deuxième composante de relaxation transverse.

Les expériences reportées en Figure 11.a ont été conduites en augmentant la température de 30 °C à 130 °C. Une dernière courbe de relaxation transverse ^{1}H, enregistrée à 30 °C **après** l'expérience à 130 °C (▲, Figure 11.a), montre une superposition parfaite au signal de relaxation transverse initialement obtenu à 30 °C. Ce résultat indique que le phénomène à l'origine de l'augmentation de l'amplitude de la composante lente de relaxation en T_2 (^{1}H) est réversible. Une telle réversibilité écarte la possibilité que ce phénomène soit lié à un vieillissement *in situ* de l'échantillon : une éventuelle thermo-oxydation de nos matériaux aurait pu, en effet, entraîner des coupure de chaînes, et donc, une augmentation progressive de la fraction d'unités associées aux portions de chaînes pendantes[119].

D'un autre point de vue, l'augmentation de la température entraîne une augmentation du temps de relaxation T_2 relatif aux chaînes élastiquement actives (dynamique segmentaire plus rapide)[17]. La valeur de T_2 de ces chaînes est, pour l'EPDM, censée atteindre progressivement un plateau situé entre 120 et 150 °C. Les mesures de la Figure 11, entre 30 et 130 °C, se situent donc dans une gamme de température où la valeur de T_2 associée aux chaînes élastiquement actives augmente, conséquence d'une relaxation transverse ^{1}H de plus en plus lente. Cette relaxation plus lente des chaînes élastiquement actives aurait pu contribuer à augmenter artificiellement, lors de l'ajustement des données, l'amplitude de la composante relative aux chaînes pendantes.

Nous avons donc vérifié qu'une augmentation du T_2 des chaînes élastiquement actives du réseau ne pouvait conduire à une telle augmentation d'amplitude pour les chaînes pendantes. Cette démarche est présentée en Figure 13.

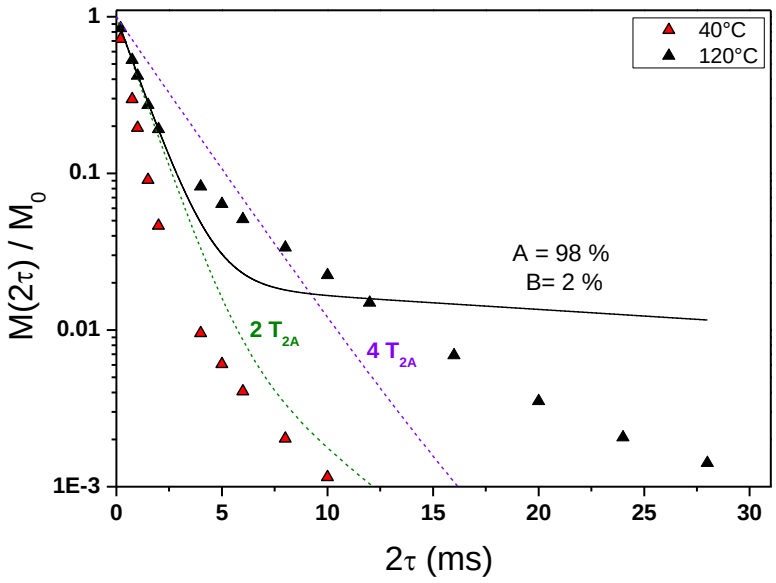


Figure 13 : Signaux de relaxation transverse ^1H déduits des échos de Hahn enregistrés à 40 (▲) et 120 °C (▲) pour l'EPDM réticulé, extrait dans le xylène, non-chargé et non-vieilli. Les traits en pointillés correspondent au signal obtenu, à partir des données à 40 °C, pour une valeur de T_{2A} multipliée par 2 où par 4. Le trait plein correspond à une description bi-exponentielle «libre» de la courbe à 120 °C. Pour cette dernière, les T_2 des composantes relatives aux portions de chaînes élastiquement actives (T_{2A}) et pendantes (T_{2B}) ont été laissés libres, tandis que les amplitudes de ces composantes ont été fixées à leur valeur respective déterminée à 40 °C.

La Figure 13 montre qu'il n'est pas possible, par simple augmentation du T_2 relatif aux chaînes élastiquement actives, de retrouver l'allure du signal de relaxation transverse ^1H obtenu pour le même matériau à une température de 80 °C supérieure (traits en pointillés). Nous avons pu également vérifier qu'il était impossible de décrire analytiquement, à 120 °C, les signaux de relaxation en bloquant l'amplitude des composantes associées aux chaînes pendantes et aux chaînes élastiquement actives à partir des valeurs déterminées à 40 °C. Pour cette dernière vérification, les temps de relaxation respectifs de chaque composante, T_{2A} et T_{2B}, ont été laissé libres (trait plein noir).

Cet argumentaire conduit donc à rechercher une autre origine à l'augmentation, lors de l'élévation de la température, du nombre d'unités impliquées dans les chaînes pendantes du réseau.

b. Influence de la température sur la dynamique des chaînes pendantes

Un phénomène identique à celui décrit dans la section précédente a été relevé par Saalwächter *et al*[113]. L'observation, brièvement décrite, concerne le cas d'un réseau monomodal de PDMS (M_c = 47 000 g.mol^{-1}) dont la fraction de chaînes pendantes est relativement faible (< 1 %), puisque la réticulation a été réalisée aux extrémités de chaînes. Plus récemment, une étude publiée par Campise *et al*[33] a décrit en détail ce phénomène. Dans un réseau de PDMS considéré au-dessus de sa T_g, seule la portion des chaînes pendantes située au-delà du dernier enchevêtrement peut se réorienter de manière isotrope (Figure 14), et donc contribuer à la composante du signal de relaxation transverse associée. En augmentant la température, l'extrémité de la chaîne se désenchevêtre de plus en plus rapidement, ce qui augmente la fraction d'unités comptées des chaînes pendantes présentant des mouvements de réorientations isotropes. C'est précisément cette fraction qui correspond à la composante de relaxation lente observée au niveau du signal de relaxation transverse ^{1}H reporté sur la Figure 11. Dans ce contexte, on peut s'attendre à une augmentation de cette fraction lorsque la température augmente et donc, à une diminution de la fraction d'unités participant aux portions de chaînes élastiquement actives.

L'étude de Campise *et al* a été conduite pour des réseaux de PDMS modèles préparés à partir de chaînes linéaires (M_w = 21 300 g.mol^{-1}), ditéléchéliques, et d'un agent de réticulation trifonctionnel. Une quantité contrôlée de chaînes a été rendue non-réactive puis introduite au sein des précurseurs du réseau, avant le début de la réticulation. Leur masse molaire était suffisamment élevée pour que ces chaînes « libres » soient enchevêtrées (M_e[PDMS] ≈ 12000 g.mol^{-1}). Pour un réseau possédant 6 % en masse de ces chaînes libres, une valeur de chaînes élastiquement actives de plus de 87 % a été déduite de l'analyse du signal de relaxation transverse ^{1}H obtenu à 250 K. Cette valeur, inférieure à la valeur théorique (94 %), indique l'existence de défauts, tels que des chaînes pendantes, au sein du réseau. Lors de l'élévation de la température de 250 à 350 K, la fraction de chaînes élastiquement actives diminue progressivement de 87 à 84 %. Ce résultat est attribué par les auteurs à l'augmentation progressive du nombre de portions de chaînes libres, ainsi que de portions de chaînes pendantes, pouvant se réorienter de manière isotrope. Ces dernières s'affranchissent donc, aux échelles de temps impliquées par l'expérience (quelques dizaines de microsecondes) d'une partie de leurs enchevêtrements.

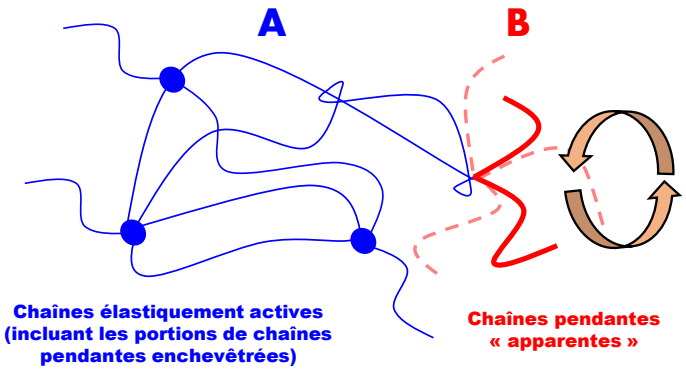


Figure 14 : Représentation schématique d'une chaîne pendante enchevêtrée au sein d'un réseau.

Il est possible d'utiliser le modèle de Pearson-Helfand[26] pour estimer la valeur, à 30 °C, du temps caractéristique associé à la « rétraction de bras », qui définit le temps nécessaire à la portion terminale d'une chaîne pendante pour s'affranchir d'enchevêtrements :

$$\tau(\frac{M}{M_e}) = \tau_0(\frac{M}{Me})^{3/2} e^{\alpha\frac{M}{Me}} \qquad (8)$$

M correspond à la masse molaire de la chaîne pendante en rétraction. M_e à la masse molaire moyenne entre enchevêtrements.

τ_0 est le temps de Rouse associé au mode de relaxation le plus lent (temps de relaxation le plus long) d'une portion de chaîne composée de (M_e / M_u) unités de répétition, comprises entre deux enchevêtrements (M_u désignant la masse molaire associées aux unités de répétition).

α est un paramètre calculé à partir du nombre de coordination du réseau q selon la formule :

$$\alpha = \frac{1}{2} ln\left[\frac{q^2}{4(q-1)}\right] \qquad (9)$$

Si l'on représente une chaîne polymère comme évoluant à l'intérieur d'un réseau de chaînes (Figure 15), alors q correspond aux directions dans lesquelles la molécule peut se diriger après chaque changement de configuration.

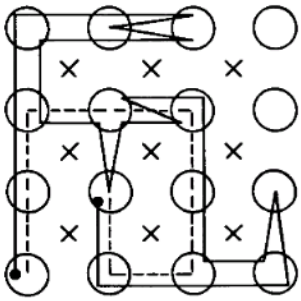


Figure 15 : Représentation du déplacement aléatoire (trait plein) d'une chaîne polymère dans un réseau (cercles évidés). Les croix correspondent aux possibilités d'enchevêtrements avec ce réseau. Le chemin primitif de la chaîne est représenté par le trait en pointillé. D'après Pearson et al [120].

Pour une chaîne EPDM de longueur $M = M_c = 4100$ g.mol^{-1} une valeur de $M_e = 2400$ g.mol^{-1} peut être proposée (masse molaire moyenne entre enchevêtrements pour l'EPDM)[121-92]. Une valeur de 0,6 est obtenue pour α à partir de $q = 12$, valeur usuelle pour les élastomères. Une valeur de τ_0 comprise entre 10^{-7} et 10^{-9} s peut enfin être supposée[92].

Sur la base de la relation *(8)*, le temps $\tau(\frac{4100}{2300})$ nécessaire pour s'affranchir d'un ou deux enchevêtrements s'élève à environ **10 ns - 1 µs**, ce qui signifie que ce mouvement ne peut être considéré, à 30 °C, comme figé à l'échelle de la dizaine de microsecondes. Notons que ce temps va augmenter de manière exponentielle avec le nombre d'enchevêtrement de la chaîne pendante considérée ($\tau(\frac{48300}{2300}) =$ **10 ms – 1 s** pour une chaîne enchevêtrée 20 fois).

Il est probable que l'amplitude maximale de la composante relaxant aux temps longs sur la Figure 11 (c'est-à-dire un désenchevêtrement total des chaînes pendantes à l'échelle de la dizaine de microsecondes) ne soit atteignable qu'à des températures très élevées[33]. Pour de telles températures, la dégradation du matériau serait bien plus rapide que la durée de l'expérience RMN. Une autre méthode permettant d'accéder à cette amplitude maximale consisterait donc à réaliser une mesure similaire (à température fixée) avec le même réseau, extrait en bon solvant afin d'en retirer les extractibles, puis regonflé à nouveau par ce solvant[30]. Ce deuxième gonflement devrait permettre de désenchevêtrer les chaînes pendantes afin d'accéder à leur fraction réelle, tout en n'étant pas gêné par la fraction d'espèces extractibles.

À ce stade, il convient de noter que la proportion d'unités impliquées dans les portions de chaînes pendantes désenchevêtrées sera principalement utilisée, dans ce travail, comme un paramètre permettant de suivre les modifications de la topologie du réseau au cours du vieillissement. En d'autres termes, nous avons choisi d'effectuer les mesures de signal de relaxation transverse ^{1}H à une température suffisamment élevée pour désenchevêtrer une portion suffisante de chaînes pendantes : les évolutions, éventuellement observées, de cette fraction pourront alors être discutées. Ainsi, la température d'expérience qui sera utilisée pour les mesures du signal de relaxation transverse ^{1}H sera toujours fixée à 90 °C, sauf indication contraire. Toutes les fractions de chaînes seront donc comparées à une température unique.

3. Comparaison de la matrice EPDM réticulée, non-chargée, avec le composite chargé par 100 phr d'ATH, avant vieillissement

Cette partie s'intéresse à la même matrice que celle étudiée au cours des parties précédentes, mais chargée par 100 phr de particules d'ATH avant d'être réticulée dans des conditions similaires. Les expériences de RMN ^{1}H (mesure du signal de relaxation transverse ^{1}H et expériences DQ ^{1}H) ont été appliquées à 90 °C, afin de caractériser la topologie de réseau au sein de ce composite. L'objectif de cette partie est de déterminer si l'ajout de la charge ATH affecte le processus de réticulation et modifie l'état de la topologie du réseau EPDM avant vieillissement.

a. Comparaison avec le composite chargé par 100 phr d'ATH (100 ATH)

i. Comparaison des signaux de relaxation transverse ^{1}H

Avant de comparer les signaux de relaxation transverse ^{1}H du composite avec ceux de la matrice, il a été nécessaire de déterminer le temps de relaxation longitudinal (T_1) propre à la charge ATH. Lors d'une mesure RMN, un délai égal à 5 fois la valeur de T_1, dit « temps de répétition » doit en effet être respecté entre chaque accumulation, afin de permettre à l'intégralité du système de spin de retourner à l'équilibre. Cette valeur a été déterminée pour l'EPDM réticulé, non-chargé, par une mesure dite « d'inversion-récupération » (basculement de l'aimantation à 180 ° et suivi de son évolution le long de l'axe du champ magnétique durant un temps donné) et a conduit à une valeur de T_1 de 0.55 s. La Figure 16 présente l'allure des courbes de relaxation longitudinale ^{1}H obtenues pour la charge ATH seule, ainsi que pour le réseau d'EPDM réticulé, non-chargé et le composite 100 ATH. Les données obtenues pour l'EPDM seul sont rappelées pour comparaison.

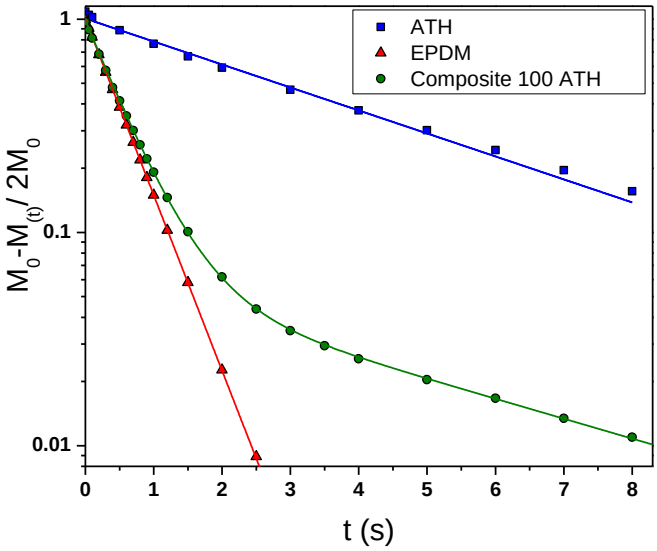


Figure 16 : Signaux de relaxation longitudinaux enregistrés à 90 °C pour l'ATH seul (■), la matrice EPDM réticulée (▲), non-chargé et le composite 100 ATH (●), non-vieillis. Les traits pleins correspondent à des descriptions mono-exponentielles (ATH, EPDM) et bi-exponentielles (composite 100 ATH).

Une fonction mono-exponentielle permet de décrire les signaux de relaxation de la Figure 16 et d'obtenir une valeur de T_1 de 4,1 +/- 0.1 s pour la charge ATH. Le composite présente deux composantes de relaxation, associées à des valeurs de T_1 identiques, respectivement, à celle de la matrice seule (0.5 s) et à celle de la charge ATH (4,0 s). Aussi, lors de la mesure du signal de relaxation transverse des protons de la charge ATH, il sera nécessaire de respecter un temps de répétition d'au moins 20 s.

La séquence d'écho solide ainsi que la séquence d'écho de Hahn ont été appliquées à 90°C au composite 100 ATH non-vieilli. Le temps de répétition, déduit des mesures d'inversion-récupération, a été fixé à 30 s pour l'écho solide (pour tenir compte du T_1 plus élevé des charges) et à 3 s pour l'écho de Hahn puisque les protons des charges ont déjà relaxé en T_2 (^{1}H) lors de l'apparition du premier écho. Le résultat de ces manipulations est présenté sur les Figure 17 et 18. À chaque fois, les résultats obtenus pour l'EPDM réticulé, non-chargé et non-vieilli, sont rappelés pour comparaison.

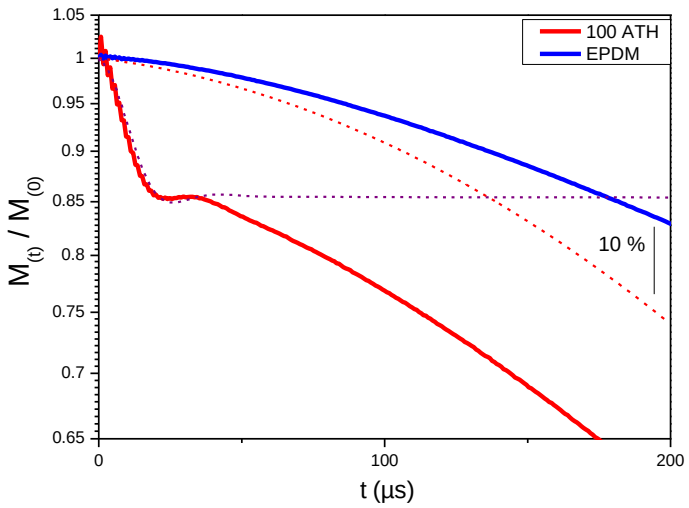


Figure 17 : Signal de relaxation transverse ^{1}H, obtenu par une expérience d'écho solide à 90 °C, pour le composite 100 ATH non-vieilli. Le délai inter-impulsion a été fixé à 10 µs. Le trait en pointillé noir correspond à la description analytique fourni par l'équation (10). La composante relative aux protons de la matrice du composite (pointillés rouges) peut être séparée de celle des protons de l'ATH (cette dernière est multipliée par un facteur arbitraire puis translatée pour apparaître en pointillés violets). Les données obtenues pour l'EPDM réticulé, non-chargé et non-vieilli, sont rappelées pour comparaison.

Le signal de relaxation transverse ^{1}H, déduit de l'expérience d'écho solide et présenté sur la Figure 17, met en évidence pour le composite 100 ATH la présence d'une fraction de protons relaxant très rapidement, sur 20 µs typiquement. Ces derniers sont ceux des particules d'ATH. Leur fraction théorique, calculée sur la base du taux de charge obtenu lors des mesures d'ATG (voir Chapitre 2, Partie 1, Section a.*iii*, page 47), est estimée à environ **21.5 +/- 1 %**. Ce calcul fait intervenir, pour 100 g de charge et 100 g de matrice :

- Une masse molaire de 34,5 g.mol^{-1} pour l'EPDM
- Une masse molaire de 78 g.mol^{-1} pour l'ATH

La description du signal de relaxation transverse ^{1}H obtenu pour le composite peut être réalisé en utilisant l'équation :

$$M(t) = Pe^{-(at)^2} sinc(bt) + Ae^{-(\frac{qM_{2A}t^2}{2})-(\frac{t}{T_{2B}})} \quad (10)$$

P et A sont les amplitudes des composantes de relaxation associées aux protons de la charge ATH et à ceux des chaînes élastiquement actives.
a et b sont des paramètres pouvant être ramenés à l'intensité du second moment du couplage dipolaire ^{1}H-^{1}H, M_2, en utilisant la relation $M_2 = a^2 + \frac{b^2}{3}$.
T_{2A} est le temps de relaxation transverse ^{1}H associés aux chaînes élastiquement actives du réseau.
M_{2A} est le second moment du couplage dipolaire associé aux chaînes élastiquement actives. Il est moyenné par le facteur q relatif à l'anisotropie de réorientation de ces chaînes ($0 < q << 1$).

Cette description analytique permet l'obtention d'une valeur de 13.1 % pour l'amplitude P. Cette fraction est inférieure à celle prévue théoriquement. Notons que cette valeur peut être encore augmentée par utilisation de la séquence de Magic-Sandwich-Echo (Chapitre 2, Partie 3, Section a) permettant l'obtention d'une valeur maximum de 17 %. Par ailleurs, la durée de l'impulsion à 90 ° pour ces expériences, n'est que de 2.7 µs environ, ce qui permet d'irradier une gamme de fréquence de résonnance de l'ordre de 90 kHz. Cette gamme est moins large que celle relative aux protons cristallins de l'ATH : la contribution de ces protons serait donc légèrement sous-estimée, ce qui peut expliquer en partie l'écart à la valeur théorique.

A titre indicatif, il est possible de comparer la valeur du paramètre M_2 (relié au couplage dipolaire résiduel ^{1}H-^{1}H) relevée pour les protons de la charge ATH à celle du paramètre qM_2 de la matrice. Le couplage dipolaire ^{1}H obtenu pour l'ATH est largement supérieur au couplage dipolaire résiduel de la matrice EPDM (30 kHz contre 0.3 kHz). Cette différence s'explique par la nature très différente des phases étudiées la matrice EPDM impliquant, en effet, un certain nombre de mouvements moléculaires, moyennant le couplage dipolaire, ce qui n'est pas le cas pour la charge ATH.

Une fois effectuée la description analytique du signal d'écho solide du composite, il est possible de séparer la relaxation transverse ^{1}H des protons de la matrice élastomère (correspondant au trait en pointillé rouge sur la Figure 17) de celle associée aux protons de la charge ATH (trait en pointillés violet). Cette relaxation semble se faire de manière plus rapide que celle de la matrice seule ce qui pourrait suggérer, à première vue, une densité de réticulation plus élevée pour le composite. Ce résultat peut être comparé à celui obtenu par les expériences d'écho de Hahn, rapportées en Figure 18.

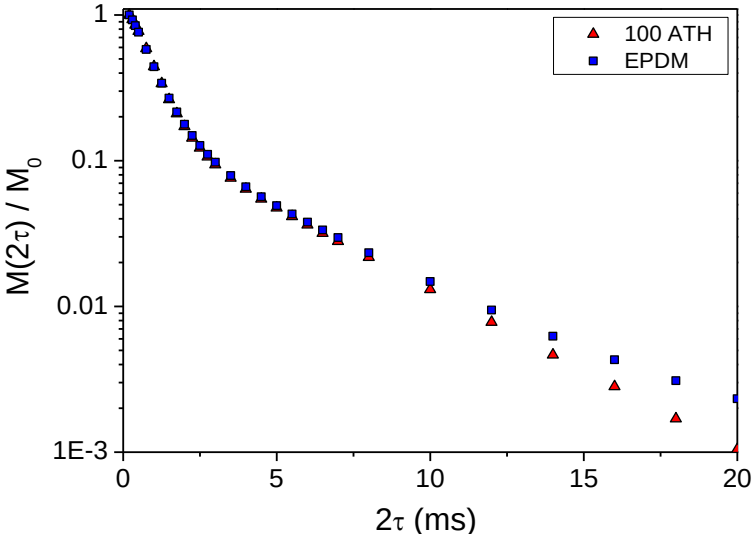


Figure 18 : Signal de relaxation transverse ^{1}H obtenu par l'expérience d'écho de Hahn à 90°C pour le composite 100 ATH non-vieilli. Les données obtenues pour l'EPDM réticulé, non-chargé et non-vieilli, sont rappelées pour comparaison.

Comme montré sur la Figure 18, l'amplitude du premier écho de Hahn n'a pas été amenée à la valeur d'écho solide, compte tenu de la contribution des protons de la charge à ce signal de relaxation. Aucune différence n'est détectée aux temps courts ($2\tau < 3$ ms) et intermédiaires (3 ms $< 2\tau <$ 10 ms) entre la matrice du composite 100 ATH et la matrice non-chargée. La légère différence de pente, observée aux temps longs ($2\tau >$10 ms), est ici négligeable puisqu'elle se manifeste au niveau de la troisième décade du signal de relaxation transverse.

Le résultat des expériences d'écho de Hahn semble en contradiction avec celui issu de l'expérience d'écho solide. Cette dernière indique qu'une relaxation plus rapide est présente pour les protons de la matrice du composite 100 ATH en comparaison de ceux de la matrice non-chargée. L'une des principales différences entre ces deux expériences repose sur la refocalisation des effets de relaxation induits par les inhomogénéités du champ magnétique B_0 par la séquence d'écho de Hahn, ce qui n'est pas le cas pour celle d'écho solide. Or, l'ajout de charges est susceptible d'entraîner des variations de susceptibilité magnétique dans leur proximité[101]. De telles variations accéléreraient la relaxation transverse ^{1}H observée par écho solide, mais pas celle déduite des échos de Hahn. La relaxation plus rapide observée, pour le composite, par le biais de l'écho solide, qui aurait pu être attribuée à un degré de réticulation plus élevée de la matrice, serait donc vraisemblablement reliée à un effet de susceptibilité diamagnétique provenant de l'ajout des charges[1].

---

[1] Cette hypothèse sera étayée lors de la comparaison des signaux somme $S_{REF} + S_{DQ}$ (qualitativement similaires à un signal de relaxation transverse ^{1}H), obtenus pour le composite et la matrice réticulée, non-chargée, lors des expériences de montée des cohérences à deux quanta ^{1}H (Partie 3, Section a.*iii*, page 118). L'utilisation de cette séquence implique, en effet, une refocalisation très performante des effets de relaxation induits par les inhomogénéités du champ magnétique B_0, et aucune différence entre le composite et la matrice réticulée, non-chargée, ne sera alors détectée.

Au vu du résultat des expériences d'écho de Hahn, il apparaît que l'incorporation de 100 phr de charges ATH micrométriques dans le réseau d'EPDM n'entraîne aucune modification notable des différentes fractions de portions de chaînes. Ces dernières sont dans le composite de 85,0 % pour les chaînes élastiquement actives, de 14.5 % pour les chaînes pendantes et de 0.50 % pour les espèces extractibles contre 84, 14 et 2 % pour la matrice non-chargée.

La séquence d'écho de Hahn est connue pour être sensible aux effets de diffusion des espèces de faibles masses molaires, ce qui pourrait éventuellement être un problème lors de l'étude d'échantillons présentant une importante fraction d'espèces mobiles (à l'instar, par exemple, de polymères thermo-oxydés). Afin de s'affranchir de cette difficulté technique, il est possible d'utiliser la séquence de CPMG.

ii. Utilisation de la séquence CPMG pour enregistrer le signal de relaxation transverse ^1H

La mesure du signal de relaxation transverse ^{1}H a été effectuée, dans un premier temps, par le biais de la séquence d'écho de Hahn (voir Partie 1). Il apparait cependant un inconvénient à l'emploi de cette séquence pour caractériser un réseau présentant une importante fraction d'espèces extractibles : la composante de relaxation la plus lente, pouvant être associée à ces espèces, est peu différentiable de la composante de relaxation intermédiaire, assimilée aux portions terminales de chaînes pendantes. Pour le composite 100 ATH, cet effet peut conduire la composante relative aux espèces extractibles à se confondre presque totalement avec celle des chaînes pendantes, ce qui en gêne l'ajustement. Ce phénomène est relatif à la diffusion des espèces de faibles masse molaire[103] : lorsque ces espèces diffusent suffisamment rapidement au sein du réseau, le champ magnétique statique qu'elles explorent évolue. Cette contribution de la diffusion au signal de relaxation transverse ^{1}H n'est pas complètement refocalisée par un écho de Hahn ce qui modifie la forme de la composante de relaxation associées à ces espèces.

L'utilisation de la séquence CPMG a permis, lors de nos expériences, de séparer plus efficacement ces composantes de relaxation transverse, afin de mieux les décrire. L'utilisation de la séquence CPMG permet, en effet, de refocaliser de manière quasi-complète ces effets de diffusion pour retrouver le signal de relaxation transverse ^{1}H, uniquement gouverné par le temps de relaxation T_2 et l'éventuelle présence de couplages dipolaires résiduels D_{res}.

Afin d'illustrer son intérêt, la séquence CPMG, a été appliquée à un échantillon présentant une fraction d'espèces extractibles importante : le composite 100 ATH thermo-oxydé 20 h à 130 °C. La valeur du temps τ entre l'impulsion à 90° et la première impulsion à 180° a été fixée à 250 µs. Le résultat de ces mesures est présenté sur la Figure 19. Le premier écho de Hahn est normé à 1 et le premier écho obtenu en CPMG, pour une valeur 2τ de 2 ms, est normé à l'amplitude de l'écho de Hahn obtenue pour la même valeur de 2τ.

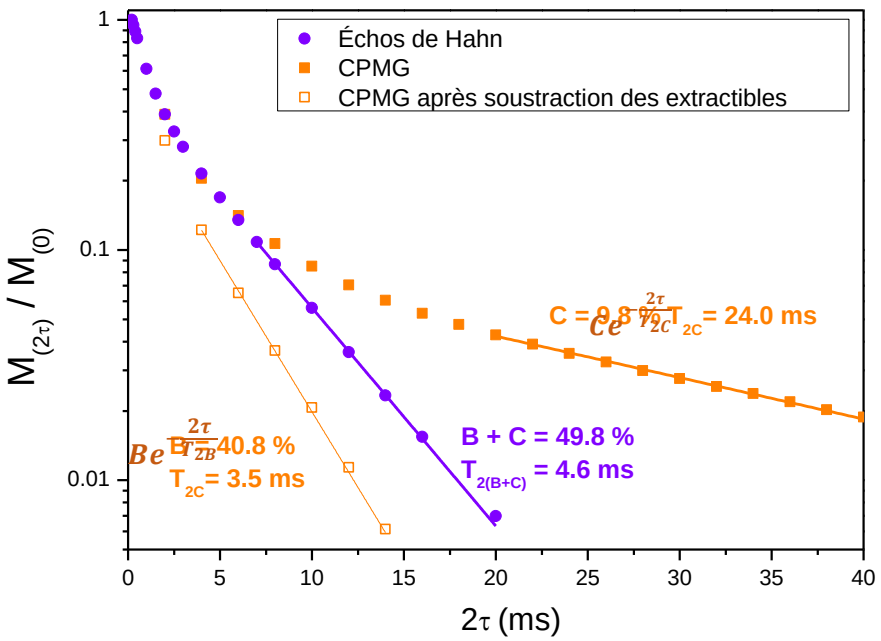


Figure 19 : Signaux de relaxation transverse ^1H du composite 100 ATH, thermo-oxydé 20 h à 130°C, obtenus par la séquence CPMG (■) et celle d'écho de Hahn, à 90°C (●). Les traits pleins correspondent à l'ajustement des données expérimentales par une composante mono-exponentielle.

A ce stade, nous ne discuterons pas les modifications observées entre le composite 100 ATH non-vieilli et celui thermo-oxydé durant 20 h à 130°C. Ces variations feront l'objet du chapitre suivant. La Figure 19 permet cependant de montrer, une nouvelle fois, l'intérêt de la séquence CPMG dans la description des modifications survenant au sein du composite : sans l'utilisation de cette séquence, il serait impossible de discuter l'évolution précise au cours du vieillissement de la composante relative aux chaînes pendantes du réseau.

Par ailleurs, les descriptions des composantes de relaxation intermédiaire ($5 < 2\tau < 15$ ms) et lente ($2\tau > 15$ ms) à l'aide de fonctions mono-exponentielles montrent une bonne concordance entre la fraction totale d'espèces mobiles (portions de chaînes pendantes et espèces extractibles), obtenue par la séquence d'écho de Hahn, et la somme des amplitudes B et C, déduites de la séquence CPMG.

Gabrielle *et al*[7] ont comparé, par le biais du signal de relaxation transverse ^1H, l'évolution de la topologie de réseau d'un composite chargé par 150 phr d'ATH et celle d'une matrice d'EPDM réticulée, non-chargée, au cours du vieillissement thermo-oxydatif à 80 °C. Ces auteurs n'ont pas pu isoler, ni avant, ni au cours du vieillissement thermo-oxydatif de leur composite, de troisième composante de relaxation, relative aux espèces extractibles. Pourtant, une proportion très importante de chaînes pendantes était générée au cours de la thermo-oxydation (50 %). Cette absence de composante relative aux espèces extractibles est très vraisemblablement due à l'utilisation de la séquence d'écho de Hahn pour enregistrer leur signal de relaxation transverse ^1H.

iii. Comparaison des montées des cohérences DQ ^{1}H à 90 °C

De manière à déterminer si la distribution de la densité de réticulation a pu être affectée par l'ajout de la charge (comme cela aurait pu être suggéré par les signaux d'écho solide de la Figure 17) la séquence de Baum et Pines a été appliquée au composite 100 ATH, à 90°C. Les paramètres d'acquisition sont les mêmes que ceux utilisés précédemment pour la matrice d'EPDM, réticulée et non-chargée. La Figure 20 présente la courbe de montée DQ ^{1}H obtenue après correction de S_{REF} et normalisation de S_{DQ}. Le signal somme, $S_{REF}(t_{DQ}) + S_{DQ}(t_{DQ})$, déduit de ces mesures est présenté sur la Figure 21. Dans les deux cas, les données obtenues pour l'EPDM réticulé, non-chargé et non-vieilli, sont rappelées.

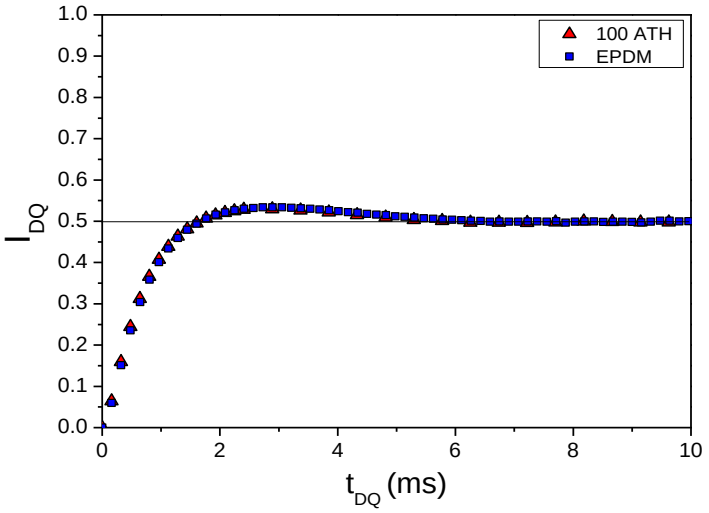


Figure 20 : Montée des cohérences DQ ^{1}H obtenues à 90 °C pour le composite 100 ATH non-vieilli. Les données obtenues pour la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée et non-vieillie, sont rappelées pour comparaison.

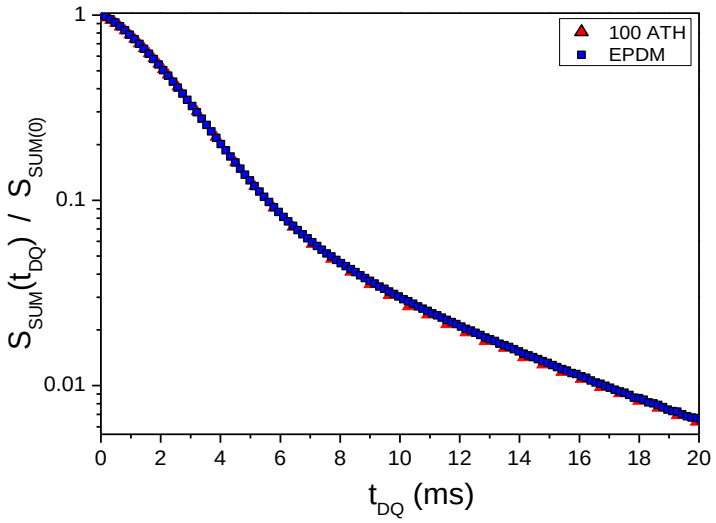


Figure 21 : Signal somme $S_{SUM}(t_{DQ}) = S_{REF}(t_{DQ}) + S_{DQ}(t_{DQ})$ déduit de la mesure des cohérences DQ ^{1}H à 90 °C pour le composite 100 ATH non-vieilli. Les données obtenues pour la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée et non-vieillie, sont rappelées pour comparaison.

La courbe de montée DQ ^{1}H pour le composite 100 ATH, avant vieillissement, est totalement superposable à celle de la matrice EPDM réticulée, non-chargée et non-vieillie, comme le montre la Figure 19. Il en est de même du signal somme présenté en Figure 20. Ces résultats démontrent donc que ces deux réseaux, chargé comme non-chargé, possèdent la même distribution de densité de contraintes topologiques avant vieillissement.

De plus, il est possible de déterminer, à partir de S_{REF}, les fractions de protons impliqués dans les unités de répétition des chaînes élastiquement actives, des chaînes pendantes et des extractibles. Pour le composite 100 ATH, une valeur de **12.1 %** est obtenue pour la fraction de protons impliqués dans les chaînes pendantes et de **2.3 %** pour ceux des chaînes libres extractibles. Ces résultats sont identiques à ceux, de 11.8 et 2.2 %, déterminées pour la matrice non-chargée. Ces valeurs sont également en bon accord avec celles issues de l'analyse des mesures d'écho de Hahn réalisées sur le composite (Partie 1, Section a.*ii*, page 92). Par ailleurs, nous venons juste de montrer, par le biais des courbes de montée DQ ^{1}H associées à la matrice chargée et à celle non-chargée, que la distribution de la densité de contraintes topologiques avant vieillissement était parfaitement similaire.

b. Conclusions concernant l'influence de la charge ATH sur la structure du réseau d'EPDM non-vieilli

La présence de la charge ATH non-fonctionnalisée n'a pas modifié la topologie du réseau d'EPDM formé. Cela indique, en particulier, que l'introduction des charges ATH dans le mélange, qui devrait en augmenter la viscosité à chaud d'un facteur proche de 2, n'a pas affecté la réticulation du matériau. (Ce facteur est estimé par la loi d'Einstein : viscosité $\eta_{eff} = \eta[1 + 2{,}5\phi]$ avec $\phi \approx 0.28$).

Ces observations peuvent être confrontées à celles reportées dans la littérature, principalement basées sur des mesures de gonflement réalisées sur ce type de composites EPDM/ATH. Ainsi, De Almeida a montré, avant vieillissement, un taux de gonflement plus petit pour une matrice EPDM amorphe, réticulée et non-chargée, que pour une matrice identique, chargée par 150 phr d'ATH[6]. Ce résultat suggère une distribution de la densité de réticulation différente entre les deux matériaux. Cet auteur a cependant indiqué que le modèle utilisé lors de l'analyse des données ne prenait pas en compte les interfaces charge / matrice. La taille micrométrique des particules d'ATH, qui implique une quantité d'interfaces relativement faible, peu susceptible d'influer sur les mesures de gonflement, ainsi que la très faible affinité entre l'EPDM et l'ATH, peuvent expliquer ce choix.

Planès, à l'inverse, a relevé, dans ses travaux effectués pour des EPDM semi-cristallins, une diminution du taux de gonflement lors de l'ajout de 150 phr d'ATH. Elle attribue cet effet à des interactions physiques à l'interface charge-matrice[122]. Kartout décrit des résultats similaires à ceux de Planès[94] dans le cas de composites EPDM / ATH (matrice amorphe, chargée par 100 phr d'ATH). Enfin, Shabani a montré l'absence de variation du taux de gonflement lors de l'ajout de 33 ou de 100 phr d'ATH à une matrice EPDM[2].

Ces auteurs sont donc en désaccord quant à l'influence des charges ATH sur la densité de réticulation moyenne des matrices EPDM dans lesquelles elles sont introduites. Ces valeurs moyennes de la densité de réticulation ont néanmoins été obtenues par le biais de mesures de gonflement. Or, l'ajout de charges aux réseaux implique de nombreuses complications dans le choix du modèle utilisé pour décrire les résultats issus des mesures de gonflement[123]. La dispersion des charges introduites, leur nature chimique ou encore l'éventuelle fonctionnalisation de leur surface sont autant de paramètres pouvant rendre délicate l'interprétation des taux de gonflement obtenus lors d'expériences sur ce type de composites. Les valeurs de gonflement à l'équilibre sont donc susceptibles de varier sans que la densité de réticulation globale du réseau n'ait réellement évolué. Dans notre cas, les courbes de montée DQ ^{1}H n'indiquent aucune variation de la distribution de la densité de réticulation entre le composite et la matrice non-chargée, réticulée. Un tel résultat peut d'abord s'expliquer par la taille micrométrique de l'ATH : la quantité d'interfaces demeure très faible dans un tel système, même pour un taux de charge élevé comme 100 phr, et l'interaction EPDM/ATH doit être relativement faible. Cette conclusion n'écarte pas la possibilité d'une densité de contraintes topologiques différente, pour le réseau, à l'interface charge-matrice : elle indique uniquement que si une telle interaction est présente au sein du composite, elle demeure bien en dessous du seuil de détection de nos mesures et n'influe donc pas sur la densité de réticulation moyenne du composite.

Chapitre 4 : Influence des charges ATH sur la dégradation thermo-oxydative de la matrice d'EPDM réticulée

L'organisation macromoléculaire de la matrice EPDM, réticulée et non-chargée, ainsi que celle du composite contenant 100 phr de particules d'ATH ont été caractérisées, avant vieillissement, au cours du Chapitre 3. Le suivi de la topologie de ces matrices au cours du vieillissement thermo-oxydatif va désormais être présenté.

Dans un premier temps, l'évolution de la topologie du réseau sera analysée sous vieillissement thermo-oxydatif à 130 °C. Les mesures de RMN ^{1}H (signal de relaxation transverse ^{1}H, montée des cohérences à deux quanta ^{1}H) seront utilisées pour décrire cette évolution. La comparaison des résultats obtenus pour la matrice réticulée, non-chargée et pour le composite 100 ATH permettra de déterminer si les particules d'ATH influencent le comportement en vieillissement thermo-oxydatif de la matrice EPDM. En parallèle, d'autres approches complémentaires (spectroscopie IR, RMN ^{1}H dite « haute résolution », RMN ^{13}C en polarisation directe) seront mises à profit afin de déterminer, à une échelle plus locale, les modifications chimiques subies par ces réseaux.

Pour la matrice réticulée, non-chargée comme pour le composite 100 ATH, les modifications chimiques de la matrice EPDM seront mises en regard avec l'évolution de l'architecture macromoléculaire des réseaux. Ces résultats seront confrontés à ceux de la littérature portant sur la dégradation thermo-oxydative de ce type de réseaux. Ainsi, il sera possible de déterminer si une éventuelle modification du mécanisme de dégradation, induite par les particules d'ATH, est à prendre en compte pour les composites.

Chapitre 4

1. Évolution de la topologie de la matrice d'EPDM réticulée, chargée et non-chargée, au cours du vieillissement thermo-oxydatif à 130 °C 123

a. Évolution des populations de chaînes du réseau au cours du vieillissement thermo-oxydatif 123

i. Signaux de relaxation transverse ^{1}H obtenus pour les échantillons thermo-oxydés, non-extraits après vieillissement 123

ii. Échantillons extraits 131

iii. Évolution des populations de chaînes du réseau au cours du vieillissement thermo-oxydatif : retour aux échantillons non-extraits 137

b. Corrélations entre évolution de la topologie de réseau et formation des produits d'oxydation au cours du vieillissement thermo-oxydatif à 130 °C 144

i. Cinétiques d'oxydation pour le composite et la matrice réticulée, non-chargée 144

ii. Spectre de RMN ^{13}C obtenue par polarisation directe : caractérisation des produits d'oxydation 149

2. Évolution de la densité de contraintes topologiques au cours de la thermo-oxydation 155

a. Analyse des montées des cohérences DQ ^{1}H : distribution de la densité de contraintes dans le réseau 155

i. Échantillons non-extraits 155

ii. Dégradation des unités ENB et influence sur la topologie des réseaux 160

iii. Montée des cohérences DQ ^{1}H pour les réseaux extraits 163

b. Influence des extractibles sur la distribution du couplage dipolaire résiduel ^{1}H-^{1}H 170

3. Conclusions 176

1. Évolution de la topologie de la matrice d'EPDM réticulée, chargée et non-chargée, au cours du vieillissement thermo-oxydatif à 130 °C

a. Évolution des populations de chaînes du réseau au cours du vieillissement thermo-oxydatif

i. Signaux de relaxation transverse ^1H obtenus pour les échantillons thermo-oxydés, non-extraits après vieillissement

Reconstruction du signal de relaxation transverse ^{1}H

Dans un premier temps, le signal de relaxation transverse ^{1}H du composite 100 ATH, ainsi que celui de la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée, ont été enregistrés pour des échantillons thermo-oxydés à 130 °C. Ces données ont été obtenues par la séquence d'écho solide aux temps courts ($\tau < 0.2$ ms), par celle d'écho de Hahn aux temps intermédiaires (0.2 ms $< 2\tau < 2$ ms) et par la séquence CPMG aux temps intermédiaires et longs ($\tau > 2$ ms).

Les signaux de relaxation transverse ^{1}H issus des mesures d'écho solide sont reportés sur la Figure 1.a pour le composite et sur la Figure 1.b pour la matrice non-chargée.

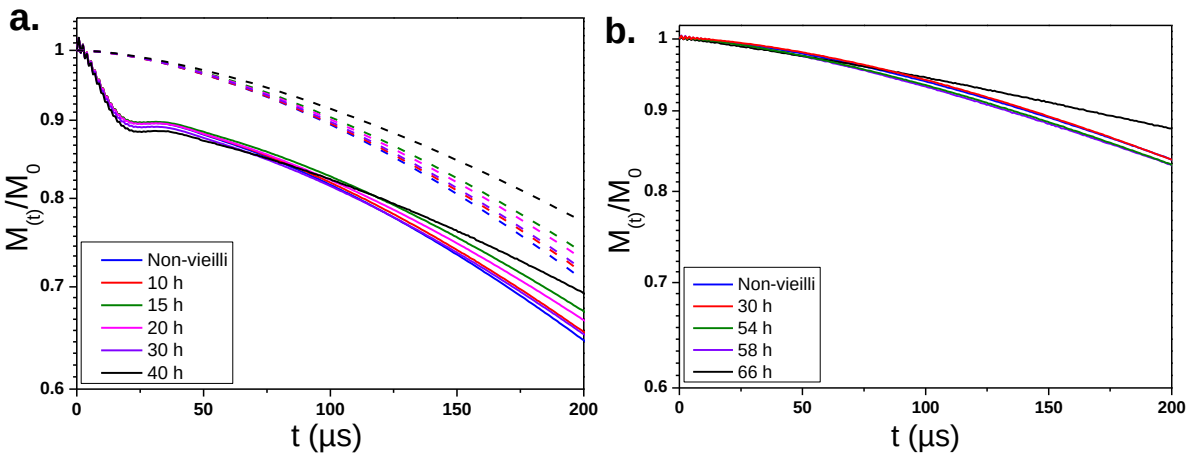


Figure 1 : Signaux de relaxation transverse ^1H déduits des mesures d'écho solide réalisées à 90 °C pour le composite 100 ATH (a.) et pour la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée (b.). Ces expériences ont été conduites après des durées variables de thermo-oxydation à 130 °C. La valeur M_0 correspond au sommet de l'écho observé. Les traits en pointillés sur la Figure 1.a correspondent à l'ajustement de la contribution des protons de la matrice au signal de relaxation transverse. Une exponentielle étirée est utilisée pour cet ajustement.

Sur la Figure 1, présentant les signaux déduits de l'écho solide, on note une faible évolution du signal de relaxation transverse au cours de la thermo-oxydation. Pour la plupart des matériaux, les variations de $M_{(t)}/M_0$ à t = 200 µs sont de l'ordre de la barre d'erreur associée à ces expériences d'écho solide ($\Delta M_{200} < {}^{+}/_{-}$ 1 % M_0), déterminée au cours du Chapitre 3 (Partie 1, Section a.*i*, page 4). Seuls les matériaux les plus vieillis (40 h à 130 °C pour le composite et 66 h à 130 °C pour la matrice non-chargée) semblent présenter une variation qui va au-delà de cette barre d'erreur, avec une relaxation plus lente. Cet effet demeure cependant faible (ΔM_{200} = 5 % M_0, au maximum) à t = 200 µs. Cette relaxation plus lente peut être attribuée aux modifications observées au niveau du reste du signal de relaxation transverse, comme nous le verrons par la suite.

La séquence d'écho de Hahn permet de décrire plus efficacement que celle d'écho solide le signal de relaxation transverse ^{1}H aux temps supérieures à 200 µs, comme évoqué précédemment (Chapitre 3, Partie 1, Section a.*i*, page 90). Pour la matrice réticulée, non-chargée l'amplitude de l'ensemble des échos de Hahn a été multipliée par un facteur α. Ce facteur a été déterminé de sorte que l'amplitude du premier écho de Hahn, obtenu pour 2τ = 200 µs, soit égale à l'amplitude atteinte à 200 µs au niveau du signal de relaxation déduit de l'expérience d'écho solide. Dans le cas du composite, l'obtention du facteur α implique de s'affranchir de la contribution des protons de la charge. Nous avons donc choisi de procéder à l'ajustement numérique de la contribution à la relaxation des protons de la matrice au niveau du signal de relaxation transverse obtenu par l'expérience d'écho solide (Figure 1.a). Cet ajustement a été réalisé pour des valeurs de t comprises entre 60 et 200 µs, afin de ne prendre en compte ni la composante relative aux protons de l'ATH (t < 60 µs) ni l'éventuel effet des inhomogénéités de champ magnétique (t > 200 µs). Une fonction exponentielle étirée a été utilisée[124] :

$$Ae^{-\left(\frac{t}{T_{2A}}\right)^{\beta}} \qquad (1)$$

Une fois déduits le paramètre β et le temps de relaxation T_{2A}, la fonction *(1)* peut être tracée, pour une amplitude A = 1 : elle correspond au signal en pointillés sur la Figure 1.a. La valeur prise à t = 200 µs par cette fonction a permis de multiplier l'ensemble des échos de Hahn par le facteur α assurant la continuité du signal de relaxation transverse pour t = 200 µs, qu'il soit déterminé par écho solide ou écho de Hahn.

Une fois l'amplitude des échos de Hahn ajustée, les signaux de relaxation transverse obtenus par CPMG ont également été raccordés en utilisant l'amplitude de l'écho de Hahn formé pour 2τ = 2 ms. Pour le composite comme pour la matrice réticulée, non-chargée, les signaux de relaxation transverse ^{1}H complets, c'est-à-dire issus de la combinaison des expériences d'écho solide, d'écho de Hahn et de CPMG, sont présentés sur la Figure 2. Ces signaux ont tous été obtenus à 90 °C.

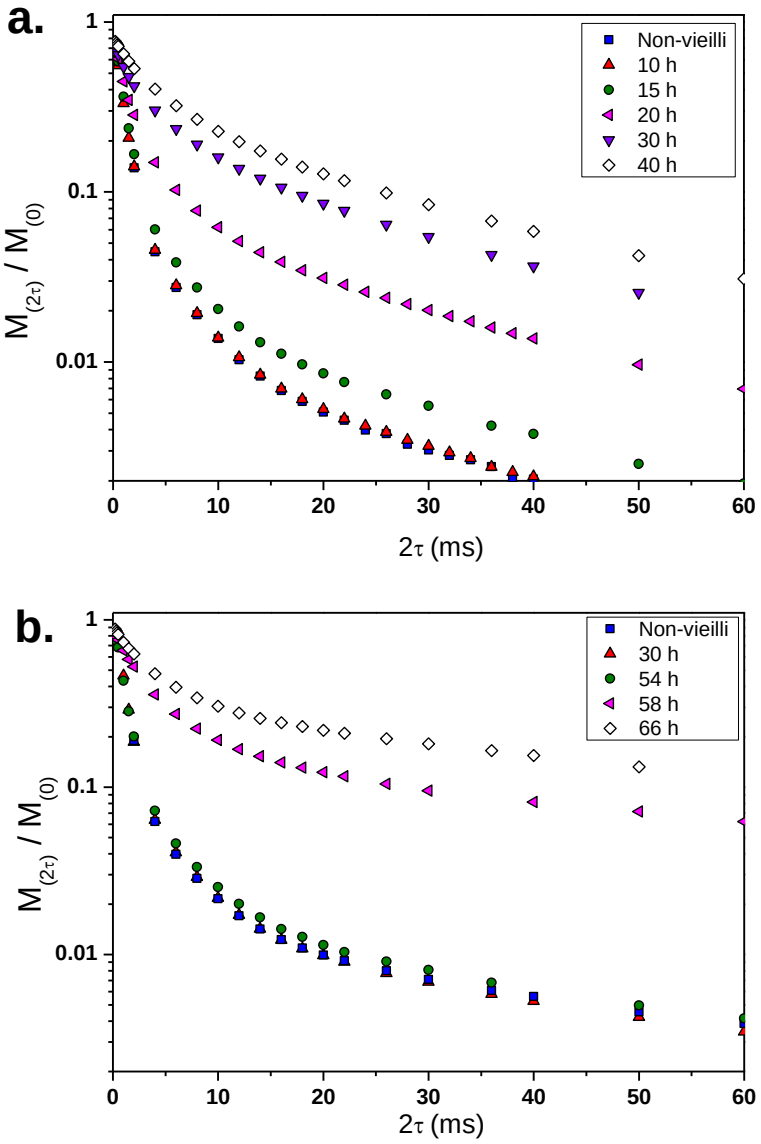


Figure 2 : Signaux de relaxation transverse ^{1}H déduits des mesures d'écho solide, d'écho de Hahn et de CPMG réalisées à 90 °C, pour le composite 100 ATH (a.) et pour la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée (b.). Ces signaux ont été déterminés après des durées variables de thermo-oxydation à 130 °C.

Plusieurs observations peuvent être faîtes sur la base des signaux de relaxation transverse ^{1}H présentés, pour le composite, en Figure 2.a. Jusqu'à 10 h de vieillissement, aucune modification du signal de relaxation transverse ^{1}H ne peut être relevée. Ce résultat indique l'existence d'une période d'induction au vieillissement thermo-oxydatif, pour le composite, comprise entre 10 et 15 h. À partir de 15 h de thermo-oxydation à 130 °C, une augmentation progressive et importante de l'amplitude des composantes de relaxation, se manifestant aux temps intermédiaires (5 ms $<$ 2τ $<$ 10 ms) et longs (2τ $>$ 10 ms), est observée. La somme de ces amplitudes atteint environ 60 % après 40 h de vieillissement, contre 15 % avant vieillissement (état initial). Un tel phénomène indique une augmentation importante de la fraction de chaînes pendantes et d'espèces extractibles au sein du réseau, entre 15 h et 40 h.

La Figure 2.b montre que le système de référence (matrice d'EPDM réticulée, non-chargée) présente un comportement très différent de celui du composite. En effet, si une modification significative du signal de relaxation transverse ^{1}H est également visible, elle n'apparaît qu'au terme d'une période d'induction au vieillissement comprise entre 54 h et 58 h environ. À partir de 58 h de vieillissement à 130 °C, une forte augmentation de l'amplitude des composantes de relaxation transverse associées aux espèces mobiles (chaînes pendantes, extractibles) est relevée. Ce phénomène, qualitativement similaire à celui observé pour le composite, semble donc se produire de manière beaucoup plus tardive pour la matrice réticulée, non-chargée.

Une augmentation de la fraction de chaînes pendantes et d'espèces extractibles est attribuée, pour ce type de réseaux élastomères, à l'existence, au cours du vieillissement thermo-oxydatif, de processus de coupure de chaînes. Aucune modification significative du signal de relaxation transverse ^{1}H aux temps courts, mesuré par expérience d'écho solide (Figure 1) n'a par ailleurs été observée. Ce résultat indique que ces processus de coupure de chaînes ne sont pas concurrencés, du moins de manière significative, par des phénomènes de réticulation, ni pour le composite, ni pour la matrice non-chargée. La formation d'un nombre significatif de nœuds de réticulation aurait en effet entraîné une décroissance plus rapide, aux temps courts, du signal de relaxation transverse ^{1}H. Par ailleurs, la relaxation sensiblement plus lente, visible sur les signaux d'écho solide des échantillons les plus dégradés (40 h pour le composite et 66 h pour la matrice non-chargée, Figure 1) est en accord avec la quantité importante de portions de chaînes pendantes et d'espèces extractibles formées au sein de ces réseaux, du fait de la thermo-oxydation.

Comparaison avec la littérature

La prédominance des processus de coupure de chaînes sur ceux de réticulation, au cours de la dégradation thermo-oxydative de l'EPDM, a été mise en évidence à de nombreuses reprises dans la littérature. Ce processus a été suivi de manière indirecte en analysant l'évolution, avec la durée de thermo-oxydation, d'une grandeur mécanique, comme la contrainte à la rupture[125-94] ou encore l'élongation à la rupture[126]. L'évolution du taux de gonflement a également été mise à profit afin de suivre le développement de ce phénomène au cours du vieillissement[127].

Ces processus de coupure de chaînes ont, par ailleurs, déjà été suivis par RMN ^{1}H pour des réseaux d'EPDM thermo-oxydés. Assink *et al*[77] ont montré, pour des réseaux d'EPDM **déjà formulés** (c'est-à-dire contenant des charges et des adjuvants dont la nature n'a pas été mentionnée par les auteurs) un comportement similaire à celui que nous avons observé pour des matériaux thermo-oxydés à 140 °C, sous air ambiant. Les mesures des signaux de relaxation transverse ^{1}H ont été réalisées à l'état gonflé, dans le chloroforme deutéré. Une augmentation importante de l'amplitude de la composante de relaxation associée aux espèces mobiles a été reportée par les auteurs, au cours de 1200 h de vieillissement à 140 °C. Cette variation, attribuée à des phénomènes de coupure de chaînes, est suivie, dans leur cas, par des phénomènes de réticulation qui deviennent prépondérant au-delà de 1200 h.

La température de vieillissement choisie par Assink *et al* était de 140 °C : à cette température, la dégradation devrait survenir plus rapidement que dans notre cas (130 °C). Ce n'est cependant pas le cas : aucune évolution significative de leurs réseaux n'est relevée pendant les 240 premières heures de vieillissement à 140 °C. Dans notre cas, la période d'induction est de 10 - 15 h pour le composite 100 ATH et de 54 - 58 h pour la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée. Cette première différence peut être expliquée par le choix, par Assink *et al*, d'un matériau formulé (joints toriques). Ce dernier contenait vraisemblablement des antioxydants, ce qui peut expliquer la nécessité d'atteindre des durées élevées, à 140 °C, pour observer un effet significatif de la thermo-oxydation sur le réseau.

Au cours du premier régime de vieillissement, les modifications de topologie reportées par Assink *et al* sont cependant similaires à celles observées pour le composite 100 ATH et la matrice EPDM réticulée, non-chargée, d'un point de vue qualitatif. Des processus de coupure de chaînes, entraînant la création d'une importante fraction d'espèces mobiles, sont proposés, pour rendre compte des résultats obtenus. Les auteurs ne font pas mention de l'apparition d'espèces extractibles au cours du vieillissement thermo-oxydatif. En effet, les signaux de relaxation transverse ^{1}H qu'ils présentent ne montrent que deux composantes de relaxation, qu'ils aient été enregistrés avant ou au cours du vieillissement thermo-oxydatif. Ces signaux ont cependant été enregistrés par la séquence d'écho de Hahn. Nous avons montré, au cours du Chapitre 3 (Partie 3, Section a.*ii*, page 117) la difficulté à refocaliser l'effet de la diffusion des espèces extractibles sur la relaxation transverse ^{1}H déterminée par l'expérience d'écho de Hahn. Un tel effet rend difficile la séparation entre protons des chaînes pendantes et ceux des extractibles.

Aucun processus de réticulation n'a pu être détecté au cours de la thermo-oxydation à 130 °C, à l'inverse du cas d'Assink *et al*. Les durées de vieillissement considérées dans le cadre de nos travaux n'ont cependant pas excédé 66 h à 130 °C, pour l'EPDM réticulé, non-chargé, et 40 h à 130 °C, pour le composite 100 ATH. En effet, pour des durées plus élevées nos échantillons fluaient et ne pouvaient, dans le cas de l'EPDM non-chargé notamment, être maintenus suspendus au sein de l'étuve de vieillissement. Nous ne sommes donc pas en mesure de discuter le comportement de nos matériaux pour des durées de dégradation plus élevées. Au final, dans notre cas comme dans celui d'Assink *et al*, la dégradation s'effectue, au sortir de la période d'induction, majoritairement par le biais de coupure de chaînes.

L'étude la plus proche de la nôtre au plan expérimental est celle de Gabrielle *et al*[7], qui porte sur des composites EPDM / ATH similaires à ceux de notre étude. L'une des principales différences avec le présent travail réside dans la forte proportion d'unités éthylène (78 mol %) de leurs chaînes d'EPDM, impliquant une matrice semi-cristalline. Par ailleurs, le taux de charge du composite de leur étude est de 150 phr contre 100 phr dans notre cas. Ces auteurs ont observé, au cours d'un vieillissement de 120 h à 80 °C pour leurs composites (température à laquelle la matrice est à l'état fondu), une évolution du signal de relaxation transverse ^{1}H qualitativement similaire à la nôtre. Cette évolution a été attribuée à un processus de dégradation impliquant des coupures de chaînes. Notons qu'aucun phénomène de réticulation n'a été détecté au cours du vieillissement, sur la base de mesures de montée des cohérences à deux quanta ^{1}H (DQ ^{1}H).

Par ailleurs, les auteurs n'ont observé aucune évolution du signal de relaxation transverse ^{1}H pour la matrice de référence (matrice d'EPDM réticulée mais non-chargée), pour les durées de vieillissement étudiées (jusqu'à 5 jours à 80 °C). Ces résultats avaient conduit Gabrielle *et al* à supposer l'existence d'un mécanisme de dégradation de la matrice induit par la charge ATH.

Nos résultats sont donc également en accord qualitatif avec ceux de Gabrielle *et al.* En effet, dans notre cas, pour des durées de vieillissement à 130 °C inférieures à 50 h, aucune évolution du signal de relaxation transverse ^{1}H de la matrice réticulée, non-chargée, n'est détectée (Figure 2.b). Or, sur ce même intervalle de temps, le signal de relaxation transverse du réseau chargé évolue de manière importante sous l'effet de processus de coupure de chaînes. Nos résultats démontrent donc que la présence des particules d'ATH entraîne une dégradation plus précoce de la matrice d'EPDM réticulée. Cette dégradation procède par coupure de chaînes pour le composite comme pour la matrice d'EPDM non-chargée. Notons que les périodes d'induction au vieillissement de notre composite (10 – 15 h) et de celui de Gabrielle *et al* (24 h) sont très similaires alors que les vieillissements ont été conduits à 130 °C et 80 °C, respectivement. Plusieurs effets antagonistes viennent cependant compliquer cette comparaison. Le vieillissement thermo-oxydatif a dans leur cas été réalisé dans un pilulier en verre, avec un taux de charges plus élevé que le nôtre (150 phr). Ces deux paramètres sont censés impliquer une dégradation plus précoce. Cela étant, la quantité d'unités propylène (connues pour favoriser la dégradation par coupure de chaînes des EPDM) est moins élevée dans leur cas que dans le nôtre. Aussi, une comparaison quantitative entre leurs résultats et les nôtres n'est pas aisée à réaliser.

Analyse du signal de relaxation transverse ^{1}H

Afin d'aller plus loin dans la description quantitative de nos résultats, une détermination un peu plus précise de ces fractions d'espèces mobiles (chaînes pendantes, espèces extractibles) va maintenant être effectuée.

L'un des intérêts du signal de relaxation transverse ^{1}H réside dans l'obtention d'une valeur relativement précise des différentes espèces présentes au sein du réseau : chaînes élastiquement actives, portions de chaînes pendantes et espèces extractibles. Ces valeurs ont été déterminées, pour le composite 100 ATH comme pour la matrice réticulée, non-chargée, avant vieillissement (voir Chapitre 3, Partie 1, Section a.*ii*, page 91). Cette détermination devient cependant de plus en plus délicate à réaliser au fur et à mesure de la thermo-oxydation. En effet, s'il est toujours possible de décrire la relaxation aux temps intermédiaires (5 ms < 2τ < 10 ms) et longs (2τ > 10 ms) par la somme de deux composantes mono-exponentielles ($Be^{-\frac{2\tau}{T_{2B}}} + Ce^{-\frac{2\tau}{T_{2C}}}$), plusieurs jeux de paramètres (B, T_{2B}, C, T_{2C}) permettent de décrire de façon satisfaisante le signal de relaxation transverse expérimentalement mesuré.

Aussi, il s'avère de plus en plus délicat de séparer de manière précise ces deux composantes relatives aux portions de chaînes pendantes et aux espèces extractibles. Autrement dit, lorsque la dégradation thermo-oxydative du réseau devient trop importante, les fractions d'unités participant à chacune de ces composantes sont entachées d'une barre d'erreur bien plus élevée qu'aux faibles durées de vieillissement (< 20 h). Ce problème est particulièrement gênant pour la détermination de la fraction de portions de chaînes pendantes du réseau. La Figure 3 présente, à titre d'exemple, différents jeux de paramètres (B, T_{2B}, C, T_{2C}) permettant de décrire la relaxation transverse ^{1}H pour le composite 100 ATH thermo-oxydé durant 40 h à 130 °C.

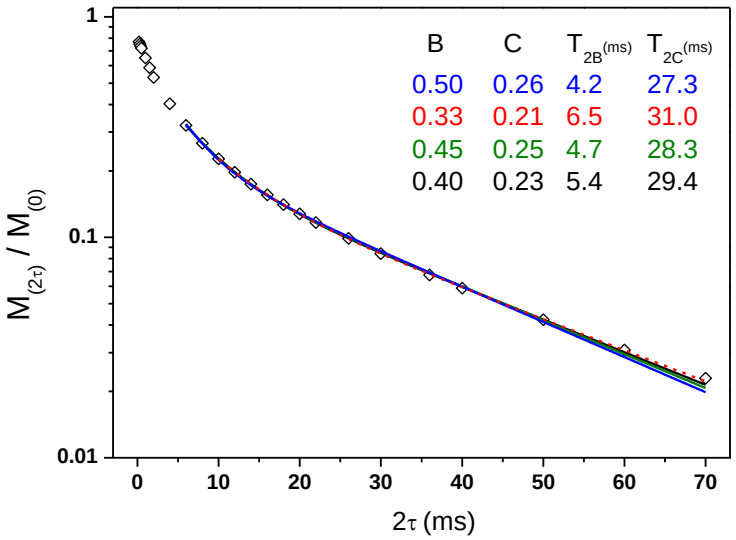


Figure 3 : Signal de relaxation transverse ^{1}H déduit des mesures d'écho solide, d'écho de Hahn et de CPMG réalisées pour le composite 100 ATH thermo-oxydé durant 40 h à 130 °C. Les traits pleins ou en pointillés correspondent à des ajustements bi-exponentiels des données expérimentales au-delà de 5 ms. Les paramètres d'ajustement (B, T_{2B}, C, T_{2C}) sont indiqués sur la figure.

La Figure 3 montre que pour différents ajustements du signal de relaxation transverse ^1H, malgré des paramètres C et T_{2C} assez proches, une forte variation peut être observée pour le couple (B,T_{2B}), décrivant la composante relative aux portions de chaînes pendantes du réseau.

Pour contourner cette limitation, nous avons choisi d'effectuer la mesure du signal de relaxation transverse ^1H pour les mêmes échantillons mais extraits en bon solvant : les espèces extractibles étant presque totalement retirées du réseau, il devient alors possible de mesurer plus précisément le rapport de la fraction d'unités des chaînes élastiquement actives (A) avec celle des unités des portions de chaînes pendantes (B). Cette valeur sera, dans un second temps, utilisée pour ajuster de manière plus robuste les données obtenues pour les échantillons thermo-oxydés, mais non-extraits.

ii. Échantillons extraits

Les échantillons thermo-oxydés à 130 °C ont été extraits, après vieillissement, dans le xylène, avant d'être placés à 40 °C, sous vide, selon le protocole décrit au Chapitre 2 (Partie 4, Section b.*i*, page 84). Le résultat des mesures d'écho de Hahn et de CPMG, réalisées à 90 °C, est présenté sur la Figure 4.a pour le composite 100 ATH extrait et sur la Figure 4.b, pour la matrice de référence extraite. L'amplitude des échos de Hahn a été multipliée par le facteur **α** déterminée au cours de Section a.*i* pour les mêmes échantillons, non-extraits. Il a été vérifié, au préalable, que le signal de relaxation issue de l'écho solide n'évoluait pas de manière significative au cours de l'extraction. L'amplitude des échos formés lors de l'expérience de CPMG a été normée par rapport à l'écho de Hahn enregistré pour $2\tau = 2$ms.

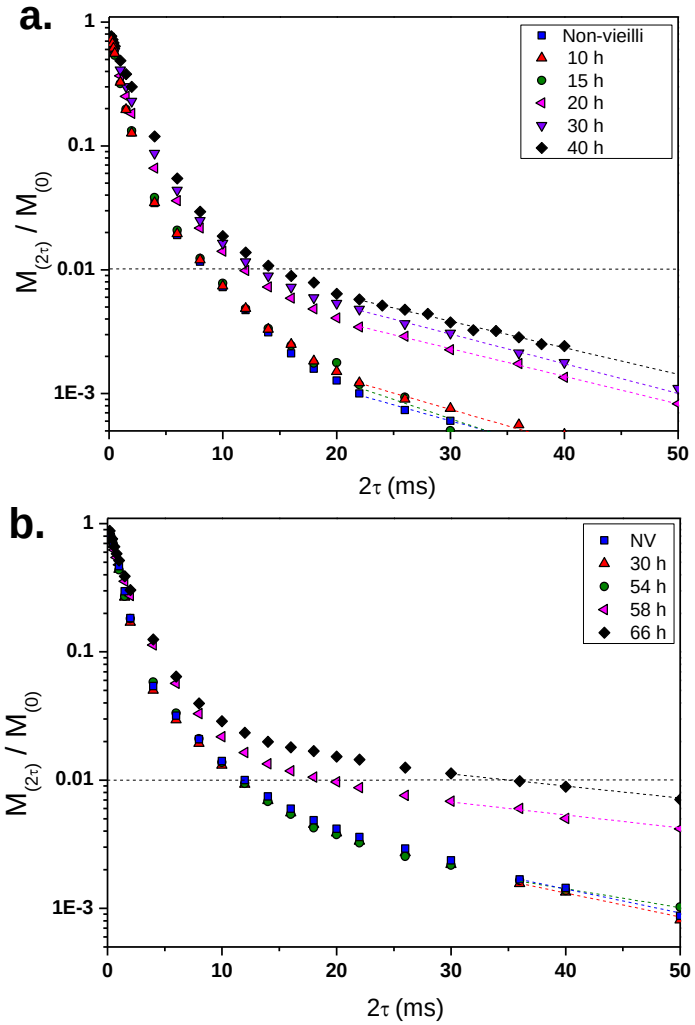


Figure 4 : Signaux de relaxation transverse ^{1}H déduits des expériences d'écho de Hahn et de CPMG réalisées à 90 °C, pour le composite 100 ATH (a.) et pour la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée (b.). Ces matériaux ont été vieillis à 130 °C, pour des durées allant de 10 h à 66 h. Tous les échantillons ont été **extraits** *avant mesure. Les courbes en pointillés correspondent à la description mono-exponentielle de la contribution au signal de relaxation transverse des espèces extractibles résiduelles.*

Il est possible d'observer, au niveau des Figure 4.a et 4.b, l'existence d'une période d'induction, de 15 h pour le composite 100 ATH et de 54 h pour la matrice EPDM réticulée, non-chargée. En effet, aucune variation du signal de relaxation transverse n'est relevée pour ces durées de vieillissement. Ces durées sont, par ailleurs, similaires à celles observées pour les échantillons non-extraits. Pour le composite non-extrait, une légère modification du signal de relaxation transverse ^{1}H était visible dès 15 h de vieillissement (Figure 2.a.). Cette différence n'implique cependant pas de variation importante au niveau de la fraction de chaînes pendantes du matériau thermo-oxydé 15 h (13 % après contre 14 % avant extraction, voir Tableau 1). A l'issue de la période d'induction, la fraction de portions de chaînes pendantes augmente de manière importante (de 10 % à plus de 50 %) au sein du réseau extrait, qu'il soit chargé ou non.

Aux temps longs ($2\tau > 20$ ms), une composante de relaxation de faible amplitude (< 2 %, au maximum) et de temps de relaxation élevé ($T_{2C} \approx 40$ ms) est observée au niveau de la Figure 4.a et de la Figure 4.b. Cette composante est attribuée à une fraction d'espèces extractibles résiduelles. Par ailleurs, l'amplitude de cette composante semble augmenter avec la durée de vieillissement. Comme nous le verrons par la suite, la structure chimique de la matrice EPDM évolue au cours de la thermo-oxydation avec, en particulier, la formation de groupements polaires au sein du réseau. Il est possible que l'efficacité du protocole d'extraction diminue légèrement au fur et à mesure que le terpolymère s'oxyde. Le xylène choisi pour l'extraction est en effet apolaire : son aptitude à gonfler le réseau devrait décroître lorsque des groupements polaires, tels que des groupements C=O, apparaissent en nombre suffisant le long des chaînes au cours de la thermo-oydation. Cette explication rejoint l'une de celles proposées par Shabani pour expliquer, au cours de l'oxydation de composites EPDM/ATH similaires[127], une évolution de plus en plus faible du taux de gonflement. La Figure 5 présente le signal de relaxation transverse ^{1}H obtenu pour l'EPDM réticulé, non-chargé, thermo-oxydé 66 h à 130 °C, après 3 applications successives du protocole d'extraction décrit dans le Chapitre 2 (Partie 4, Section a.*ii*, page 84).

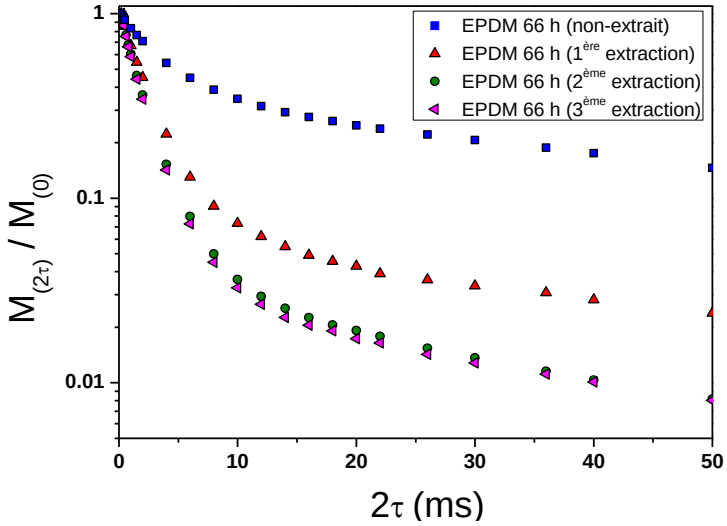


Figure 5 : Signaux de relaxation transverse ^{1}H déduits des expériences d'écho de Hahn et de CPMG réalisées à 90 °C, pour la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée, thermo-oxydée durant 66 h à 130 °C. Les mesures ont été réalisées pour un échantillon soumis au protocole d'extraction 1, 2 et 3 fois après vieillissement.

L'amplitude de la composante aux temps longs ($2\tau > 20$ ms) observée au niveau du signal de relaxation transverse ^{1}H présenté en Figure 5 diminue de manière importante (de 30 % à 5 % environ) lors de la première extraction puis de manière plus modérée (de 5 % à 2 %) suite à la deuxième extraction. En revanche, plus aucune variation significative n'est observée entre la deuxième et la troisième extraction. Ce résultat permet d'attribuer la composante de relaxation aux temps longs à des espèces extractibles résiduelles, non retirées par l'extraction.

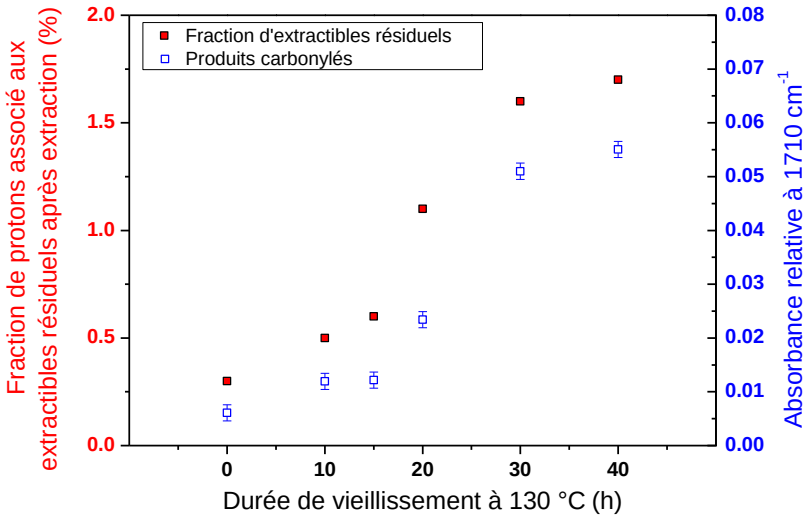


Figure 6 : Comparaison de l'évolution, avec la durée de vieillissement à 130 °C, de la fraction de protons relatifs aux extractibles résiduels (■) (déduite de la relaxation transverse ^{1}H) et de celle de la quantité de produits carbonylés dans le réseau (□) (déduite de l'intensité de la bande à 1710 cm^{-1} sur les spectres infrarouges enregistrés en mode ATR) pour le composite 100 ATH.

Afin de tester l'hypothèse précédemment formulée, la fraction d'extractibles résiduels, déduite des fonctions de relaxation transverse de la Figure 4, et la quantité de produits carbonylés dans le réseau, révélatrice de l'état d'oxydation du matériau, sont reportées en fonction de la durée d'exposition à 130 °C, en Figure 6, pour le composite 100 ATH. Cette quantité de groupements carbonylés est supposée proportionnelle, au cours de la thermo-oxydation à 130 °C, à l'intensité de la bande à 1710 cm^{-1} sur les spectres IR enregistrés en mode ATR (ces derniers seront présentés en Section b.*i*, page 144). La forte corrélation observée, au cours du vieillissement, entre ces deux paramètres permet de confirmer l'hypothèse précédente, à savoir que l'oxydation progressive de nos matériaux conduit à une diminution de l'efficacité du protocole d'extraction dans le xylène.

Cela étant, l'amplitude de la composante de relaxation transverse relative à ces espèces résiduelles n'excède pas 2 % après 2 extractions successives, pour les matériaux les plus dégradés (c'est-à-dire 40 h et 66 h à 130 °C, respectivement, pour le composite 100 ATH et l'EPDM réticulé, non-chargé, voir Tableau 1). Il reste ainsi possible, après soustraction de cette contribution au signal de relaxation transverse ^{1}H, de décrire la composante relative aux portions de chaînes pendantes de manière robuste, quel que soit l'échantillon considéré et la durée de thermo-oxydation à 130 °C.

100 ATH			EPDM		
Durée de thermo-oxydation (h) (130 °C)	C (%)	B (%)	Durée de thermo-oxydation (h) (130°C)	C (%)	B (%)
0	0.3	10.8	0	0.8	12.3
10	0.5	10.5	30	0.7	11
15	0.6	13.1	54	0.6	13.8
20	1.1	19.1	58	1.4	36.8
30	1.6	32.4	66	2.1	52.5
40	1.7	47.5			

Tableau 1 : Fractions de portions de chaînes pendantes et d'extractibles résiduels en fonction du temps passé à 130 °C, pour le composite 100 ATH et la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée. Ces fractions ont été déduites des ajustements consécutifs, pour les signaux de relaxation transverse ^{1}H des échantillons extraits, de la composante lente $(Ce^{-\frac{2\tau}{T_{2C}}})$*, puis intermédiaire* $(Be^{-\frac{2\tau}{T_{2B}}})$.

Les signaux de relaxation transverse ^{1}H obtenus, après soustraction de la composante de relaxation relative aux espèces extractibles résiduelles, sont reportés sur la Figure 7.a pour le composite 100 ATH et sur la Figure 7.b pour la matrice réticulée, non-chargée. Comme le montre ces Figures, l'ensemble des signaux de relaxation transverse présentent une deuxième composante de relaxation aux temps intermédiaires (5 ms $< 2\tau <$ 20 ms), attribuée aux portions de chaînes pendantes du réseau. Cette composante de relaxation peut être décrite, à chaque fois de manière satisfaisante, par une fonction mono-exponentielle dont l'amplitude permet de déduire la fraction de protons impliqués dans les portions de chaînes pendantes au sein du réseau extrait. Les fractions déduites de ces ajustements sont reportées dans le Tableau 1.

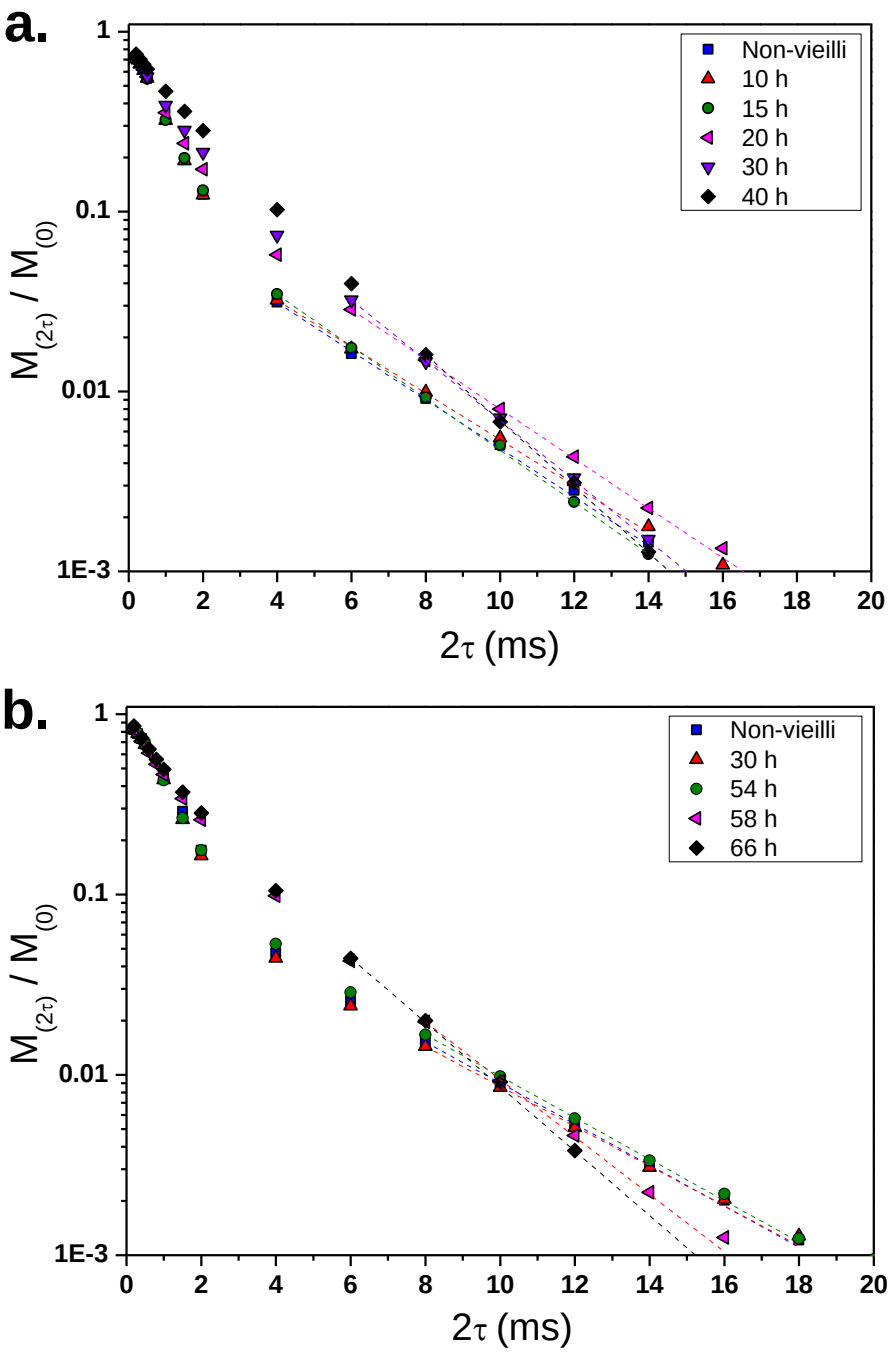


Figure 7 : Signaux de relaxation transverse ^1H déduits des mesures d'écho de Hahn et de CPMG réalisées à 90 °C pour le composite 100 ATH (a.) et pour la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée (b.). Ces matériaux ont été thermo-oxydés à 130 °C, pendant des durées variables, puis **extraits** *dans le xylène avant mesure. Les signaux de relaxation transverse ^1H obtenus ont ensuite été multipliés par le facteur* **α** *issu de mesures d'écho solide, puis corrigés de la composante de relaxation relative aux espèces extractibles résiduelles. Les courbes en pointillés correspondent à l'ajustement, par une fonction mono-exponentielle, de la composante relative aux portions de chaînes pendantes du réseau.*

L'erreur relative commise lors de la détermination des fractions de chaînes pendantes croît progressivement avec la durée de thermo-oxydation. Pour la matrice réticulée, non-chargée comme pour le composite 100 ATH, il devient de plus en plus délicat de séparer la composante de relaxation transverse relative aux portions de chaînes pendantes de celle relative aux portions de chaînes élastiquement actives du réseau. Les signaux de relaxation transverse ^{1}H obtenus après 40 h à 130 °C, pour le composite, et 66 h à 130°C pour l'EPDM, reportés au niveau des Figures 6.a et 6.b (◆), illustrent bien cette difficulté.

Deux effets simultanés peuvent expliquer un tel comportement. Le premier est une diminution progressive, avec la durée de vieillissement, du temps de relaxation T_{2B} associé à la composante relative aux portions de chaînes pendantes du réseau, comme il est possible de le voir sur les Figures 7.a et 7.b. Cette réduction pourrait être attribuée à l'oxydation progressive du réseau[128] et, notamment, des chaînes pendantes. Il y a en effet formation, au cours du vieillissement, de produits d'oxydation. Les interactions développées par ces produits – interactions entre dipôles électriques et liaisons hydrogènes notamment – sont susceptibles de ralentir les mouvements de réorientation des chaînes pendantes, ce qui entrainera une relaxation transverse plus rapide pour les protons associés.

La seconde évolution, qui peut rendre plus difficile la quantification des portions de chaînes pendantes pour les durées élevées d'exposition à 130 °C est une relaxation plus lente, aux temps courts ($2\tau < 2$ ms), des chaînes élastiquement actives du réseau. L'apparition de couplages dipolaires résiduels ^{1}H-^{1}H plus faibles, induite par les processus de coupure de chaînes, explique cette évolution. La variation avec la thermo-oxydation des couplages dipolaires sera détaillée dans la partie suivante (Partie 2, Section a.*ii*, page 167), traitant des mesures de montée DQ ^{1}H effectuée sur ces mêmes réseaux.

À partir des données présentées dans le Tableau 1, il est possible de calculer le rapport δ de la fraction de portions de chaînes pendantes (B) avec celle de portions de chaînes élastiquement actives (A) :

$$\delta = \frac{B_e}{A_e + B_e} = \frac{B_e}{100 - C_e} \qquad (1)$$

A_e, B_e et C_e correspondent aux amplitudes des composantes de relaxation transverse associées aux chaînes élastiquement actives, aux portions de chaînes pendantes et aux espèces extractibles du réseau extrait, respectivement.

Il nous est dès lors possible de décrire les signaux de relaxation transverse ^{1}H obtenus pour les mêmes échantillons, mais non-extraits, en imposant le rapport δ.

Cela étant, le rapport δ a été déterminé en l'absence de la quasi-totalité des espèces extractibles. L'utiliser dans la description des signaux de relaxation transverse ^{1}H déterminés pour les échantillons **non-extraits** implique par conséquent une hypothèse : les espèces extractibles retirées au cours de l'extraction dans le xylène ne doivent pas contribuer significativement à la fraction de chaînes élastiquement actives du réseau. En effet, si des chaînes libres possèdent une masse molaire suffisamment élevée ($M > 2M_e$, où M_e désigne la masse molaire moyenne entre enchevêtrement), elles peuvent alors former des enchevêtrements avec les chaînes composant le réseau. Si ces enchevêtrements ont un temps de vie plus grand que la dizaine de microsecondes à la température considérée, alors ces espèces extractibles augmenteront la quantité de chaînes élastiquement actives et de portions de chaînes pendantes du réseau. Les valeurs déduites des échantillons **extraits** ne pourront être, dans ce cas, parfaitement adaptées à la description de la relaxation transverse des protons des matériaux **non-extraits**. Pour ces derniers en effet, l'amplitude A sera plus élevée que celle déduite des échantillons extraits.

La masse molaire moyenne en nombre (M_n) de la fraction soluble d'un tel réseau a pu être déterminée, au moyen de mesures de chromatographie par exclusion stérique, par Kartout, pour des échantillons très similaires aux nôtres[94] (matrice identique, taux de charge identique et fractions de chaînes pendantes et d'espèces extractibles identiques avant vieillissement). Dans ses travaux, une diminution rapide de M_n est observée au cours du vieillissement thermo-oxydatif à 130 °C. Dès 20 h, M_n atteint une valeur de l'ordre de la masse molaire moyenne critique entre enchevêtrements ($M_{ce} = 2M_e = 4800$ g.mol^{-1})[92]. De telles données tendent à supporter notre hypothèse concernant la faible contribution des chaînes d'EPDM libres à la fraction de chaînes élastiquement actives des matériaux considérés dans le cadre de ce travail.

iii. Évolution des populations de chaînes du réseau au cours du vieillissement thermo-oxydatif : retour aux échantillons non-extraits

La description des signaux de relaxation transverse ^{1}H des matériaux (composite 100 ATH et matrice réticulée, non-chargée) non-extraits, non-vieillis et vieillis (Figure 2) a été conduite en fixant le ratio δ établi à partir de l'analyse des données de relaxation transverse ^{1}H des échantillons extraits. δ correspond au rapport de la fraction de protons impliqués dans les portions de chaînes pendantes du réseau extrait (B_e) sur celle des protons dont les chaînes sont liées de manière covalente au réseau extrait ($A_e + B_e$). Les fonctions de relaxation transverse ^{1}H de la Figure 2 ont donc été ajustées à l'aide de l'expression suivante (de 5 - 10 ms à 100 ms) :

$$M_{(t)} = [\delta\,(100 - C)]e^{-\frac{t}{T_{2B}}} + Ce^{-\frac{t}{T_{2C}}} \qquad (2)$$

Notons qu'une telle description n'implique plus que 3 paramètres libres : l'amplitude de la composante de relaxation relative aux espèces extractibles (C) ainsi que le temps de relaxation T_2 associé aux portions de chaînes pendantes (T_{2B}) et aux espèces extractibles (T_{2C}). Le résultat des ajustements ainsi réalisés est présenté sur la Figure 8.a pour le composite 100 ATH et sur la Figure 8.b pour la matrice réticulée, non-chargée.

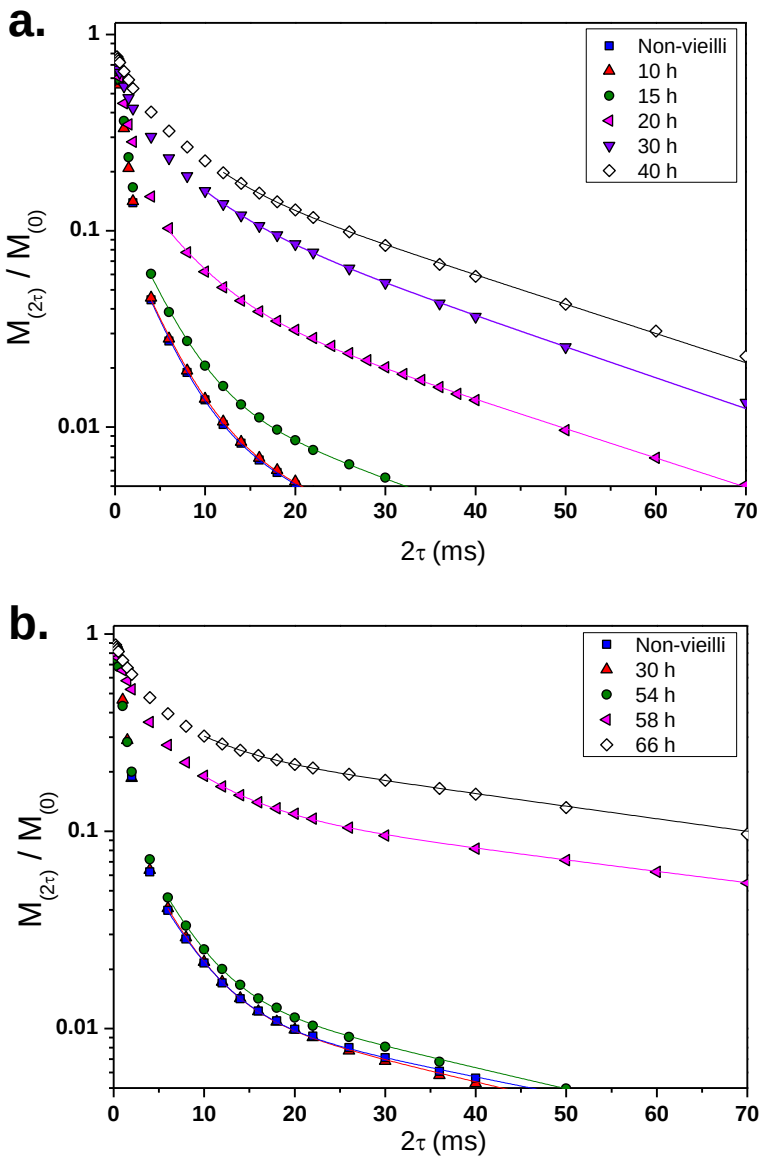


Figure 8 : Signaux de relaxation transverse ^1H enregistrés à 90 °C pour le composite 100 ATH thermo-oxydé (a.) et pour la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée et thermo-oxydée (b.). Ces signaux de relaxation ont été déterminés, à l'aide de la séquence d'écho solide, d'écho de Hahn et de CPMG, après différentes durées d'exposition à 130 °C. Les traits pleins correspondent à l'ajustement des données expérimentales (t > 5 - 10 ms) par une fonction bi-exponentielle. Lors de l'ajustement, le ratio « B/A+B » a été fixé sur la base des mesures réalisées, dans les mêmes conditions, pour les échantillons extraits.

L'ajustement des données à l'aide de fonctions bi-exponentielles, tracées sur les Figure 8.a et 8.b en trait pleins, permet de décrire les signaux de relaxation transverse ^{1}H de manière très satisfaisante. La procédure utilisée garantit une plus grande précision des différentes fractions de portions de chaînes des réseaux et, en particulier, pour les durées de thermo-oxydation les plus élevées. La composante de relaxation transverse se manifestant aux temps courts ($2\tau < 2$ ms), relative aux portions de chaînes élastiquement actives du réseau, n'a pas été ajustée. Elle aurait pu l'être en utilisant un ajustement de la forme :

$$M(t) = Ae^{-(\frac{qM_{2A}t^2}{2})-(\frac{t}{T_{2A}})} \qquad (3)$$

Cependant, si un tel ajustement permet de décrire de manière satisfaisante les fonctions de relaxation expérimentales, les valeurs du temps de relaxation (T_{2A}) et du couplage dipolaire ^{1}H-^{1}H résiduel ($D_{res}{}^2 = \frac{20}{9}M_2$) obtenues sont entachées d'une barre d'erreur conséquente. Cette dernière est due à une forte interdépendance entre ces deux paramètres d'ajustement. Par ailleurs les valeurs de D_{res} obtenues selon cette approche sont sujettes à plusieurs artefacts rapportés en détail dans la littérature[101].

L'évolution, avec la durée de vieillissement à 130 °C, des fractions de protons des différentes portions de chaînes est présentée en Figure 9.a pour le composite 100 ATH et en Figure 9.b pour l'EPDM réticulé, non-chargé.

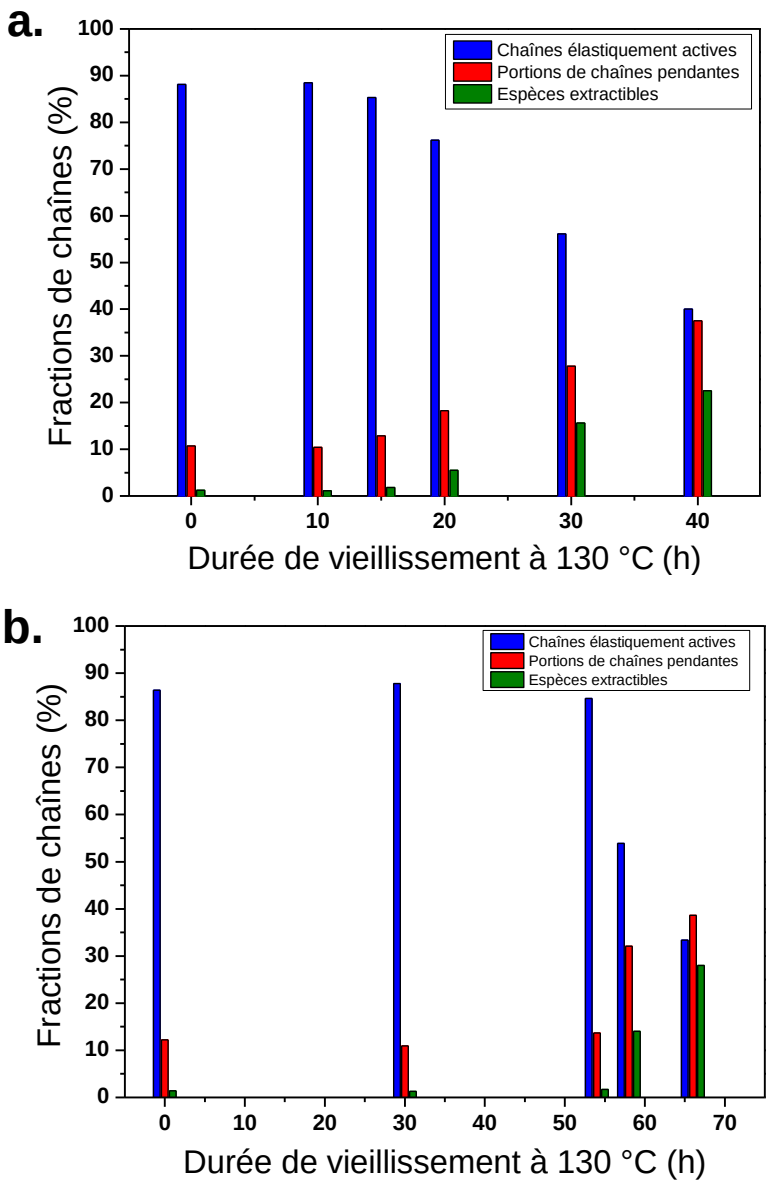


Figure 9 : Évolution, avec la durée de thermo-oxydation à 130 °C, des fractions d'unités participant aux chaînes élastiquement actives, aux portions de chaînes pendantes et aux extractibles du réseau pour le composite 100 ATH (a.) et pour la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée (b.). Ces fractions ont été déduites de la description du signal de relaxation transverse ^{1}H à 90 °C.

L'évolution de la topologie du réseau avec la durée de vieillissement à 130 °C, qualitativement décrite au début de ce chapitre (Partie 1, Section a.*i*, page 126), se retrouve sur les Figures 9.a et 9.b : au sortir de la période d'induction (15 h environ pour le composite 100 ATH et 54 h environ pour l'EPDM réticulé, non-chargé), une augmentation progressive de la fraction d'espèces mobiles (chaînes pendantes et extractibles) est observée. Ces évolutions résultent de processus de coupure de chaînes.

Les valeurs obtenues pour les fractions de chaînes élastiquement actives, de portions de chaînes pendantes, ainsi que d'espèces extractibles peuvent, au-delà de la comparaison entre composite et matrice réticulée, non-chargée, être utilisée à d'autres fins. Ces valeurs pourraient ainsi servir de données d'entrée à un programme de simulation actuellement développé au sein d'EDF R&D. Ce dernier cherche à modéliser les propriétés mécaniques de composites, au cours de leur vieillissement, sur la base de la description de la topologie de réseau.

Les Figures 9.a et 9.b montrent, pour le composite 100 ATH comme pour la matrice réticulée, non-chargée, un état de dégradation aux durées de vieillissement les plus élevées faisant intervenir à peu près autant de portions de chaînes pendantes que de portions de chaînes élastiquement actives au sein du réseau (30 - 40 % environ). Une importante fraction d'espèces extractibles (23 % pour le composite et 28 % pour l'EPDM réticulé, non-chargé) y est par ailleurs associée. Une telle valeur d'espèces extractibles est similaire à la fraction soluble obtenue par Kartout[94], à l'aide de mesures de gonflement réalisées pour des réseaux d'EPDM chargés par des particules d'ATH et thermo-oxydés. Ces matériaux étaient très similaires aux systèmes étudiés dans ce travail, du point de vue de leur formulation, et présentaient une fraction soluble de l'ordre de 30 % pour un composite chargé par 100 phr de particules d'ATH, thermo-oxydé durant 40 h à 130 °C.

La comparaison de l'évolution, au cours du vieillissement thermo-oxydatif à 130 °C, des trois populations de chaînes du réseau (portions de chaînes élastiquement actives, portions de chaînes pendantes et espèces extractibles) entre le composite 100 ATH et la matrice réticulée, non-chargée, est reportée sur la Figure 10.

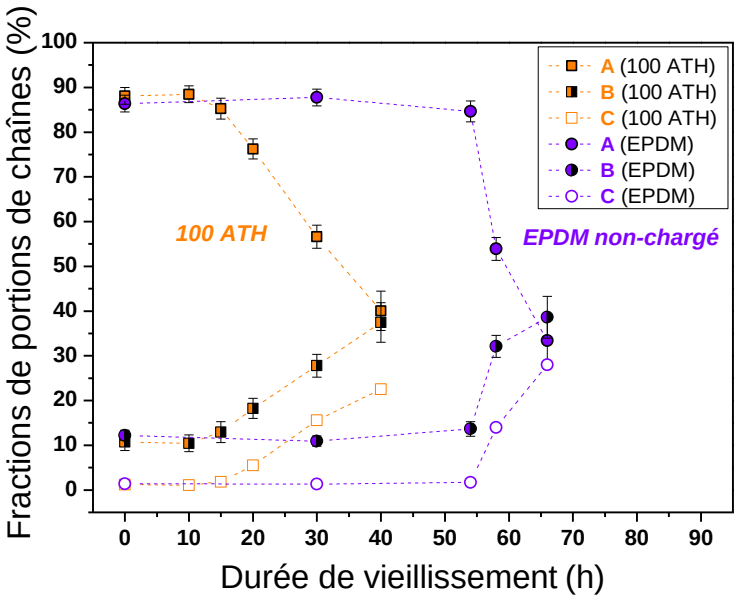


Figure 10 : Comparaison, pour le composite 100 ATH et pour la matrice réticulée, non-chargée, de l'évolution, avec la durée de thermo-oxydation à 130 °C, des fractions de chaînes élastiquement actives (A), de portions de chaînes pendantes (B) et d'espèces extractibles (C).

La barre d'erreur introduite au niveau des grandeurs reportées en Figure 10 est la somme de deux contributions. La première erreur, $\triangle_{B1}$, intervient lors de l'ajustement numérique des composantes de relaxation transverse relatives aux extractibles et aux chaînes pendantes, pour chaque durée de vieillissement (Figures 8.a et 8.b). Les variations de B en fonction du nombre de points considérés par l'ajustement définissent $\triangle_{B1}$. La seconde erreur, $\triangle_{B2}$, correspond à l'incertitude sur le facteur multiplicatif α, déduit de la valeur d'écho solide à 200 µs et utilisée pour normer l'amplitude du premier écho de Hahn (Chapitre 3, Partie 1, Section a.*i*, page 90). Cette deuxième erreur sur B ($\triangle_{B2} \approx 1$ % B) est sommée à la première. Notons que l'erreur totale sur la fraction de portions de chaînes pendantes croît avec le niveau de dégradation du réseau. Cette variation résulte de l'imprécision sur la détermination de l'amplitude B (fraction de portions de chaînes pendantes), issue de l'analyse du signal de relaxation transverse ^{1}H, au niveau des échantillons extraits, pour les états de dégradation les plus élevés. Ce point a été précédemment discuté (Section a.*ii*, page 137).

La Figure 10 traduit une dégradation thermo-oxydative du réseau plus précoce pour le composite 100 ATH que pour la matrice EPDM de référence (matrice réticulée, non-chargée). Ainsi, la proportion de chaînes élastiquement actives commence à diminuer, de manière significative, dès 15 h de vieillissement thermo-oxydatif à 130 °C pour le composite 100 ATH. Dans le cas de la matrice non-chargée, 54 h sont nécessaires pour obtenir le début de la diminution de la fraction de portions de chaînes élastiquement actives. Or, avant vieillissement, la topologie du réseau d'EPDM est identique pour le composite 100 ATH et pour le réseau non-chargé (voir Chapitre 3, Partie 3, Section b, page 119). Nos résultats montrent donc, de nouveau, que les particules d'ATH sont responsables du vieillissement thermo-oxydatif anticipé observé ici.

Par ailleurs, la Figure 10 permet de comparer l'évolution de la fraction de portions de chaînes pendantes, au cours de la thermo-oxydation, à celle des espèces extractibles générées par les coupures de chaînes. Pour le composite 100 ATH, les augmentations de B et C entre 15 h et 40 h de thermo-oxydation peuvent être ajustées par des fonctions linéaires. Les pentes de ces fonctions indiquent, durant ce régime de coupures, que la création de 1 % de protons supplémentaires associés aux chaînes pendantes dans le composite est corrélée à la génération de 0.9 % de protons pour les espèces extractibles. L'évolution de ces deux populations de chaînes est donc relativement similaire au cours du vieillissement thermo-oxydatif. Dans le cas de l'EPDM réticulé, non-chargé, il n'est pas possible de réaliser une telle estimation car le nombre de points est plus restreint. L'évolution de la fraction d'extractibles semble toutefois similaire, qualitativement, à celle des portions de chaînes pendantes.

L'effet des particules d'ATH sur l'évolution de la topologie d'une matrice d'EPDM réticulée soumis au vieillissement thermo-oxydatif a été renseigné pour la première fois par Gabrielle *et al*[7]. Le vieillissement étudié avait alors été conduit à 80 °C. Cependant, sur l'intervalle de temps exploré (5 jours à 80 °C), la matrice de référence (matrice d'EPDM réticulée, non-chargée) ne présentait aucune modification au niveau de son signal de relaxation transverse ^{1}H, c'est-à-dire au niveau des proportions des composantes du réseau. Par ailleurs, aucune évolution de cette même matrice non-chargée n'était observée au niveau de la montée des cohérences DQ ^{1}H, c'est-à-dire au niveau de la distribution de la densité de réticulation. Aussi, les auteurs avaient pu conclure à l'existence d'un effet des particules d'ATH sur le vieillissement de la matrice d'EPDM du composite considéré. En revanche, n'ayant considéré des durées de thermo-oxydation que de 5 jours au maximum, aucune évolution de la topologie de la matrice seule n'avait pu être détectée, rendant impossible la comparaison des cinétiques de vieillissement. Dans le cas de notre étude, les résultats obtenus indiquent pour la matrice non-chargée une dégradation plus tardive, avec une période d'induction deux à trois fois plus longue. Cette dégradation se déroule par ailleurs avec une « cinétique de coupure » plus rapide et moins localisée que celle du composite : alors que ce dernier met plus de 30 h pour atteindre une valeur de 60 % d'espèces mobiles, la matrice non-chargée atteint une valeur similaire en 10 h de thermo-oxydation seulement.

Les durées de vieillissement les plus élevées correspondent, dans notre cas, à un état de dégradation « maximum » pour le matériau. Les proportions élevées de défauts (chaînes pendantes, espèces extractibles), induits par la thermo-oxydation, sont en effet corrélées à un niveau de dégradation relativement important à l'échelle macroscopique : après 40 h et 66 h de thermo-oxydation à 130°C, respectivement, le composite 100 ATH et la matrice réticulée non-chargée présentent un aspect jauni, collant et ont commencé à fluer partiellement au sein de l'étuve de vieillissement.

Il est intéressant de comparer cette évolution de la topologie de réseau avec les modifications chimiques survenues dans le réseau au cours de l'oxydation. Une telle démarche devrait permettre de vérifier l'origine chimique des processus de coupure, ce qui pourra aider à comprendre l'influence des charges ATH sur leur cinétique.

b. Corrélations entre évolution de la topologie de réseau et formation des produits d'oxydation au cours du vieillissement thermo-oxydatif à 130 °C

i. Cinétiques d'oxydation pour le composite et la matrice réticulée, non-chargée

Des mesures de spectroscopie infrarouge (IR), en mode ATR, ont été réalisées sur le composite 100 ATH et la matrice réticulée, non-chargée, après des durées variables de thermo-oxydation à 130 °C. Un spectre caractéristique pour le composite 100 ATH est présenté, après correction de la ligne de base, en Figure 11.a. Un zoom est effectué, au cours du vieillissement, sur la région relative aux groupements carbonyles, puisqu'il s'agit de produits d'oxydations caractéristiques formés lors de la thermo-oxydation des polyoléfines[74,129]. Ce zoom est présenté en Figure 10.b pour le composite et en Figure 10.c pour la matrice réticulée, non-chargée.

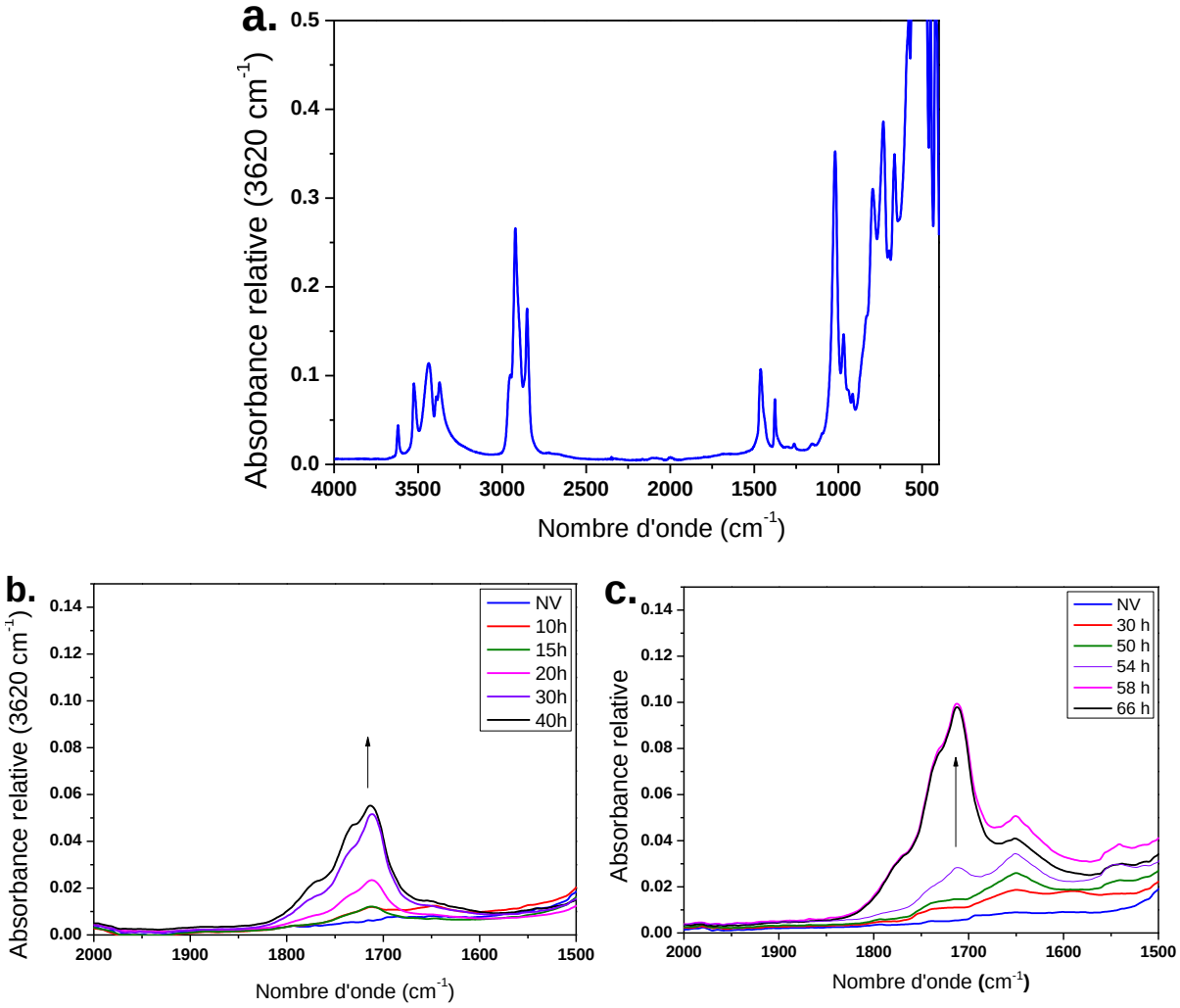


Figure 11 : Spectres IR obtenus en mode ATR pour le composite 100 ATH à l'état non-vieilli (a.). Un zoom est effectué sur le massif des carbonyles, au cours du vieillissement thermo-oxydatif à 130 °C pour ce même composite 100 ATH (b.) et pour la matrice réticulée, non-chargée (c.).

Les spectres IR présentés en Figure 11.b et 11.c présentent une augmentation, importante et progressive, de l'intensité des bandes du massif des groupements carbonyles au cours de la thermo-oxydation. Notons que les spectres du composite 100 ATH ont pu être corrigés par superposition des bandes à 3620 cm^{-1}, non-affectées par le vieillissement thermo-oxydatif et relative à la charge ATH. Cette étape n'a pas pu être effectuée pour l'EPDM en l'absence d'une bande invariante au cours de la thermo-oxydation : dans ce cas, seule la ligne de base a été corrigée. L'évolution observée sur ces Figures 10.b et 10.c est similaire à celle reportée dans la littérature pour un EPDM non-chargé, similaire au nôtre en terme de formulation et thermo-oxydé 40 h à 80 °C[73] où à 130 °C[94]. La bande la plus intense au niveau du massif des carbonyles, à 1710 cm^{-1}, est attribuée dans la littérature à la formation d'acides carboxyliques saturés, et/ou de cétones saturées, au niveau des unités éthylène et propylène.

La Figure 12 présente les cinétiques de formation des groupements carbonyles, obtenues à partir de l'intensité de la bande à 1710 cm^{-1} (cétones et acide carboxyliques) sur les Figures 11.b et 11.c. Ces produits, caractéristiques de l'oxydation de l'EPDM[74], permettent un suivi « semi-quantitatif » de l'oxydation. L'évolution de la bande relative aux hydroperoxydes (≈ 3500 cm^{-1}) aurait également constitué une information pertinente ici, mais cette dernière se situe, pour le composite 100 ATH, au niveau des bandes relatives aux groupements hydroxyles des particules d'ATH. Par ailleurs, la bande relative aux fonctions de types alcools apparaît également aux mêmes valeurs de nombre d'onde que celle relative aux hydroperoxides, ce qui en complique d'autant plus la lecture dans le réseau chargé et non-chargé.

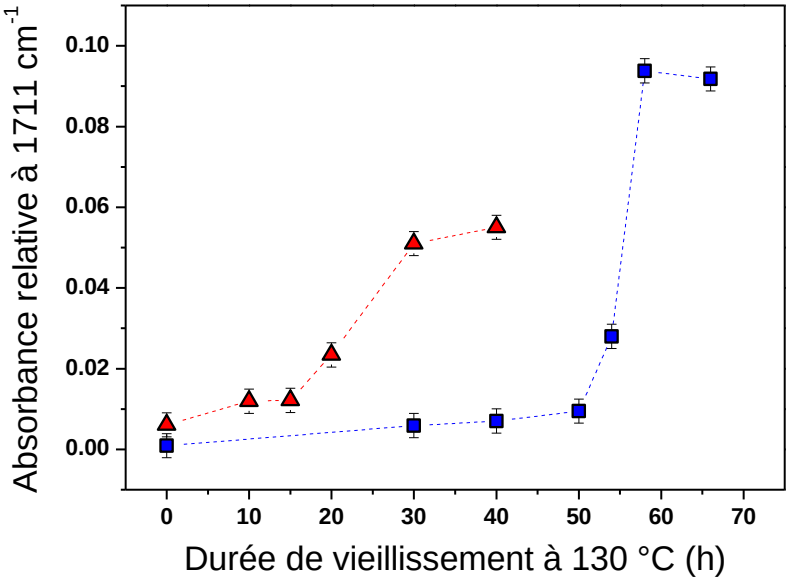


Figure 12 : Intensité de la bande à 1710 cm^{-1}, relative aux produits d'oxydation de type carbonyle (C=O), déduite des spectres IR de la Figure 11, pour le composite (▲) et pour la matrice réticulée, non-chargée (■).

Seule une comparaison qualitative des cinétiques de formation des groupements carbonylés est réalisable entre le composite 100 ATH et le réseau d'EPDM réticulé, non-chargé. En effet, l'absence, pour ces deux matériaux, d'une bande commune, non-affectée par l'oxydation, ne permet pas de déterminer de manière précise l'amplitude de la bande à 1710 cm^{-1}, pour chaque spectre obtenu au cours du vieillissement. Par ailleurs, l'intensité de la bande à 1710 cm^{-1} est toujours sous-estimée pour le composite 100 ATH par rapport à la matrice réticulée, non-chargée : le volume de polymère sondé par le faisceau de lumière infrarouge est nécessairement moindre pour le composite, du fait de la présence des particules d'ATH. Nous nous concentrerons donc, par la suite, sur les aspects « cinétique » de l'oxydation sans chercher à discuter les concentrations réelles en groupements carbonylés.

Deux régimes qualitativement similaires peuvent être relevés sur la Figure 12. Entre 0 et 15 h pour le composite 100 ATH et entre 0 et 50 h pour la matrice d'EPDM non-chargée, réticulée, l'augmentation de la bande relative aux produits carbonylés est très faible, proche de l'ordre de la barre d'erreur de nos mesures. La littérature définit ce régime comme celui « d'induction à l'oxydation »[71]. Dans le cas du composite 100 ATH comme de la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée, ce premier régime est suivi d'un second, celui dit « d'auto-oxydation » pour lequel la quantité de produits d'oxydation formés évolue plus rapidement avec la durée de vieillissement. La transition entre ces deux régimes paraît plus marquée dans le cas de l'EPDM réticulé, non-chargé. Il semble y avoir, pour les durées de thermo-oxydation les plus élevées, l'apparition d'un ralentissement, voire d'un « plateau », au niveau de la fraction de produits carbonylés.

L'existence de la période d'induction à l'oxydation provient d'une accumulation, au sein des polyoléfines, d'une quantité de plus en plus importante d'espèces de type hydroperoxydes[65]. Ce sont les espèces « clés » de la thermo-oxydation, puisque leur décomposition permet l'amorçage, par voie radicalaire, de l'oxydation en chaîne[130]. La décomposition de ces espèces peut se faire selon deux modes[67] :

Mode unimoléculaire : $POOH \rightarrow 2P^{\circ} + H_2O$

Mode bimoléculaire : $POOH + POOH \rightarrow PO^{\circ} + PO_2^{\circ} + H_2O$

Durant l'induction, la vitesse d'oxydation est très réduite : les hydroperoxydes étant présents en faible quantité dans le matériau, leur décomposition se fait uniquement selon le mode unimoléculaire. Ce dernier est défavorisé car relié à une énergie d'activation élevée (145 kJ.mol^{-1})[131] : la cinétique d'oxydation s'effectue de manière très lente. Lorsque la concentration en espèces hydroperoxydes devient suffisamment importante et dépasse une valeur critique, la décomposition selon le mode bimoléculaire est rendue possible. Ce mode de décomposition devient largement majoritaire par rapport au mode unimoléculaire de par sa plus faible valeur d'énergie d'activation (85 kJ.mol^{-1}) : l'oxydation s'auto-accélère et atteint une vitesse maximale[132]. Cet accélération de l'oxydation marque la fin de la période d'induction. La quantité de produits d'oxydation formés au cours de ce deuxième régime est beaucoup plus élevée qu'au cours de la période d'induction.

La Figure 13 présente l'allure théorique de la consommation d'oxygène pour le polyéthylène, pour une dégradation thermo-oxydative se déroulant avec un unique mode d'amorçage des hydroperoxydes, unimoléculaire ou bimoléculaire.

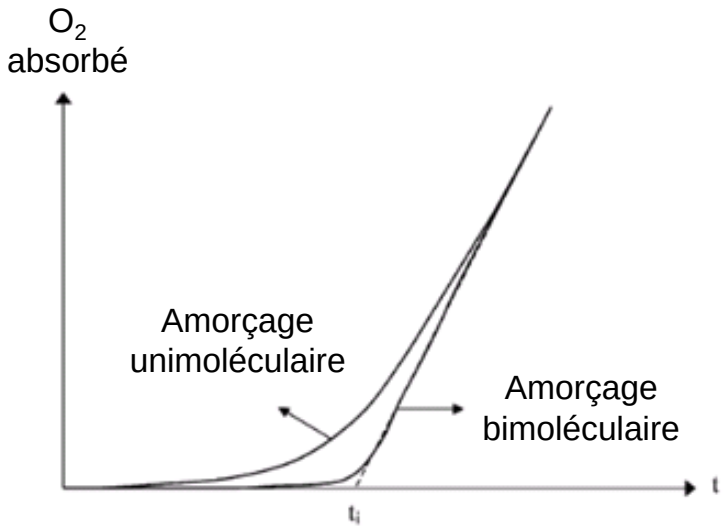


Figure 12 : Comparaison des courbes d'absorption d'oxygène déterminées dans le cas d'une initiation unimoléculaire et bimoléculaire. Adaptée d'après Colin et al [67].

L'allure des courbes d'absorption d'oxygène, présentées sur la Figure 13, évoque celle de la Figure 12. La Figure 12 montre, en effet, la présence des deux régimes caractéristiques d'oxydation pour nos réseaux. Cependant, l'auto-oxydation semble démarrer, pour le composite 100 ATH, de manière plus précoce que pour la matrice réticulée, non-chargée, et progresse par la suite de manière plus lente, comme le montre la Figure 11. Cette dégradation plus progressive du composite 100 ATH par rapport à celle de la matrice réticulée, non-chargée, a aussi été observée lors des mesures de relaxation transverse ^{1}H réalisées pour ces deux matériaux. L'observation concernait l'évolution, au cours de la thermo-oxydation, de la fraction d'espèces extractibles (Partie 1, Section a.*iii*, page 140).

Il a donc un lien direct, pour nos matériaux, entre la formation des produits d'oxydation et les processus de coupures. Cette corrélation est en quelque sorte attendue, le processus de coupure de chaînes nécessitant, en effet, la réaction d'un macroradical avec une molécule de dioxygène[80].

Nos résultats suggèrent, au-delà des corrélations entre structure chimique et topologie de réseau, un rôle des particules d'ATH sur la décomposition des hydroperoxydes. Il serait possible d'envisager, par exemple, l'existence d'un mode d'amorçage supplémentaire par la charge ATH pour ces espèces[87]. Un tel effet permettrait d'expliquer la dégradation précoce du composite 100 ATH ainsi que l'allure des cinétiques d'oxydation et de coupure obtenues.

L'un des arguments permettant d'étayer un tel mécanisme serait l'estimation de la quantité précise d'hydroperoxydes au sein du matériau. Ces derniers sont souvent présents en quantités relativement faibles, ce qui en gène la détermination[74]. Les travaux de Shabani ouvre ici une perspective intéressante : cet auteur a estimé, par DSC, l'enthalpie de décomposition relative aux hydroperoxydes pour des microcomposites EPDM / ATH similaires, thermo-oxydés à 130 °C[2]. Il a pu suivre leur accumulation au cours de la période d'induction, puis leur décomposition au cours de l'auto-oxydation, dans l'EPDM réticulé, non-chargé, au cours du vieillissement thermo-oxydatif. Dans le cas des réseaux chargés, l'accumulation était peu, voire indétectable, comme indiqué sur la Figure 14. Cette observation est compatible avec l'hypothèse que nous venons d'émettre concernant la décomposition accélérée de ces espèces, au cours de la thermo-oxydation, dans le composite 100 ATH.

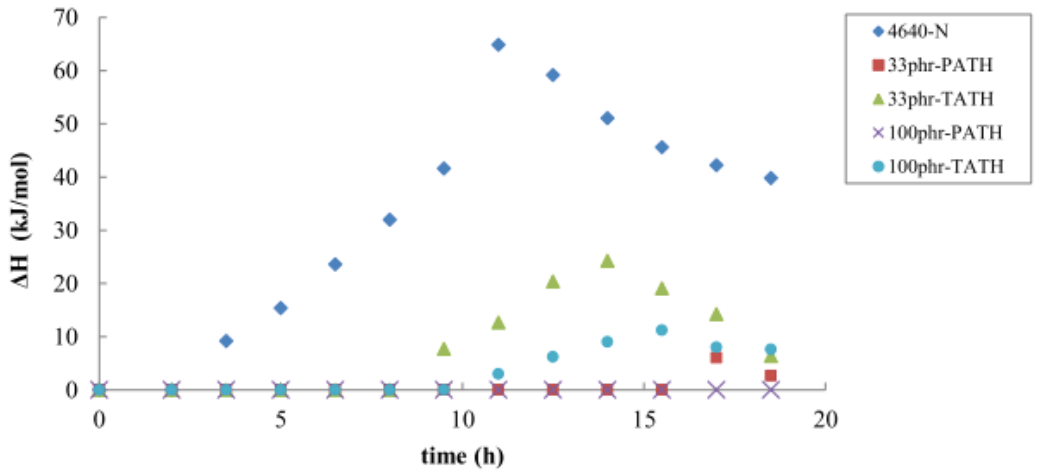


Figure 14 : Dosage des hydroperoxydes par calorimétrie différentielle à balayage, réalisé par Shabani[2] pour un EPDM réticulé non-chargé [4640-N] et chargé par 33 et 100 phr d'ATH (fonctionnalisé [TATH] et non-fonctionnalisé [PATH]). Ces échantillons ont été thermo-oxydés pendant des durées variables à 130 °C.

Par ailleurs, si les particules d'ATH affectent principalement la cinétique de décomposition des hydroperoxydes, alors la nature des produits d'oxydations formés au cours du vieillissement ne devrait pas nécessairement présenter de variation. En effet, seul le mode d'amorçage de l'oxydation serait modifié et cette étape ne conduit qu'à générer les radicaux nécessaires au démarrage de l'oxydation en chaîne. Un autre élément permettant de discuter cette hypothèse relative au rôle des particules d'ATH serait donc d'observer la formation des produits d'oxydation pour le composite 100 ATH comme pour la matrice réticulée, non-chargée et de déterminer si les groupements chimiques formés au cours de la thermo-oxydation sont identiques.

ii. Spectre de RMN ^{13}C obtenue par polarisation directe : caractérisation des produits d'oxydation

Un spectre RMN ^{13}C a tout d'abord été enregistré, à 30 °C, pour le composite 100 ATH comme pour la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée, à l'état non-vieilli. La vitesse de rotation a été fixée à 3000 Hz, ce qui a permis de résoudre suffisamment le spectre pour en attribuer les pics (voir Annexe 1). Le temps de répétition nécessaire au retour du système de spin à l'équilibre a été déterminé, puis fixé à 4 s. Cette démarche a permis l'obtention de spectres **quantitatifs**. Aucune différence n'a pu être relevée, à l'état non-vieilli, entre les spectres associés à ces deux réseaux, comme indiqué sur la Figure 15.

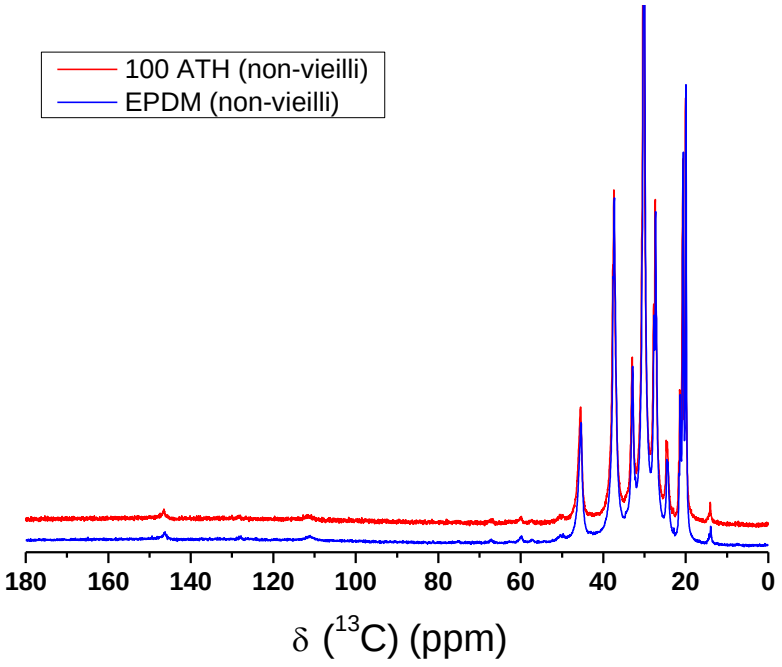


Figure 15 : Spectres RMN ^{13}C obtenus à 30 °C, en rotation à 3000 Hz, par polarisation directe pour le composite 100 ATH et la matrice réticulée, non-chargée, non-vieillis.

Deux autres spectres ont ensuite été enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales, l'un pour le composite thermo-oxydé durant 40 h à 130 °C et l'autre pour la matrice réticulée, non-chargée, thermo-oxydée 66 h à 130 °C. Les spectres ainsi obtenus sont présentés sur les Figures 16.a. et 16.b. Un zoom est effectué sur la région comprise entre 0 et 60 ppm pour la Figure 16.a et entre 40 et 220 ppm pour la Figure 16.b.

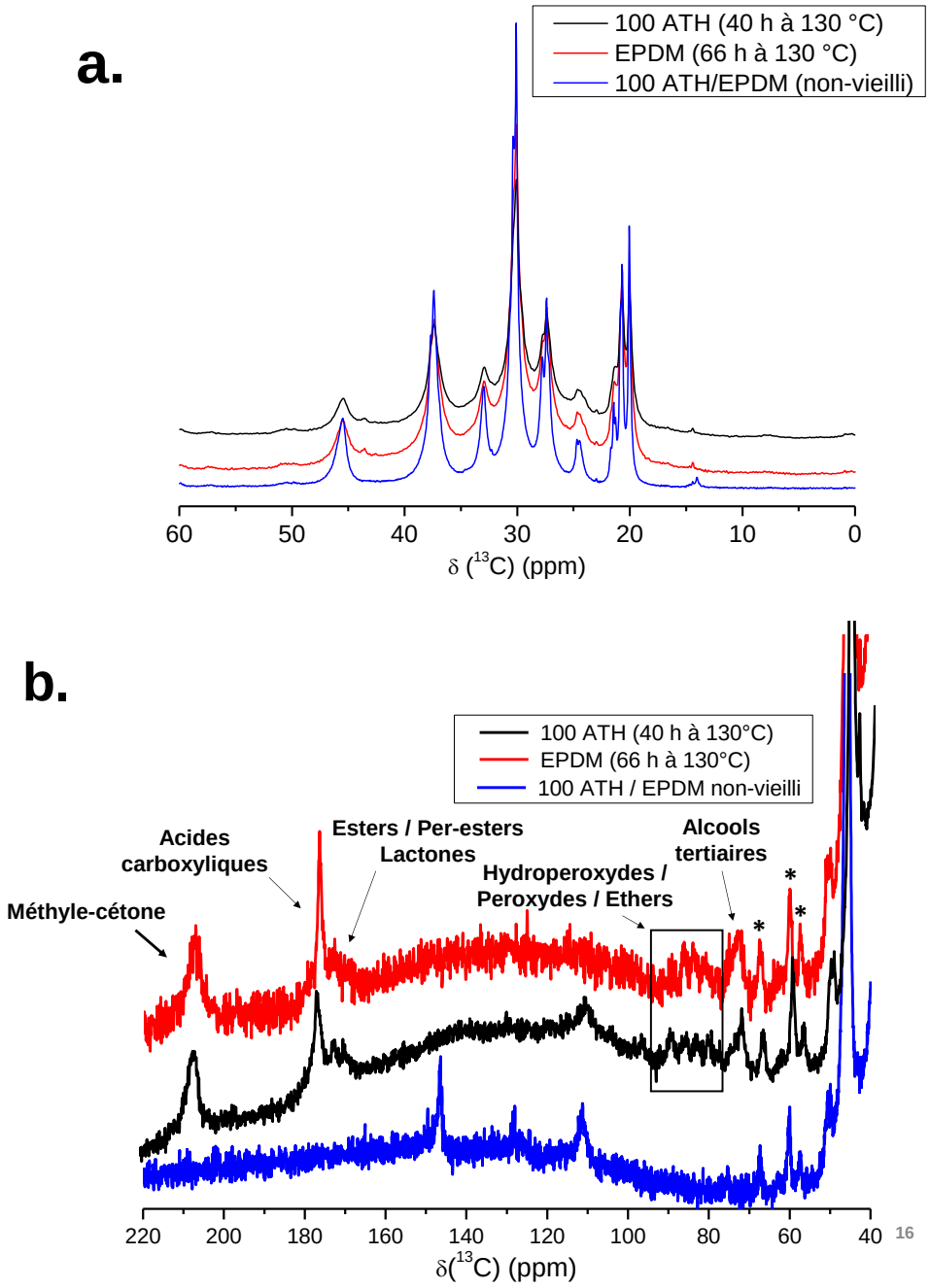


Figure 16 : Spectres RMN ^{13}C obtenus par polarisation directe ^{13}C à 30 °C, pour le composite 100 ATH non-vieilli et thermo-oxydés 40 h à 130 °C ainsi que pour la matrice réticulée, non-chargée, vieillie durant 66 h à 130 °C. La fréquence de rotation a été fixée à 3000 Hz. Un zoom est effectué sur la région comprise entre 0 et 60 ppm (a.) et sur celle comprise entre 40 et 220 ppm (b.). Les bandes de rotation sont indiquées par un astérisque.

Dans le cas de la Figure 16.a, aucun nouveau pic ne peut être détecté, au cours de l'oxydation du composite 100 ATH comme de la matrice réticulée, non-chargée, dans la gamme spectrale étudiée (0 – 60 ppm) au niveau du spectre ^{13}C. Un élargissement des pics correspondant au massif des carbones aliphatiques peut cependant être relevé. Cet effet sera discuté plus en détail dans le Chapitre 7 de ce manuscrit [2].

Les spectres présentés sur la Figure 16.b montrent l'apparition, au cours de l'oxydation, de plusieurs pics, attribués à des produits d'oxydation[75] (Figure 17). L'apparition d'un pic à 72 ppm peut être attribuée à la formation de carbones d'alcools tertiaires. Deux pics, à 172 ppm et 170 ppm peuvent résulter de lactones et d'esters/per-esters respectivement. Un autre pic à 177 ppm peut correspondre à la formation d'acides carboxyliques. Ces derniers semblent être les groupements majoritairement formés, au cours de l'oxydation, avec la méthyl-cétone. La méthyl-cétone, dont le pic est relevé à 205 ppm, correspond à une cétone formé en bout de chaîne.

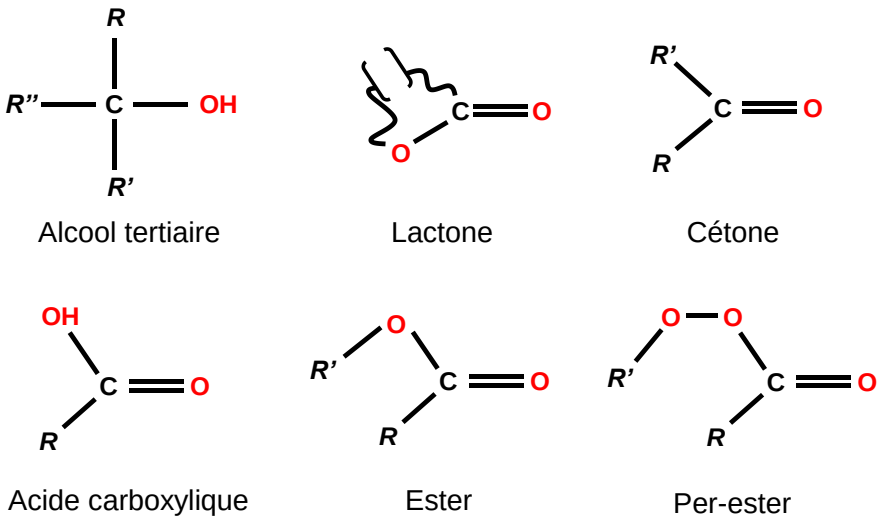


Figure 17 : Représentation schématique des différents produits d'oxydation détectés dans le réseau d'EPDM, chargé et non-chargé, après vieillissement thermo-oxydatif à 130 °C.

[2] L'élargissement progressif des pics observés en RMN ^{13}C, au cours de la thermo-oxydation, peut être attribué à l'oxydation progressive du réseau élastomère au cours du vieillissement. Un tel effet entraîne une augmentation des interactions inter-chaînes dans le matériau et donc une modification de la dynamique segmentaire des chaînes de la matrice. Des mesures d'analyse mécanique dynamique et de relaxation transverse ^{1}H (par la séquence dite de « Magic Sandwich Echo ») permettront d'en apprécier l'effet sur la relaxation α. En effet, cette dernière s'étend progressivement vers les basses fréquences lors de l'oxydation.

Ces produits d'oxydation ont également été relevés par Mowery *et al*[133], lors de l'étude de la dégradation thermo-oxydative de plusieurs poly(propylène) marqués sélectivement au carbone 13 (c'est-à-dire marqués chacun au niveau d'un carbone différent de l'unité de répétition). Ils sont également observés par Vaillant *et al*[134] dans une étude de spectroscopie RMN ^{13}C dans laquelle les auteurs souhaitent compléter certains aspects du mécanisme de thermo-oxydation du polypropylène. Les unités propylène sont connues pour être plus sensible à l'oxydation que les unités éthylène, de par la présence d'un hydrogène labile en α du groupement CH_3[51]. Leur oxydation préférentielle, pour nos réseaux EPDM, peut expliquer la similitude entre les produits détectés en fin d'oxydation et ceux relevés pour le polypropylène.

Les unités ENB sont également très sensibles à l'oxydation, du fait de la présence de la double liaison carbone-carbone[135], mais sont présentes en quantité beaucoup plus faibles dans le réseau (1.3 % mol d'unités ENB contre 39.5 % mol d'unités propylène). Par ailleurs, leur oxydation conduit principalement à la formation d'acides carboxyliques, sans rupture immédiate de la chaîne principale[73]. De tels produits devraient se superposer, au niveau du spectre RMN ^{13}C, avec ceux issus de l'oxydation des unités propylène.

Le massif relatif aux peroxydes et hydroperoxydes (80-100 ppm) contient de nombreuses contributions, associées à des déplacements chimiques et donc, à des environnements chimiques légèrement différents. Leur fraction molaire est cependant très faible (< 0.25 % mol pour chaque pic) comparativement aux produits majeurs de l'oxydation (acides carboxyliques 1 % mol, et méthyl-cétones 0.75 % mol). Cela peut s'expliquer par leur décomposition rapide durant la phase d'auto-oxydation du matériau[74].

Il est possible d'établir un lien entre les processus de coupure de chaînes observés au niveau des fonctions de relaxation transverse ^{1}H (Section a.*iii*, page 141), et la formation des groupements d'oxydation majoritaires que sont les méthyl-cétones et les acides carboxyliques. En effet la formation de ces deux espèces, reportée dans le cas de la dégradation thermo-oxydative du polypropylène, s'accompagne systématiquement d'un processus de β-scission qui conduit à une coupure de la chaîne principale, comme illustré sur la Figure 18. Ainsi, la prédominance des coupures de chaînes, au cours de la thermo-oxydation de nos réseaux EPDM, peut être rapportée à la formation préférentielle de ces produits d'oxydation.

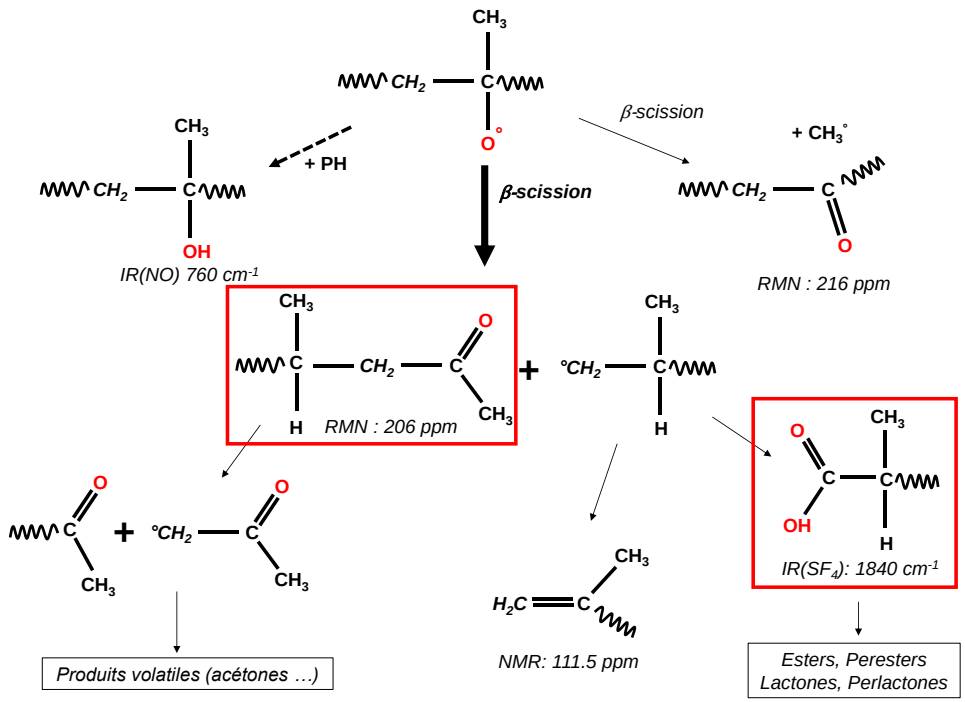


Figure 18 : Mécanisme d'oxydation du poly(propylène) isotactique proposé sur la base d'expériences de RMN ^{13}C et de de spectroscopie IR. Les produits encadrés en rouge correspondent aux espèces majoritairement détectées, dans nos réseaux, au cours de la thermo-oxydation. Adapté d'après Vaillant et al [134].

La Figure 18 propose également d'inclure, dans le mécanisme, la formation de doubles liaisons en α du groupement méthyle des unités propylène. Ce mécanisme, conduisant à une coupure de la chaîne principale, doit s'accompagner de l'apparition, au niveau du spectre de RMN ^{13}C, de deux pics dont l'un serait à 110 ppm environ. Ce pic, présent sur le spectre de RMN ^{13}C du composite 100 ATH thermo-oxydé durant 40 h (Figure 16.b) est absent de celui de la matrice réticulée, non-chargée thermo-oxydée durant 66 h à 130 °C, ce qui pourrait indiquer la formation d'insaturations dans le composite 100 ATH. Ce résultat est cependant à considérer avec précaution. Premièrement, le pic à 110 ppm est déjà présent à l'état non-vieilli pour les deux matériaux (composite 100 ATH et matrice réticulée, non-chargée), où il est relatif aux liaisons double portée par les unités ENB. On pourrait donc supposer que ces unités diène n'aient pas été consommées dans le composite 100 ATH, à l'inverse du cas de l'EPDM réticulé, non-chargé. Nous verrons cependant par la suite, par RMN ^{1}H dite « haute résolution », que les liaisons double des unités ENB sont consommées dans leur intégralité dès le début de l'oxydation (Partie 2, Section a.*ii*, page 161), tant pour le composite 100 ATH que pour l'EPDM réticulé, non-chargé, ce qui invalide la précédente hypothèse. Par ailleurs, dans le cas d'une insaturation C=C, un deuxième pic devrait apparaître, pour le deuxième carbone, aux alentours de 135 -140 ppm. Ce n'est pas le cas sur la Figure 16.b. Mowery *et al* attribuent un tel pic, dans leur poly(propylène) thermo-oxydé à 110 °C, à l'apparition de fonctions cétal où d'acétal dans leur matériau[133]. L'attribution de Mowery *et al* (fonctions cétal et acétal) semble plus plausible pour

expliquer ce pic à 110 ppm. Notons que l'aire sous ce pic est environ 2 fois inférieure à celle des acides carboxyliques, majoritairement formés dans les deux matériaux, ce qui n'en fait pas le produit le plus abondant de l'oxydation.

Le caractère quantitatif de ces expériences de polarisation directe permet d'estimer, dans le cas du composite thermo-oxydé durant 40 h à 130 °C, à environ 2 % la fraction de carbones relative aux méthyl-cétones et aux acides carboxyliques du réseau. Cette fraction peut sembler faible par rapport à la fraction, élevée, d'espèces mobiles (portions de chaînes pendantes, espèces extractibles) déterminée pour ces durées de vieillissement par le biais de la relaxation transverse ^{1}H (≈ 60 - 70 % pour le composite 100 ATH et la matrice réticulée, non-chargée). Une seule coupure modifie en effet la dynamique de réorientation de toute une portion de chaîne là où la caractérisation spectroscopique ne portera que sur l'apparition d'un seul, voire de deux, groupements oxydés situés aux extrémités libres des chaînes pendantes formées.

L'allure des spectres obtenus en RMN ^{13}C pour le composite 100 ATH (40 h à 130 °C) et pour l'EPDM réticulé, non-chargé (66 h à 130 °C) est globalement très similaire. Cependant, la présence d'un pic à 110 ppm, après vieillissement, au niveau du spectre RMN ^{13}C du composite 100 ATH (Figure 16.a), absent pour la matrice réticulée, non-chargée et vieillie, pourrait indiquer l'apparition d'un produit d'oxydation différent dans le composite. Ce résultat modère notre hypothèse initiale qui supposait des différences d'ordre purement cinétique entre les réseaux chargé et non-chargé, thermo-oxydés à 130 °C. Cela étant, les groupements les plus abondants induits par la thermo-oxydation restent les mêmes pour ces deux réseaux. L'hypothèse émise précédemment, concernant un mécanisme de dégradation peu affecté, qualitativement, par la charge ATH n'en est pas non-plus écartée.

2. Évolution de la densité de contraintes topologiques au cours de la thermo-oxydation

Si les particules d'ATH sont à l'origine de la dégradation précoce qui survient au sein du réseau d'EPDM chargé, alors cette dernière devrait être localisée, dans les premiers stades de la dégradation, à l'interface-charge matrice, avant de se propager vers le cœur de la matrice. Une dégradation hétérogène du réseau devrait induire l'apparition d'hétérogénéités au niveau de la distribution des contraintes topologiques. Une telle distribution peut être obtenue par analyse de la montée des cohérences à deux quanta ^{1}H (DQ ^{1}H) au cours de la thermo-oxydation.

a. Analyse des montées des cohérences DQ ^{1}H : distribution de la densité de contraintes dans le réseau

i. Échantillons non-extraits

L'évolution avec le temps d'excitation t_{DQ} des signaux de montée des cohérences DQ ^{1}H (S_{DQ}), ainsi que des signaux de référence associés (S_{REF}), a été enregistrée par le biais de la séquence de Baum et Pines[41], améliorée par Saalwächter[42]. La procédure de normalisation point par point, présentée au cours du Chapitre 3 (Partie 1, Section b.*i*, page 97), a été effectuée après correction du signal S_{REF}. Rappelons que cette correction consiste à soustraire de S_{REF} les composantes de relaxation associées aux protons dont le couplage dipolaire est moyenné à zéro, du fait de leurs mouvements de réorientation isotropes (portions de chaînes pendantes, espèces extractibles).

Pour les réseaux les plus thermo-oxydés (composite 100 ATH et matrice EPDM réticulée, non-chargée, vieillis durant 40 h et 66 h à 130 °C, respectivement), la correction de S_{REF} s'est avérée délicate du fait de la forte proportion d'espèces mobiles (portions de chaînes pendantes, extractibles) générées au cours du vieillissement. Il est en particulier difficile de séparer, au niveau de ce signal, la composante de relaxation associée aux protons des portions de chaînes pendantes de celle associée aux protons des extractibles. Cette difficulté est similaire à celle rencontrée au début de ce Chapitre 4 lors de l'analyse du signal de relaxation transverse ^{1}H obtenu pour les mêmes échantillons non-extraits (Partie 1, Section a.*i*). L'amplitude des corrections appliquée à S_{REF}, pour le composite 100 ATH thermo-oxydé à 130 °C, est comparée sur la Figure 19 aux fractions d'espèces mobiles B (portions de chaînes pendantes) et C (espèces extractibles), déduites de l'analyse du signal de relaxation transverse ^{1}H (Partie 1, Section a.*iii*, page 138).

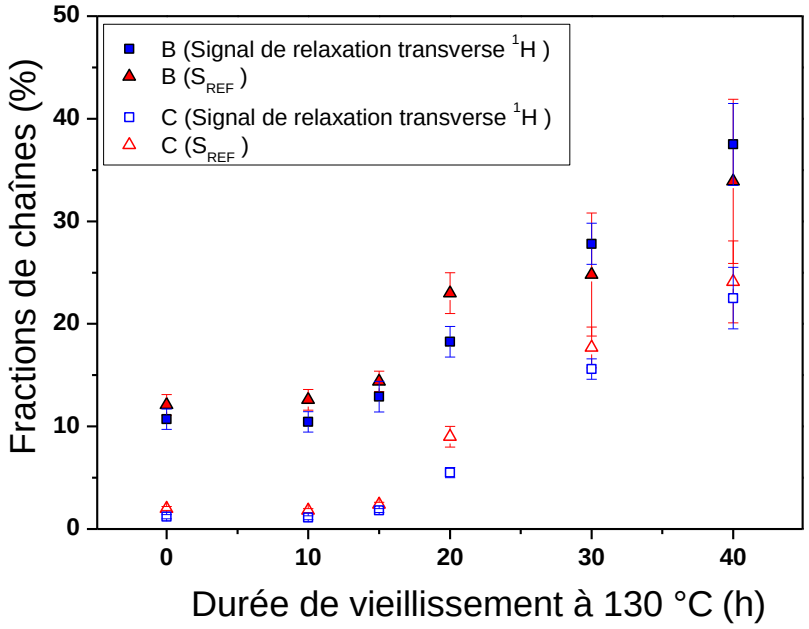


Figure 19 : Comparaison, pour le composite 100 ATH, de l'évolution avec la durée de thermo-oxydation des fractions d'espèces mobiles – portions de chaînes pendantes (B), espèces extractibles (C) – déduites de l'analyse du signal de relaxation transverse ^{1}H (■; □) et des corrections apportées au signal de référence S_{REF} (mesures DQ ^{1}H) (▲; △).

Les barres d'erreur portant sur les valeurs présentées en Figure 19 (▲; △) illustrent la difficulté à corriger précisément S_{REF} pour le composite 100 ATH à l'état très dégradé (30 h et 40 h de vieillissement à 130 °C). Plusieurs jeux de paramètres (C, T_{2C}, B, T_{2B}) permettent, en effet, d'obtenir un signal $S_{REF}(t_{DQ})$ corrigé qui conduira, après normalisation point par point, à une courbe $I_{DQ}(t_{DQ})$ présentant un plateau à 0.5 aux valeurs élevées de t_{DQ}. Ceci rend l'amplitude des corrections appliquées, B et C, relativement imprécise. Les valeurs obtenues sont, cependant, assez similaires à celles déduites de l'analyse des signaux de relaxation transverse ^{1}H (Partie 1, Section a.*iii,* page 139). Ces dernières présentent une barre d'erreur plus réduite du fait de l'utilisation d'échantillons extraits pour en améliorer l'ajustement.

La variation avec la durée de vieillissement à 130 °C de la montée des cohérences DQ ^{1}H $I_{DQ}(t_{DQ})$ a été déterminée, après correction de $S_{REF}(t_{DQ})$, pour le composite 100 ATH ainsi que pour la matrice réticulée, non-chargée. Ces résultats sont présentés en Figures 20.a et 20.b.

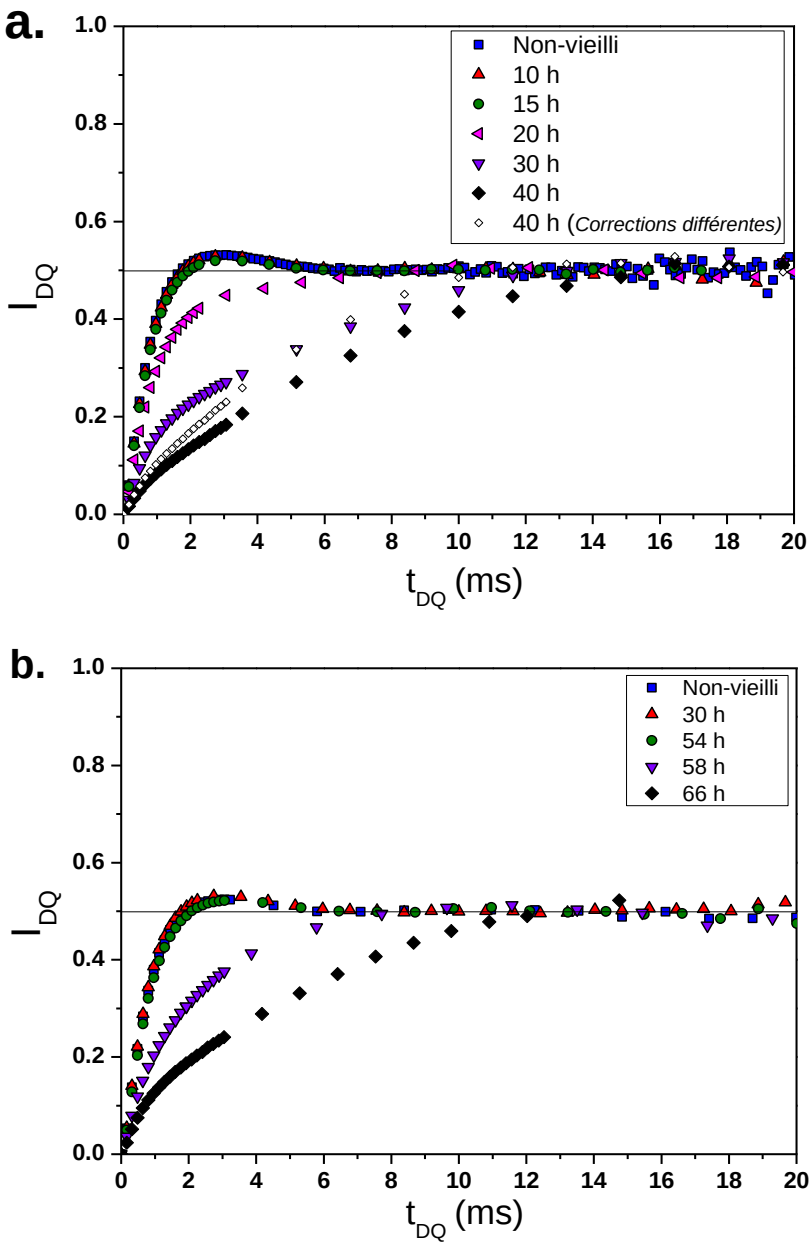


Figure 20 : Évolution au cours de la thermo-oxydation à 130 °C des montées des cohérences DQ ^1H, $I_{DQ}(t_{DQ})$ obtenues par la séquence de Baum et Pines appliquée au composite 100 ATH (a.) ainsi qu'à la matrice réticulée, non-chargée (b.). Ces courbes ont été obtenues à partir des signaux $S_{DQ}(t_{DQ})$ et $S_{REF}(t_{DQ})$, mesurés à 90 °C.

Comme indiqué précédemment, une erreur relativement importante intervient sur l'amplitude des corrections apportées à $S_{REF}(t_{DQ})$ pour les échantillons les plus dégradés (30 h et 40 h pour le composite 100 ATH, 58 et 66 h pour l'EPDM thermo-oxydé). Les courbes de montée DQ ^1H $I_{DQ}(t_{DQ})$, obtenues après normalisation point par point, peuvent, selon les valeurs des corrections apportées à S_{REF}, conduire à des allures assez différentes, bien que présentant toutes un plateau à $I_{DQ} = 0.5$, aux valeurs de t_{DQ} élevées. Cette différence est d'ordre **quantitatif** : la forme globale des courbes DQ ^1H n'était pas affectée (◆ et ◇, Figure 20.a).

Aussi, nous nous bornerons à commenter, pour l'instant, l'évolution **qualitative** des montées DQ ^{1}H, présentées sur les Figure 20.a et 20.b. Les montées DQ ^{1}H obtenues pour les mêmes échantillons, mais extraits après vieillissement, seront présentées dans la section suivante et feront quant à elles l'objet de descriptions quantitatives.

Les Figure 20.a et 20.b montrent l'absence d'évolution de la courbe de montée DQ ^{1}H jusqu'à 15 h de vieillissement thermo-oxydatif pour le composite 100 ATH et durant 54 h pour la matrice réticulée, non-chargée. Cette période d'induction correspond exactement à celle déduite de l'analyse des mesures du signal de relaxation transverse ^{1}H effectuées sur ces mêmes échantillons (Partie 1, Section a.*iii*, page 138). Ainsi, aucune modification de la distribution des contraintes topologiques n'est détectable durant les 15 premières heures à 130 °C pour le composite 100 ATH et les 54 premières heures à 130 °C pour le réseau EPDM, non-chargé. Nous pouvons en déduire, à la sensibilité de nos mesures, l'absence d'actes de réticulation ou de coupure de chaînes au cours de cette période. Ces 15 h/ 54 h correspondent donc bien à la période d'induction au vieillissement de nos matériaux.

Par ailleurs, la fin de la période d'induction, marquée par le début des coupures de chaînes (observées par le biais du signal de relaxation transverse ^{1}H et du signal S_{REF}), s'accompagne d'une modification progressive de $I_{DQ}(t_{DQ})$ et, par conséquent, de la distribution de la densité de contraintes topologiques au sein des réseaux. Plus précisément, la courbe $I_{DQ}(t_{DQ})$ présente alors une montée des cohérences de plus en plus lente à mesure que la durée de thermo-oxydation augmente. Une telle évolution traduit l'augmentation de la proportion des couplages dipolaires résiduels (D_{res}) faibles dans la distribution $P(D_{res})$. En d'autres termes, ces résultats indiquent l'apparition d'une contribution de masses molaires entre contraintes topologiques de plus en plus élevées dans le réseau. Compte-tenu de l'analyse du signal de relaxation transverse ^{1}H, ainsi que du signal de référence $S_{REF}(t_{DQ})$, il est possible de corréler l'apparition des valeurs de M_c plus élevées à l'important phénomène de coupures de chaînes détecté dans nos réseaux, à l'issue de la période d'induction. La Figure 21 propose un schéma, à l'échelle macromoléculaire, permettant de rendre compte de ces observations.

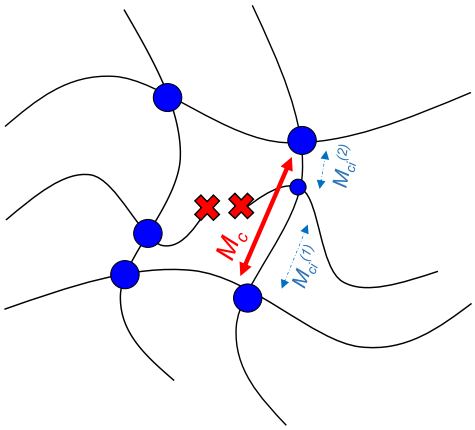


Figure 21 : Représentation schématique d'une coupure de chaîne du réseau. Celle-ci entraîne la disparition des valeurs initiales de masses molaires entre nœuds de réticulation (M_{ci}) au profit de valeurs plus élevées (M_c).

Les Figure 20.a et 20.b montrent par ailleurs la perte, dès le début des coupures de chaînes, du dépassement de $I_{DQ}(t_{DQ})$ à la valeur 0.5. Comme nous l'avons vu au cours du Chapitre 3, ce dépassement résulte d'une distribution relativement étroite de la masse molaire entre contraintes topologiques. La disparition de ce dépassement pour les courbes $I_{DQ}(t_{DQ})$ obtenues pour des durées de vieillissement supérieures à la période d'induction indique par conséquent un élargissement de cette distribution. Cet élargissement se ferait, en particulier, vers les valeurs de masse molaire entre contraintes topologiques plus élevées (couplages dipolaires résiduels plus faibles), du fait des processus de coupure de chaînes.

La pente aux temps courts ($t_{DQ} < 500$ µs) de la courbe $I_{DQ}(t_{DQ})$ ne présente pas d'augmentation au cours du vieillissement thermo-oxydatif à 130 °C. Ce sont les valeurs les plus élevées des composantes de la distribution des couplages dipolaires, $P(D_{res})$, qui en dominent le comportement. Le fait que cette pente ne fasse que se maintenir constante ou diminuer au cours du vieillissement traduit l'apparition progressive, dans la distribution, de valeurs faibles de D_{res} uniquement. Ce résultat indique clairement la forte prédominance des coupures de chaînes par rapport aux actes de réticulation au cours de la thermo-oxydation. La formation des nœuds de réticulation pourrait donc être considérée comme inexistante ou relativement faible au regard des processus de coupure de chaînes.

Cette conclusion est importante puisque les unités ENB des chaînes d'EPDM sont considérées comme les sites les plus vulnérables à l'oxydation[51] et peuvent conduire, par conséquent, à des actes de réticulation lors de leur thermo-oxydation[126]. Si tel a été le cas pour le composite 100 ATH et la matrice réticulée, non-chargée, nos données montrent alors que la quantité d'actes de réticulation impliquant ces unités lors de leur dégradation reste très inférieure au nombre de coupures de chaînes générées par la dégradation thermo-oxydative du reste du réseau.

ii. Dégradation des unités ENB et influence sur la topologie des réseaux

Il est bien connu qu'une fraction des unités diéniques initialement présentes subsiste au sein des réseaux d'EPDM réticulés au peroxyde[119]. Ce site est considéré, pour l'EPDM, comme le plus vulnérable à l'oxydation, notamment au niveau des protons situés en α de la double liaison[136]. La quantification, par RMN ^{1}H dite « haute résolution », des protons de la double liaison a permis de déterminer la fraction de diène résiduel, dans les réseaux du composite 100 ATH et de la matrice réticulée, non-chargée, au cours de la thermo-oxydation à 130 °C.

Les spectres RMN ^{1}H dit « haute résolution » du composite 100 ATH, enregistrés en conditions **quantitatives** à une fréquence de rotation de 6 kHz et à 50 °C, sont présentés sur la Figure 22. Ces spectres ont été obtenus avant vieillissement (Figure 22.a) et pour différentes durées de thermo-oxydation à 130 °C (Figure 22.b et 22.c). Pour les spectres enregistrés au cours de l'oxydation, un zoom est effectué sur la région relative aux protons diéniques de l'ENB.

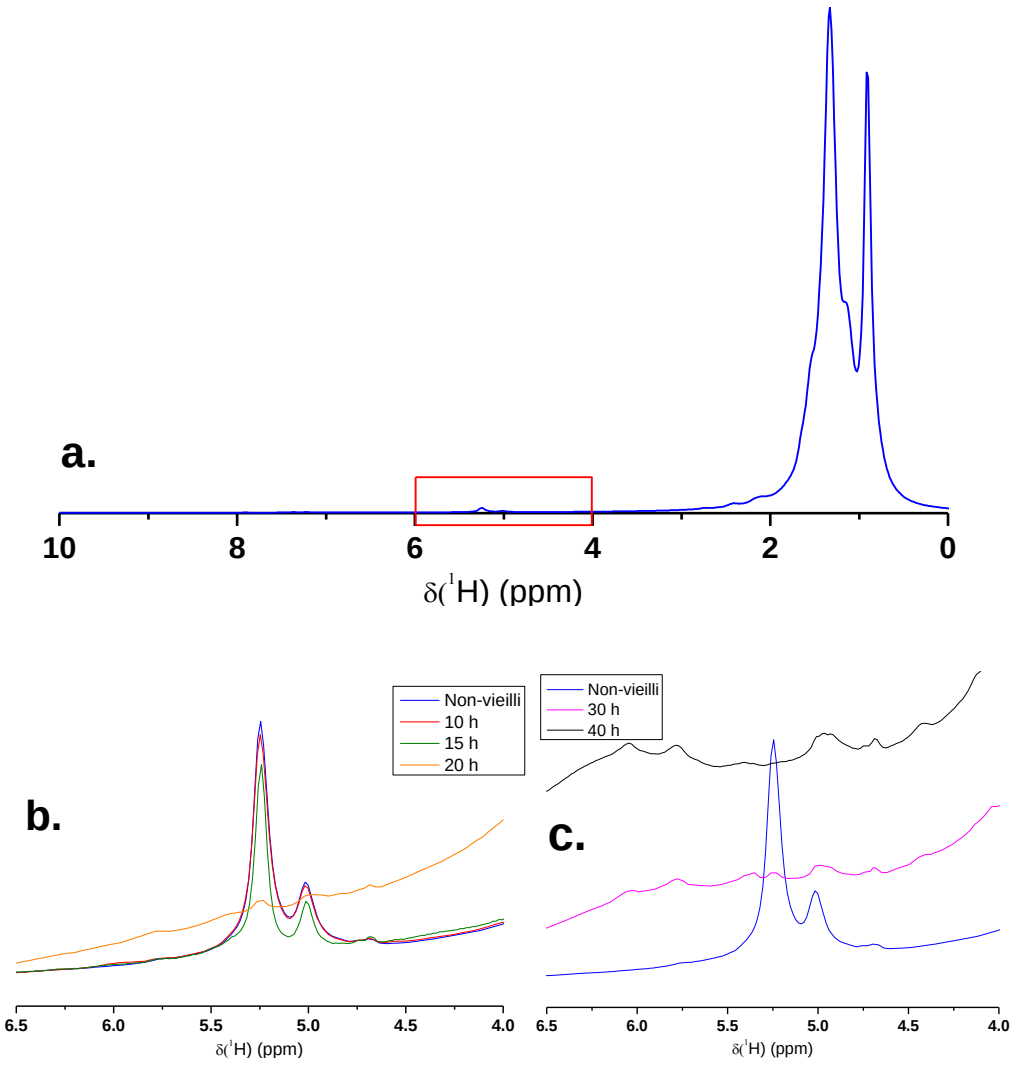


Figure 22 : Spectres RMN ^{1}H dits « haute résolution » obtenus pour le composite 100 ATH non vieilli (a.) et thermo-oxydé à 130 °C (b. et c.) pendant des durées variables. La fréquence de rotation de l'échantillon a été fixée à 6000 Hz.

La Figure 22.b montre une disparition rapide (durant les 20 premières heures) du pic relatif aux protons diéniques, pour le composite 100 ATH. Après 20 h de thermo-oxydation à 130 °C, ce pic n'est presque plus détectable, tandis qu'un élargissement important des différents pics du spectre est observé. L'origine de cet élargissement, également visible sur les spectres RMN ^{13}C (Partie 1, Section b.*ii*, page 150), sera discutée au cours du Chapitre 7. De nombreux pics sont observés, entre 4.0 et 6.5 ppm, au niveau des spectres enregistrés après 30 et 40 h de vieillissement à 130 °C (Figure 22.c). Ces contributions sont faibles (< 0.05 % molaire) et peuvent être raisonnablement attribuées à l'apparition de produits d'oxydation dans le réseau.

La Figure 23 présente l'évolution de la fraction molaire d'unités ENB au cours de l'oxydation. Ce pourcentage est déterminée à partir de la composition molaire de notre EPDM et des spectres de la Figure 22 : après correction de la ligne de base, le pic correspondant aux unités ENB (δ = 5.0 - 5.5 ppm) est intégré et la valeur obtenue est normée par rapport à l'aire totale sous le spectre RMN ^{1}H. Les valeurs obtenues pour la matrice réticulée, non-chargée sont comparées à celles du composite au cours de la thermo-oxydation à 130 °C.

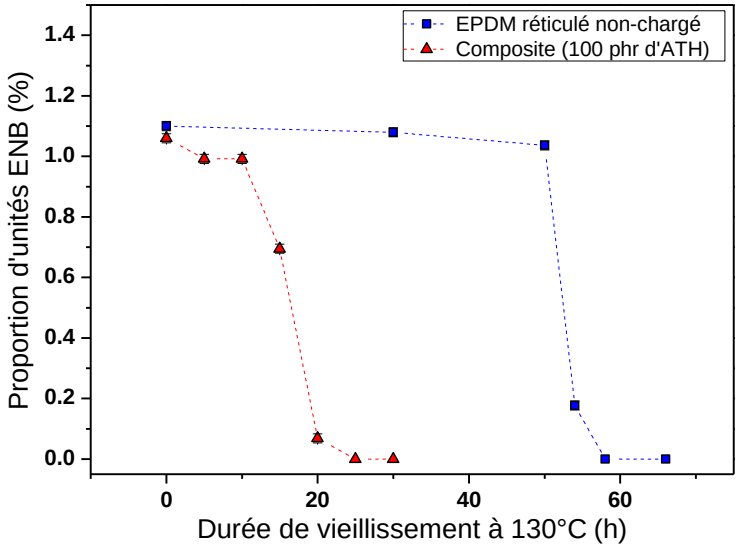


Figure 23 : Évolution de la fraction molaire d'unités diéniques au cours de la thermo-oxydation à 130 °C. Ces valeurs ont été déduites des spectres RMN ^{1}H dits « haute résolution » obtenus pour le composite (▲) et la matrice réticulée, non-chargée (■), non-vieillis et thermo-oxydés à 130 °C pendant des durées variables.

La Figure 23 présente l'évolution de cette la fraction molaire d'unité diéniques. Dès 15 h de vieillissement, pour le composite, et 54 h, pour l'EPDM réticulé, non-chargé, la liaison diénique a déjà été partiellement « consommée » (- 30 % et – 80 %, respectivement). Après 20 h de thermo-oxydation, pour le composite, et 58 h pour l'EPDM réticulé, non-chargé, la disparition quasi-totale du pic relatif aux protons diéniques est observée, indiquant la consommation presque complète de ces liaisons. Le diène semble donc bien disparaître, comme indiqué dans la littérature[135-2], de manière rapide au démarrage de l'auto-oxydation du réseau.

Entre 10 h et 15 h pour le composite 100 ATH, et entre 50 h et 54 h pour la matrice réticulée, non-chargée, une part non-négligeable de la fraction de protons diéniques disparaît. La dégradation de ces unités conduit, dans le cas du vieillissement thermo-oxydatif, à la création d'acides carboxyliques en α de la double liaison[74]. La formation de telles espèces est compatible avec les mesures de spectroscopie IR présentées dans la partie précédente (Partie 1, Section b.*i*, page 144). Une faible quantité de produit d'oxydation sera générée, du fait de la faible contribution molaire de l'ENB (1.1 mol %). Par ailleurs, si ces unités se dégradent sans entraîner de coupure de la chaîne principale, leur apparition sera indétectable au niveau des mesures de relaxation transverse ^{1}H, puisque n'entraînant pas de modification significative de la dynamique réorientationelle des chaînes. Cela pourrait expliquer l'absence de modification significative des fonctions de relaxation transverse à 15 h et 54 h de vieillissement à 130 °C pour le composite 100 ATH et la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée, respectivement (Partie 1, Section a.*i*, page 123).

Un mécanisme de dégradation, proposé par Mayo[137] dans le cas des composés insaturés et adapté par Shabani[127] pour l'EPDM contenant des unités diène de type ENB, implique une dégradation de la liaison ENB ne s'accompagnant pas d'acte de réticulation ni, en première approche, de la chaîne principale (Figure 24). Ce mécanisme permet d'expliquer l'apparition, dans les réseaux d'EPDM chargés par des particules d'ATH étudiés par Shabani (1.5 % molaire d'ENB dans le mélange initial), d'une bande en spectroscopie IR, à 870 cm^{-1}, relative à des groupements époxy. Ces derniers sont observés pour les durées de vieillissement auxquelles disparaissent les liaisons diéniques. Ces groupements époxy sont par la suite consommés au cours de l'oxydation à 130 °C, 4 h après leur apparition dans le matériau. Ce mécanisme implique donc une perte de la liaison diénique, non associée à un acte de réticulation. Cela pourrait expliquer, dans notre cas comme dans celui de Shabani, l'absence d'une augmentation significative de la densité de réticulation au cours des premières durées de thermo-oxydation.

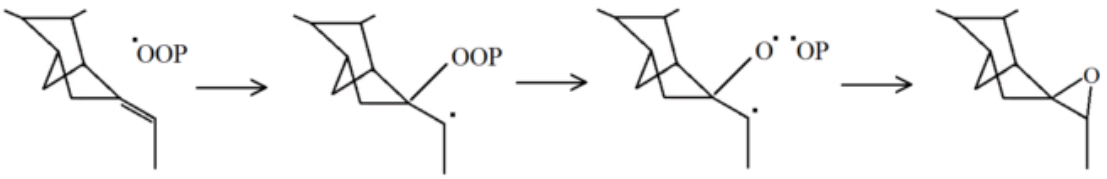


Figure 24 : Mécanisme de formation du cycle époxyde au niveau des unités ENB. D'après Mayo[137], adapté à l'EPDM-ENB par Shabani[2]

La dégradation des unités ENB des réseaux que nous avons étudiés, observée entre 10 h et 20 h pour le composite 100 ATH et entre 50 h et 58 h pour la matrice réticulée, non-chargée, n'implique pas d'augmentation significative de la densité de réticulation (Partie 2, Section a.*i*, page 159). Si la dégradation de ces unités a conduit à l'apparition de nouveaux nœuds de réticulation dans le réseau, l'influence de ces derniers sur la densité de réticulation est demeurée en dessous de la limite de détection de nos mesures [3]. Par ailleurs, l'existence de plusieurs mécanismes conduisant à la disparition des liaisons diéniques, sans rupture de la chaîne principale, pourrait expliquer l'absence d'évolution significative de la densité de réticulation des réseaux au cours de leur consommation. L'évolution de la topologie est donc majoritairement dominée, comme indiquée dans les sections précédentes, par les processus de coupure de chaînes. Ces derniers sont majoritairement localisés au niveau des unités propylènes.

Nous n'avons pu relever, dans cette section, aucune différence qualitative, en termes de « consommation » des unités diéniques, entre les réseaux d'EPDM chargé et non-chargé. Pour ces deux réseaux, la consommation des unités ENB commence dès la fin de la période d'induction à l'oxydation (10 - 15 h pour le composite 100 ATH et 50 – 54 h pour le réseau d'EPDM), sans qu'aucune évolution significative de la densité de réticulation des réseaux ne soit observée. Une telle évolution aurait en effet été relevée au niveau des courbes de montée DQ ^{1}H ($I_{DQ}(t_{DQ})$). L'oxydation de ces unités entraîne, passé la fin de la période d'induction, la disparition rapide et quasi-complète du pic qui leur est associé au niveau des spectres RMN ^{1}H.

iii. Montée des cohérences DQ ^{1}H pour les réseaux extraits

Il n'a pas été possible, pour le composite 100 ATH comme pour la matrice réticulée, non-chargée, fortement vieillis (40 h et 66 h à 130 °C, respectivement), de discuter de manière quantitative les courbes de montée DQ ^{1}H (Partie 2, Section a.*i*, page 159). Aussi, afin d'approfondir la description de l'évolution de la densité de contraintes topologiques au cours de la thermo-oxydation, les expériences de montée des cohérences DQ ^{1}H ont été de nouveau réalisées pour les mêmes échantillons, mais **extraits** dans le xylène après vieillissement.

[3] L'étude du vieillissement radio-oxydatif des mêmes matériaux, au Chapitre 5, montrera une augmentation très significative de la densité de réticulation lors de la consommation de ces unités ENB. Sous l'effet du vieillissement radio-oxydatif, la consommation de ces unités donne lieu à de nombreux actes de réticulation par saturation de la double liaison, ces derniers étant largement détectable par le biais des mesures de montée des cohérences DQ ^{1}H. Un tel résultat conduit donc plutôt à envisager, dans le cas de la dégradation thermo-oxydative de ces unités, l'hypothèse d'un mécanisme différent, c'est-à-dire d'une dégradation de ces unités, à 130 °C, ne s'accompagnant pas d'actes de réticulation.

La séquence de Baum et Pines a été appliquée, à 90 °C, au composite 100 ATH ainsi qu'à la matrice réticulée, non-chargée, extraits dans le xylène après vieillissement. Après extraction, ces échantillons ont été placés sous vide à 40 °C, durant 48 h, avant mesure Les évolutions $S_{DQ}(t_{DQ})$ obtenues ont été normalisées « point par point » par le signal de référence $S_{REF}(t_{DQ})$. Ce dernier a été préalablement corrigé par la contribution des protons présentant des couplages dipolaires résiduels nuls, c'est-à-dire des protons associés aux portions de chaînes pendantes et aux extractibles. Notons que ces corrections ont été cette fois plus aisées, du fait de l'extraction de la majeure partie des espèces extractibles du réseau. Le signal $I_{DQ}(t_{DQ})$ obtenu à l'issue de la normalisation est présenté sur les Figures 25.a et 25.b pour les différents échantillons (composite 100 ATH et réseau non-chargé), soumis à des durées de thermo-oxydation variables.

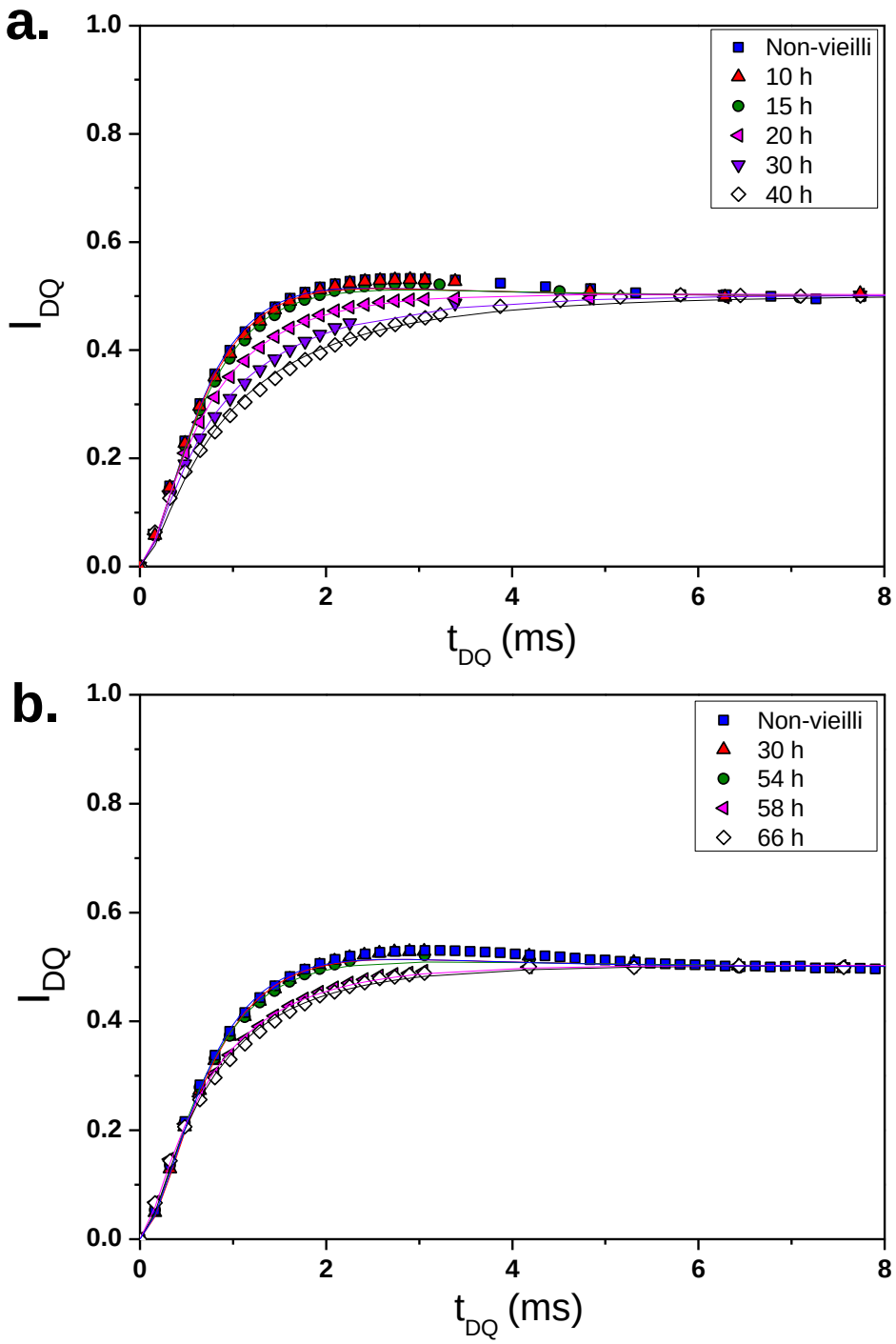


Figure 25 : Montées des cohérences DQ ^{1}H obtenues, à 90°C, par la séquence de Baum et Pines appliquée au composite 100 ATH (a.) ainsi qu'à la matrice réticulée, non-chargée (b.). Ces matériaux ont été thermo-oxydés à 130°C pendant des durées variables. Les échantillons ont ensuite été extraits dans le xylène, puis placés en étuve, sous vide, avant mesure. Les traits pleins correspondent à l'ajustement des données expérimentales effectué à l'aide d'une distribution « log-normale » de D_{res}, $P(D_{res})$.

Les Figures 25.a et 25.b montrent, à l'instar des échantillons non-extraits, une évolution régulière, avec la durée passée à 130 °C, de la montée des cohérences DQ ^{1}H, $I_{DQ}(t_{DQ})$ dès la fin de la période d'induction au vieillissement thermo-oxydatif (15 h pour le composite ; 54 h pour la matrice réticulée, non-chargée). L'évolution de I_{DQ} avec t_{DQ} s'effectue de manière de plus en plus lente, ce qui traduit l'influence des coupures de portions de chaînes élastiquement actives du réseau. Ces coupures entraînent l'apparition de valeurs plus élevées de la masse molaire entre contraintes topologiques (Figure 21). Cependant, l'amplitude de cet effet s'avère plus modeste que dans le cas des échantillons non-extraits. L'importante modification des courbes de montée DQ ^{1}H lors du processus d'extraction sera discutée dans la section suivante (Section b, page 170).

L'ajustement des courbes de montée DQ ^{1}H, $I_{DQ}(t_{DQ})$, a été réalisé à l'aide d'une distribution du couplage dipolaire résiduel de type « log-normale », comme nous l'avons décrit au cours du Chapitre 3 (Partie 1, Section b.*iii*, page 103) :

$$I_{DQ}(t_{DQ}) = \int_0^{D_{Stat}} \boldsymbol{P(D_{res})f(t_{DQ}, D_{res})}dD_{res} \qquad \textbf{(2)}$$

P(D$_{res}$) *correspond à la distribution du couplage dipolaire résiduel. Sa valeur est celle d'une distribution de Dirac dans le cas d'une distribution monomodale, c'est-à-dire pour un réseau idéal ne présentant qu'une seule valeur de D_{res}.*
f(D$_{res}$, t$_{DQ}$) *est une fonction noyau caractérisant la montée des cohérences DQ ^{1}H obtenue pour une seule valeur de D_{res} donnée.*

Cette forme de la distribution a permis d'ajuster les données reportées au niveau de la Figure 25 de manière satisfaisante. Pour les échantillons non-vieillis, le dépassement de $I_{DQ}(t_{DQ})$ à la valeur 0.5 n'a cependant pas été décrit de façon optimale. Les distributions $P(D_{res})$ obtenues sont reportées sur la Figure 26.a pour le composite 100 ATH et sur la Figure 26.b pour la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée.

Ces distributions ont été normées par la fraction de chaînes élastiquement actives encore présentes au sein du réseau (A), déduite des mesures de signal de relaxation transverse ^{1}H pour les échantillons non-extraits. Les distributions ainsi normées permettent de rendre compte, au fur et à mesure de la dégradation, du nombre de plus en plus faible de contraintes topologiques dans le réseau. Nous avons choisi d'utiliser l'amplitude A issue de l'analyse des fonctions de relaxation transverse ^{1}H (Partie 1, Section a.*iii*, page 139) et non celle déduite des mesures DQ ^{1}H du fait de l'importante erreur entachant les corrections apportées à S_{REF}, à l'état non-extrait, pour les durées de vieillissement les plus élevées.

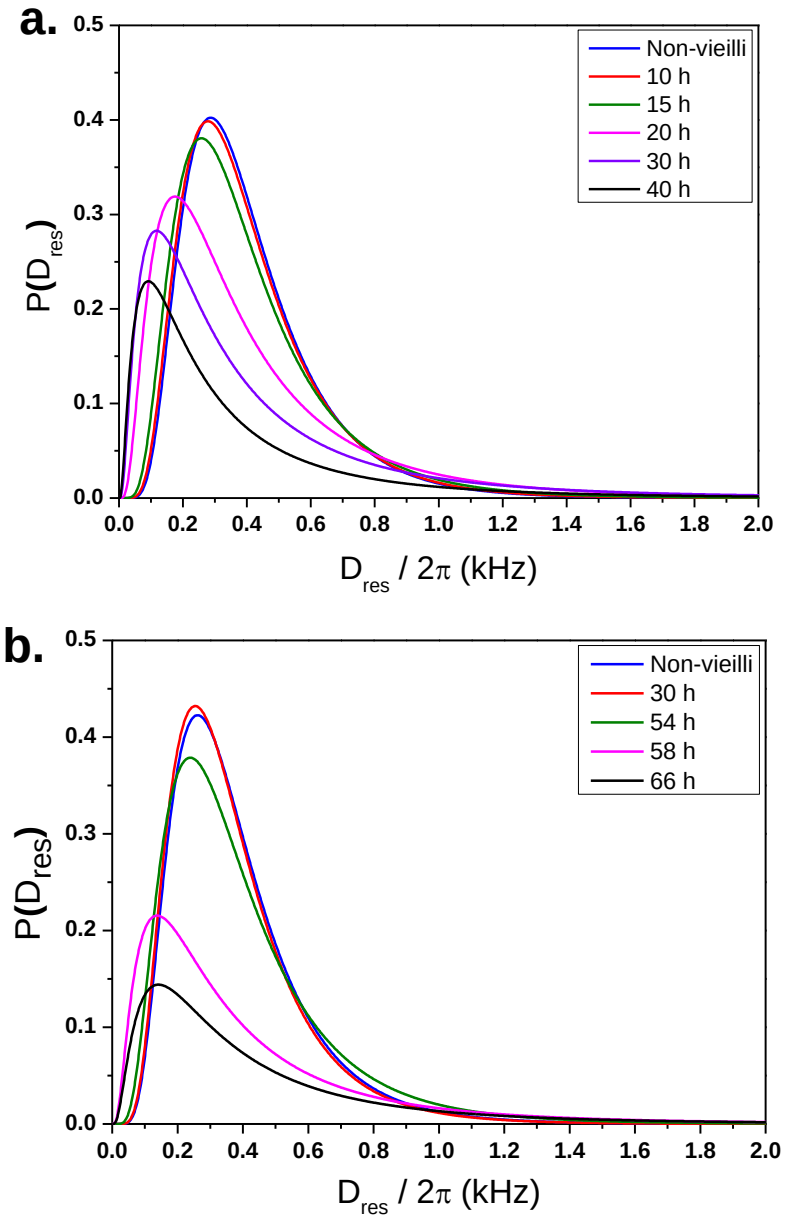


Figure 24 : Distributions de type « log-normale », $P(D_{res})$, des couplages dipolaires résiduels obtenues pour le composite (a.) ainsi que pour la matrice réticulée, non-chargée (b.) après des durées variables de thermo-oxydation à 130°C. L'aire de chaque distribution correspond à la fraction de portions de chaînes élastiquement actives dans le réseau, déduite de l'analyse du signal de relaxation transverse ^1H des échantillons non-extraits.

Les Figures 26.a et 26.b permettent d'illustrer les effets des processus de coupure de chaînes sur la distribution du couplage dipolaire résiduel D_{res} et donc, sur la distribution de la masse molaire entre contraintes topologiques. Cette distribution tend, comme mentionné précédemment, à s'élargir au fur et à mesure du temps de thermo-oxydation à 130 °C. Elle présente une proportion de couplages dipolaires faibles de plus en plus importante. Le réseau devient par conséquent de plus en plus **hétérogène** (hétérogénéités de la densité de réticulation) sous l'effet du vieillissement thermo-oxydatif.

La très faible augmentation, au cours de la thermo-oxydation, des valeurs de couplages forts (D_{res} > 800 Hz) pour $P(D_{res})$ (Figure 26), ne possède pas de réalité physique : aucune augmentation significative de la pente à l'origine de $I_{DQ}(t_{DQ})$ au cours de l'oxydation (Figures 25.a et 25.b), indicatrice de l'apparition de couplages dipolaires résiduels plus élevés, n'a été relevée. Cette augmentation de la contribution des couplages forts au niveau de $P(D_{res})$ résulte, en réalité, de la disparition ou de la diminution de l'amplitude du dépassement à 0.5 sur les courbes de montée DQ ^{1}H, $I_{DQ}(t_{DQ})$, enregistrées pour les échantillons dégradés: en l'absence du dépassement, un meilleur ajustement des données expérimentales est obtenu pour la composante de $I_{DQ}(t_{DQ})$ aux temps courts (t_{DQ} < 500 µs). Comme cette composante est relative aux couplages dipolaires résiduels élevés du réseau, ces derniers (D_{res} > 800 Hz environ) voient leur « poids » relatif augmenter dans les distributions des Figures 26.a et 26.b (entre 15 h et 20 h pour le composite 100 ATH et 50 h et 54 h pour l'EPDM réticulé, non-chargé).

La Figure 27 présente, pour le composite comme pour la matrice réticulée, non-chargée, l'évolution du paramètre σ (caractérisant l'asymétrie de la distribution) au cours de la thermo-oxydation. L'évolution avec la durée de vieillissement à 130 °C de la valeur moyenne de D_{res}, $<D_{res}>$, déduit des distributions $P(D_{res})$ est également reportée pour comparaison.

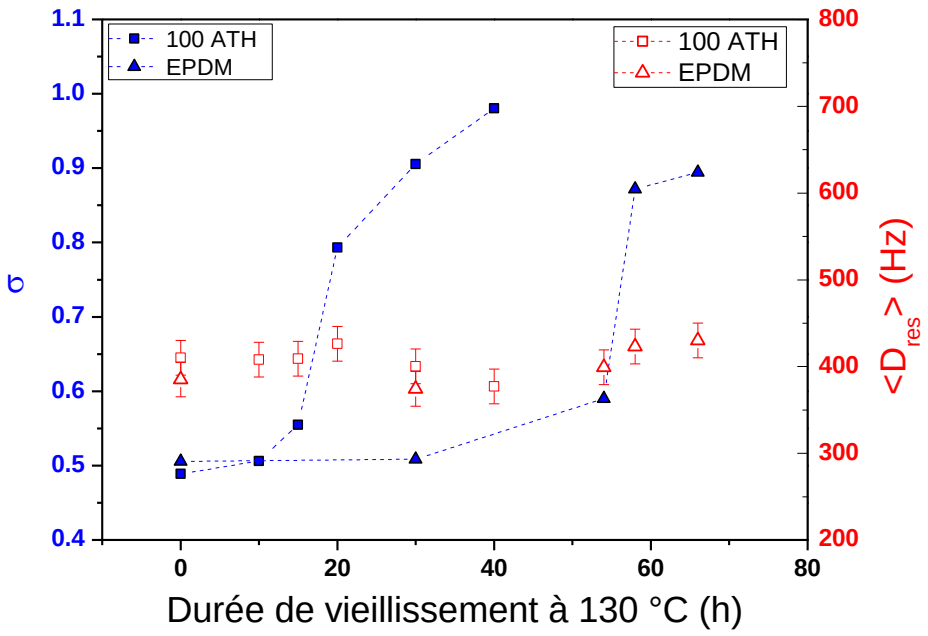


Figure 27 : Évolution du paramètre d'asymétrie σ, caractérisant l'asymétrie de la distribution $P(D_{res})$, pour le composite 100 ATH (■) et la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée (▲), au cours de la thermo-oxydation à 130 °C. L'évolution de la valeur moyenne de D_{res} ($<D_{res}>$), déduite des distributions $P(D_{res})$, a également été tracée pour comparaison (□; △).

La Figure 25 montre une augmentation importante du paramètre σ, au cours de la thermo-oxydation à 130 °C. Cette augmentation est valable pour le composite 100 ATH comme pour l'EPDM réticulé, non-chargé. Elle ne s'accompagne pas, en revanche, d'une modification significative du $<D_{res}>$ associé à ces réseaux.

Une explication provient de la procédure d'ajustement numérique des courbes $I_{DQ}(t_{DQ})$. Comme indiqué précédemment, la perte ou la diminution d'amplitude du dépassement de $I_{DQ}(t_{DQ})$ à la valeur 0.5 entraîne une augmentation « artificielle » de la contribution des couplages dipolaires élevés (D_{res} > 800 Hz) à $P(D_{res})$. Cette augmentation survient aux durées de vieillissement où les processus de coupure de chaînes génèrent des valeurs faibles de D_{res} dans la distribution. Le poids de ces couplages forts pourrait contrebalancer, en partie, l'apparition des couplages faibles lors du calcul de $<D_{res}>$, ce qui pourrait réduire la diminution de $<D_{res}>$, au cours de la thermo-oxydation.

La Figure 28 propose, pour les durées de vieillissement les plus élevées, une comparaison entre la distribution $P(D_{res})$ du composite 100 ATH et celle de la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée. Le poids relatif des couplages faibles générés par les coupures de chaînes (zones hachurées) a été déterminé par rapport à la distribution $P(D_{res})$ obtenue pour les échantillons non-vieillis, identique pour les deux systèmes.

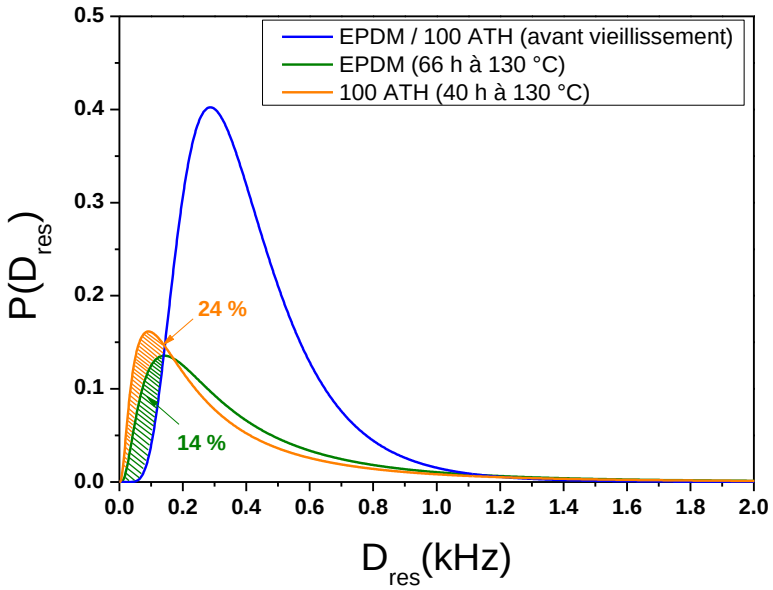


Figure 28 : Comparaison entre les distributions des couplages dipolaires résiduels, D_{res}, obtenues pour le composite 100 ATH et la matrice réticulée, non-chargée, thermo-oxydés pendant 40 h et 66 h à 130 °C, respectivement. La distribution déterminée pour le réseau d'EPDM chargé ou non-chargé, avant vieillissement, est rappelée pour comparaison. L'aire de chaque distribution correspond à la fraction de portions de chaînes élastiquement actives, déduite de l'analyse du signal de relaxation transverse ^1H pour les échantillons non-extraits. Le « poids » relatif des zones hachurées dans les distributions obtenues pour les échantillons vieillis a été déterminé (u.a.) puis reporté au niveau des domaines associés.

À partir des distributions $P(D_{res})$ présentées en Figure 28, la quantité de couplages dipolaires faibles, induits par la thermo-oxydation, a été estimée. La proportion de couplages plus faibles que ceux impliqués par le réseau non-vieilli (zones hachurées) représente **24 %**, après 40 h de thermo-oxydation à 130 °C du composite 100 ATH. Elle n'est cependant que de **14 %** pour le réseau d'EPDM réticulé, non-chargé, après 66 h de vieillissement. Après 40 h de vieillissement, une quantité plus importante de couplages dipolaires faibles a donc été formée au sein du composite 100 ATH par rapport à la matrice réticulée, non-chargée.

Cela étant, la matrice d'EPDM réticulée, après 66 h de thermo-oxydation à 130 °C, présente une fraction de défauts (portions de chaînes pendantes, espèces extractibles) équivalente voire supérieure à celle du composite 100 ATH thermo-oxydé durant 40 h (66 % $^{+}/_{-}$ 4 % pour le composite 100 ATH contre 60 % $^{+}/_{-}$ 4 % pour le réseau non-chargé). Il semble que la charge ATH n'entraîne pas qu'un démarrage précoce de l'oxydation, et donc, des coupures. Le réseau d'EPDM chargé par des particules d'ATH est, en effet, caractérisé par un plus grand nombre de zones présentant des valeurs de M_c plus élevées. Une certaine quantité de zones sont donc plus dégradées dans le réseau chargé que dans le réseau non-chargé, à fractions de « défauts » équivalentes. Ce résultat pourrait suggérer des processus de coupure de chaînes plus localisés pour le composite 100 ATH que pour la matrice non-chargée. Cette conclusion serait compatible avec un processus de dégradation initié de manière préférentielle au niveau des particules d'ATH.

b. Influence des extractibles sur la distribution du couplage dipolaire résiduel ^{1}H-^{1}H

Les courbes de montée DQ ^{1}H obtenues pour les échantillons non-extraits n'ont pas été décrites analytiquement pour plusieurs raisons. La première, mentionnée précédemment (Section a.*i*, page 155), est relative à l'importante erreur commise lors de la correction du signal $S_{REF}(t_{DQ})$ pour les échantillons les plus dégradés. Les composantes relatives aux portions de chaînes pendantes ainsi qu'aux extractibles sont, en effet, difficilement dissociables pour ces échantillons.

La seconde raison concerne la description des courbes $I_{DQ}(t_{DQ})$ (Figure 20, page 157): si, pour les échantillons extraits, une distribution asymétrique (distribution log-normale) a permis de décrire de manière satisfaisante les montées DQ ^{1}H, une distribution similaire ne permet pas de rendre compte des données obtenues pour les échantillons dégradés, mais non-extraits. En effet, au lieu d'une augmentation régulière de $I_{DQ}(t_{DQ})$ jusqu'à 0.5 (Figure 25, Page 165), deux régimes de montée de I_{DQ} semblent observés sur la Figure 20.a, pour les échantillons thermo-oxydés pendant 20 h, 30 h et 40 h à 130 °C. Un premier régime, marqué par la croissance rapide de I_{DQ} avec t_{DQ}, est observé jusqu'à $t_{DQ} \approx 2$ - 3 ms et fait ensuite place à une augmentation plus lente (second régime). La valeur plateau n'est d'ailleurs atteinte que pour des valeurs bien plus élevées de t_{DQ}, en comparaison des échantillons extraits : 10 - 12 ms environ contre 2 - 3 ms, pour les matériaux extraits.

La Figure 29 présente la comparaison des signaux $I_{DQ}(t_{DQ})$ obtenus pour le composite 100 ATH, thermo-oxydé durant 30 h à 130 °C : l'une des courbes est déterminée pour un échantillon extrait tandis que l'autre est déduite d'un échantillon non-extrait.

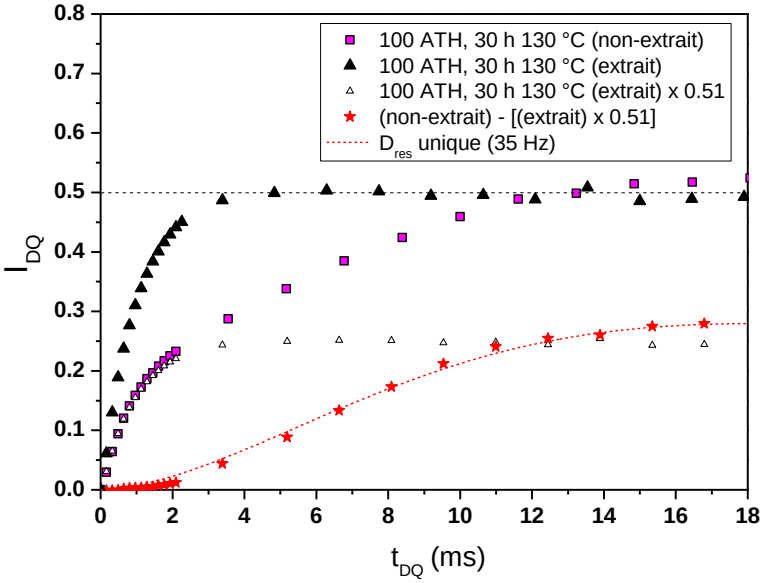


Figure 29 : Courbes de montée des cohérences DQ ^{1}H obtenues pour le composite 100 ATH, thermo-oxydé durant 30 h à 130 °C, non-extrait (■) et extrait (▲) après vieillissement. La courbe correspondant à l'échantillon extrait a été soustraite de celle déterminée pour l'échantillon non-extrait, après multiplication par un facteur d'échelle β = 0.51 (△).

La Figure 29 montre que l'extraction du composite 100 ATH, thermo-oxydé durant 30 h à 130 °C, conduit à la suppression du second régime d'augmentation de I_{DQ} avec t_{DQ}, observé au-delà de 2 - 3 ms pour le même matériau, avant extraction (▲). La montée $I_{DQ}(t_{DQ})$ obtenue pour l'échantillon extrait semble par ailleurs épouser, après multiplication par un facteur β optimisé manuellement (△), l'allure du premier régime observé sur la montée $I_{DQ}(t_{DQ})$ de l'échantillon non-extrait, pour $t_{DQ} = 2 - 3$ ms. Il est alors possible de soustraire le signal obtenu pour l'échantillon extrait, après remise à l'échelle par le facteur β, du signal obtenu pour le même échantillon non-extrait. Le résultat de cette soustraction (★) peut être décrit par un couplage dipolaire unique, $D_{res(2)}$, très faible (**35 Hz** environ).

La Figure 30 présente une comparaison entre le signal $I_{DQ}(t_{DQ})$ obtenu pour le réseau d'EPDM réticulé, non-chargé, extrait et non-extrait après 66 h de thermo-oxydation à 130 °C.

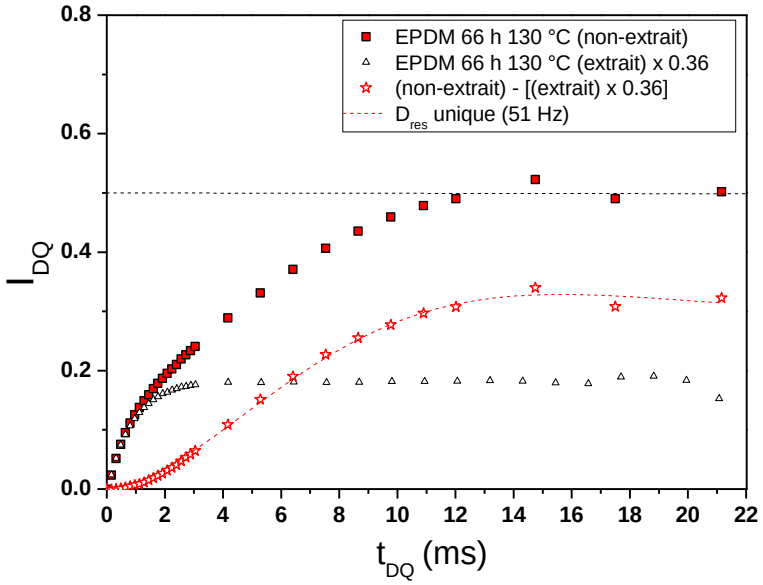


Figure 30 : Courbe de montée des cohérences DQ ^1H obtenue pour la matrice réticulée, non-chargée, thermo-oxydée pendant 66 h à 130 °C et non-extraite après vieillissement (■). La courbe correspondant au même échantillon, mais extrait cette fois, a été multipliée par un facteur d'échelle (β = 0.36) (△) puis soustraite de la courbe $I_{DQ}(t_{DQ})$ du matériau non-extrait.

La Figure 30 reprend la démarche utilisée au niveau de la Figure 29, mais pour le réseau d'EPDM non-chargé cette fois. Elle permet de montrer que le second régime de l'évolution $I_{DQ}(t_{DQ})$ de l'échantillon non-extrait ($t_{DQ} > 2 - 3$ ms) peut également être décrit pas une valeur de couplage dipolaire résiduel $D_{res(2)}$ très faible (**50 Hz**, environ). Les deux régimes de montée observés pour $I_{DQ}(t_{DQ})$, l'un rapide et l'autre lent, sont donc détectés tant pour le composite 100 ATH que pour la matrice réticulée, non-chargée.

Les valeurs de couplages ($D_{res(2)}$) associées à ce second régime de montée, aux durées de vieillissement où il est détectable pour $I_{DQ}(t_{DQ})$, sont présentées dans le Tableau 2. L'évolution de la contribution de ce régime de montée à $I_{DQ}(t_{DQ})$, avec la durée de vieillissement à 130 °C, est indiquée en Figure 31.

Composite 100 ATH		EPDM réticulé non-chargé	
à 130 °C	Dres 2	à 130 °C	Dres 2
20 h	50 Hz	58 h	64 Hz
30 h	35 Hz	66 h	51 Hz
40 h	40 Hz		

Tableau 2 : Valeurs du couplage dipolaire résiduel moyen ($D_{res(2)}$) associées à la composante de montée très lente de $I_{DQ}(t_{DQ})$, générée par le processus de thermo-oxydation à 130 °C.

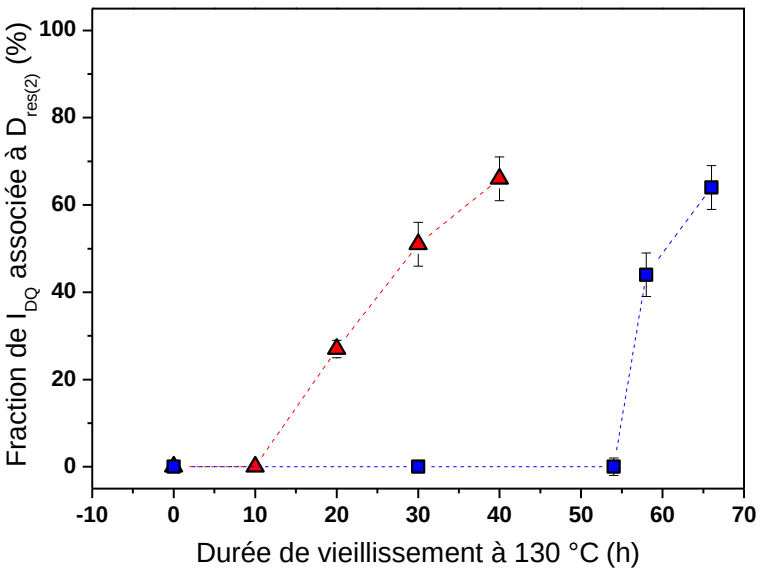


Figure 31 : Contribution du deuxième régime de montée, associée à des valeurs de $D_{res(2)}$ très faibles, à la courbe $I_{DQ}(t_{DQ})$, en fonction de la durée de vieillissement à 130 °C.

La deuxième composante de montée, associée à des valeurs de couplages très faibles, disparaît totalement lors du processus d'extraction. Par ailleurs, la contribution de cette composante à $I_{DQ}(t_{DQ})$ croît au fur et à mesure de la thermo-oxydation, à l'instar de la proportion d'espèces extractibles dans le réseau. Il semble donc logique de l'associer à la présence, au sein du réseau, d'espèces extractibles.

Cela étant, une partie des espèces extractibles ne peut conduire à l'apparition de cohérences à deux quanta ^{1}H : lorsque ces espèces sont de petites molécules (antioxydant, peroxyde notamment) ou des chaînes dont la masse molaire est inférieure à la masse molaire critique $2M_e$, leur couplage dipolaire ^{1}H-^{1}H est moyenné à zéro, du fait de leurs réorientations isotropes. Les chaînes de masse molaire élevée, lorsqu'elles sont enchevêtrées de nombreuses fois, ne peuvent être associées à une valeur de D_{res} (40 Hz – 50 Hz) aussi faible. Une valeur de $D_{res(2)}$ de 40 Hz ($<D_{res}>$ = 375 Hz pour le réseau non-vieilli) serait en effet associée à un écart entre contraintes topologiques près de 10 fois supérieure à la valeur initiale, avant vieillissement. Puisque D_{res} α $1/M_c$ et connaissant la valeur initiale de M_c dans le réseau (8000 g.mol^{-1} environ), une valeur d'environ 80 000 g.mol^{-1} serait ainsi obtenue pour la masse molaire moyenne entre ces contraintes topologiques. Cette valeur n'apparaît pas physiquement raisonnable.

Il est possible d'envisager, pour les espèces extractibles à l'origine de ces faibles valeurs de couplages dipolaires ^1H-^1H, des interactions « physiques » de leurs groupements thermo-oxydés avec la surface hydrophile des particules d'ATH. Une telle hypothèse a été émise par Shabani pour rendre compte du comportement mécanique (module d'Young) de composites EPDM / ATH thermo-oxydés[2]. Sous l'effet de ces interactions physiques, les espèces extractibles de masse molaire inférieure à $2M_e$, proches de la surface des particules d'ATH, pourraient présenter un couplage dipolaire résiduel non-moyenné à zéro, différent de celui d'une chaîne réticulée et /ou enchevêtrée (c'est-à-dire de masse molaire > 2 M_e). Cela étant, la faible quantité d'interfaces mise en jeu, dans le cas de charges micrométriques, ne permet pas de rendre compte du second régime d'augmentation de I_{DQ} avec t_{DQ} observé pour les échantillons non-extraits. Par ailleurs, nous avons montré que ce second régime est également présent au sein de l'EPDM réticulé, non-chargé, thermo-oxydé. Ce résultat écarte donc définitivement l'hypothèse de telles interactions espèces oxydées / ATH pour expliquer la seconde composante observée. (Notons, au passage, que cette constatation n'invalide pas l'hypothèse proposée par Shabani dans ses travaux).

Une autre possibilité consiste à prendre en compte les changements importants apportés au réseau d'EPDM, chargé et non-chargé, durant la thermo-oxydation : la fraction d'espèces extractibles est, pour le composite 100 ATH, de 23 % après 40 h de thermo-oxydation à 130 °C. Elle est de 28 % pour l'EPDM réticulé, non-chargé, après 66 h de vieillissement à 130 °C. Supposons, pour ces espèces extractibles, l'existence de nombreuses chaînes possédant une masse molaire de l'ordre de la masse molaire critique ($M_n \approx 2M_e$), c'est-à-dire impliquant seulement un nombre faible d'enchevêtrements. Le temps de reptation nécessaire à de telles chaînes pour s'affranchir de leur configuration initiale est donné par la relation suivante[138] :

$$\tau_{REP} = \tau_{ROUSE}\left(\frac{M}{M_e}\right)^3 \qquad (4)$$

M correspond à la masse molaire de la chaîne considérée. M_e est la masse molaire moyenne entre enchevêtrements. τ_{ROUSE} est le temps de Rouse associé au mode de relaxation le plus lent (temps de relaxation le plus long) d'une portion de chaîne comprise entre deux enchevêtrements.

En utilisant un temps de Rouse[92] de l'ordre de 10^{-7}-10^{-9} s, ainsi qu'une valeur de M de 9600 g.mol^{-1} (afin de considérer, par exemple, une chaîne enchevêtrée au minimum 4 fois), il est possible d'estimer, sur la base de l'équation *(4)* une valeur 64 ns – 6.4 µs pour τ_{REP}. Ainsi, de telles chaînes libres, de masse molaire faible, sont susceptibles de se désenchevêtrer, même partiellement, puis de se ré-enchevêtrer plusieurs fois aux échelles de temps de la mesure (quelques millisecondes)[34]. Dans un tel cas de figure, il ne sera plus possible de considérer, comme cela a été le cas depuis le début de ce manuscrit lors de l'analyse des montées des cohérences DQ ^1H, les enchevêtrements comme équivalents aux nœuds de réticulation. En effet, ces chaînes libres faiblement enchevêtrées vont pouvoir s'affranchir de leurs contraintes topologiques, aux échelles de temps de la mesure, ce qui va moyenner le D_{res} obtenu. Le D_{res} des protons d'une telle chaîne

sera donc bien plus faible que celui des protons d'une chaîne hautement enchevêtrée, présentant une anisotropie de réorientation plus élevée. Par ailleurs, la valeur de D_{res} obtenue ne pourra plus être rapportée à une masse molaire moyenne entre contraintes topologiques.

La faible valeur de $D_{res(2)}$ obtenue pour le deuxième régime de montée de $I_{DQ}(t_{DQ})$, semble donc pouvoir être attribuée à des espèces extractibles (chaînes libres) **faiblement** enchevêtrées, susceptibles de s'affranchir partiellement de leurs contraintes topologiques aux échelles de temps de la mesure. Un tel raisonnement permettrait d'expliquer la présence, pour les réseaux non-extraits, de valeurs de $D_{res(2)}$ faibles, très différentes des valeurs de D_{res} obtenues, pour ces mêmes réseaux, à l'état extrait (D_{res} = 375 Hz).

Les deux régimes observés au niveau de la courbe de montée DQ ^{1}H, $I_{DQ}(t_{DQ})$, du composite 100 ATH non-extrait (Figure 29, ■) ont déjà été rapportés dans la littérature, par Gabrielle *et al*[7]. Ces derniers ont étudié, au cours du vieillissement thermo-oxydatif à 80 °C d'un composite EPDM / ATH contenant 150 phr d'ATH, l'évolution de la montée des cohérences DQ ^{1}H. Une montée de plus en plus lente de I_{DQ} est ainsi détectée lors de la thermo-oxydation de leur matériau. Ces auteurs proposent de séparer la montée des cohérences DQ ^{1}H en deux composantes. La première, associée à une augmentation rapide de I_{DQ} avec t_{DQ}, est identique à la montée DQ ^{1}H obtenue pour le réseau d'EPDM avant vieillissement. L'amplitude de cette première composante diminue au cours du vieillissement. La seconde présente une montée des cohérences bien plus lente, avec une amplitude de plus en plus importante au cours du vieillissement thermo-oxydatif. Cette contribution a pu être décrite par une seule valeur de couplage dipolaire résiduel, D_{res}, avec une valeur de D_{res} égale à 80 Hz.

La second régime d'augmentation de I_{DQ}, précédemment mentionné, a été attribué par les auteurs à des zones fortement dégradées par les phénomènes de coupure de chaînes, dont l'étendue augmente avec la durée de thermo-oxydation. Ces zones ont été supposées centrées autour des particules d'ATH et, après 5 jours à 90 °C, leur épaisseur, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, était du même ordre de grandeur que la moitié de la distance moyenne inter-particules. Ainsi, ces auteurs ont proposé un schéma de dégradation selon lequel le processus de coupure de chaînes démarre au voisinage des charges ATH et s'étend progressivement vers les zones les plus éloignées des particules, jusqu'à atteindre la percolation de ces zones endommagées. Un tel comportement permet d'expliquer l'apparition et l'augmentation de l'amplitude de la composante associée à D_{res} = 80 Hz au niveau de l'évolution de $I_{DQ}(t_{DQ})$.

Ces conclusions sont en bon accord avec les nôtres. En effet, puisque le vieillissement démarre de manière précoce dans le composite 100 ATH, par rapport à la matrice réticulée, non-chargée, il paraît logique de situer les processus de coupure de chaînes, dans les premières étapes du vieillissement, à l'interface charge-matrice. Ces processus entraînent la création de zones très dégradées, riches en espèces extractibles. L'extraction du réseau retirerait alors la contribution de ces zones de la montée des cohérences DQ ^{1}H.

3. Conclusions

L'évolution de la topologie du réseau d'EPDM a été suivie, pour le composite 100 ATH et pour la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée, au cours du vieillissement thermo-oxydatif à 130 °C. À l'issue de la période d'induction, les processus de coupure de chaînes gouvernent la dégradation de ces deux réseaux. Ces processus entraînent l'apparition, au sein de ces systèmes, d'une fraction élevée de chaînes pendantes et d'espèces extractibles. Les produits d'oxydation majoritairement détectés, acides carboxyliques et méthyl-cétones, sont en adéquation avec ces coupures de chaînes.

Sous l'effet des processus de coupure, la distribution des contraintes topologiques devient de plus en plus hétérogène au cours de la thermo-oxydation. La contribution de plus en plus importante de couplages dipolaires faibles (*i.e.* de valeurs de M_c plus élevées) a été mise en évidence dans le cas du composite 100 ATH comme de la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée.

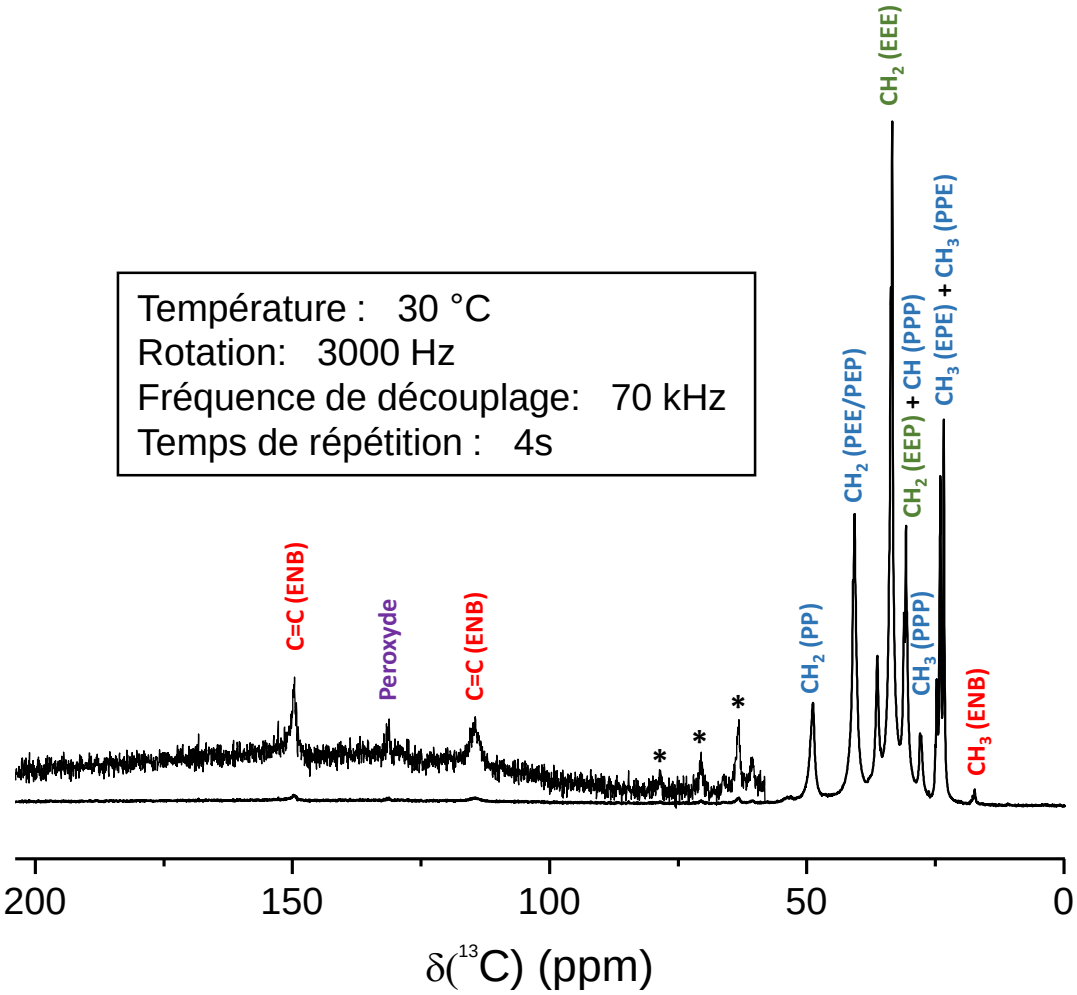
Le rôle particulier de l'importante fraction d'espèces extractibles (25 - 30 % des protons, pour les états de dégradation les plus élevés étudiés), générée au cours du vieillissement a pu être mis en évidence à l'aide des mesures de montée DQ ^{1}H. La contribution de ces espèces aux valeurs de couplage dipolaire ^{1}H-^{1}H (D_{res}) obtenues dépend, dans les réseaux, de leur masse molaire (M_n). Si la masse molaire de ces chaînes est inférieure à la masse molaire critique ($M_n < 2M_e$), leur couplage dipolaire est moyenné à zéro : ces chaînes ne contribuent qu'au signal de référence S_{REF}. Si ces chaînes sont faiblement enchevêtrées ($M_n \approx 2M_e$), alors elles contribuent au signal double quanta (S_{DQ}) d'une manière différente de celle des portions de chaînes élastiquement actives. Les valeurs de couplages dipolaires qui leur sont associées sont plus faibles, en effet, puisque ces chaînes sont susceptibles de se désenchevêtrer/ré-enchevêtrer aux échelles de temps de nos expériences RMN. Enfin, si ces chaînes sont largement enchevêtrées ($M >> 2\ M_e$), elles pourront être assimilées, du point de vue de la RMN, à des portions de chaînes élastiquement actives et présenteront des valeurs de D_{res} similaires à ces dernières.

Enfin, il est possible de discuter l'influence de la charge ATH sur l'évolution, au cours du vieillissement thermo-oxydatif, de ces réseaux chargé et non-chargé. Dans les deux cas, des phénomènes de coupure de chaînes, associés à des produits d'oxydation de nature chimique similaire ont été mis en évidence. Ces coupures ne semblent cependant pas se produire avec une cinétique identique. En effet, le composite 100 ATH se dégrade beaucoup plus tôt et de manière plus progressive, par rapport à la matrice réticulée, non-chargée, tant sur le plan de la topologie qu'en termes de structure chimique. Par ailleurs,

à niveau équivalent de « défauts » générés par l'oxydation, un plus grand nombre de masses molaires moyennes élevées entre contraintes topologiques peut être obtenu pour le composite. Un tel résultat semble indiquer une plus grande hétérogénéité de dégradation pour le composite 100 ATH que pour l'EPDM réticulé non-chargé.

Les résultats obtenus semble ainsi indiquer que les coupures de chaînes, dans le composite, démarre au voisinage de la charge puis s'étendent ensuite dans le reste de la matrice. Un tel effet serait compatible avec une accélération de la décomposition des espèces hydroperoxydes générées au cours de la thermo-oxydation, proches de la surface des charges. Ce processus écourterait la période d'induction à l'oxydation pour le composite 100 ATH par rapport à celle de l'EPDM réticulé, non-chargé.

Annexe 1 : Attribution du spectre RMN ^{13}C de l'EPDM réticulé, non-chargé et chargé par 100 phr d'ATH



Spectre RMN ^{13}C obtenu par polarisation directe ^{13}C sur l'EPDM réticulé non-vieilli. La température a été maintenue à 30°C durant l'acquisition. La fréquence de rotation a été fixée à 3000 Hz.

Chapitre 5 : Évolution du réseau d'EPDM chargé par des particules d'ATH sous vieillissement radio-oxydatif

Le chapitre précédent s'est intéressé à l'effet du vieillissement thermo-oxydatif sur des composites EPDM / ATH et, en particulier, à l'influence de la charge ATH sur ce vieillissement. Le présent chapitre traite de cette problématique dans le cadre du vieillissement sous irradiation γ.

L'effet de la radio-oxydation sur la topologie d'un réseau EPDM chargé par des particules ATH sera tout d'abord déterminé par analyse du signal de relaxation transverse ^{1}H. L'évolution de la distribution de la densité de contraintes topologiques au cours de l'irradiation sera obtenue, en parallèle, par le biais de mesures de montée des cohérences à deux quanta ^{1}H. La comparaison avec un réseau de topologie identique, mais non-chargé, irradié dans les mêmes conditions, sera systématiquement effectuée. Elle permettra de déterminer si la présence de charges influence ou non le comportement en vieillissement de l'EPDM réticulé.

Enfin, l'évolution structurale du réseau sera mise en regard des modifications chimiques subies par la matrice au cours de la radio-oxydation. Ce dernier point sera abordé par le biais d'expériences de RMN ^{1}H dite à « haute résolution » et par spectroscopie IR.

Chapitre 5

1. Évolution de la topologie du réseau chargé et non-chargé au cours de la radio-oxydation 181

a. Conditions d'irradiation et de mesures RMN ^{1}H 181

i. Choix du débit de dose 181

ii. Choix d'une température de mesure adaptée pour les expériences RMN ^{1}H 182

b. Évolution des composantes du réseau au cours du vieillissement radio-oxydatif 183

i. Influence du vieillissement radio-oxydatif sur le signal de relaxation transverse ^{1}H 183

ii. Synthèse des variations observées pour les populations de chaînes au cours de l'irradiation 188

c. Évolution de la distribution de la densité de contraintes topologiques au cours du vieillissement radio-oxydatif 190

i. Courbes de montée des cohérences DQ ^{1}H 190

ii. Évolution de la distribution de contraintes topologiques au cours du vieillissement radio-oxydatif 193

d. Conclusions concernant l'évolution structurale des réseaux d'EPDM chargés et non-chargé par des particules d'ATH au cours de l'irradiation 196

2. Évolution de la structure chimique du réseau chargé et non-chargé par des particules d'ATH au cours du vieillissement radio-oxydatif 198

a. Discussion des mécanismes de radio-oxydation du réseau élastomère 198

i. Cinétique d'oxydation par spectroscopie IR 198

ii. Mesure de la fraction de protons diéniques par RMN ^{1}H dite « haute résolution » 200

b. Corrélation entre évolution chimique et structurale du réseau élastomère chargé ou non-chargé 204

3. Discussions concernant l'effet de la charge ATH sur les vieillissements radio-oxydatif et thermo-oxydatif 209

a. Cas du vieillissement radio-oxydatif 209

b. Comparaisons entre vieillissement radio-oxydatif et thermo-oxydatif : effet des charges ATH sur le vieillissement 210

1. Évolution de la topologie du réseau chargé et non-chargé au cours de la radio-oxydation

a. Conditions d'irradiation et de mesures RMN ^{1}H

i. Choix du débit de dose

Le composite 100 ATH et la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée, ont été exposés au rayonnement γ à une température de 50 °C correspondant à la température maximale d'usage pour les câbles en bâtiment réacteur des centrales nucléaires. Deux débits de dose ont été considérés : un premier de 0.2 kGy.h^{-1}, permettant d'obtenir des doses intégrées de 30 kGy et 60 kGy. Ces deux doses correspondent à des doses représentatives de conditions d'utilisation dites normales, dans le sens où un câble présent au sein du bâtiment réacteur cumule, au terme de sa durée de vie, une dose intégrée d'environ 60 kGy. Le second débit de dose (0.8 kGy.h^{-1}) a permis d'atteindre des doses intégrées de 150 kGy et 300 kGy. Ces doses, plus élevées, permettront d'étudier les modifications mises en jeu lors d'un hypothétique accident au niveau du réacteur.

La comparaison de la topologie de réseaux ayant été irradiés à des débits de dose différents peut poser la question de l'unicité des mécanismes de dégradation radio-oxydative. Ces derniers sont susceptibles d'évoluer avec le débit de dose, notamment si celui-ci devient suffisamment élevé pour que la dégradation soit contrôlée par la diffusion de l'oxygène dans le matériau[71]. Les profils d'oxydation enregistrés pour nos échantillons après irradiation (Annexe 1) montrent cependant que tel n'est pas le cas. En effet, quels que soient le débit de dose et la dose intégrée considérés, l'oxydation est homogène au sein de nos matériaux. Par ailleurs, la différence de débit de dose mise en jeu ici est relativement faible : les travaux de Sarac *et al* peuvent également être utilisés comme élément de réponse. Ces travaux ont porté sur l'effet du débit de dose ainsi que de la température d'irradiation sur la dégradation de réseaux EPDM/EVA (80/20 % en masse, taux de cristallinité 0.7 %), caractérisés par un taux de charges ATH élevé (100 phr). Se basant sur la modification de la contrainte à la rupture au cours de l'irradiation, les auteurs ont montré une évolution quasi-similaire de cette grandeur pour des composites irradiés à 200 Gy.h^{-1} et à 740 Gy.h^{-1} (à 25 °C)[125].

Ainsi, la différence de débit de dose entre les différents échantillons que nous considérerons sera supposée négligeable dans la suite de ce chapitre.

ii. Choix d'une température de mesure adaptée pour les expériences RMN ^1H

Les mesures de RMN ^{1}H n'ont pas pu être réalisées à 90 °C, comme dans le cas de l'étude des effets de la thermo-oxydation, présentée au chapitre précédent. Un vieillissement des échantillons les plus irradiés (150 kGy et 300 kGy), au cours de l'expérience RMN, a en effet été observé à cette température, comme le montre la Figure 1. Ce vieillissement thermo-oxydatif a entraîné une augmentation de l'amplitude des composantes de relaxation aux temps intermédiaires (5 ms < 2τ < 10 ms) et longs (2τ > 10 ms), attribuées aux espèces mobiles (chaînes pendantes et extractibles) du matériau. Cet effet a été observé dans le cas du composite 100 ATH comme dans celui de la matrice réticulée, non-chargée, pour des doses intégrées de 150 kGy et 300 kGy.

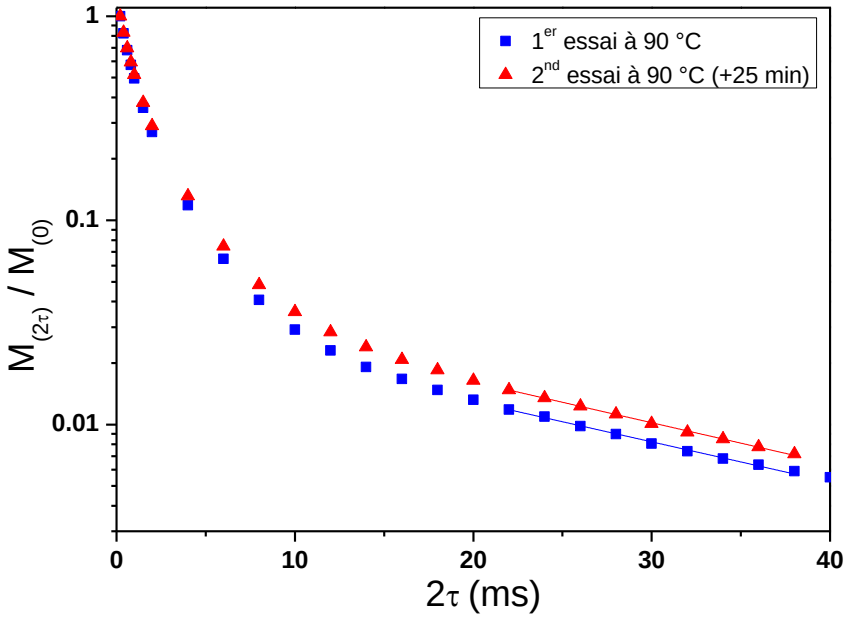


Figure 1 : Signaux de relaxation transverse ^1H déduits des mesures d'échos de Hahn et de CPMG réalisées à 90 °C pour un composite 100 ATH ayant reçu une dose intégrée de 300 kGy. Une deuxième expérience (▲) a été réalisée 25 minutes après la première (■).

Une possible explication serait que l'élévation de la température au-delà de 50 °C entraîne la dégradation d'espèces formées au cours de l'irradiation, en particulier des hydroperoxydes. Un tel effet a été mis en évidence par Assink *et al* pour un poly(éthylène) irradié[76], enrichi en carbone ^{13}C. La disparition des hydroperoxydes formés au cours de l'irradiation, au profit de fonctions alcools secondaires (Figure 2), avait ainsi été suivie en temps réel par RMN ^{13}C. La décomposition de ces hydroperoxydes est également susceptible d'entraîner l'amorçage de nouveaux processus d'oxydation en chaîne[64-74], comme indiqué en Figure 2.

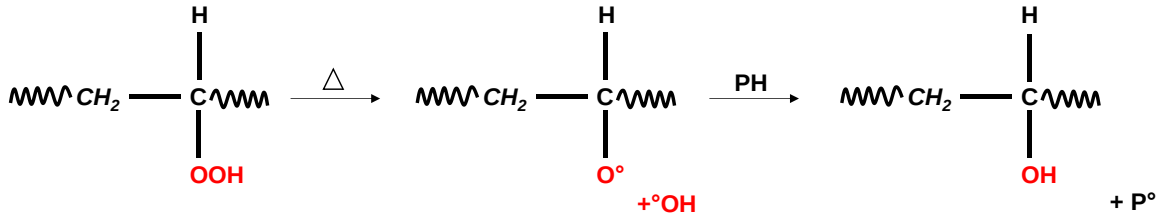


Figure 2 : Décomposition des hydroperoxydes sous l'effet de la température conduisant, dans le cas du poly(éthylène), à la formation de groupements alcools secondaires et à l'amorçage de la réaction d'oxydation en chaîne.

Ce mécanisme constitue une cause vraisemblable, dans notre cas, aux modifications observées au niveau du signal de relaxation transverse ^{1}H au cours de l'expérience à 90 °C. La démarrage de l'oxydation en chaîne devrait, en effet, s'accompagner d'un fort phénomène de coupure de chaînes, dont la prédominance lors du vieillissement thermo-oxydatif de nos matériaux a déjà été montré, à 130 °C (Chapitre 4). Ces coupures de chaînes induisent une augmentation de la fraction d'espèces mobiles (portions de chaînes pendantes et espèces extractibles) dans le réseau, ce qui est bien le cas au niveau de la Figure 1. La température de mesure a été réduite à 70 °C pour les mesures de RMN ^{1}H suivantes. Une telle température permet l'absence de modification du signal de relaxation transverse ^{1}H durant 2 h environ, temps nécessaire à la réalisation des mesures les plus longues après optimisation de leurs durées d'accumulation.

b. Évolution des composantes du réseau au cours du vieillissement radio-oxydatif

i. Influence du vieillissement radio-oxydatif sur le signal de relaxation transverse ^{1}H

De la même manière qu'au cours du Chapitre 3 (Partie 1, Section a.*ii*, page 90), le signal de relaxation transverse ^{1}H a été enregistré, à 70 °C, par le biais des séquences d'écho solide, d'écho de Hahn et de CPMG. Les signaux de relaxation transverse ^{1}H enregistrés par la séquence d'écho solide sont présentés sur la Figure 3.a, pour le composite 100 ATH et sur la Figure 3.b pour l'EPDM non-chargé.

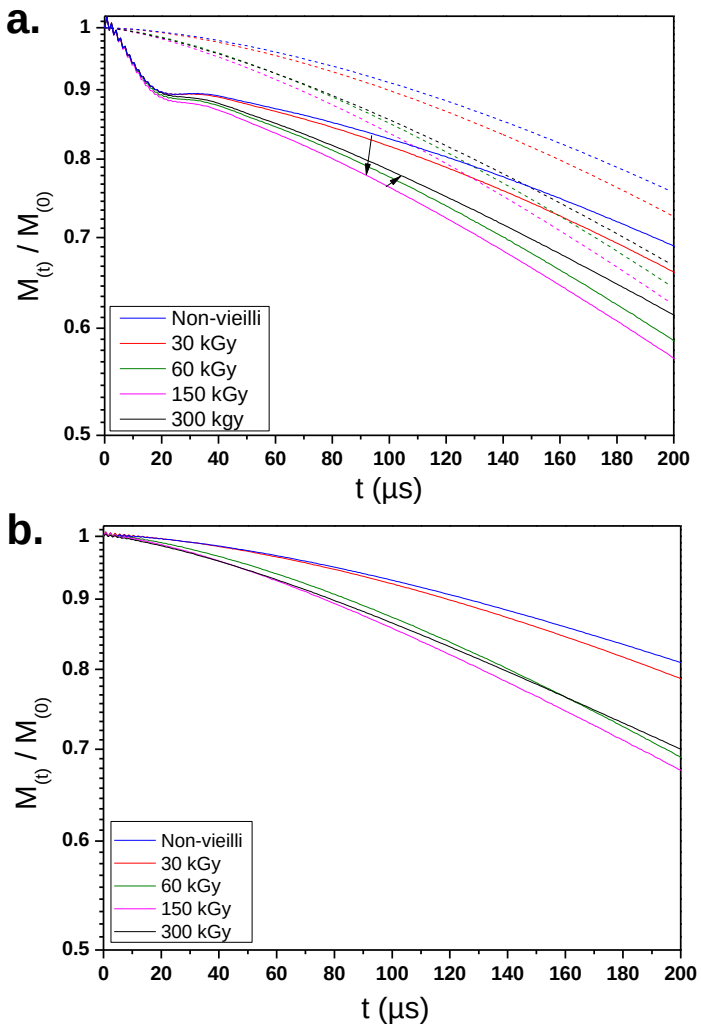


Figure 3 : Signal de relaxation transverse ^1H obtenu par la séquence d'écho solide appliquée à 70 °C au composite 100 ATH (a.) et à la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée (b.). Les échantillons ont été irradiés à 50 °C pour atteindre des doses intégrées variables. Les traits en pointillés, sur la Figure 3.a, correspondent à l'ajustement de la contribution des protons de la matrice à la relaxation. L'amplitude de cette contribution a été ramenée à 1.

Les Figures 3.a et 3.b présentent des évolutions du signal de relaxation transverse ^1H quasiment similaires pour le composite 100 ATH et pour la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée. Aucune modification significative du signal n'est observée entre 0 et 30 kGy. Par la suite, de 30 à 150 kGy, une relaxation de plus en plus rapide de la composante de relaxation attribuée aux portions de chaînes élastiquement actives du réseau est relevée. Nous pouvons envisager que cette relaxation plus rapide corresponde à une augmentation de la densité de contraintes topologiques, entrainant une augmentation du couplage dipolaire ^1H-^1H résiduel des protons des chaînes élastiquement actives ainsi qu'une dynamique plus lente pour ces portions de chaînes. La valeur de D_{res} serait alors plus élevée et celle de T_2 plus petite. Il serait aussi possible de n'attribuer cet effet qu'à une modification de la dynamique segmentaire de ces portions de chaînes, sous l'effet d'interactions des produits d'oxydation entre eux (seul une valeur de T_2 plus faible serait alors observée)[128].

L'hypothèse de la chimie-cristallisation sous irradiation[139], reportée par exemple dans le cas d'un EPDM irradié sous flux neutronique peut ici être écartée : à 70 °C, aucune composante de relaxation supplémentaire associée à des protons de régions cristallines (t < 20 µs) n'apparaît sur le signal issu de l'écho solide. Cette observation n'est pas non-plus réalisée à 30 °C. L'hypothèse d'une éventuelle oxydation des chaînes, diminuant à 70 °C la vitesse de leurs réorientations et donc leur valeur de T_2, peut également être abandonnée. Nous montrerons, en effet, au cours du Chapitre 7, que la hausse de la température au-delà de 50 °C fait disparaître l'effet de l'oxydation sur le signal de relaxation transverse ^{1}H aux temps courts. La relaxation plus rapide, à 60 kGy et 150 kGy, pour la composante associée aux portions de chaînes élastiquement actives, semble donc pouvoir être rapportée à un phénomène de réticulation.

Pour la dose intégrée la plus élevée (300 kGy), la relaxation aux temps courts s'effectue de manière plus lente qu'à 150 kGy, tant pour le composite 100 ATH que pour la matrice réticulée, non-chargée. Ce dernier résultat pourra être relié aux observations réalisées sur les Figures 4.a et 4.b, présentant le signal de relaxation transverse ^{1}H obtenu aux temps plus longs (t > 200 µs), accessibles par les séquences d'écho de Hahn et de CPMG. Comme indiqué au cours du Chapitre 4 (Partie 1, Section a.*i*, page 124), l'amplitude des échos de Hahn a été multipliée par un facteur **α** déduit de la valeur à t = 200 µs du signal d'écho solide. Cette correction permet de tenir compte de la relaxation des protons entre 0 et 200 µs. L'amplitude des échos enregistrés en CPMG a quant à elle été multipliée de façon à ce que l'amplitude de l'écho obtenu pour 2τ = 2 ms coïncide avec celle de l'écho de Hahn déterminé pour le même temps.

Les Figures 5.a et 5.b présentent l'évolution des fractions de protons des portions de chaînes pendantes (B) et d'extractibles (C) au sein des réseaux au cours de l'irradiation. Ces fractions ont été déduites de l'ajustement des signaux de relaxation transverse des Figures 4.a et 4.b par une fonction bi-exponentielle pour 2τ > 5 ms :

$$M_{(t)} = [\delta\,(1 - C)]e^{-\frac{t}{T_{2B}}} + Ce^{-\frac{t}{T_{2C}}} \quad (1)$$

C est l'amplitude de la composante de relaxation transverse relative aux espèces extractibles (C).
T_{2B} correspond au temps de relaxation transverse de la composante associée aux portions de chaînes pendantes et T_{2C}, à celui de la composante associée aux espèces extractibles.
δ est un facteur correspondant au ratio $\frac{B_e}{A_e+B_e}$. Il a été déterminé à partir des fractions de portions de chaînes pendantes (B_e) et de chaînes élastiquement actives (C_e) déterminées sur les mêmes échantillons irradiés, extraits dans le xylène avant mesure selon le protocole détaillé dans le Chapitre 2 (Partie 4, Section b.*i*, page 84).

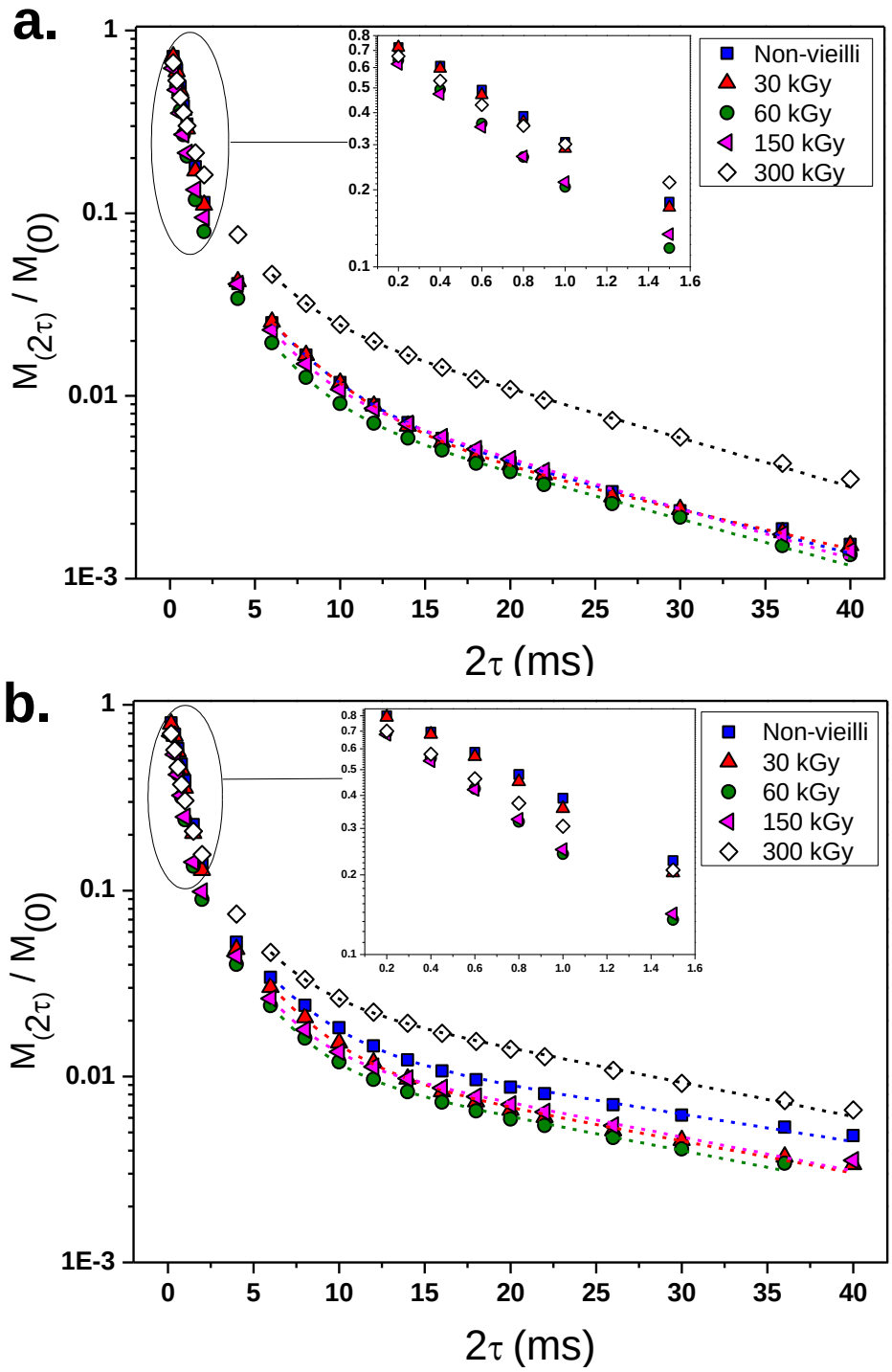


Figure 4 : Signaux de relaxation transverse ^1H obtenus à 70 °C par le biais des séquences d'écho solide, d'écho de Hahn et de CPMG appliquées au composite 100 ATH (a.) et à la matrice réticulée, non-chargée (b.). Les échantillons ont été irradiés pour atteindre diverses doses intégrées. Les traits en pointillés correspondent à l'ajustement des données selon l'équation (1). Le rapport **δ** *(rapport des fractions de portions de chaînes pendantes et de chaînes élastiquement actives) a été calculé lors de l'analyse des signaux de relaxation transverse obtenus pour les mêmes échantillons,* **extraits** *dans le xylène après irradiation à 50 °C (Annexe 2).*

Il est possible, à partir de la Figure 4 et de la Figure 5, de suivre l'évolution de l'amplitude des composantes relaxants aux temps intermédiaires (5 ms < 2τ < 10 ms) et longs (2τ > 10 ms), pour le composite 100 ATH et l'EPDM réticulé, non-chargé, au fur et à mesure de l'irradiation. Jusqu'à 60 kGy, aucune évolution significative de ces amplitudes n'est observée. À partir de 150 kGy, une augmentation de 2 % environ de la fraction de chaînes pendantes est détectée, sans qu'une évolution significative de la fraction d'extractibles ne soit relevée. À 300 kGy, une proportion importante (22 %) de portions de chaînes pendantes peut être relevée. Elle s'accompagne d'une fraction d'extractibles deux fois plus élevée que dans le réseau initial (3.5 % environ au lieu de 1.5 % environ). Une telle augmentation peut être attribuée à des phénomènes de coupure de chaînes.

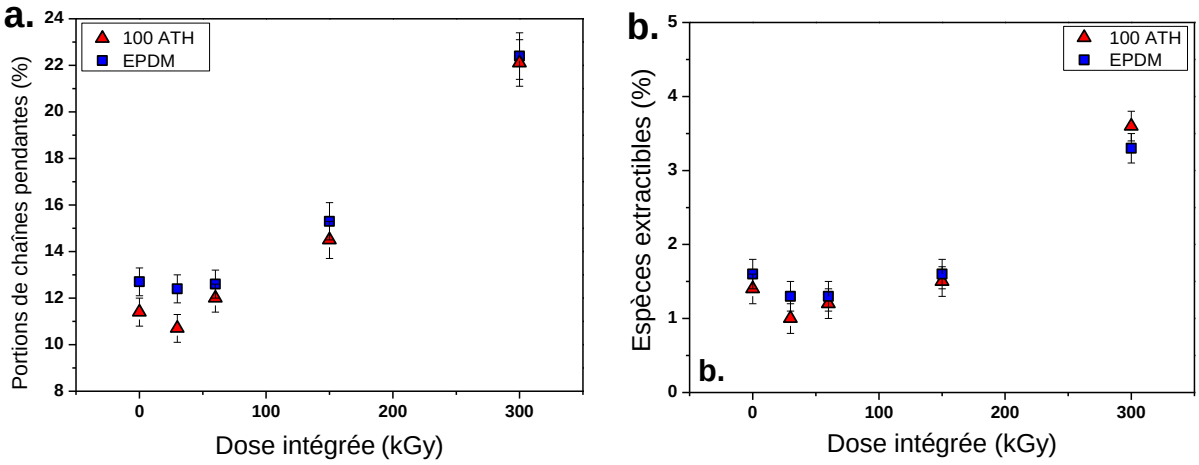


Figure 5 : Évolution, avec la dose intégrée, des proportions de portions de chaînes pendantes (a.) et d'extractibles (b.) pour le composite 100 ATH (▲) et l'EPDM réticulé, non-chargé (■), irradiés à 50 °C.

Les signaux de relaxation transverse ^{1}H indiquent également que les modifications observées aux temps courts (0.2 ms < 2τ < 2 ms), présentées dans les encadrés des Figures 4.a et 4.b, présentent une évolution identique à celle relevée au niveau des signaux de relaxation déduits de l'écho solide (Figure 3). Dans les deux cas, de 0 à 30 kGy, la relaxation n'est pas modifiée. Cette dernière devient ensuite de plus en plus rapide, entre 30 et 60 kGy, pour la composante de relaxation relative aux protons des chaînes élastiquement actives. Ce résultat est donc en accord avec celui obtenu par écho solide attribué à l'existence d'un phénomène de réticulation, dans le réseau entre 30 et 60 kGy. Une fois atteint 150 kGy, cet effet commence à s'inverser et une relaxation plus lente est observée, à 300 kGy, pour les protons des chaînes élastiquement actives. Cette relaxation plus lente pourrait provenir des phénomènes de coupure de chaînes, entraînant l'apparition d'une fraction significative de portions de chaînes pendantes et d'extractibles dans le réseau (Figures 5.a et 5.b). Ces dernières viennent s'ajouter aux contributions des chaînes élastiquement actives aux temps courts, à ces mêmes doses intégrées.

À première vue, l'introduction de la charge dans le réseau ne semble pas modifier le comportement sous irradiation du composite 100 ATH, par rapport à celui de la matrice réticulée, non-chargée. Cette conclusion doit cependant encore être vérifiée au niveau de la distribution de la densité de réticulation, ainsi qu'au niveau de l'évolution de la structure chimique des réseaux irradiés.

ii. Synthèse des variations observées pour les populations de chaînes au cours de l'irradiation.

Les résultats déduits de l'analyse du signal de relaxation transverse ^{1}H montrent une évolution du réseau, au cours du vieillissement, plus complexe en radio-oxydation qu'en thermo-oxydation.

Avant 30 kGy, aucune variation significative ne peut être relevée, ce qui suggère l'existence d'une période d'induction au vieillissement.

De 30 à 60 kGy, la relaxation de plus en plus rapide observée aux temps courts du signal de relaxation ($t < 2$ ms) peut être attribuée à des processus de réticulation. Les travaux de Maxwell *et al* sur des réseaux de PDMS chargés par des particules de silice et irradiés[140], sujets à un fort phénomène de réticulation au cours de l'irradiation, peuvent être comparés aux nôtres. Le signal de relaxation transverse ^{1}H de leurs réseaux présente, aux temps courts ($t < 2$ ms), une relaxation de plus en plus rapide avec l'irradiation, tandis que le reste du signal aux temps longs ($t > 5$ ms) varie peu. Un tel processus de réticulation serait favorisé, dans le cas de l'EPDM, par la présence d'unités diène résiduelles au sein du réseau[51]. Le comportement, au cours de l'irradiation, de cette fraction d'unités diène sera analysé ultérieurement dans ce chapitre (Partie 2, Section a.*ii*, page 203).

Entre 60 kGy et 150 kGy, le signal de relaxation aux temps courts n'évolue que très peu, tandis que la fraction de chaînes pendantes au sein des réseaux augmente très légèrement (2 % environ). Ce résultat pourrait indiquer la coexistence d'actes de réticulation et de coupures de chaîne, au sein du réseau, laissant les fractions de portions de chaînes globalement invariantes.

Après 150 kGy, les coupures de chaînes prédominent : la fraction d'espèces mobiles (chaînes pendantes et extractibles) augmente de manière importante, tandis que la relaxation aux temps courts commence à s'effectuer de manière plus lente, à l'instar des résultats obtenus en thermo-oxydation. La fraction d'extractibles détectée (de l'ordre de 3 – 4 %) est très proche de celle obtenue par De Almeida (4 - 5 %), à dose intégrée identique (300 kGy), sur des échantillons similaires. Ces derniers correspondent en effet à une matrice d'EPDM amorphe, de même composition que la nôtre, non-chargée ou chargée par 150 phr d'ATH[6].

L'étude du signal de relaxation transverse ^{1}H a permis d'obtenir avec précision l'amplitude des fractions des différents types de chaînes du réseau. Sous l'effet de l'irradiation, le composite 100 ATH et la matrice réticulée, non-chargée, sont soumis tant à des coupures de chaînes qu'à des actes de réticulation. Afin de mieux discuter cette réticulation, les résultats des expériences de montée des cohérences DQ ^{1}H réalisées sur ces échantillons vont maintenant être présentés.

c. Évolution de la distribution de la densité de contraintes topologiques au cours du vieillissement radio-oxydatif

i. Courbes de montée des cohérences DQ ^1H

L'évolution, au cours de la radio-oxydation, de la distribution de la densité de contraintes topologiques du composite 100 ATH et de la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée va être décrite dans cette section. Pour ce faire, la séquence de Baum et Pines, améliorée par Saalwächter[42], a de nouveau été utilisée. Les courbes de montée des cohérences DQ ^{1}H ont été enregistrées à l'aide de conditions identiques à celles du Chapitre 4, consacré à la thermo-oxydation. Seule la température de mesure, fixée à 70 °C, a été modifiée.

Le résultat de ces mesures de montée des cohérences DQ ^{1}H est présenté sur la Figure 6 pour le composite 100 ATH et le réseau d'EPDM chargé et non-chargé. Afin d'améliorer la clarté des graphiques, les courbes ont été séparées en fonction de la dose intégrée reçue. Les Figures 6.a, 6.b, 6.c et 6.d présentent ainsi les résultats obtenus pour des doses de 30, 60, 150 et 300 kGy.

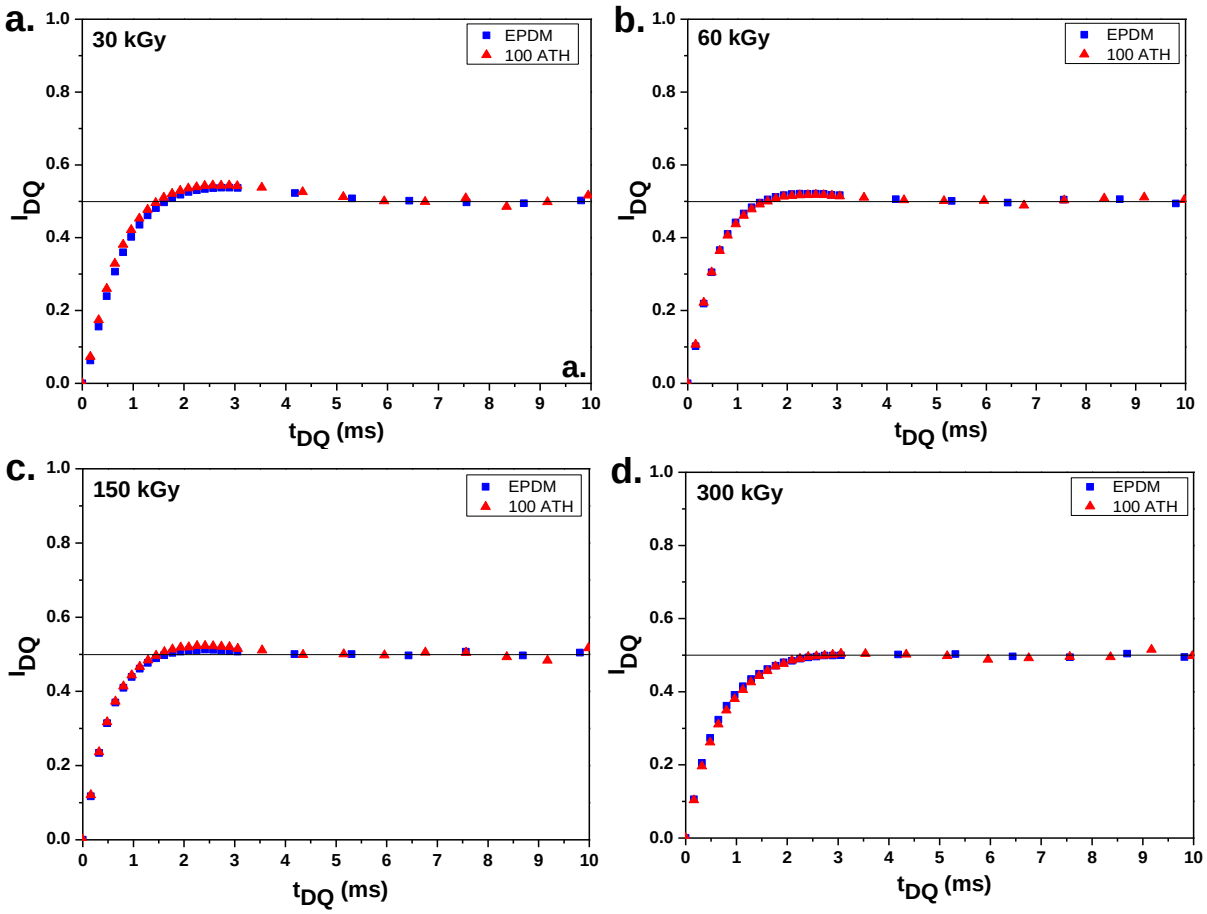


Figure 6 : Courbes de montée des cohérences DQ ^1H, $I_{DQ}(t_{DQ})$, obtenues à 70 °C par la séquence de Baum et Pines, améliorée par Saalwächter, appliquée au composite 100 ATH (▲) et à la matrice réticulée, non-chargée (■). Ces échantillons ont été radio-oxydés à 50 °C jusqu'à des doses intégrées de 30 (a.), 60 (b.), 150 (c.) et 300 kGy (d.).

L'indépendance à la température des courbes de montée des cohérences DQ ^{1}H à 70 °C, pour les échantillons irradiés, a préalablement été vérifiée entre 50 et 80 °C (Annexe 3). Rappelons que cette indépendance à la température est obtenue lorsque la fonction d'autocorrélation atteint un plateau. Ce plateau traduit l'activation thermique de la totalité des mouvements de réorientation des portions de chaînes élastiquement actives et indique que la température n'est pas suffisante pour entraîner des mouvements de grande amplitude des contraintes topologiques situées à leurs extrémités.

Les Figures 6.a, 6.b, 6.c et 6.d montrent une superposition quasi-parfaite des courbes de montée des cohérences DQ ^{1}H pour le composite 100 ATH et l'EPDM réticulé, non-chargé, quelle que soit la dose intégrée considérée. Ce résultat est surprenant, compte-tenu des variations observées dans le cas de la thermo-oxydation : il indique une distribution de la densité de réticulation évoluant de la même manière, au cours de l'irradiation, avec ou sans particules d'ATH dans le réseau. Les particules d'ATH n'ont donc aucune influence sur l'évolution de la topologie du réseau d'EPDM. Cette conclusion est valable pour toutes les doses intégrées jusqu'à 300 kGy.

Dans le cas des travaux de Planes[3] comme de ceux de De Almeida[6], l'évolution de la densité de réticulation a été déduite de la mesure des taux de gonflement. À l'état initial, la matrice réticulée, non-chargée, et le composite 150 ATH présentent des valeurs distinctes de taux de gonflement. Toutefois, ramenés à leur valeur initiale, ces taux évoluent avec la dose intégrée de manière très similaire pour le composite et la matrice seule (semi-cristalline pour Planes et amorphe pour De Almeida). Le débit de dose utilisé par ces auteurs est très similaire au nôtre (≈ 1 kGy.h^{-1}) et la température d'irradiation inférieure (25 ° C et 20 ° C, respectivement). Ce résultat indique donc également, dans leur cas, l'absence d'effet de la charge lors du vieillissement sous irradiation γ (au moins jusqu'à des doses de 500 kGy). Notons que ces résultats ont été obtenus par le biais de mesures de gonflement. La discussion tenue dans le Chapitre 3 a rappelé les difficultés pouvant être rencontrées par l'expérimentateur cherchant à comparer les densités de réticulation d'un réseau chargé et non-chargé par le biais de telles mesures. Par ailleurs, dès 300 kGy, nous verrons, par nos mesures de spectroscopie IR (Partie 2, Section b.*i*, page 198), que les réseaux sont déjà partiellement oxydés, ce qui pourrait décroître l'affinité solvant / matrice et donc affecter l'équilibre de gonflement[127]. Les interprétations réalisées par ces auteurs, aux doses intégrées plus élevées que 500 kGy, seront donc considérées avec prudence.

La Figure 7.a présente l'évolution pour la matrice réticulée, non-chargée, de la montée DQ ^{1}H au cours du vieillissement radio-oxydatif. La Figure 7.b correspond à un agrandissement de la Figure 7.a dans le régime des temps courts ($t_{DQ} < 2.5$ ms).

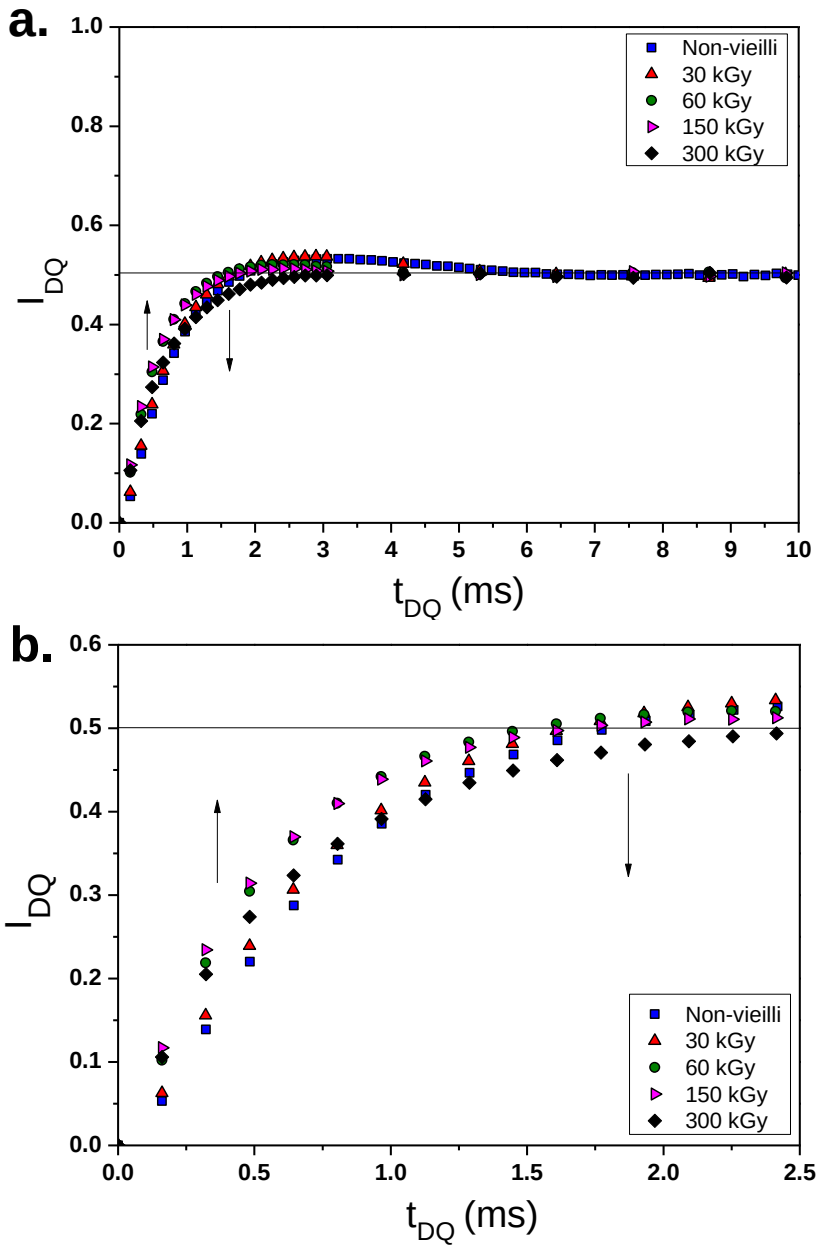


Figure 7 : Courbes de montée des cohérences DQ ^{1}H, $I_{DQ}(t_{DQ})$, obtenues à 70 °C pour la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée. Les échantillons ont été radio-oxydés, à 50 °C, pour des doses intégrées variables.

La modification de la montée des cohérences DQ ^{1}H au cours de l'irradiation traduit la présence, sur les Figures 7.a et 7.b, d'actes de réticulation et de coupures de chaînes. Notons, avant de détailler ces phénomènes, que les modifications entre 0 et 30 kGy sont trop faibles pour être interprétées. Couplée aux résultats obtenus par le biais de la relaxation transverse ^{1}H sur ces mêmes matériaux, cette observation indique que cette dose intégrée correspond majoritairement à une période d'induction au vieillissement.

De 30 kGy à 150 kGy, deux phénomènes semblent coexister : le dépassement de I_{DQ} à 0.5, initialement observé pour 2 ms < t_{DQ} < 5 ms, commence à disparaître, tandis que la vitesse de montée des cohérences DQ ^{1}H aux temps courts (t_{DQ} < 1 ms) atteint un maximum pour 150 kGy. Ces deux résultats sont compatibles avec celui obtenu lors de l'analyse des signaux de relaxation transverse ^{1}H, à savoir que des actes de réticulation dominent le signal $M_{(2\tau)}/M_0$ aux temps courts jusqu'à une dose de 150 kGy environ. Par ailleurs, on peut rappeler la présence de coupures entre 60 et 150 kGy : la fraction de chaînes pendantes augmente légèrement, de 2 % environ. Il y aurait donc, entre ces doses intégrées, co-existence entre coupures et actes de réticulation. Ces deux processus contribuent vraisemblablement à une distribution plus importante de la densité de réticulation. Il en résulte une distribution de D_{res} plus large et donc, la perte du dépassement de I_{DQ} à 0.5 pour des doses supérieures à 60 kGy : le réseau devient de plus en plus hétérogène sous l'effet de ces deux phénomènes.

Enfin, pour la dose la plus élevée (300 kGy), la vitesse de montée de $I_{DQ}(t_{DQ})$ aux temps courts (t_{DQ} < 1 ms) diminue par rapport au maximum atteint à 150 kGy alors que le dépassement de $I_{DQ}(t_{DQ})$ à 0.5 n'est plus observé. Le poids relatif aux couplages dipolaires faibles commence à augmenter, ce qui se traduit par une atteinte plus tardive, pour $I_{DQ}(t_{DQ})$ du plateau à 0.5. Cette dernière observation traduit la prédominance des processus de coupure de chaînes sur celui de réticulation pour les doses d'irradiation les plus élevées. La forte augmentation de chaînes pendantes (de 15 % pour 150 kGy à 22 % pour 300 kGy) et des extractibles (de 1.5 % à 150 kGy à 3.5 % à 300 kGy), relevée sur le signal de relaxation transverse ^{1}H, est en accord avec cette interprétation.

ii. Évolution de la distribution de contraintes topologiques au cours du vieillissement radio-oxydatif

L'ajustement de la montée des cohérences DQ ^{1}H va permettre d'obtenir une description plus quantitative des phénomènes décrits dans la section précédente. Les Figures 8.a et 8.b présentent un exemple d'ajustement des données obtenues pour le composite 100 ATH irradié, non-extrait, une distribution log-normale de la densité de réticulation étant utilisée pour décrire la distribution des couplages dipolaires D_{res}.

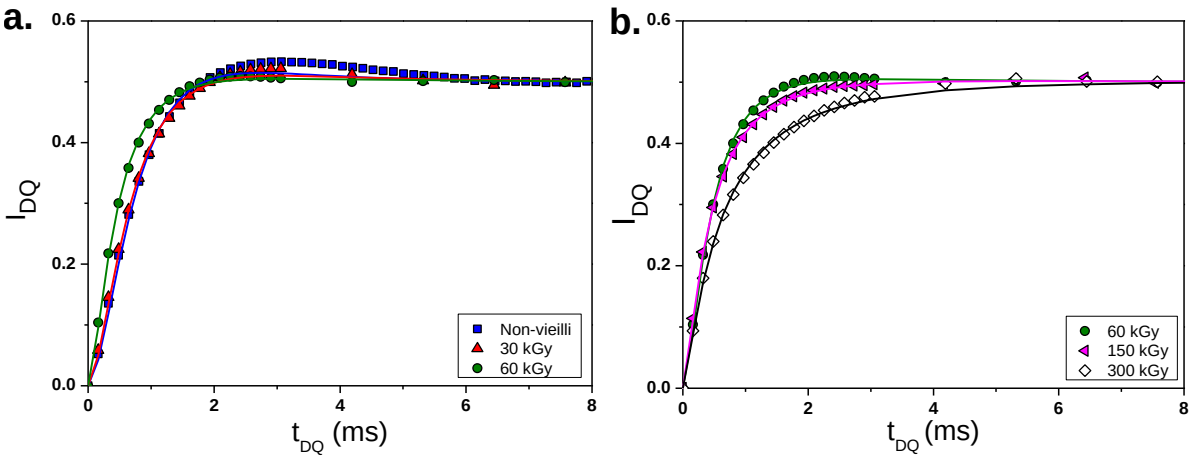


Figure 8: Courbes de montée des cohérences DQ ^{1}H obtenues au cours de la radio-oxydation du composite 100 ATH. L'ajustement des données a été réalisé à l'aide d'une distribution « log-normale » du couplage dipolaire, D_{res}. Les faibles doses intégrées (0 – 60 kGy) (a.) sont séparées, pour plus de clarté, des doses plus élevées (60-300 kGy) (b.)

L'ajustement des courbes $I_{DQ}(t_{DQ})$ a été réalisé au moyen d'une distribution log-normale du couplage dipolaire D_{res} et d'une fonction noyau, caractérisant la montée des cohérences DQ ^{1}H obtenue pour une seule valeur de D_{res}, en utilisant l'expression introduite au Chapitre 3 :

$$I_{DQ}(t_{DQ}) = \int_0^{D_{Stat}} \boldsymbol{P(D_{res})f(t_{DQ}, D_{res})}dD_{res} \qquad (2)$$

$P(D_{res})$ correspond à la distribution du couplage dipolaire résiduel. Dans le cas présent, il s'agit d'une distribution log-normale.
$f(D_{res}, t_{DQ})$ est la fonction noyau caractérisant la montée des cohérences DQ ^{1}H obtenue pour une seule valeur de D_{res}[115] *:*

$$\boldsymbol{f(t_{DQ}, D_{res})} = 0.5[1 - e^{-(0.378 D_{Res} t_{DQ})^{1.5}} \cos(0.583 D_{res} t_{DQ})] \qquad (3)$$

Les Figures 8.a et 8.b montrent un ajustement plutôt satisfaisant des données pour les différentes doses intégrées considérées. L'ajustement peine toutefois à satisfaire le dépassement de $I_{DQ}(t_{DQ})$ à la valeur 0.5 observé autour de t_{DQ} = 2 - 4 ms, pour le réseau à l'état non-vieilli, tout comme cela a été le cas au cours du Chapitre 4 (Partie 2, Section a.*iii*, page 168). Cette difficulté indique que la distribution choisie pour décrire les couplages dipolaires résiduels dans le réseau non-vieilli n'est pas pleinement satisfaisante.

Les distributions du couplage dipolaire résiduel, associées à des distributions de la masse molaire moyenne entre contraintes topologiques (D_{res} α 1 / M_c), sont tracées sur les Figures 8.a et 8.b, pour le composite 100 ATH à l'état non-vieilli et après radio-oxydation. Les fractions d'espèces extractibles étant suffisamment faibles pour les échantillons non-extraits, ces courbes ont pu être déduites des montées $I_{DQ}(t_{DQ})$ obtenues pour les échantillons non-extraits (Figure 7). Cette situation diffère du cas de la thermo-oxydation, présenté au cours du Chapitre 4.

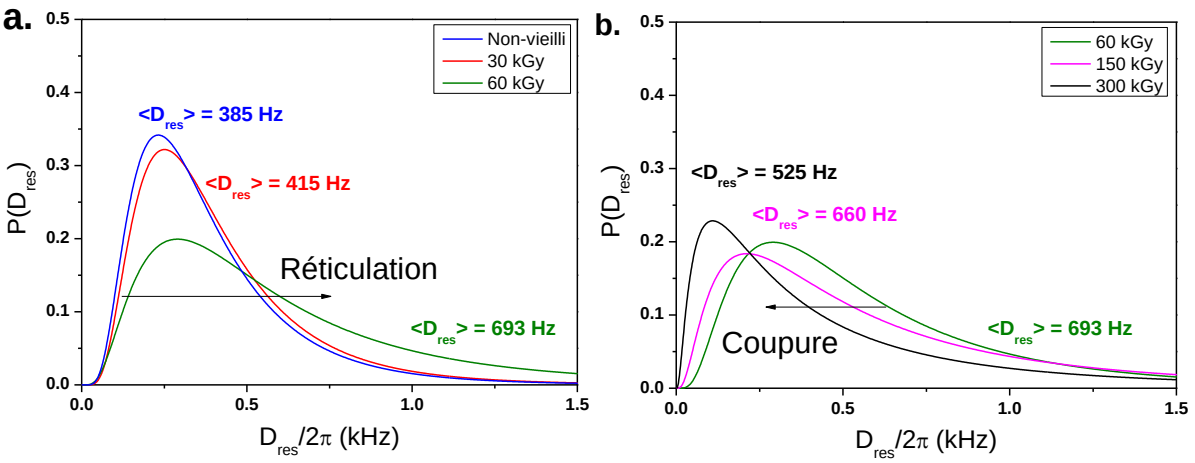


Figure 8 : Distributions de type « log-normale », $P(D_{res})$, du couplage dipolaire résiduel obtenues pour le composite 100 ATH ***non-extrait*** *soumis à un vieillissement radio-oxydatif. L'aire de chaque distribution correspond à la fraction de chaînes élastiquement actives dans le réseau, déduite de l'analyse du signal de relaxation transverse ^1H des échantillons non-extraits. Les courbes relatives aux faibles doses intégrées (0 – 60 kGy) (a.) ont été séparées, pour plus de lisibilité, de celles déterminées pour les doses intégrées plus élevées (60-300 kGy) (b.).*

La Figure 8 illustre bien les modifications observées au cours de l'irradiation pour le composite 100 ATH et pour la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée. Aucune modification significative n'est observée, pour les courbes $P(D_{res})$, entre 0 et 30 kGy. Jusqu'à 60 kGy, les actes de réticulation sont ainsi prédominants dans le réseau : la distribution $P(D_{res})$ s'étend vers les couplages dipolaires élevés. De 60 kGy à 300 kGy, les coupures de chaînes deviennent prédominantes sur les actes de réticulation : $P(D_{res})$ va commencer à inclure une contribution de plus en plus importante de couplages faibles, traduisant par-là l'augmentation de la masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation et enchevêtrements.

Notons que le couplage dipolaire moyen passe de 385 Hz à l'état non-vieilli, à plus de 690 Hz à 60 kGy (soit 305 Hz d'augmentation). Une certaine erreur sur cette augmentation provient de la perte du dépassement à la valeur 0.5, observée sur la Figure 7.a pour le composite non-vieilli. Cet effet a déjà pu être observé au cours du Chapitre 4 (Partie 2, Section a.*iii*, page 168). La perte de ce dépassement, pour le composite 100 ATH thermo-oxydé (donc uniquement soumis à des coupures de chaînes), entraîne une augmentation artificielle de $<D_{res}>$ de 20 - 30 Hz environ. Aussi, nous pouvons considérer que la valeur de D_{res} augmente d'environ 70 – 80 % entre 0 et 60 kGy, ce qui correspond à un gain inversement proportionnel pour M_c ($M_c \propto 1/D_{res}$). Connaissant la valeur de M_c à l'état non-vieilli (8300 $g.mol^{-1}$ +/- 200 $g.mol^{-1}$), nous pouvons en estimer la valeur pour une dose intégrée de 60 kGy : 4700 $g.mol^{-1}$ +/- 400 $g.mol^{-1}$.

d. Conclusions concernant l'évolution structurale des réseaux d'EPDM chargés et non-chargé par des particules d'ATH au cours de l'irradiation

Au cours du Chapitre 4, nous avons montré que l'évolution de la topologie des réseaux d'EPDM au cours du vieillissement thermo-oxydatif dépendait de la présence, ou non, de particules d'ATH dans la matrice. La topologie de ces même matériaux ne présente cependant, au cours du vieillissement radio-oxydatif, aucune évolution significativement différente en présence et en l'absence des particules d'ATH. Quelle que soit la dose intégrée considérée, le composite 100 ATH présente ainsi une fraction d'espèces mobiles (portions de chaînes pendantes, extractibles) et donc, de chaînes élastiquement actives similaire à celle de la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée. De plus, à dose intégrée égale, la distribution de la densité de contraintes topologiques de ces deux réseaux est également identique.

Un tel résultat est compatible avec les résultats de Shabani. Cet auteur a montré, pour des composites EPDM / ATH identiques aux nôtres en terme de formulation, l'absence de différence significative entre ces composites et le réseau équivalent d'EPDM non-chargé, au cours du vieillissement radio-oxydatif, pour des doses inférieures à 600 kGy[2]. L'évolution de la fraction soluble en fonction de la dose intégrée, mesurée par gonflement dans le cyclohexane, était ainsi similaire quel que soit l'échantillon considéré. Ces conclusions étaient valables pour les 3 débits de dose considérés : 0.1, 1 et 10 $kGy.h^{-1}$. Les mêmes conclusions, basées sur la mesure de la fraction soluble ainsi que du taux de gonflement, ont été établies par De Almeida[6] qui a également étudié le vieillissement radio-oxydatif de réseaux d'EPDM amorphes de formulations identiques aux nôtres, chargés et non-chargé par des particules d'ATH (50 et 150 phr). Ce résultat a été obtenu pour plusieurs doses intégrées inférieures à 800 kGy, avec un débit de dose de 1 $kGy.h^{-1}$.

L'évolution identique de nos réseaux d'EPDM, chargés ou non, au cours du vieillissement radio-oxydatif est donc en bon accord avec ces données de la littérature. Par ailleurs, nos résultats montrent que le composite 100 ATH et la matrice réticulée, non-chargée sont soumis successivement, durant le vieillissement radio-oxydatif, à des actes de réticulation et à des coupures de chaînes.

Les modifications négligeables obtenues entre 0 et 30 kGy, par le biais des deux techniques, suggèrent l'existence d'une période d'induction. Une telle induction au vieillissement est également observée par De Almeida pour un EPDM similaire au nôtre en termes de formulation, réticulé et non-chargé, pour des doses intégrées de 0 à 50 kGy environ[6]. Le paramètre suivi lors de cette expérience est le taux de gonflement.

Par la suite, de 30 kGy à 60 kGy, l'absence d'évolution significative de la fraction d'espèces mobiles peut être mise en regard avec la forte modification de la distribution du couplage dipolaire, qui montre l'apparition de valeurs très élevées de D_{res}. Il y a par conséquent présence d'un important phénomène de réticulation, qui élargit la distribution de la densité de contraintes topologiques vers des valeurs de M_c plus faibles. Ainsi, pour les 86 % de chaînes élastiquement actives du réseau, la valeur moyenne de D_{res} passe de 385 Hz à l'état initial à 695 Hz pour une dose intégrée de 60 kGy, ce qui correspond à une densité de chaînes élastiquement actives environ 70 - 80 % plus élevée et à une masse molaire entre nœuds contraintes topologiques passant de plus de 8300 $g.mol^{-1}$ à 4700 $g.mol^{-1}$, environ. Une augmentation du même ordre de grandeur a été relevée par De Almeida[6], par le biais de mesures de gonflement dans le xylène, pour un EPDM réticulé, identique au nôtre en terme de composition, chargé par 100 phr d'ATH et irradié jusqu'à 50 kGy environ.

Au-delà de 60 kGy, l'effet des coupures commence à être détectable. La fraction de chaînes pendantes augmente en effet par rapport à sa valeur initiale et passe de 12 % à 60 kGy, à 15 % à 150 kGy. La distribution de M_c s'élargit légèrement, aux mêmes doses intégrées, vers les couplages faibles tout en n'évoluant pas de manière significative au niveau des couplages forts. Ces faibles variations de la densité de contraintes topologiques sont plus visibles au niveau des courbes de montée DQ ^1H, $I_{DQ}(t_{DQ})$, reportées en Figure 7.b. On y voit le dépassement de $I_{DQ}(t_{DQ})$ à 0.5 disparaître partiellement entre ces deux doses, indiquant un élargissement de la distribution des couplages. Il semble ainsi y avoir présence, entre 60 et 150 kGy, d'un régime « intermédiaire » pour lequel réticulation et coupures se déroulent conjointement.

Enfin, de 150 à 300 kGy, les expériences réalisées montrent une prédominance du phénomène de coupures de chaînes : une augmentation importante de la fraction de chaînes pendantes, passant pour la matrice réticulée, non-chargée, de 15 % à 150 kGy à 22 % à 300 kGy, est relevée. La fraction d'espèces extractibles dans le réseau augmente également (de 1.5 à 3.5 %). Ces coupures de chaînes sont à l'origine de la hausse, dans la distribution $P(D_{res})$, des contributions associées aux valeurs de couplages dipolaires résiduels faibles (c'est-à-dire aux valeurs de M_c élevées).

Notons qu'entre 60 et 300 kGy, la fraction de protons impliqués dans les portions de chaînes pendantes du réseau aura augmenté de 85 % environ, tandis que celle des protons des extractibles aura augmenté de 100 % environ. Il semble donc, à l'instar du cas de la thermo-oxydation (Chapitre 4, Partie 1, Section a.*iii*, page 141), que ces deux fractions évoluent de manière plutôt similaire au cours de la radio-oxydation, aux doses intégrées considérées.

2. Évolution de la structure chimique du réseau chargé et non-chargé par des particules d'ATH au cours du vieillissement radio-oxydatif

Dans cette partie, l'influence des particules d'ATH sur les mécanismes de vieillissement radio-oxydatif des réseaux sera discutée. Il sera par ailleurs possible de compléter la description du vieillissement en corrélant l'évolution de la structure chimique à celle de la topologie de réseau.

a. Discussion des mécanismes de radio-oxydation du réseau élastomère

i. Cinétique d'oxydation par spectroscopie IR

Les spectres infrarouge du composite 100 ATH et de la matrice réticulée, sans charge ont été enregistrés, pour chaque dose intégrée, en mode ATR. Le résultat de ces mesures est présenté sur la Figure 9.a pour le composite 100 ATH et sur la Figure 9.b pour l'EPDM réticulé, non-chargé. La ligne de base a été corrigée dans les deux cas. Pour le composite, les spectres ont pu être normés par l'absorbance à 3620 cm^{-1}. Cette valeur correspond à une bande d'absorption propre aux groupements hydroxydes de la charge ATH et présente l'avantage de ne pas être superposée à celle d'éventuels produits d'oxydation formés au cours du vieillissement radio-oxydatif.

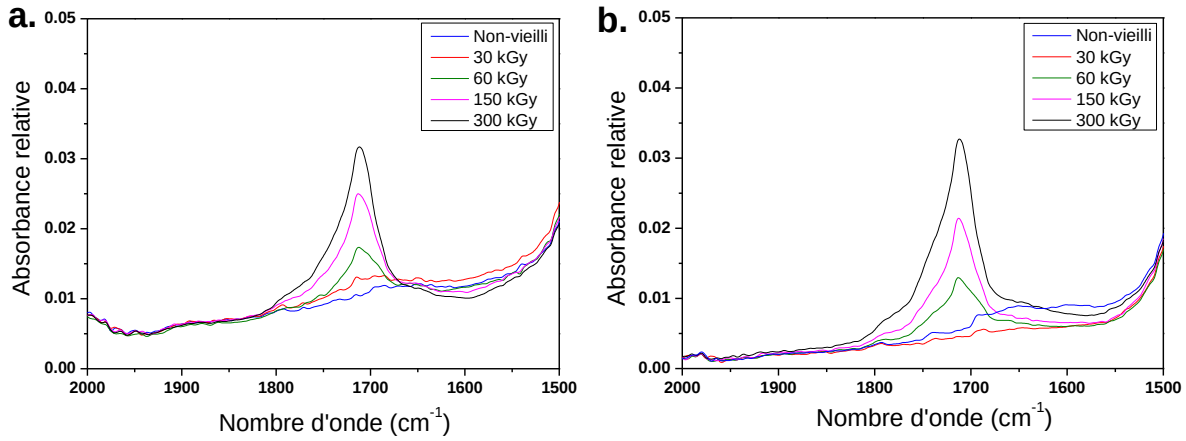


Figure 9 : Spectres IR obtenus en mode ATR pour le composite 100 ATH (a.) et pour l'EPDM réticulé, non-chargé (b.), au cours du vieillissement radio-oxydatif. Un zoom a été effectué sur la région des carbonyles.

Les Figures 9.a et 9.b montrent une évolution très similaire pour le composite 100 ATH et la matrice EPDM réticulée, sans ATH. La forme du spectre entre 1500 et 2000 cm^{-1} est, qualitativement, identique à celle obtenue par De Almeida pour un réseau d'EPDM semi-cristallin, non-chargé et irradié (450 kGy)[6]. L'évolution de l'absorbance à 1710 cm^{-1} est tracée sur la Figure 10 pour le composite comme pour la matrice réticulée, sans ATH. Cette bande, la plus intense au niveau du massif des carbonyles, est assimilée dans la littérature à des acides carboxyliques ainsi qu'à des cétones[135]. Elle est absente au niveau des spectres IR des matériaux non-vieillis. Les groupements carbonyles étant caractéristiques de l'oxydation de l'EPDM[82], leur suivi va permettre d'évaluer, au cours de l'irradiation, les modifications chimiques induites par l'oxydation du réseau. Compte tenu de l'absence de normalisation pour les spectres IR de l'EPDM réticulé, non-chargé, la comparaison avec le composite 100 ATH sera considérée comme « semi-quantitative ».

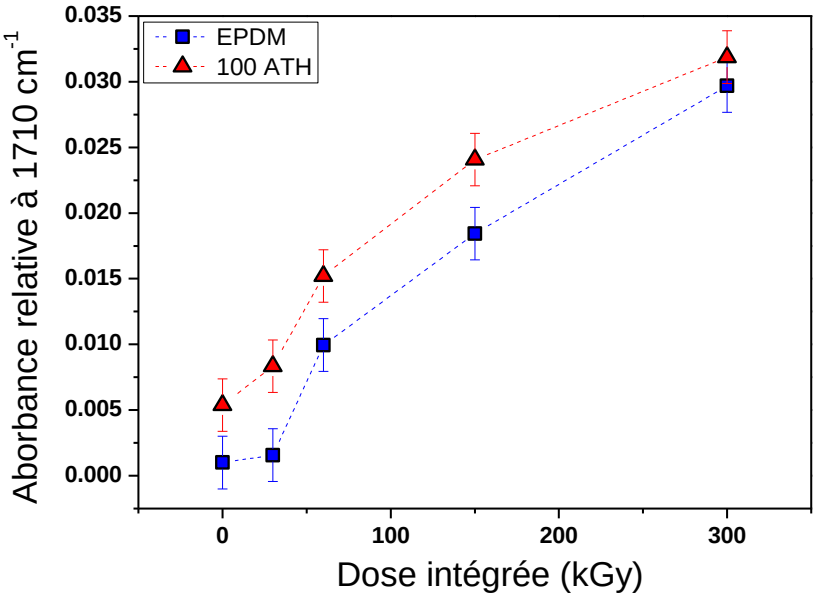


Figure 10 : Évolution au cours du vieillissement radio-oxydatif, de l'intensité relative de la bande à 1710 cm^{-1}, associée aux groupements carbonyles dans le composite chargé par 100 phr d'ATH (▲) *et dans la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée* (■).

Sur la Figure 10, la différence d'absorbance entre les réseaux chargé et non-chargé, supérieure à la barre d'erreur expérimentale indiquée, provient d'une déformation de la ligne de base au niveau du massif des carbonyles (voir Figures 9.a et 9.b) pour le composite. En effet, la ligne de base est systématiquement plus élevée dans cette zone pour l'échantillon chargé que pour le réseau d'EPDM sans ATH, quelle que soit la dose considérée.

La Figure 10 montre une évolution identique de la bande à 1710 cm^{-1} au cours du vieillissement : après une période d'induction allant jusqu'à 30 kGy, son intensité se met à croître rapidement entre 30 kGy et 60 kGy. Elle continuera à augmenter entre 60 kGy et 300 kGy, bien qu'avec une cinétique plus lente. Cet effet est mentionné dans la littérature concernant l'EPDM réticulé au peroxyde et radio-oxydé : il est attribué à l'oxydation rapide et totale des doubles liaisons des unités diènes de l'ENB n'ayant pas été consommées lors de l'étape de réticulation de ces matériaux[135] (1 - 1,1 % molaire). Ce mécanisme, associé à des actes de réticulation, sera présenté et discuté dans la section suivante. Une fois ces unités consommées, la formation des produits d'oxydation s'effectue de manière plus lente.

En conclusion, aucune différence entre la cinétique d'oxydation du composite chargé et celle de la matrice EPDM réticulée, non-chargée n'est détectée par spectroscopie IR. Ce résultat indique que l'absence de différence relevée, aux mêmes doses intégrées, entre les topologies des réseaux chargés et non-chargé (Partie 1, Section d, page 196) se retrouve au niveau de leur structure chimique. Ainsi, aucune influence de la charge ATH sur le vieillissement radio-oxydatif n'est observée. Par ailleurs, la cinétique d'oxydation de nos réseaux pourrait impliquer, en priorité, le diène résiduel présent au niveau des unités ENB.

ii. Mesure de la fraction de protons diéniques par RMN ^{1}H dite « haute résolution »

Il est bien connu qu'une fraction d'unités diéniques subsiste au sein des réseaux EPDM après réticulation au peroxyde[119-21]. Ce site est considéré dans l'EPDM comme le plus réactif à l'oxydation, notamment au niveau des protons situés en α de la double liaison[136]. Par ailleurs, l'addition des radicaux au niveau des insaturations de l'ENB conduit, lors de la dégradation radio-chimique, à des actes de réticulations[82].

La détermination, par RMN ^{1}H dite « haute résolution », de la proportion de ces protons va tout d'abord permettre la quantification du diène résiduel, dans nos réseaux, à l'état non-vieilli. L'évolution de cette fraction au cours de l'irradiation permettra ensuite de mieux comprendre l'origine des modifications observées au niveau de la montée des cohérences DQ ^{1}H. (Partie 1, Section c.*i*, page 190)

Le spectre RMN ^{1}H enregistré à 30 °C pour une vitesse de rotation de l'échantillon de 8 kHz, ainsi que son évolution avec l'irradiation sont présentés pour le composite 100 ATH au niveau des Figures 11.a, 11.b et 11.c. Chacune de ces figures constitue un zoom des spectres obtenus dans les gammes spectrales 0.0 – 2.5 ppm (protons aliphatiques), 4.0 – 6.5 ppm (protons oléfiniques) et 6.5 – 8.5 ppm (protons aromatiques). Notons que pour normer les spectres obtenus, dont l'allure évolue au cours de l'irradiation, l'aire sous chaque spectre a été ramenée systématiquement à la même valeur. Enfin, précisons que ces spectres ont été enregistrés avec un temps de répétition de 3 s, suffisant pour que l'aimantation de l'ensemble des protons retourne à son état d'équilibre entre chaque accumulation : les spectres obtenus sont donc quantitatifs.

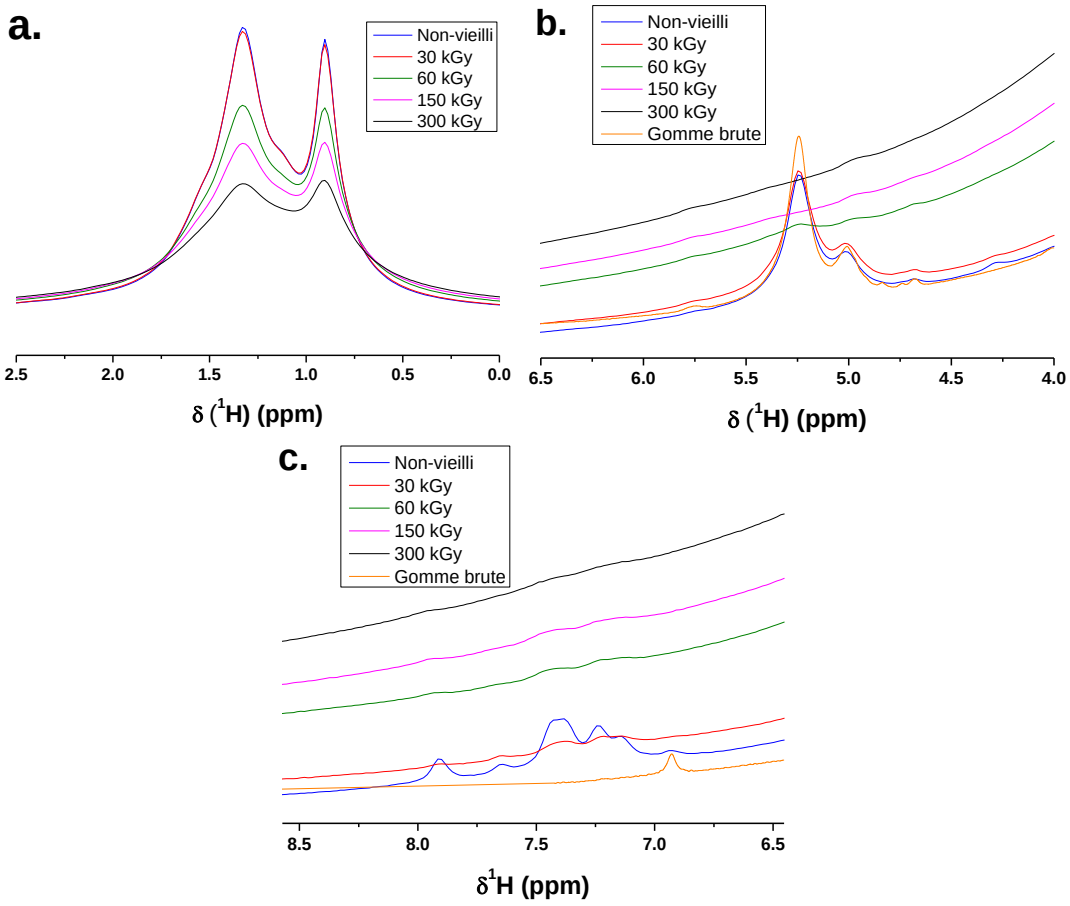


Figure 11 : Spectres RMN ^{1}H dits « haute résolution » obtenus à 30 °C et avec une vitesse de rotation de 8000 Hz pour le composite 100 ATH, non-vieilli et irradié à des doses de 30, 60, 150 et 300 kGy, ainsi que pour la gomme EPDM non-réticulée. Zooms sur le massif des protons aliphatiques (a.), oléfiniques (b.) et aromatiques (c.).

La Figure 11.a montre que les spectres obtenus à 0 et 30 kGy sont très similaires, ce qui confirme l'attribution de cet intervalle de dose à une période d'induction. À partir de 60 kGy, un élargissement très important du massif aliphatique. Cet élargissement va s'intensifier au fur et à mesure de l'irradiation. La largeur à mi-hauteur passe alors de 260 Hz à 390 Hz, environ, entre 0 et 300 kGy. Un tel élargissement peut être attribué, à 30 °C, à des contraintes locales induites par l'oxydation (voir Chapitre 7) mais aussi à un phénomène de réticulation. Ce dernier se traduit en effet par une augmentation importante de la vitesse initiale de montée des cohérences DQ ^{1}H à partir de 60 kGy (Partie 1, Section c.*i*, page 192). L'apparition de couplages dipolaires résiduels élevés se traduit, au niveau des spectres RMN ^{1}H, par une largeur de raie plus importante.

Le spectre RMN ^{1}H présente deux autres massifs caractéristiques. Le premier (4.5 – 5.5 ppm, Figure 11.b), peut être attribué aux protons impliqués dans la double liaison de l'ENB, en accord avec les résultats d'Orza *et al* [21]. Il est possible d'estimer, à partir du spectre RMN ^{1}H de la matrice d'EPDM non-réticulée et non-vieillie, le pourcentage d'unités diène consommées par l'étape de réticulation. 15 % environ des unités diène ont été consommées au cours de la mise en forme du composite 100 ATH. Cette valeur, identique à celle obtenue pour l'EPDM réticulé, non-chargé peut sembler faible. Cela étant, Orza *et al* montrent une conversion des unités diène de l'ordre de 19 % pour une matrice EPDM de composition identique à la nôtre, réticulé par 2.5 phr de peroxyde[21]. Ces auteurs ont également montré que l'augmentation de la quantité de peroxyde introduite dans le mélange initial à 5 phr permet d'améliorer la consommation de la liaison diène en portant la valeur de la conversion à 36 %.

Le second massif (7.0 - 7.5 ppm) correspond aux protons aromatiques d'un composé présent au sein des réseaux non-vieillis uniquement (Figure 11.c). Son absence sur le spectre de la gomme EPDM non-réticulée (Figure 11.c) a conduit à l'attribuer aux résidus de peroxyde encore présents au sein du matériau après réticulation. Comme observé en thermo-oxydation, le peroxyde résiduel disparaît très rapidement lors du vieillissement : dès 30 kGy, sa contribution au spectre ^{1}H dit « haute résolution » est négligeable. La littérature mentionne la disparition de ce type de composé[141] pour de faibles doses intégrées. Les modifications négligeables observées entre 0 et 30 kGy, tant au niveau de la structure chimique des chaînes d'EPDM qu'à celui de la topologie de réseau, tendraient par ailleurs à montrer que la disparition du peroxyde n'impacte pas le réseau du composite 100 ATH. Notons, enfin, qu'un pic à 6.9 ppm environ est présent sur le spectre ^{1}H de la gomme brute. Son absence après réticulation, ainsi que la nature aromatique des protons qui lui sont associés, suggèrent que ce pic soit relié aux protons d'un anti-oxydant, souvent ajouté par les producteurs aux EPDM commercialisés.

Après intégration de l'aire sous le pic relatif aux protons oléfiniques, la valeur obtenue est normée par l'aire totale du spectre, ce qui permet d'obtenir la fraction de protons diéniques. Cette fraction peut être rapportée à la fraction molaire d'ENB puisque les protons diéniques représentent 0.31 % des protons pour une valeur théorique de 1.5 mol % d'ENB. Le pourcentage molaire d'ENB a donc été tracée, en fonction de la dose intégrée reçue, pour le composite 100 ATH comme pour la matrice EPDM réticulée, non-chargée. Ces valeurs sont présentées sur la Figure 12.

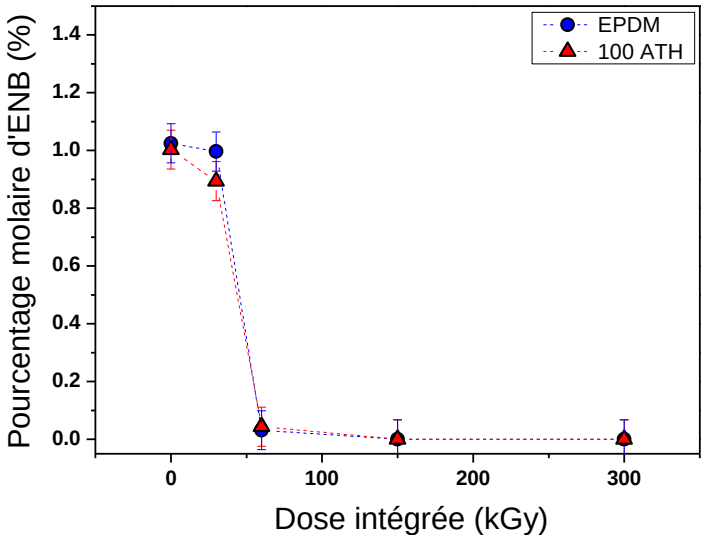


Figure 12 : Pourcentage molaire d'ENB, au cours de la radio-oxydation, déduit de la fraction de protons relative aux unités diène résiduelles dans le matériau.

La figure 12 montre, en premier lieu, l'absence de différence significative entre le composite 100 ATH et le réseau d'EPDM sans ATH. Il n'y donc pas d'influence de la charge sur la consommation des unités diène résiduelles. Cette fraction n'évolue quasiment pas entre 0 et 30 kGy puis diminue brutalement entre 30 et 60 kGy. Dès 150 kGy, elle n'est plus détectable sur le spectre ^{1}H.

La consommation brutale de l'ENB entre 30 et 60 kGy correspond également au stade de l'irradiation où la formation des groupements carbonyles est la plus rapide. La cinétique de formation de ces produits semble en effet ralentir à partir de 60 kGy (voir section précédente), ce qui correspond, ici, à l'épuisement presque total du diène résiduel dans le matériau. Ce résultat est donc en accord avec ceux de Rivaton *et al*, qui avait noté un ralentissement de la cinétique de formation des produits d'oxydation, après que le diène résiduel ait été entièrement consommé au sein d'un EPDM non-réticulé (79.8 mol %, 21.5 mol % et 0.7 mol %)[135].

Par ailleurs, il semble possible de corréler la consommation du diène des unités ENB et les changements observés au niveau des courbes de montée des cohérences DQ ^{1}H : l'apparition de couplages forts au niveau de la distribution $P(D_{res})$ associée aux réseaux, signature d'un phénomène de réticulation, se produit majoritairement entre 30 et 60 kGy. Ce régime est celui où la majorité de diènes résiduels est consommée. Par la suite, et surtout à partir de 150 kGy, ce sont les actes de coupures qui vont gouverner l'évolution de la topologie du réseau. C'est précisément à partir de cette dose de 150 kGy que la disparition complète de l'ENB est observée.

Il apparaît donc que les unités ENB jouent un rôle prépondérant en début d'irradiation, comme rapporté dans la littérature[2-82]. La consommation du diène résiduel par les réactions d'oxydation (voir section suivante, Figure 15), va entraîner une modification importante de la distribution de la densité de réticulation, en l'élargissant vers des valeurs de M_c plus élevées. La dégradation de ces unités ENB implique également la formation d'une importante quantité de produits d'oxydation, comme observé au niveau des cinétiques obtenues par spectroscopie IR. Notons que l'intégralité des actes de réticulation du réseau est attribuée à l'ENB, et pas aux autres unités monomères du réseau. Ce choix peut être justifié par les travaux de Rivaton *et al*, qui ont montré, pour des copolymères éthylène propylène non-chargés, non-réticulés, l'absence de toute augmentation de la fraction de gel en dessous d'une dose intégrée de 300 kGy[82]. Signalons que l'EPR étudié faisait intervenir un peu moins d'unités propylène que la matrice d'EPDM étudiée au cours de cette thèse (23 mol % contre 37 mol % dans notre cas). Par ailleurs, si de tels actes de réticulation, impliquant unités propylène et éthylène, contribuaient significativement à la dégradation, leur contribution devrait toujours être détectée une fois les liaisons diènes totalement consommées, ce qui n'est pas le cas au niveau de nos résultats. Seuls des processus de coupures de chaînes sont détectés au-delà de 150 kGy.

b. Corrélation entre évolution chimique et structurale du réseau élastomère chargé ou non-chargé

Les évolutions relevées pour les réseaux radio-oxydés, tant au niveau structurale (relaxation transverse ^{1}H, montée des cohérences DQ ^{1}H) qu'au niveau chimique (spectroscopie IR, RMN ^{1}H dite « haute résolution ») sont résumées sur la Figure 14. Les données présentées sont basées sur une moyenne, dose par dose, des matériaux analysés, puisque nous avons précédemment montré qu'ils présentaient un comportement identique sous irradiation. Les distributions de la densité de réticulation présentées sont celles ayant été obtenues pour le composite 100 ATH. Une représentation schématique de l'état du réseau au cours de l'irradiation a également été ajoutée à la Figure 14.

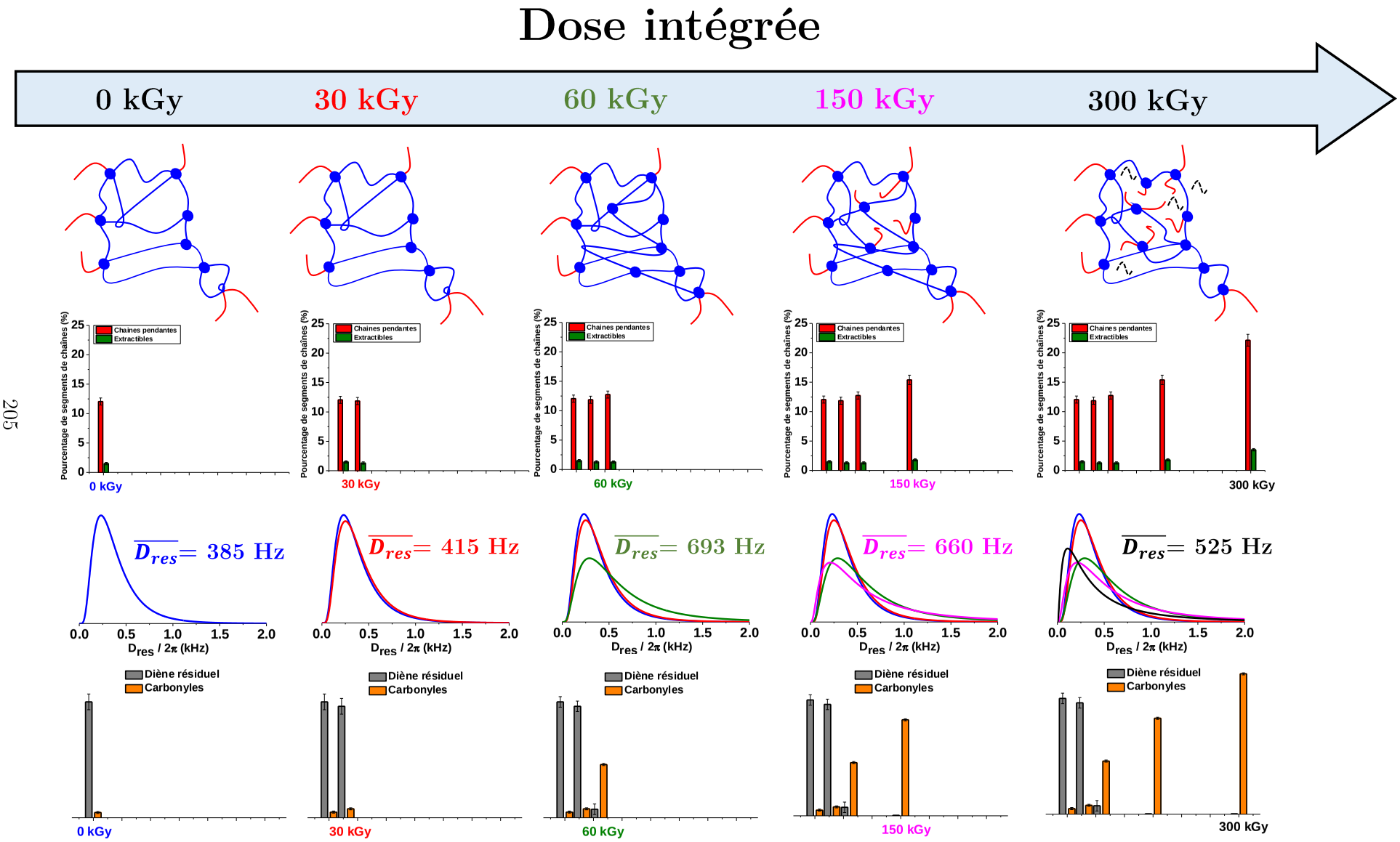


Figure 14 : Synthèse des données obtenues par les mesures de relaxation transverse ^1H, les expériences de spectroscopie RMN ^1H dite « haute résolution », les mesures des cohérences à deux quanta ^1H et la spectroscopie infrarouge.

Les conclusions concernant les modifications entraînées par l'irradiation sont résumées dose par dose, pour plus de clarté.

Une période d'induction est observée, **entre 0 et 30 kGy**, au niveau de la structure chimique du réseau d'EPDM, ainsi qu'à celui de sa topologie. La seule évolution significative durant cette période est la disparition du peroxyde encore présent dans le matériau. Ce dernier n'est en effet plus détectable par RMN ^{1}H dite « haute résolution » dès 30 kGy. Cette disparition n'entraîne pas d'évolution détectable au niveau de la topologie du réseau.

Entre 30 et 60 kGy, la consommation de la totalité du diène résiduel des unités ENB entraîne un important phénomène de réticulation, comme le montrent les courbes de montée DQ ^{1}H : la vitesse de montée des cohérences aux faibles valeurs du temps d'excitation t_{DQ} augmente brutalement et la distribution de D_{res} s'étend vers des valeurs du couplage plus élevées. Ce processus de réticulation entraîne une diminution de la valeur moyenne de M_c de 8300 g.mol $^{-1}$ à environ 4700 g.mol^{-1}. Cette augmentation est vraisemblablement liée, en grande partie, à l'attaque des doubles liaisons par des macroradicaux.

L'estimation du nombre d'insaturations disponibles pour la réticulation entre deux contraintes topologiques du réseau peut être réalisée, afin d'appuyer le résultat précédent. En effet, une proportion molaire d'ENB de 1.1 % (déterminée par RMN ^{1}H pour la gomme EPDM après réticulation) implique la présence de 2.6 double liaisons C=C tous les 8300 g.mol^{-1} (valeur de M_c). En faisant l'hypothèse d'une répartition parfaitement homogène de ces liaisons le long des chaînes, la masse molaire moyenne devrait diminuer d'un facteur 3, à 2700 g.mol^{-1} environ, lors de leur consommation. Ces unités sont donc largement susceptibles d'être à l'origine de l'augmentation de D_{res} relevée par le biais de la montée des cohérences à deux quanta ^{1}H.

Une augmentation importante des groupements carbonyles est également détectable durant la réticulation. Cette augmentation n'est pas accompagnée par une augmentation significative des chaînes pendantes. Ce résultat suggère également que ce sont bien les unités ENB qui sont, majoritairement, oxydées : leur oxydation devrait conduire à la formation d'hydroperoxydes puis de carbonyles, en α de la double liaison, sans qu'une coupure de la chaîne principale ne soit impliquée dans le processus[51]. Le mécanisme proposé par la littérature pour la dégradation radio-oxydative des unités ENB, compatible avec ces résultats, est présenté au niveau de la Figure 15.

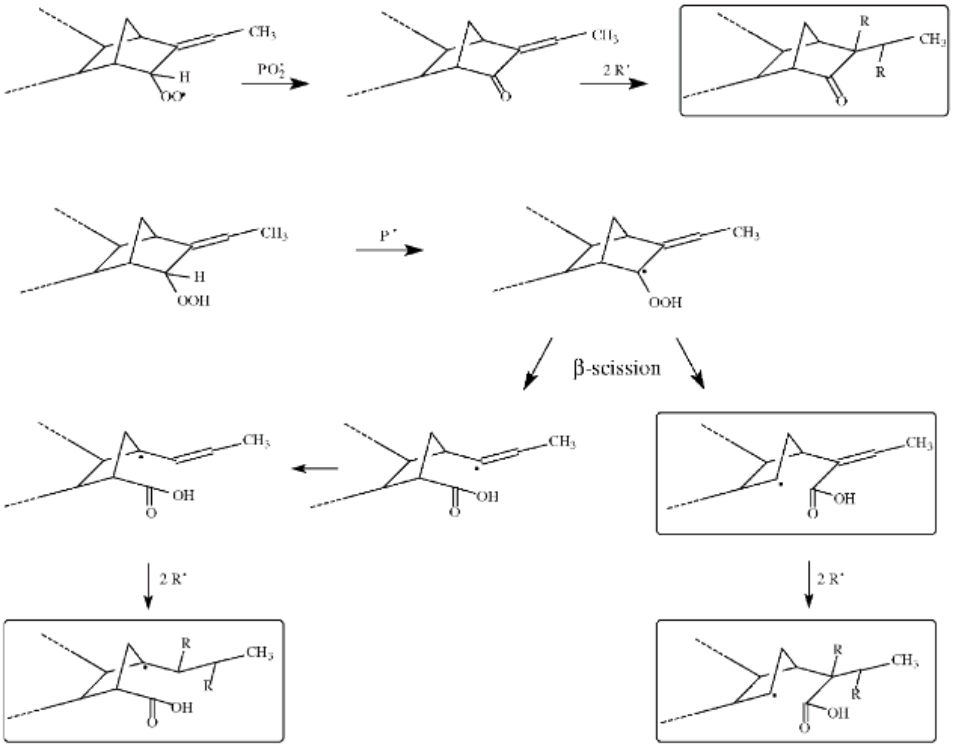


Figure 15 : Mécanisme proposé pour la dégradation radio-oxydative, en présence d'oxygène, des unités ENB présentes au sein de l'EPDM. D'après Rivaton et al [82].

De 60 kGy à 150 kGy, la totalité du diène résiduel est consommée par l'oxydation. Des actes de réticulation apparaissent encore au sein du réseau, comme en témoigne la montée légèrement plus rapide de $I_{DQ}(t_{DQ})$, à 150 kGy. L'épuisement des sites d'oxydation au niveau de la double liaison des unités ENB ralentit la cinétique de formation des produits d'oxydation carbonylés. L'augmentation légère (+ 2 %) de la fraction de portions de chaînes pendantes indique que des coupures de chaînes commencent à se produire, contrebalancant les actes de réticulation. Leur apparition est également visible par un léger élargissement de la distribution de D_{res} vers les couplages faibles.

Enfin, **de 150 à 300 kGy**, le réseau semble n'être plus soumis qu'a des phénomènes de coupure de chaînes, à l'instar des réseaux thermo-oxydés décrits au cours du chapitre 4. L'augmentation importante du nombre de chaînes pendantes (de 15 %, à 150 kGy, à 22 % à 300 kGy) va de pair avec l'apparition des groupements carbonyles. Une quantité non-négligeable d'espèces extractibles devient par ailleurs détectable. Enfin, la distribution de D_{res} se déplace de manière importante vers les couplages faibles, traduisant l'apparition de plus en plus marquée, dans le réseau, de valeurs de M_c élevées (pour une valeur moyenne d'environ 6200 $g.mol^{-1}$, à 300 kGy).

Les résultats résumés ici montrent que la radio-oxydation des matrices EPDM est largement dominée par la dégradation des unités ENB. Rappelons par ailleurs que la dose intégrée reçue par un câble situé dans l'enceinte d'un réacteur de centrale nucléaire, au cours de 40 ans d'exposition, correspond à 60 kGy environ. Ici, les résultats obtenus pour les matériaux étudiés indiquent que ces derniers auraient surtout été soumis, au cours d'une durée de vie similaire, à un processus dominant de réticulation. La discussion de cette dernière affirmation dépasse bien entendu largement le cadre de ce sujet. Elle nécessiterait la prise en compte d'autres paramètres, tels que l'influence des débits de dose très faibles[142] ou encore l'effet des additifs (antioxydants, plastifiants…) sur les matériaux en usage, pour ne citer que ceux-ci.

3. Discussions concernant l'effet de la charge ATH sur les vieillissements radio-oxydatif et thermo-oxydatif

a. Cas du vieillissement radio-oxydatif

Les résultats obtenus n'ont pas montré d'effet significatif de la charge ATH sur le comportement en vieillissement radio-oxydatif d'un réseau d'EPDM chargé. Cette conclusion est valable pour des doses intégrées inférieures à 300 kGy. Elle est, par ailleurs, en accord avec celle réalisée par De Almeida pour des composites EPDM / ATH identiques en terme de composition, chargés par 50 et 150 phr d'ATH, à des doses intégrées similaires[6]. Shabani a aussi émis des conclusions identiques pour des composites EPDM / ATH, contenant 100 phr d'ATH, pour lesquels la matrice d'EPDM est faiblement semi-cristalline (taux de cristallinité $\chi_c < 4$ %) , à des doses intégrées inférieures à 600 kGy[2]. Dans le premier cas l'irradiation a été conduite à 25 °C tandis que dans le second, la température, non contrôlée, fluctuait entre 35 et 45 °C. Ces deux auteurs ont fait état, pour les doses intégrées les plus élevées (> 600 kGy), d'écarts entre certaines séries chargées et d'autres non-chargées. Un potentiel effet induit par la charge ATH avait été avancé lors de la discussion de ces divergences.

Planes a également montré que l'irradiation d'une matrice d'EPDM réticulée et chargée par 150 phr d'ATH présente un comportement en vieillissement différent de celui du réseau sans ATH[3]. La charge entraînerait la dégradation du réseau par coupures de chaînes, ainsi qu'une décohésion charge-matrice. Les essais de traction uniaxiale, réalisés aux grandes déformations, montrent, dans ses travaux, des évolutions du comportement à la rupture très différentes, après irradiation, selon l'introduction ou non de particules d'ATH dans le réseau. Par ailleurs, l'évolution avec la dose intégrée des taux de gonflement de ces composites, bien que similaire pour la matrice réticulée mais non-chargé, pour un composite chargé par 32 phr d'ATH et pour un autre chargé par 150 phr d'ATH fonctionnalisé, diffère de celle du composite chargé par 100 phr d'ATH. Il est donc difficile, par comparaison de nos résultats avec les siens, d'établir une conclusion. Notons que la matrice EPDM utilisée lors de cette étude possédait une formulation riche en unités éthylène (70 mol %), entrainant un taux de cristallinité supérieur à 10 %. L'irradiation a été effectuée à l'état semi-cristallin (18 °C) ce qui complique la comparaison avec nos résultats.

b. Comparaisons entre vieillissement radio-oxydatif et thermo-oxydatif : effet des charges ATH sur le vieillissement

L'hypothèse introduite par E. Planes pour expliquer l'effet des charges reposait sur la libération de radicaux hydroxyles (HO°), en surface de l'ATH, sous l'effet de l'irradiation. Une formation de radicaux hydroxyles avait en effet été mise en évidence par Pushkareva *et al* pour des argiles irradiées. La formation de ce radical s'accompagne de l'apparition d'eau et d'un changement de la phase cristalline de la charge ($Al(OH)_3 \rightarrow AlOOH$ et Al_2O_3)[90]. Cependant, ces changements de structure n'ont pas été observés par De Almeida au cours d'expériences de diffraction des rayons X réalisées sur des échantillons irradiés[6]. Ce dernier cherchait à comprendre les différences observées au niveau de la quantité de fraction soluble, pour les doses les plus élevées (1000 kGy), entre un composite EPDM / ATH (150 phr) et la matrice d'EPDM réticulée de référence (fraction soluble de 28 et 20 %, respectivement).

De Almeida a proposé une hypothèse basée sur les travaux de Kumar *et al* concernant des réseaux d'EPDM chargés par des hydroxydes double lamellaires de taille nanométrique[85]. Ces derniers présentent, lors du vieillissement photochimique, un état de dégradation plus avancé que celui de la matrice non-chargée. Kumar *et al* expliquent leurs résultats en s'appuyant sur un mécanisme reporté par Kamiya et Niki[91]. Ce dernier concerne l'effet des métaux de transition sur la dégradation des polyoléfines et fait intervenir ces métaux comme catalyseur pour la dégradation des hydroperoxydes :

$$POOH + POOH + M^{n+} \rightarrow PO^{\circ} + POO^{\circ} + H_2O + M^{n+}$$

Ce mécanisme accélère l'amorçage, c'est-à-dire la génération des radicaux. Il entraîne ainsi une accélération de la décomposition des hydroperoxydes formés au cours des premières étapes de l'oxydation. Cette décomposition est connue pour amorcer ensuite de nouvelles chaînes d'oxydations. Un tel effet accélère de fait le processus d'oxydation du composite, aux interfaces en particulier.

Ce mécanisme a été intégré dans les travaux de Guttierez[87], dans l'élaboration d'un modèle prédictif pour la **thermo-oxydation** de nanocomposites PE / Montmorillonites. La Montmorillonite est en effet connue pour présenter un certain nombre d'impuretés métalliques[88], notamment Fe^{2+} et Fe^{3+}. L'ajout de ce mécanisme au schéma de thermo-oxydation des polyoléfines a entraîné, lors de la simulation de l'oxydation de ces matériaux, une dégradation plus précoce du matériau chargé, compatible avec les observations expérimentales réalisées lors de la thermo-oxydation à 100 °C de tels systèmes.

Ce mécanisme est également compatible avec les résultats de Gabrielle *et al* concernant la dégradation thermo-oxydative précoce de composites EPDM/ATH par rapport au réseau d'EPDM, sans ATH[7]. Les particules ATH, dont la composition atomique implique des noyaux d'aluminium, voire d'éventuelles impuretés, pourraient présenter un effet similaire à celui proposé par Kamiya et Niki. La quantité d'interfaces impliquées, dans le cas de Gabrielle *et al*, est pourtant plus faible que dans les travaux précédemment cités. Ces derniers concernent plutôt des nanocomposites. Ce résultat tend à montrer qu'une quantité d'interfaces moindre n'entraîne pas la disparition de cet effet catalytique.

L'effet catalytique mentionné précédemment ne concerne pas le mécanisme global de vieillissement, mais plutôt l'accélération d'une de ses étapes : c'est la vitesse de décomposition d'une espèce clé du processus, les hydroperoxydes[129b], qui est affectée. Une telle décomposition catalysée des hydroperoxides, lors du vieillissement thermique, écourterait grandement leur temps de vie par rapport au matériau non-chargé. Leur dégradation précoce initierait donc plus rapidement le processus d'auto-oxydation bien établi[64] :

$$POOH \rightarrow P^\circ + POO^\circ \text{ (Amorçage)}$$

$$P^\circ + O_2 \rightarrow POO^\circ$$

$$POO^\circ + PH \rightarrow POOH + P^\circ \text{ (Propagation)}$$

$$POO^\circ + POO^\circ \rightarrow \text{Produits inactifs (Terminaison)}$$

Cette hypothèse est compatible avec les observations réalisées au cours de ce travail sur **les composites thermo-oxydés**. Nous avons précédemment indiqué qu'un moyen direct de contrôler la validité de cette hypothèse consisterait à mesurer la quantité d'hydroperoxydes formée au cours du vieillissement. Dans notre cas, le suivi précis des hydroperoxydes n'a pu être effectué. Cela étant, les résultats issus de l'irradiation ont amené de nouveaux éléments de réponse : **aucun effet des charges ne peut être détecté pour nos échantillons lors de la radio-oxydation, à l'inverse du cas de la thermo-oxydation**.

L'élément fondamentalement différent entre ces deux types de vieillissement est le poids accordé aux modes d'amorçage[71]. Dans le cas du vieillissement thermo-oxydatif, deux mécanismes d'amorçage coexistent :

Le premier correspond à un amorçage par absorption d'énergie :

$$PH + \Delta \rightarrow P^\circ + H^\circ$$

(Cas d'une rupture homolytique)

Ce premier mode est, aux basses températures, largement supplanté par le second qui procède par décomposition des hydroperoxydes :

$$POOH \rightarrow P^\circ + POO^\circ$$

(selon le mode unimoléculaire ou bimoléculaire)

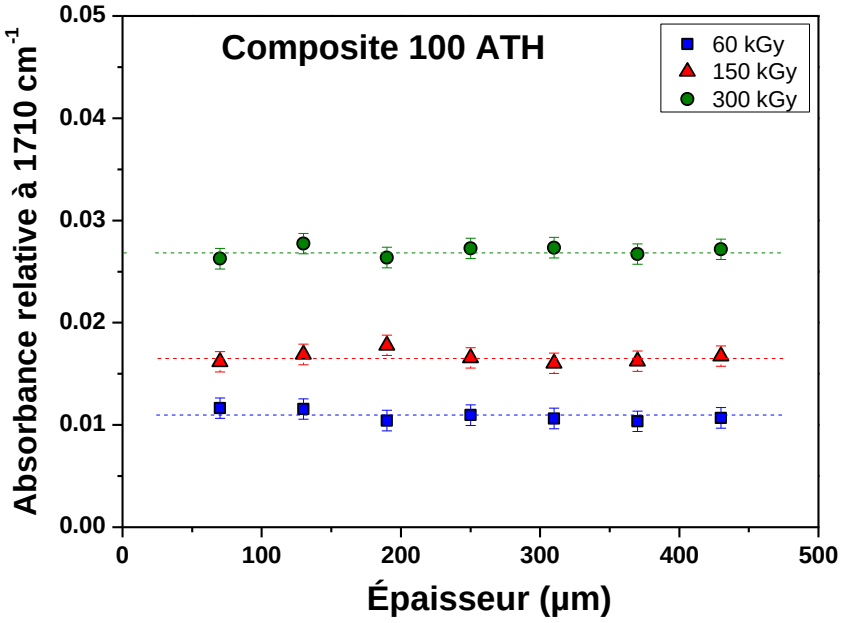
Dans le cas du vieillissement radio-oxydatif, cependant, la source principale d'amorçage est constituée par la radiolyse du polymère (absorption du rayonnement γ) :

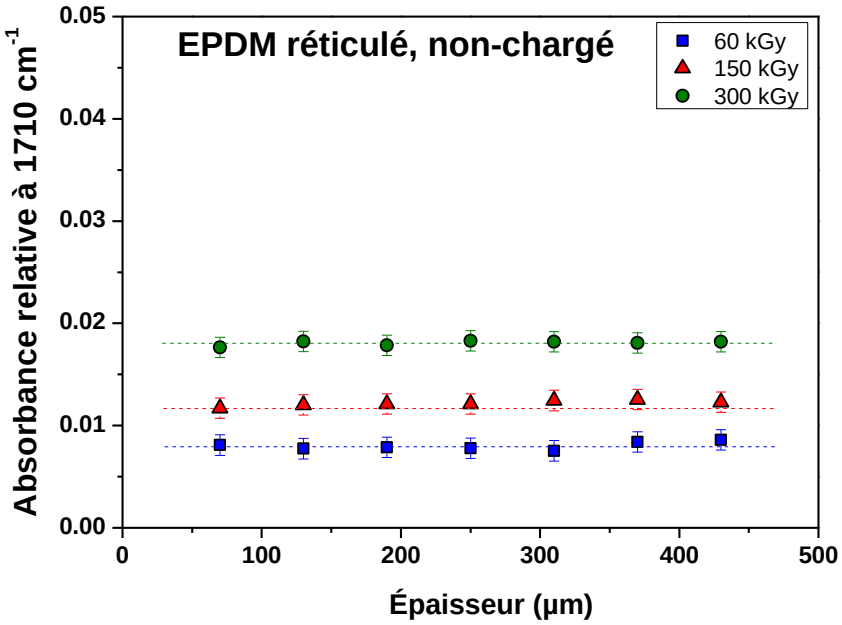
$$PH + \gamma \rightarrow P^\circ + \tfrac{1}{2}\, H_2$$

Notons que ce mécanisme d'amorçage n'exclut pas celui qui précède par la décomposition des hydroperoxydes : il pourrait d'ailleurs être concurrencé par ce dernier pour de très faibles débits de doses[71].

L'absence d'effet de la charge ATH lors du vieillissement radio-oxydatif prend avec ces considérations une autre signification : l'effet catalytique de la charge ATH, déjà envisagé dans le cas de la thermo-oxydation, resterait potentiellement présent en radio-oxydation. Il n'a cependant, à nos débits de dose, plus d'impact significatif, puisque la décomposition des hydroperoxydes ne constitue plus le mécanisme dominant l'amorçage de l'oxydation en chaîne du matériau.

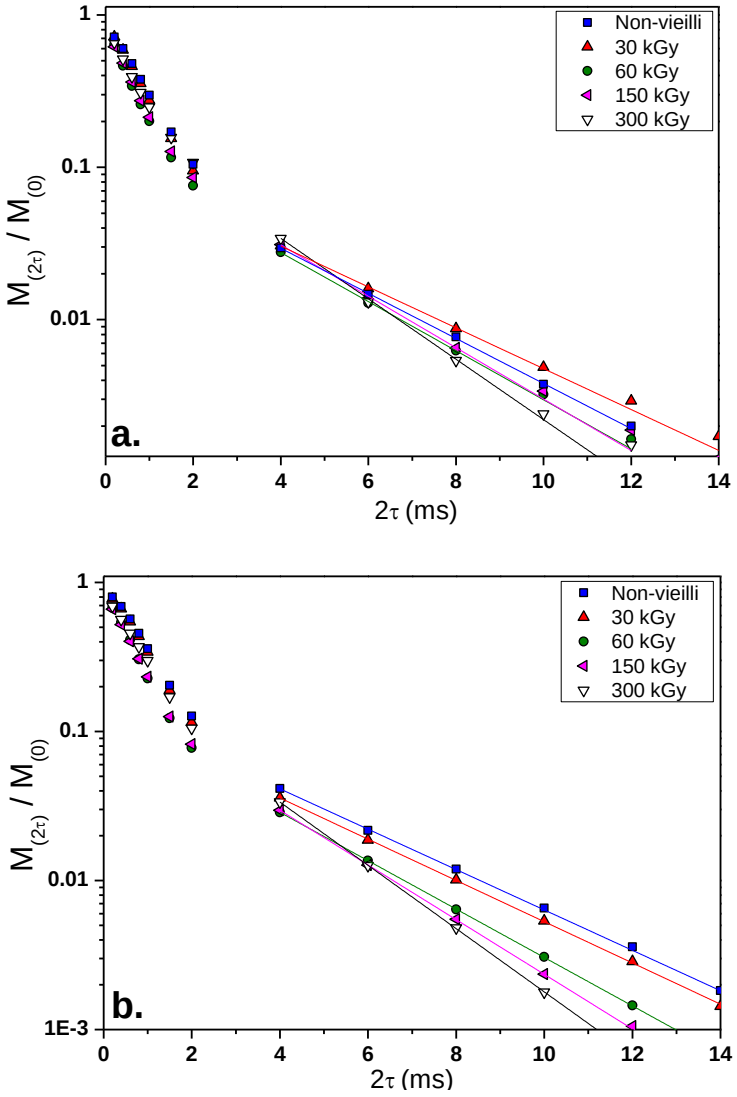
Annexe 1 : Profils d'oxydation dans le composite 100 ATH et dans la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée, au cours du vieillissement radio-oxydatif.





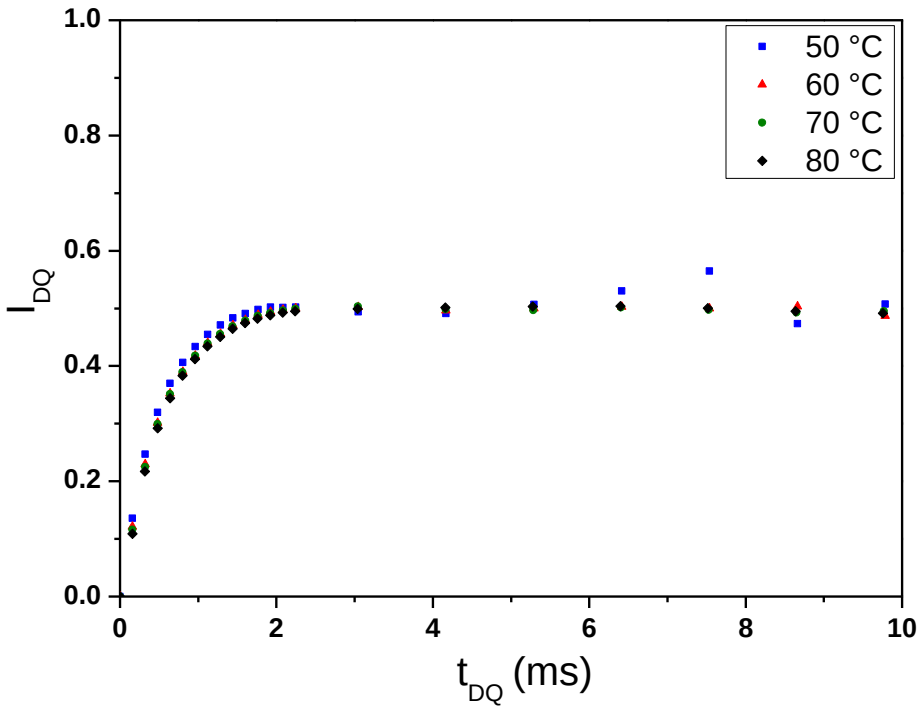
Profils d'oxydation obtenus par microscopie IR pour le composite 100 ATH et pour l'EPDM réticulé, non-chargé, au cours du vieillissement radio-oxydatif.

Annexe 2 : Signaux de relaxation transverse ^{1}H enregistrés à 70 °C pour le composite 100 ATH et pour l'EPDM réticulé, extraits après radio-oxydation.



Signaux de relaxation transverse ^{1}H enregistrés par le biais des séquences d'écho solide, d'écho de Hahn et de CPMG, à 70 °C, pour le composite 100 ATH (a.) et pour l'EPDM réticulé, non-chargé (b.). Les échantillons ont été radio-oxydés à 50 °C puis extraits dans le xylène avant mesure. Les fonctions de relaxation transverse ont été corrigées de la fraction d'extractibles résiduels par soustraction d'une première composante de relaxation mono-exponentielle. La composante de relaxation aux temps intermédiaires (5 ms < 2τ < 10 ms), relative aux portions de chaînes pendantes, a ensuite été décrite au moyen d'une seconde fonction monoexponentielle (traits pleins).

Annexe 3 : Indépendance à la température du composite 100 ATH radio-oxydé



Courbes de montée des cohérences DQ ^{1}H, $I_{DQ}(t_{DQ})$, obtenues entre 50 et 80 °C pour le composite 100 ATH radio-oxydé jusqu'à atteindre une dose intégrée de 300 kGy.

Chapitre 6 : Influence des conditions de vieillissement, de la quantité et de la nature des charges ATH sur la dégradation des composites EPDM / ATH

Nous avons, lors du Chapitre 4, montré que les particules d'ATH influencent les cinétiques d'évolution du réseau d'EPDM au cours du vieillissement thermo-oxydatif. Au cours de ce chapitre, l'influence de la température de vieillissement thermo-oxydatif sur l'effet des particules d'ATH sera analysée. Pour ce faire, la dégradation thermo-oxydative à 90 °C et 110 °C du composite chargé par 100 phr de particules d'ATH sera étudiée et comparée aux résultats obtenus à 130 °C avec le même composite d'une part et à celle de l'EPDM réticulé, non-chargé, vieilli à 90 °C et 110 °C, d'autre part. L'évolution de la structure chimique du réseau, suivie par spectroscopie IR et RMN ^{1}H dite à « haute résolution », sera mise en regard de l'évolution de la topologie de réseau, déterminée à l'aide de l'analyse du signal de relaxation transverse ^{1}H et de la montée des cohérences DQ ^{1}H.

Dans un second temps, l'influence du taux de charges et de la fonctionnalisation de la surface des particules d'ATH sur les cinétiques d'évolution du réseau d'EPDM sera ensuite renseignée, tant au cours du vieillissement thermo-oxydatif que radio-oxydatif.

Chapitre 6

1. Influence de la température de vieillissement thermo-oxydatif sur l'évolution de la topologie du composite 100 ATH 218

a. Évolution des fractions des composantes du réseau au cours de la thermo-oxydation à 90 °C, 110 °C et 130 °C 218

i. Signaux de relaxation transverse ^1H 218

ii. Influence de la température de vieillissement sur l'évolution des composantes de réseau avec le temps 220

iii. Comparaison entre réseaux chargé et non-chargé 223

b. Évolution de la distribution des contraintes topologiques au cours de la thermo-oxydation à 90 °C, 110 °C et 130 °C 226

c. Évolution de la structure chimique étudiée par spectroscopie IR au cours de la thermo-oxydation à 90 °C, 110 °C et 130 °C 228

d. Conclusions sur l'effet de la température de vieillissement 230

2. Influence du taux et de la nature des charges ATH sur le vieillissement thermo-oxydatif et radio-oxydatif des composites EPDM/ATH 232

a. Influence du taux et de la nature des particules d'ATH sur le vieillissement thermo-oxydatif des composites EPDM / ATH 232

i. Comparaison entre matériaux non-vieillis 232

ii. Effet du taux de charge : influence du vieillissement thermo-oxydatif sur le composite 33 ATH 234

iii. Effet de la fonctionnalisation de la surface des particule d'ATH : Évolution des composites 33 TATH et 100 TATH au cours de la thermo-oxydation à 130 °C 238

iv. Évolution de la structure chimique des composites 33 ATH, 33 TATH et 100 TATH au cours de la thermo-oxydation 242

b. Influence du taux et de la nature des charges ATH sur le vieillissement radio-oxydatif des composites EPDM / ATH 243

i. Évolution des composantes de réseau au cours de la radio-oxydation des composites 33 ATH, 33 TATH et 100 TATH 243

ii. Évolution de la structure chimique des composites 33 ATH, 33 TATH et 100 TATH au cours de la radio-oxydation 246

3. Conclusions concernant l'influence de la nature et du taux des particules d'ATH sur la dégradation thermo-oxydative et radio-oxydative des composites EPDM / ATH 248

1. Influence de la température de vieillissement thermo-oxydatif sur l'évolution de la topologie du composite 100 ATH

Dans le cas du vieillissement thermo-oxydatif des matériaux polymères, le temps d'induction à l'oxydation est souvent considéré comme présentant une dépendance Arrhénienne[67] à la température. Cette dépendance peut s'expliquer par la nature du processus auquel est relié ce temps d'induction, celui de décomposition des hydroperoxydes. Certains auteurs mettent cependant en évidence la présence d'une discontinuité dans l'évolution Arrhénienne, avec la température, de la vitesse de décomposition de ces espèces[131].

Il semble ainsi intéressant de vérifier, sur une gamme de température plus ou moins étendue, si le vieillissement anticipé du composite 100 ATH, détecté à 130 °C, peut être extrapolé selon une loi d'Arrhénius pour des températures de dégradation inférieures.

a. Évolution des fractions des composantes du réseau au cours de la thermo-oxydation à 90 °C, 110 °C et 130 °C

i. Signaux de relaxation transverse ^1H

Des échantillons du composite chargé par 100 phr d'ATH (100 ATH) ont été thermo-oxydés en étuve ventilée à 90 °C et 110 °C. Le signal de relaxation transverse ^{1}H a ensuite été enregistré à l'aide de la séquence d'écho solide (de 0 ms à 0.2 ms), d'écho de Hahn (de 0.2 ms à 2.0 ms) et de CPMG (de 2.0 ms à 100.0 ms). Le signal de relaxation transverse obtenu pour ce composite au cours du vieillissement thermo-oxydatif est présenté sur les Figures 1.a (110 °C) et 1.b (90 °C).

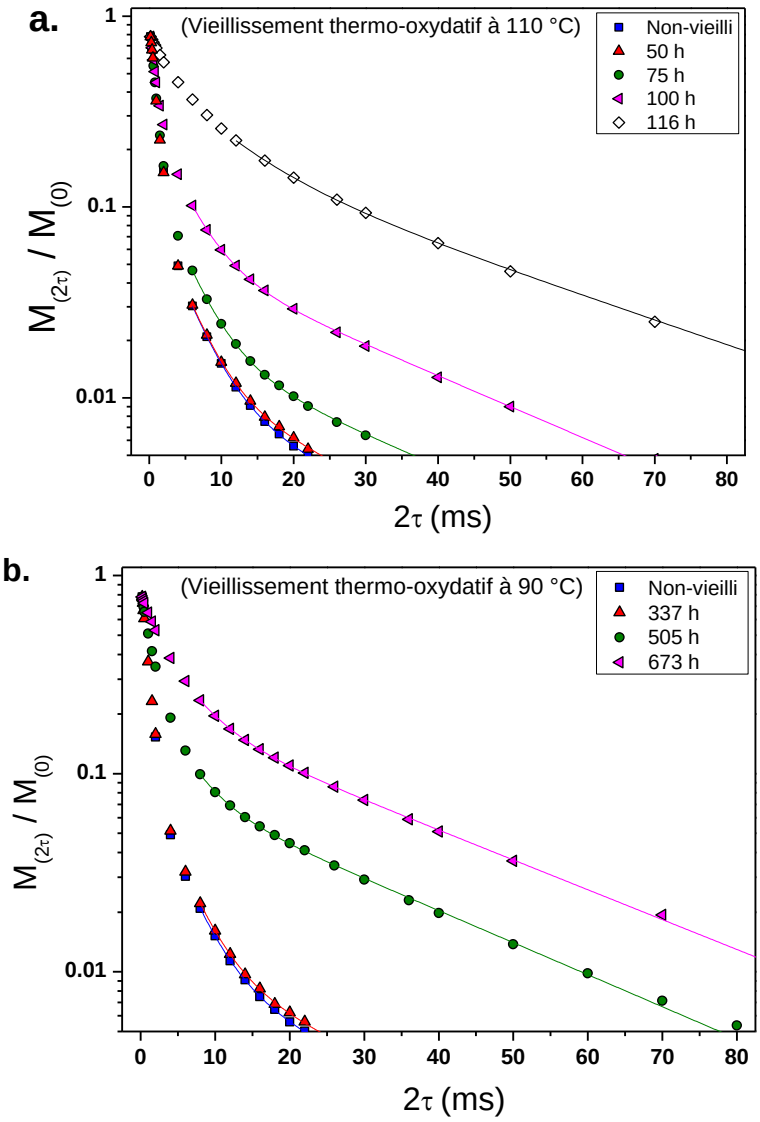


Figure 1 : Signaux de relaxation transverse ^1H du composite 100 ATH, obtenus à 90 °C, après des durées variables de vieillissement à 110 °C (a.) et 90 °C (b.). Les trais pleins correspondent à un ajustement des données à l'aide de deux fonctions mono-exponentielles, pour $2\tau > 5$ ms. Lors de cet ajustement, le rapport entre la fraction d'unités de portions de chaînes pendantes et celle de chaînes élastiquement actives a été fixé à la valeur déduite des fonctions de relaxation transverse ^1H des mêmes échantillons, extraits dans le xylène avant mesure (voir Chapitre 4, Partie 1, Section a.iii, page 137*).*

Les Figures 1.a et 1.b montrent, pour le composite 100 ATH, l'existence d'une période d'induction au vieillissement, d'au moins 50 h à 110 °C et 337 h à 90 °C. Au sortir de la période d'induction, les modifications observées au niveau de la topologie de réseau sont similaires à celles déjà relevées à 130 °C. Une augmentation progressive des composantes de relaxation aux temps intermédiaires ($5 < 2\tau < 10$ ms) et longs ($2\tau > 10$ ms) est ainsi détectée. Ces composantes sont relatives aux portions de chaînes pendantes et aux espèces extractibles du réseau.

Les processus de coupure de chaînes détectés à 130 °C sont donc toujours actifs aux températures de dégradation inférieures. Par ailleurs, à 110 °C comme à 90 °C, aucune modification significative du signal de relaxation transverse ^{1}H du composite 100 ATH n'a pu être relevée, aux temps courts ($2\tau < 2$ ms), tant au niveau de l'écho solide que du signal déduit des échos de Hahn. Ce résultat indique que les processus de coupure de chaînes restent, à ces températures, toujours largement prédominants par rapport aux actes de réticulation.

ii. Influence de la température de vieillissement sur l'évolution des composantes de réseau avec le temps

L'évolution, au cours de la durée de vieillissement thermo-oxydatif, des fractions d'espèces mobiles (portions de chaînes pendantes, extractibles) est présentée sur la Figure 2 pour la thermo-oxydation à 110 °C et à 90 °C. Les données obtenues au cours du vieillissement thermo-oxydatif à 130 °C (Chapitre 4) sont rappelées pour comparaison.

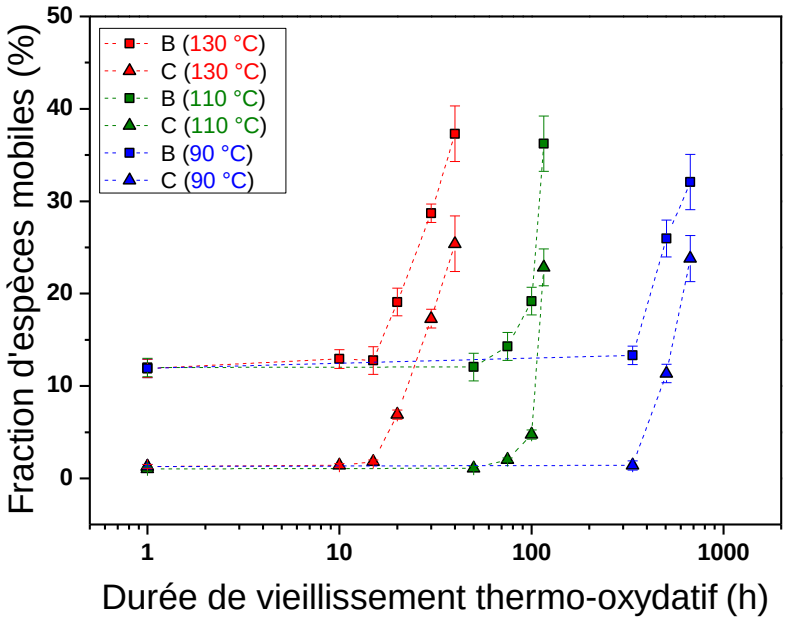


Figure 2 : Fractions de portions terminales de chaînes pendantes (B) et d'espèces extractibles (C) déduites de l'analyse des signaux de relaxation transverse obtenus, à 90 °C, pour le composite 100 ATH. Ces signaux ont été enregistrés après des durées variables de vieillissement thermo-oxydatif à 90 °C (■; ▲), 110 °C (■; ▲) et 130 °C (■; ▲).

La Figure 2 montre une allure très similaire pour les évolutions d'espèces mobiles au cours du vieillissement, aux trois températures considérées. L'évolution de la fraction d'espèces extractibles semble, par ailleurs, s'effectuer avec la même cinétique que celle des portions de chaînes pendantes du réseau, quelle que soit la température de vieillissement étudiée. Notons qu'aux trois températures considérées, pour la durée de vieillissement la plus avancée, la proportion de chaînes pendantes et d'extractibles est assez similaire (35 % d'unités impliquées dans les fractions de chaînes pendantes, 25 % dans les espèces extractibles, environ). Par ailleurs,

les échantillons obtenus pour des durées de thermo-oxydation supérieures à celles présentées sur la Figure 2 fluent rapidement sous leur propre poids, ne pouvaient rester maintenus sur le porte-échantillon et tombaient sur ce dernier.

Le tracé du temps d'induction en fonction de la température de thermo-oxydation est présenté en Figure 3. Un comportement de type Arrhénien décrit l'influence de la température sur le temps d'induction à l'oxydation du composite 100 ATH. Soulignons néanmoins que ce résultat a été obtenu pour une gamme de température réduite (seulement 40 °C) et pour un nombre limité de points.

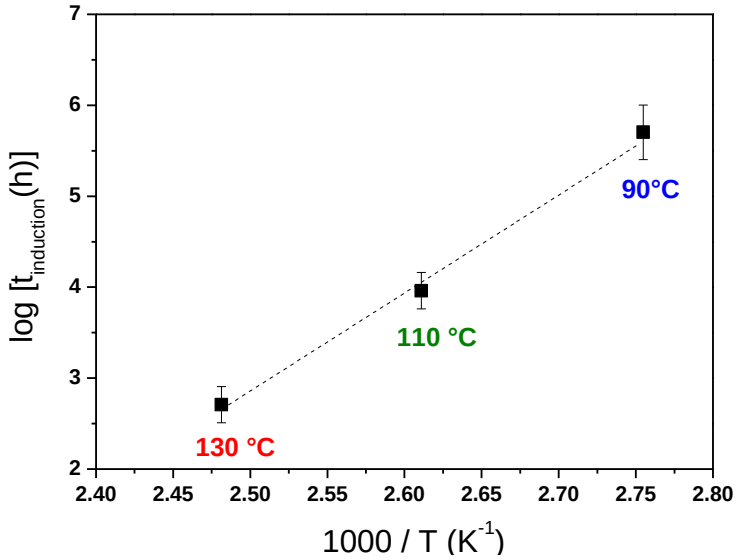


Figure 3 : Évolution du temps d'induction en fonction de l'inverse de la température pour le composite 100 ATH thermo-oxydé à 90 °C, 110 °C et 130 °C. Le trait en pointillé correspond à une description Arrhénienne des données.

Colin *et al*[67] montrent dans leurs travaux que la période d'induction à l'oxydation du poly(éthylène) présente une dépendance Arrhénienne à la température. Ce résultat est obtenu en compilant les données de la littérature traitant de la thermo-oxydation du poly(éthylène) entre 90 et 180 °C. Khelidj[131] étend cette étude pour une gamme de température plus large (40 - 220 °C) et montre que la dépendance à la température ne présente plus un comportement parfaitement Arrhénien pour un tel intervalle de température. En dessous de 80 °C, un deuxième régime d'évolution du temps d'induction avec la température de vieillissement apparaît. Khelidj attribue l'existence de ces deux régimes à une compétition, pour les radicaux peroxyles (POO°), entre les mécanismes de recombinaison bimoléculaires dans la cage (voir Chapitre 1) et de diffusion hors de la cage. Notons que ce deuxième régime dans l'évolution du temps d'induction à l'oxydation avec la température de vieillissement apparaît également aux alentours de 80 °C, pour le popy(propylène) isotactique[143].

La gamme de température de vieillissement explorée pour le composite 100 ATH, dans notre cas, n'excède pas 40 °C (90 - 130°C). Elle est donc trop réduite pour pouvoir discuter de l'existence de discontinuités dans l'évolution avec la température du temps d'induction à l'oxydation.

L'extrapolation des données de la Figure 3 permet d'estimer à **12 ans** la période d'induction au vieillissement du composite 100 ATH à 30 °C (4 ans à 40 °C). Cette valeur, importante, serait encore plus élevée dans le cas de formulations commerciales, stabilisées grâce à l'ajout d'anti-oxydants.

L'énergie d'activation associée à la dépendance Arrhénienne de la période d'induction reportée en Figure 3 est de 89 $kJ.mol^{-1}$. Cette valeur est entachée d'une certaine erreur ($^{+}/_{-}$ 6 $kJ.mol^{-1}$) mais son ordre de grandeur est plausible. Goss *et al*[144] ont, en effet, déterminé une valeur similaire (88 $kJ.mol^{-1}$), dans le cas de la thermo-oxydation d'échantillons de poly(propylène) contenant des quantités variables de catalyseur Ziegler-Natta de taille nanométrique (120 nm). Ces auteurs montrent que les particules de catalyseur sont à l'origine d'une diminution de la période d'induction à l'oxydation dans le poly(propylène). La mesure, par chimiluminescence, du temps correspondant au maximum d'accumulation des hydroperoxydes (équivalent à la fin de la période d'induction) a été réalisée dans ces travaux pour différentes températures de vieillissement. La dépendance à la température de la période d'induction à l'oxydation est Arrhénienne sur une gamme de température de 50 °C (100 °C – 150 °C). L'énergie d'activation associée est de l'ordre de 88 $kJ.mol^{-1}$, inférieure à celle du poly(propylène) seul (120 $kJ.mol^{-1}$)[145] ou du poly(éthylène) seul (116 $kJ.mol^{-1}$)[67]. La valeur de l'énergie d'activation déterminée par Goss *et al* est très proche de celle que nous venons d'obtenir. Cette énergie d'activation plus faible que celle mise en jeu par la période d'induction du matériau non-chargé est corrélée, dans leur cas comme dans le nôtre, à une diminution significative de la période d'induction en présence des particules étudiées (ATH dans notre cas, catalyseurs métalliques dans le leur).

Goss *et al* attribuent dans leurs travaux l'accélération du vieillissement à l'effet catalytique des métaux de transition sur la décomposition des hydroperoxides. Si cette conclusion est intéressante, il semble à ce stade délicat d'associer la valeur d'énergie d'activation obtenue dans notre cas à l'existence d'un processus similaire : d'autres processus – mouvements moléculaires, diffusion des hydroperoxydes – sont à prendre en compte. En plus d'impliquer plusieurs énergies d'activation différentes, certains de ces processus ne présentent pas de dépendance Arrhénienne avec la température.

iii. Comparaison entre réseaux chargé et non-chargé

Les signaux de relaxation transverse ^{1}H obtenus pour le réseau d'EPDM réticulé, non-chargé, après plus de 334 h à 110 °C et 2334 h à 90 °C, sont présentés sur la Figure 4. La fonction de relaxation transverse enregistrée pour le réseau d'EPDM non-chargé, avant vieillissement, y est rappelée pour comparaison.

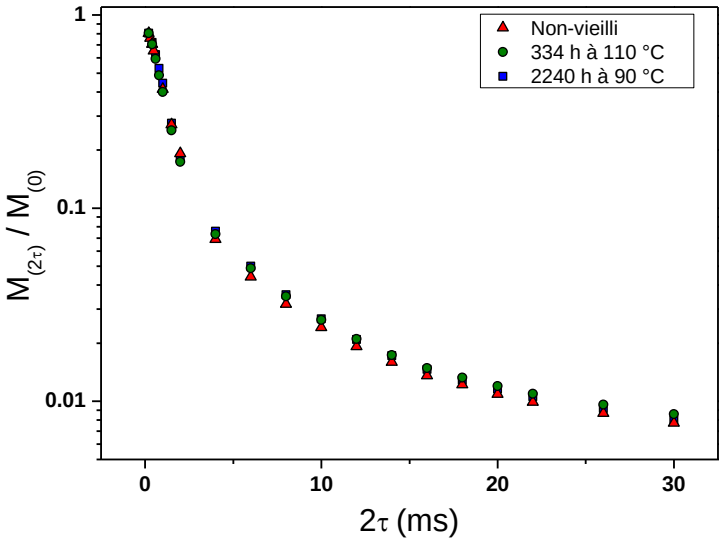


Figure 4 : Signaux de relaxation transverse enregistrés à 90 °C pour la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée. Ces signaux ont été obtenus avant vieillissement (▲) et après 334 h à 110 °C (●) et 2240 h à 90 °C (■) de thermo-oxydation.

Rappelons que lors du vieillissement thermo-oxydatif à 130 °C, un état de dégradation avancé et assez similaire est atteint en environ 30 - 40 h pour le composite 100 ATH et 60 - 70 h pour la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée. Des durées de vieillissement à 130°C environ deux fois plus élevées étaient donc nécessaires pour obtenir un réseau de topologie similaire entre le composite 100 ATH et l'EPDM réticulé, non-chargé.

La Figure 4 montre l'évolution du réseau d'EPDM non-chargé, thermo-oxydé à 90 °C et 110 °C dans des conditions similaires à celles du composite 100 ATH. Pour des durées de thermo-oxydation de l'ordre de 334 h à 110 °C et 2240 h à 90 °C, aucune modification du signal de relaxation transverse ^{1}H n'est observée. Ces durées sont plus de 3 fois supérieures à celles nécessaires au composite 100 ATH pour atteindre l'état le plus dégradé ayant été étudié aux mêmes températures (116 h à 110 °C, 673 h à 90 °C). Qualitativement, ce résultat illustre, à nouveau, l'importance de l'effet des particules d'ATH sur les cinétiques de vieillissement thermo-oxydatif du réseau d'EPDM.

Ne pouvant observer de manière précise le début de la dégradation de l'EPDM réticulé, non-chargé à 110 et 90 °C, les dernières durées de vieillissement considérées à ces deux températures (inférieures aux valeurs du temps d'induction à l'oxydation) ont été reportées sur la Figure 5. La durée d'induction relevée à 130 °C (Chapitre 4) a également été ajoutée.

Notons que dans ce travail la dégradation de la matrice EPDM réticulée, non-chargée a finalement été observée de manière qualitative (échantillons jaunis et collants, tombant du porte-échantillon) après plus de 600 h à 110 °C. Dans le cas du vieillissement à 90 °C, cet effet n'a pu être observé aux durées de vieillissement explorées (≈ 2300 h à 90 °C).

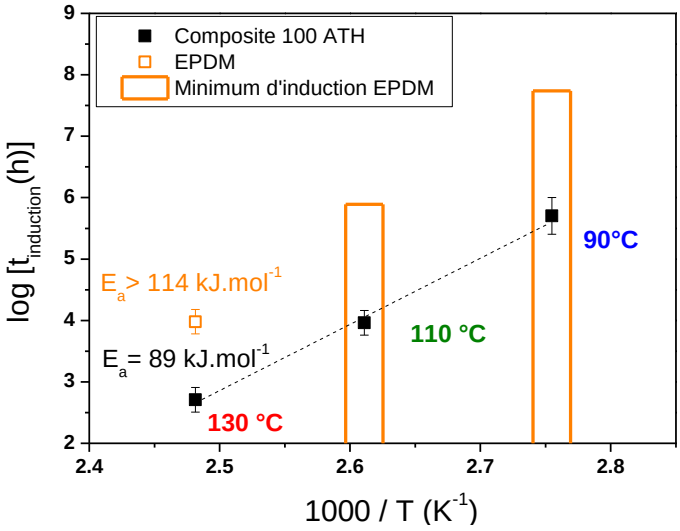


Figure 5 : Évolution du temps d'induction au vieillissement en fonction de la température de thermo-oxydation déterminé pour la matrice réticulée, non-chargée (□). Ne pouvant observer, pour ce matériau, le démarrage de la dégradation à 110 °C et 90 °C, les durées maximales étudiées (334 h à 110 °C et 2240 h à 90 °C) ont été reportées. Les données obtenues pour le composite 100 ATH thermo-oxydé à 90 °C, 110 °C et 130 °C (■) ont également été rappelées.

Les données de la Figure 5 montre que la dépendance à la température du temps d'induction à l'oxydation du composite 100 ATH n'est pas la même que celle de l'EPDM réticulé, non-chargé. Par absence de points expérimentaux à 110 °C et 90 °C, il n'est pas possible de déterminer cette énergie d'activation de manière précise pour la matrice réticulée, non-chargée. Toutefois, nos résultats montrent que cette énergie est au moins supérieure à 114 kJ.mol^{-1}. Cette valeur est déterminée à partir des durées maximales d'induction observées pour l'EPDM non-chargée, en Figure 5. Une valeur d'énergie d'activation supérieure à 114 kJ.mol^{-1} pour la période d'induction de la matrice réticulée, non-chargée suggère que les processus d'amorçage mis en jeu durant cette période sont différents de ceux associés au composite 100 ATH.

Gutierrez[87] propose, dans ses travaux, de modéliser l'effet accélérateur de feuillets de Montmorillonite sur le vieillissement thermo-oxydatif de matrices de poly(éthylène) en introduisant un nouveau mode d'amorçage pour les hydroperoxydes. Ce mode d'amorçage prend en compte l'effet catalytique des métaux de transition (Fe^{3+} dans le cas de la Montmorillonite) sur la décomposition des hydroperoxydes[91] et implique deux décompositions unimoléculaires successives selon le mécanisme suivant :

$$POOH + M^{n+} \rightarrow PO^{\circ} + M^{(n+1)+} + HO^{-}$$

$$POOH + M^{(n+1)} \rightarrow POO^{\circ} + M^{n+} + H^{+}$$

équivalent à

$$POOH + POOH \rightarrow PO^{\circ} + POO^{\circ} + H_2O$$

L'énergie d'activation propre à l'ensemble de cette réaction (130 $kJ.mol^{-1}$) est plus faible que celle du mode unimoléculaire classique (140 $kJ.mol^{-1}$), qui constitue le mode de décomposition largement dominant durant la période d'induction d'une matrice non-chargée[71]. Le préfacteur Arrhénien associé à la constante de vitesse de la réaction d'amorçage par voie catalytique est, par ailleurs, de 4 ordres de grandeur plus important que celui mis en jeu par la réaction de décomposition unimoléculaire.

Si l'on considère, dans le cas du composite 100 ATH, une influence de la charge ATH sur le processus d'amorçage de l'oxydation, la différence d'énergie d'activation entre ce processus et le mode unimoléculaire devrait impliquer une dépendance différente à la température de dégradation : cette prédiction est compatible avec les résultats reportés sur la Figure 5 concernant le composite et la matrice non-chargée.

Gijsman *et al*[89] ont étudié l'influence des résidus de catalyseur Ziegler-Natta ($TiCl_3$) utilisé pour la polymérisation du poly(propylène) isotactique (PP) et ont montré que, pour ce polymère, l'effet de l'amorçage catalytique par les particules de $TiCl_3$ pouvait être très important sur la durée de la période d'induction. Ces auteurs montrent que les temps d'induction à l'oxydation diffèrent fortement, à basse température (60 – 90 °C), selon le taux de catalyseur résiduel dans le PP. Ces auteurs montrent également que ces différences des périodes d'induction à l'oxydation s'atténuent, voire disparaissent, avec l'élévation de la température. Il y aurait en effet, aux températures supérieures ou égales à 130 °C, compétition entre la décomposition catalytique et la décomposition thermique des hydroperoxydes.

$$POOH \rightarrow 2\ P^{\circ} + H_2O$$

(selon le mode unimoléculaire)

Une hypothèse similaire permettrait d'expliquer pourquoi l'écart entre les périodes d'induction du composite et de l'EPDM réticulé, non-chargé, est si important, à 90 °C, par rapport à celui déterminé pour les périodes d'induction à 130 °C.

b. Évolution de la distribution des contraintes topologiques au cours de la thermo-oxydation à 90 °C, 110 °C et 130 °C

Les proportions d'espèces mobiles (portions de chaînes pendantes, espèces extractibles) déterminées pour le composite 100 ATH thermo-oxydé à des températures différentes sont, aux durées les plus élevées de thermo-oxydation, très proches les unes des autres comme indiqué dans le Tableau 1.

	90 °C (673 h)	116 h (110 °C)	40 h (130 °C)
B (%)	37.5	36.0	38.0
C (%)	25.5	23.0	24.0

Tableau 1 : Fractions d'unités impliquées dans les portions de chaînes pendantes (B) et dans les espèces extractibles (C) pour le composite 100 ATH après 673 h à 90 °C, 116 h à 110 °C et 40 h à 130 °C.

De manière à déterminer si le réseau présente une topologie similaire, aux 3 températures considérées, pour les durées de thermo-oxydation les plus élevées (40 h à 130 °C, 116 h à 110 °C et 673 h à 90 °C), les courbes de montée DQ ^{1}H ont été enregistrées à 90 °C, pour ces échantillons (Figure 6.a). Les échantillons vieillis ont été extraits jusqu'à trois fois dans le xylène avant mesure, de manière à observer moins de 2 % d'espèces extractibles au niveau des signaux de relaxation transverse ^{1}H.

Les distributions du couplage dipolaire résiduel déduites de l'ajustement des courbes $I_{DQ}(t_{DQ})$ au moyen d'une distribution log-normale du couplage sont présentées sur la Figure 6.b. Les fractions de portions de chaînes élastiquement actives (A), déduites des données obtenues pour les échantillons non-extraits (Figure 2), ont permis de normer l'aire sous les distributions $P(D_{res})$ associées. Ces valeurs ont été ajoutées sur la Figure 6.b. Le choix d'utiliser les valeurs de A déduites des expériences de relaxation transverse ^{1}H, et non des mesures DQ ^{1}H réalisées sur les échantillons non-extraits, se justifie par la forte erreur entachant les valeurs des corrections réalisées au niveau de S_{REF}, à l'état non-extrait, pour les échantillons les plus dégradés.

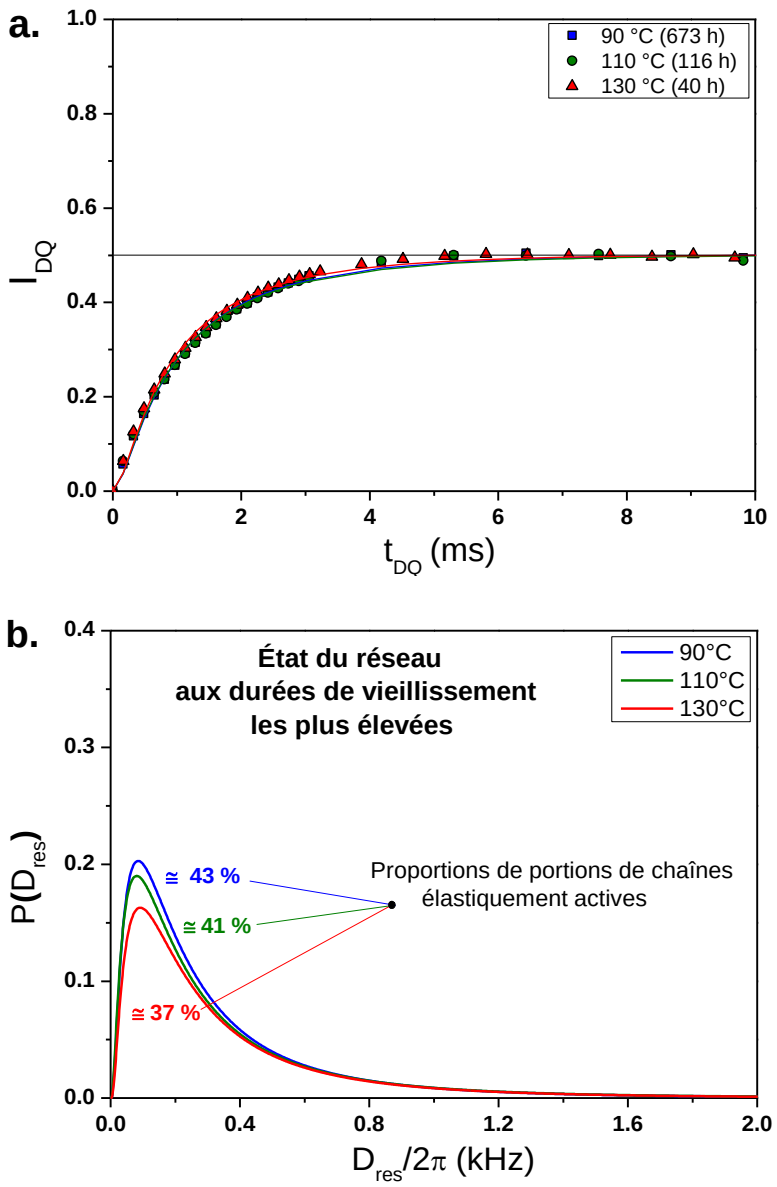


Figure 6: Courbes de montée DQ ^{1}H (a.), enregistrées à 90 °C, obtenues pour le composite 100 ATH après 673 h à 90 °C, 116 h à 110 °C et 40 h à 130 °C. Les distributions du couplage dipolaire résiduel ont été déduites de l'ajustement de ces courbes $I_{DQ}(t_{DQ})$ au moyen d'une distribution log-normale des couplages (b.). Les échantillons ont été extraits jusqu'à trois fois dans le xylène après vieillissement.

L'allure des distributions de D_{res} présentées sur la Figure 6.b est très similaire quelle que soit la température de vieillissement thermo-oxydatif considérée, entre 90 °C et 130 °C. Ainsi, la distribution des contraintes topologiques dans les réseaux d'EPDM, après la durée de vieillissement thermo-oxydatif la plus élevée, ne dépend pas de la température de vieillissement (pour des températures comprises entre 90 et 130 °C, tout du moins). Ce résultat semble donc indiquer que l'équilibre entre les mécanismes de propagation (entraînant principalement des coupures de chaînes) et de terminaison (pouvant donner lieu à des actes de réticulation) n'a pas été modifié de manière importante avec la température de thermo-oxydation.

Les courbes de montée DQ ^{1}H obtenues pour le réseau d'EPDM réticulé, non-chargé, après plus de 334 h à 110 °C et 2240 h à 90 °C, sont reportées sur la Figure 7. La courbe enregistrée pour le réseau d'EPDM non-vieilli y est rappelé pour comparaison.

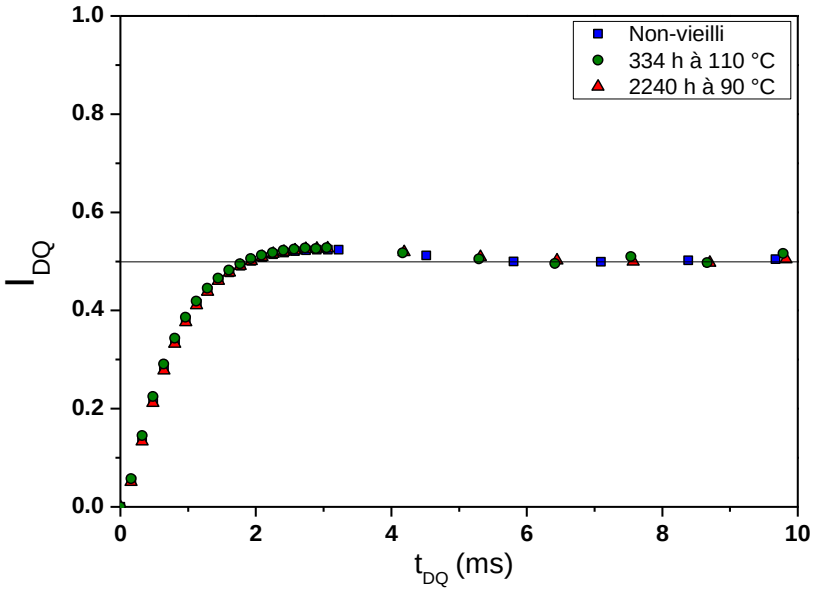


Figure 7 : Courbes de montée des cohérences DQ ^{1}H, enregistrées à 90 °C. Ces courbes ont été obtenues pour l'EPDM réticulé, non-chargé avant vieillissement (■) et après 334 h à 110 °C (●) et 2240 h à 90 °C (▲) de thermo-oxydation.

Aucune modification significative des courbes de montée DQ ^{1}H de la matrice réticulée, non-chargée n'est relevée pour les durées de vieillissement présentées en Figure 7. Ce résultat peut être mis en regard de l'absence de modification des signaux de relaxation transverse ^{1}H associés, reportés au niveau de la Figure 4.

En effet, pour la matrice réticulée, non-chargée, ni les fractions de chaînes du réseau, ni la distribution de la masse molaire moyenne entre contraintes topologiques ne varient pour ces durées de vieillissement thermo-oxydatif. Ces périodes se situent donc dans l'induction au vieillissement thermo-oxydatif n'impliquant ni coupures de chaînes ni actes de réticulation significatifs.

c. Évolution de la structure chimique étudiée par spectroscopie IR au cours de la thermo-oxydation à 90 °C, 110 °C et 130 °C

Au cours de la thermo-oxydation à 90 °C et 110 °C, des spectres IR ont été enregistrés en mode ATR pour le composite 100 ATH. L'allure de la région du spectre relative aux groupements carbonyles est présentée sur la Figure 8, pour les durées de vieillissement les plus élevées (673 h de vieillissement thermo-oxydatif à 90 °C, 116 h à 110 °C et 40 h à 130 °C).

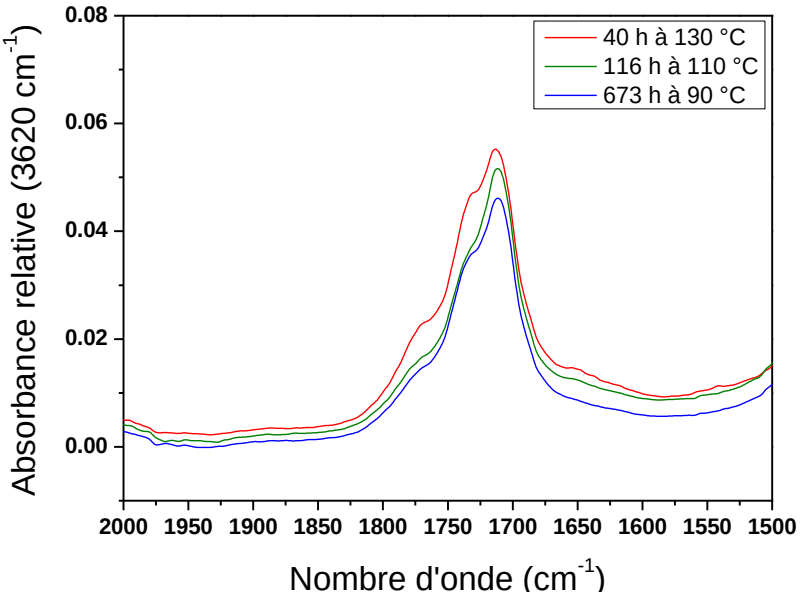


Figure 8 : Spectres IR obtenus en mode ATR pour le composite 100 ATH, après 673 h de vieillissement thermo-oxydatif à 90 °C, 116 h à 110 °C et 40 h à 130 °C. Un zoom est effectué sur la bande de vibration associée aux groupements carbonyles.

La Figure 8 montre un spectre IR très similaire pour le composite ATH aux durées de thermo-oxydation les plus élevées étudiées, quelle que soit la température considérée. Ce résultat suggère que le processus de formation des espèces carbonyles - produits associés aux coupures de chaînes dans le réseau - ne varie pas, pour le composite 100 ATH, lorsque la température de vieillissement thermo-oxydatif évolue de 90 °C à 130 °C.

L'intensité de la bande relative aux produits d'oxydation les plus importants (acides carboxyliques, cétones), à 1710 cm^{-1}, est tracée en fonction de la durée de vieillissement thermo-oxydatif à 90 °C, 110 °C et 130 °C. Ce résultat est reporté sur la Figure 9.

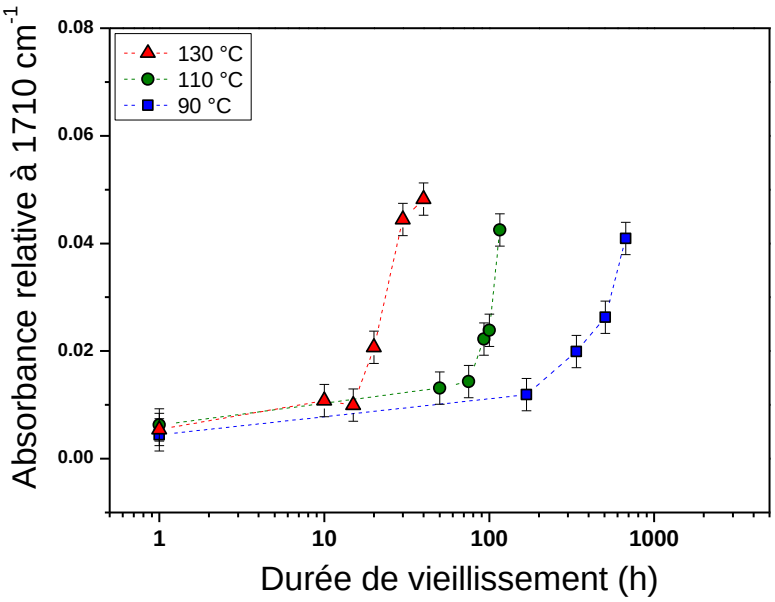


Figure 9 : Évolution, au cours de la thermo-oxydation à 90 °C (●), 110 °C (▲) et 130 °C (■), de l'intensité de la bande de vibration relative aux groupements carbonyles du réseau du composite 100 ATH (1710 cm^{-1}).

Notons, dans un premier temps, que les temps d'induction déterminés à partir de la Figure 9 sont les mêmes que ceux déterminés à partir des données de relaxation transverse ^{1}H (Figure 2) et permettent de retrouver une dépendance Arrhénienne pour la période d'induction à l'oxydation. L'évolution observée, sur la Figure 9, à l'issue de la période d'induction, indique une accumulation progressive des produits d'oxydation carbonylés au sein du réseau jusqu'à 40 h à 130 °C, 116 h à 110 °C et 673 h à 130 °C. Cette évolution est similaire, quelle que soit la température de vieillissement considérée. Ce résultat suggère, de nouveau, que l'abaissement de la température de thermo-oxydation ne modifie pas le mécanisme de coupure à l'origine de la formation des produits d'oxydation carbonylés du réseau.

d. Conclusions sur l'effet de la température de vieillissement

Aucune modification des mécanismes de dégradation thermo-oxydative du composite 100 ATH n'a pu être observée lors du changement de la température de dégradation 90 °C et 110 °C. Cette conclusion se base, d'une part, sur l'étude des cinétiques de coupure et de formation des produits carbonylés, déterminées par relaxation transverse ^{1}H et spectroscopie IR et, d'autre part, sur la comparaison des états de dégradation les plus élevés aux différentes températures de vieillissement. Ces derniers sont, en effet, similaires en termes de topologie de réseau. Les éléments obtenus par le biais de la spectroscopie IR semblent pouvoir appuyer cette conclusion.

Les modifications observées lors du changement de température de thermo-oxydation sont plutôt d'ordre cinétique. Le temps d'induction à l'oxydation augmente avec l'abaissement de la température de dégradation. Cette dépendance à la température peut être qualifiée d'Arrhénienne dans le cas du composite 100 ATH. La gamme de température explorée reste cependant peu étendue. La détermination d'une énergie d'activation précise pour le temps d'induction à l'oxydation n'a pas pu être réalisée dans le cas de l'EPDM réticulé, non-chargé, faute de données, à 90 et 110 °C, sur des échelles de temps raisonnables. La dépendance à la température sera en tous les cas, pour le réseau réticulé non-chargé, différente de celle du composite 100 ATH puisqu'elle implique une énergie d'activation supérieure.

Ce résultat est compatible avec les conclusions précédentes (section a.*iii*, page 224) relatives à l'effet de la charge ATH, pour le composite 100 ATH, sur les processus d'amorçage impliqués par la thermo-oxydation. Deux hypothèses semblent, dans ce contexte, pouvoir expliquer un tel effet des particules d'ATH. La première implique l'apport, par l'ATH, d'un mode d'amorçage supplémentaire pour l'oxydation, à l'instar de celui proposé dans la littérature pour expliquer l'effet des métaux de transition sur la décomposition des hydroperoxydes. Nous pouvons également envisager que la présence des charges abaisse simplement l'énergie d'activation et / ou le préfacteur Arrhénien associée au mode d'amorçage unimoléculaire (prédominant durant l'induction). Ce phénomène écourterait également la durée de l'induction au vieillissement thermo-oxydatif, par rapport à une matrice réticulée, non-chargée, sans introduire de réaction chimique supplémentaire dans le mécanisme d'amorçage.

2. Influence du taux et de la nature des charges ATH sur le vieillissement thermo-oxydatif et radio-oxydatif des composites EPDM/ATH

Au cours du chapitre 4, nous avons interprété les résultats obtenus pour le composite 100 ATH en proposant que sa dégradation anticipée, au cours de la thermo-oxydation, est induite par la présence des particules d'ATH incorporées au réseau. Puisque ces dernières semblent modifier l'initiation de l'oxydation et, en particulier, la nature et / ou la cinétique du processus d'amorçage, l'interphase charge-matrice devrait avoir une influence importante lors du vieillissement thermo-oxydatif. Afin de valider cette hypothèse, l'influence du taux de charge va être analysée. Nous discuterons également, dans un second temps, la dégradation des composites chargés par des particules d'ATH fonctionnalisés. Les cas du vieillissement thermo-oxydatif et radio-oxydatif seront abordés successivement.

a. Influence du taux et de la nature des particules d'ATH sur le vieillissement thermo-oxydatif des composites EPDM / ATH

i. Comparaison entre matériaux non-vieillis

De manière à déterminer si les topologies des réseaux chargés et non-chargé sont similaires entre elles avant le début des essais de vieillissement, des mesures de montée des cohérences à deux quanta ^{1}H (DQ ^{1}H) ont été réalisées à 90 °C pour les composites 33 ATH, 33 TATH et 100 TATH, non-vieillis. La Figure 10 montre les signaux somme, $S_{SUM}(t_{DQ}) = S_{REF}(t_{DQ}) + S_{DQ}(t_{DQ})$, déduits de ces mesures et la Figure 11, les courbes de montée $I_{DQ}(t_{DQ})$ associées. Dans les deux cas, les données obtenues pour le composite 100 ATH et la matrice réticulée, non-chargée ont été ajoutées pour comparaison.

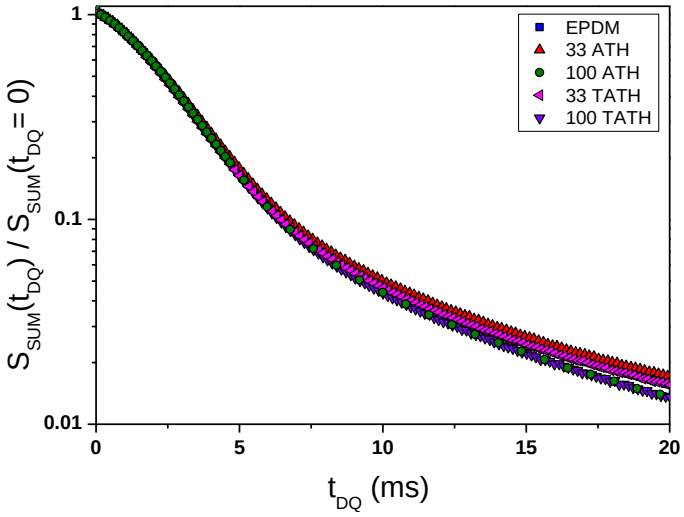


Figure 10 : Signaux somme ($S_{REF}(t_{DQ}) + S_{DQ}(t_{DQ})$) obtenus par la séquence de Baum et Pines, améliorée par Saalwächter, appliquée à 90 °C à la matrice réticulée, non-chargée (■) et aux composites 33 ATH (▲), 100 ATH (●), 33 TATH (◀) et 100 TATH (▼) non-vieillis.

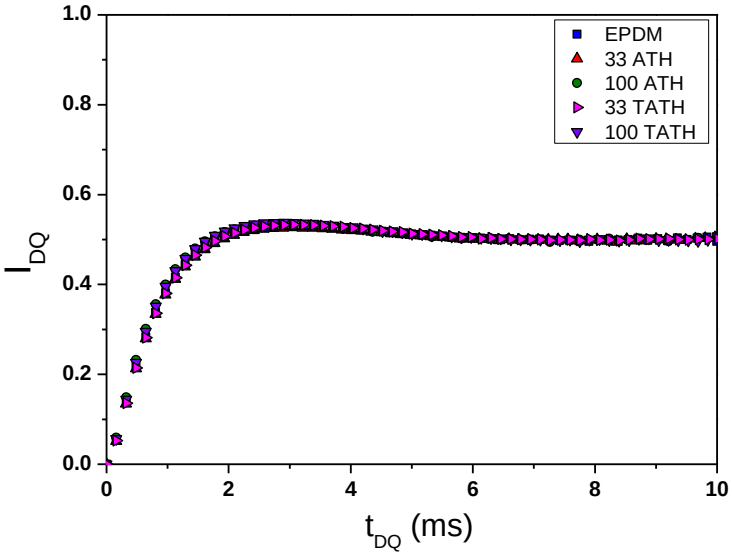


Figure 11 : Montées des cohérences DQ ^{1}H, $I_{DQ}(t_{DQ})$, obtenues par la séquence de Baum et Pines, améliorée par Saalwächter, appliquée à 90 °C à la matrice réticulée, non-chargée (■) et aux composites 33 ATH (▲), 100 ATH (●), 33 TATH (◀) et 100 TATH (▼) non-vieillis.

Les signaux somme, $S_{SUM}(t_{DQ})$, obtenus pour les différents composites avant vieillissement se superposent de manière quasi-parfaite. Seules de faibles différences apparaissent vers la fin de la deuxième décade de la décroissance de $S_{SUM}(t_{DQ})$. Les amplitudes des corrections mono-exponentielles successivement apportées aux signaux de référence avant l'obtention de $I_{DQ}(t_{DQ})$ sont présentées dans le Tableau 1. Pour rappel, ces corrections consistent à supprimer de $S_{REF}(t_{DQ})$ les composantes de relaxation aux temps intermédiaires (5 ms $< t_{DQ} <$ 10 ms) et longs ($t_{DQ} >$ 10 ms), attribuées, respectivement, aux portions de chaînes pendantes et aux espèces extractibles.

	EPDM	**33 ATH**	**100 ATH**	**33 TATH**	**100 TATH**
Chaînes pendantes	12.5 %	12.5%	12.0 %	12.5 %	13 %
Extractibles	2.5 %	2.0 %	2.0 %	2.5 %	2.5 %

Tableau 1 : Proportions d'espèces mobiles (portions de chaînes pendantes, extractibles) présentes dans les réseaux EPDM, 33 ATH, 100 ATH, 33 TATH, 100 TATH avant vieillissement. Ces valeurs sont déduites des corrections du signal de référence $S_{REF}(t_{DQ})$.

L'amplitude des corrections apportées au signal de référence est identique pour tous les matériaux étudiés. Les valeurs du Tableau 1 sont par ailleurs en bon accord avec celles déduites des signaux de relaxation transverse ^{1}H, obtenus pour les mêmes échantillons. Ce résultat indique que les fractions d'unités impliquées dans les chaînes élastiquement actives, dans les portions de chaînes pendantes et dans les espèces extractibles sont équivalentes, pour l'ensemble des formulations, avant vieillissement. Compte-tenu de la superposition des courbes de montée DQ ^{1}H, $I_{DQ}(t_{DQ})$, indiquant une égale distribution de la masse molaire entre contraintes topologiques (Figure 11), il est possible d'affirmer que les topologies de réseau de ces formulations sont identiques avant vieillissement.

ii. Effet du taux de charge : influence du vieillissement thermo-oxydatif sur le composite 33 ATH

Évolution des composantes de réseau

Le signal de relaxation transverse ^{1}H a été enregistré, pour le composite 33 ATH, au cours du vieillissement thermo-oxydatif à 130 °C. À l'instar des chapitres précédents, le signal de relaxation transverse ^{1}H obtenu par l'expérience d'écho solide a permis de normer l'amplitude de l'ensemble des échos de Hahn. Cette dernière a été ajustée de façon à ce que la fonction de relaxation déduite de la séquence d'écho solide se raccorde, à t = 200 µs, à l'amplitude de l'écho de Hahn, formé à la même valeur de temps. La valeur de l'écho de Hahn à $2\tau = 2$ ms a, par ailleurs, permis de normer celles obtenues par la séquence de CPMG aux temps supérieurs ($2\tau >$ 2 ms).

Notons que le composite 33 ATH a présenté lors de la dégradation, des hétérogénéités de dégradation, de taille centimétrique et donc, visibles à l'œil nu. À la durée pour laquelle cet effet a été observé (40 h 30 à 130 °C), les expériences de RMN ont été effectuées pour deux zones de l'échantillon : au niveau de la zone très dégradée (+) et dans la zone moins dégradée (-).

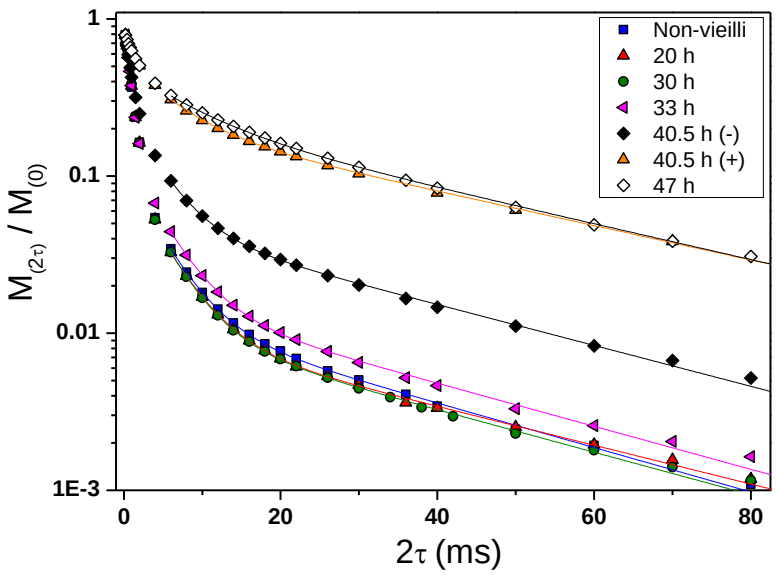


Figure 12 : Signaux de relaxation transverse ^1H obtenus à l'aide de la combinaison des séquences d'écho solide, d'écho de Hahn et de CPMG, appliquées à 90 °C au composite 33 ATH thermo-oxydé pendant des durées variables à 130 °C. Les traits pleins correspondent à une description bi-exponentielle des données expérimentales pour $2\tau > 5$ ms. Au cours de l'ajustement, le rapport des fractions d'unités impliquées dans les portions de chaînes pendantes et de celles de chaînes élastiquement actives a été fixé, sur la base des données obtenues pour les échantillons extraits dans le xylène après vieillissement (Annexe 1).

La Figure 12 montre une dégradation du réseau composant le composite 33 ATH démarrant après une période d'induction au vieillissement d'environ 30 - 33 h. À l'issue de cette période, une forte augmentation de l'amplitude des composantes de relaxation aux temps intermédiaires (5 ms $< 2\tau <$ 10 ms) et longs ($2\tau >$ 10 ms) est observée. Une telle augmentation indique l'existence de processus de coupure de chaînes, entraînant l'apparition d'une quantité croissante de chaînes pendantes et d'espèces extractibles une fois la période d'induction écoulée.

Ce résultat est qualitativement analogue à celui obtenu pour le composite 100 ATH et pour l'EPDM réticulé, non-chargé. L'évolution des fractions de portions de chaînes pendantes et d'extractibles au cours du vieillissement thermo-oxydatif à 130 °C, pour ces 3 matériaux, est reportée en Figure 13.

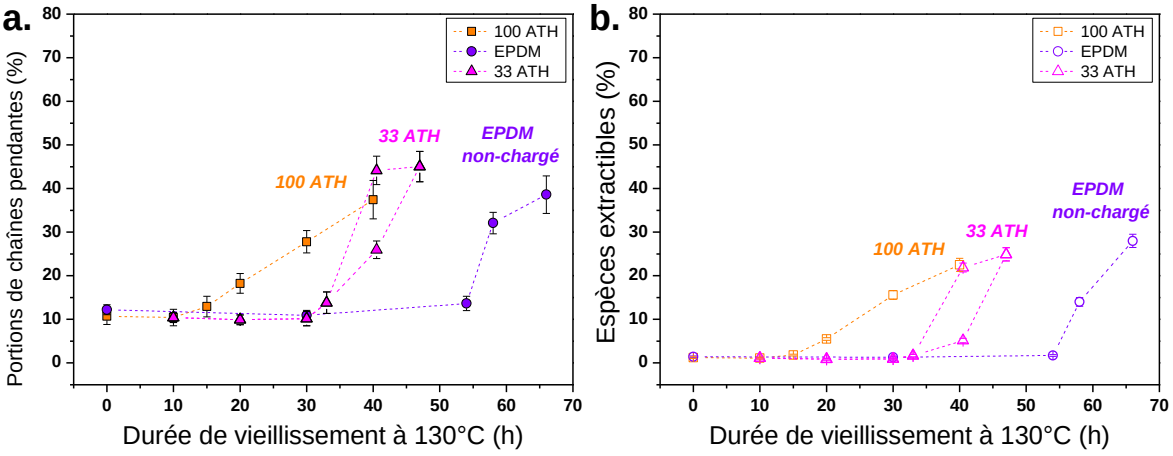


Figure 13 : Proportions de portions de chaînes pendantes (a.) (▲) et d'espèces extractibles (b.) (△) déduites de l'analyse des signaux de relaxation transverse ^1H obtenus, à 90 °C, pour le composite 33 ATH. Ces signaux ont été enregistrés après diverses durées de vieillissement thermo-oxydatif à 130 °C. Les données déterminées pour le composite 100 ATH (■; □) ainsi que pour la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée (●; ○) sont rappelées pour comparaison.

Les Figures 13.a et 13.b montrent que la période d'induction à la thermo-oxydation du composite 33 ATH (≈ 30 h) est comprise entre celle du composite 100 ATH (≈ 15 h) et de l'EPDM réticulé, non-chargé (≈ 50 h). Ce résultat confirme donc l'effet mis en évidence pour le composite 100 ATH ainsi que l'existence d'une relation directe entre le taux de charge et la période d'induction au vieillissement thermo-oxydatif.

Notons que la cinétique de dégradation du composite 33 ATH, après 30 h à 130 °C, est moins rapide que celle du composite 100 ATH considéré entre 15 h et 40 h et semble plutôt se rapprocher de celle de la matrice réticulée, non-chargée. Un comportement du composite 33 ATH intermédiaire entre celui du composite 100 ATH et de l'EPDM réticulé, non-chargé, semble donc observé. Cependant, la comparaison entre le composite 33 ATH et le réseau d'EPDM sans ATH doit être effectuée avec prudence, compte-tenu du nombre limité de points expérimentaux et de la présence d'hétérogénéités spatiales de dégradation pour ce composite.

L'effet des particules d'ATH sur la dégradation thermo-oxydative de l'EPDM réticulé dépend de la quantité de charge introduite au sein du composite et donc de la quantité d'interfaces polymère / charge mises en jeu. Une augmentation de la quantité de particules d'ATH raccourcit la période d'induction au vieillissement thermo-oxydatif : cet effet est similaire aux résultats de Gisjman *et al*[89], obtenus pour des échantillons de poly(propylène) isotactique présentant des taux croissants (de 2 à 180 ppm) de catalyseur Ziegler-Natta $TiCl_3$ de taille nanométrique (120 nm).

Distribution de la densité de contraintes topologiques

La montée des cohérences DQ ^{1}H a été enregistrée, pour le composite 33 ATH, au cours du vieillissement thermo-oxydatif à 130 °C. Les courbes de montée obtenues, $I_{DQ}(t_{DQ})$ (Figure 14.a) ont été décrites par le biais d'une distribution log-normale du couplage dipolaire résiduel, D_{res}. La distribution obtenue pour la durée de vieillissement la plus élevée (47 h à 130 °C), a été comparée à celle obtenue pour le composite 100 ATH et pour la matrice réticulée, non-chargée, aux durées de vieillissement les plus élevées. Cette comparaison est reportée en Figure 14.b. Notons que les fractions de chaînes pendantes et d'espèces extractibles déterminées à cette durée de vieillissement pour le composite 33 ATH (45 % et 24 %) sont très similaires à celles déterminées pour le composite 100 ATH (38 % et 24 %). Les courbes n'ont ici pas été normées par la fraction de chaînes élastiquement actives du réseau. L'objectif est de déterminer si à un état de dégradation similaire (fractions de composantes des réseaux à peu près équivalentes), la distribution de la densité de contraintes topologiques du réseau du composite 33 ATH est similaire à celle observée pour le composite 100 ATH ou à celle de la matrice EPDM réticulée, non-chargée.

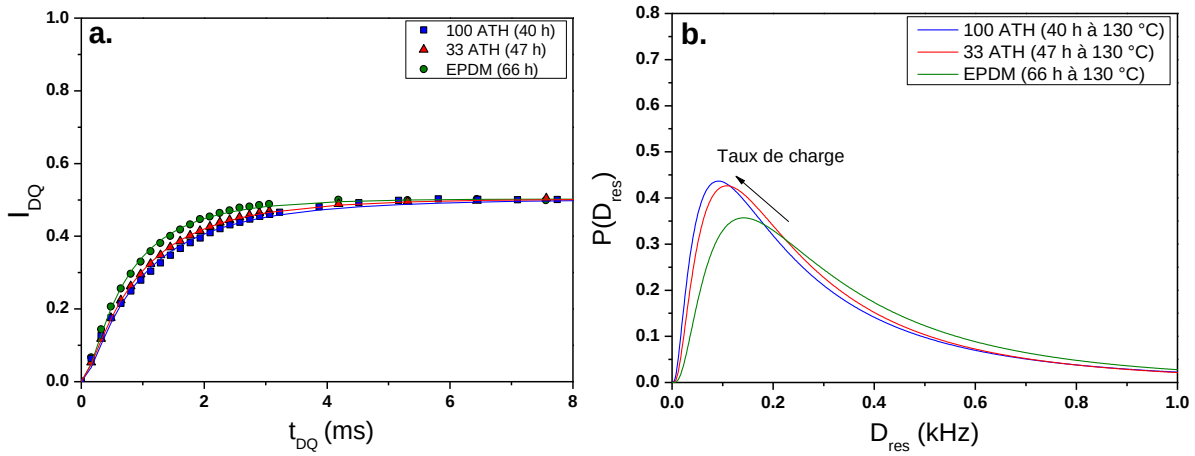


Figure 14 : Courbes de montée DQ ^{1}H, obtenues à 90 °C, pour les composites 100 ATH (40 h à 130 °C), 33 ATH (47 h à 130 °C) et pour l'EPDM réticulé, non-chargé (66 h à 130 °C). Ces échantillons ont été extraits dans le xylène après vieillissement. Les distributions du couplage dipolaire résiduel, D_{res} (b.), ont été obtenues par ajustement des courbes $I_{DQ}(t_{DQ})$ à l'aide d'une distribution log-normale de D_{res}. Les distributions obtenues n'ont **pas** *été normées par la fraction de chaînes élastiquement actives présentes dans les réseaux extraits.*

La figure 14 montre qu'après 47 h de vieillissement thermo-oxydatif, le composite 33 ATH présente une distribution des contraintes topologiques très proche de celle du composite 100 ATH. L'introduction de 33 phr ou 100 phr de charges ATH entraîne donc la formation, au cours du vieillissement, d'un plus grand nombre de zones associées à des valeurs élevées de la masse molaire entre contraintes topologiques.

iii. Effet de la fonctionnalisation de la surface des particule d'ATH : Évolution des composites 33 TATH et 100 TATH au cours de la thermo-oxydation à 130 °C

Évolution des composantes de réseau

L'évolution du signal de relaxation transverse ^{1}H au cours du vieillissement thermo-oxydatif à 130 °C pour les composites possédant des charges dont la surface a été fonctionnalisée par un agent alkoxysilane (33 TATH et 100 TATH) est présentée sur les Figures 15.a et 15.b.

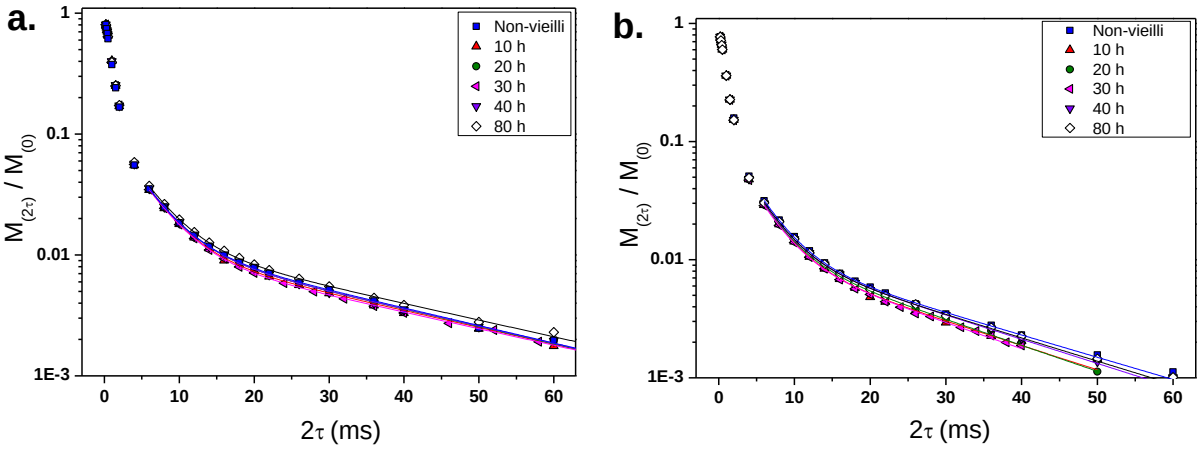


Figure 15 : Signaux de relaxation transverse ^{1}H obtenus par les séquences d'écho solide, d'écho de Hahn et de CPMG, appliquées à 90 °C au composite 33 TATH (a.) et 100 TATH (b.). Ces composites ont été thermo-oxydés pendant des durées variables à 130 °C. Les traits pleins correspondent à une description bi-exponentielle des fonctions de relaxation transverse, pour 2τ > 5 ms. Lors de l'ajustement, le rapport entre les fractions des unités de portions de chaînes pendantes et de celles des chaînes élastiquement actives a été fixé, sur la base des données obtenues pour les échantillons extraits dans le xylène après vieillissement (Annexe 1).

Les Figures 15.a et 15.b montrent l'absence d'évolution des signaux de relaxation transverse ^{1}H pour les composites 33 TATH et 100 TATH au cours de 80 h de vieillissement à 130 °C. Ce résultat est confirmé par les expériences de relaxation transverse ^{1}H effectuées pour les mêmes échantillons, mais extraits après vieillissement (voir Annexe 1). Après 80 h de thermo-oxydation à 130 °C, ces deux composites ne sont donc toujours pas sortis de la période d'induction au vieillissement thermo-oxydatif.

Ce résultat est inattendu, compte-tenu de la quantité importante de particules d'ATH introduites, notamment pour le composite 100 TATH. Nous venons de montrer, au cours des chapitres précédents, que l'ajout de particules d'ATH dans le réseau EPDM induit une importante diminution de la période d'induction. Ici, le phénomène inverse est relevé : la période d'induction augmente et devient plus importante que celle observée pour la matrice seule. La fonctionnalisation de surface des charges ATH augmente donc la période d'induction.

La quantité d'agent de fonctionnalisation introduite au sein du système est pourtant relativement faible. Nabaltec indique que les charges TATH contiennent 98.5 % de TATH et 0.2 % d'humidité. Ces informations laissent supposer que les 1.3 % restants sont tout au plus dus à l'agent de greffage. Cependant, aucune bande relative à un quelconque groupement carboné n'apparaît au niveau des spectres infrarouge enregistrés en ATR pour la charge TATH. Par ailleurs, nous avons indiqué précédemment l'absence de toute différence, en termes de topologie de réseau ou de structure chimique, pour les composites 100 ATH et 100 TATH non-vieillis. Ainsi, bien que l'effet de la fonctionnalisation des charges sur les mécanismes de dégradation soit très visible (induction à l'oxydation supérieure à 80 h, à 130 °C), la présence de l'agent de greffage n'est pas directement détectée au sein de nos réseaux. La fonctionnalisation devrait améliorer la compatibilité des charges ATH avec la matrice EPDM. De ce point de vue, une meilleure dispersion des charges TATH dans le réseau d'EPDM par rapport aux charges ATH, non-fonctionnalisées, pourrait être attendue. Le cliché MEB enregistré pour le composite 100 TATH est comparé sur la Figure 16 à celui du composite 100 ATH.

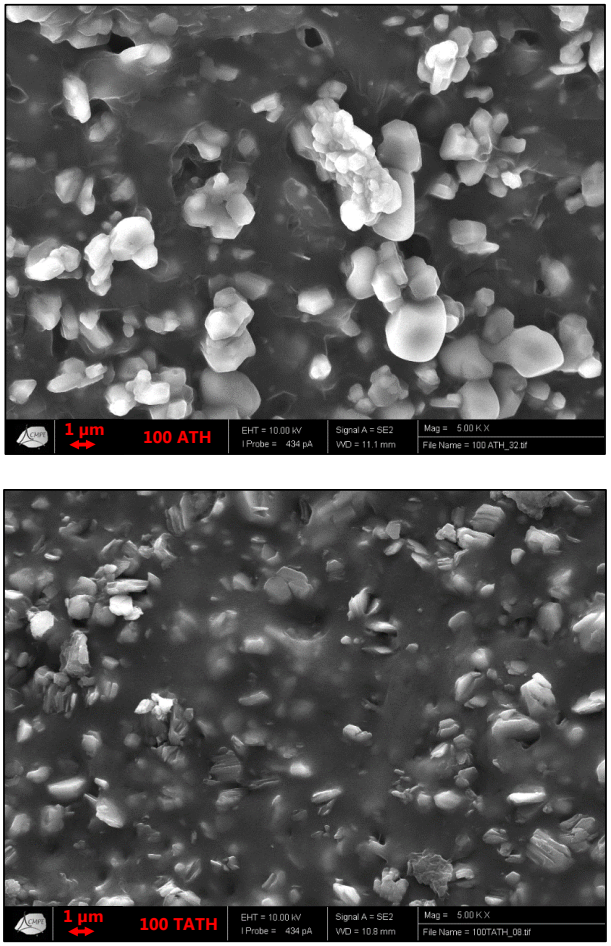


Figure 16 : Clichés de microscopie à balayage (MEB) des composites 100 ATH et 100 TATH. Ces échantillons ont préalablement été découpés, au cryo-microtome, dans des conditions identiques.

Comme indiqué au cours du Chapitre 2, la dispersion de la charge au sein de la matrice semble être plutôt optimale, tant pour le composite 100 ATH que pour 100 TATH. Aucune différence significative en termes de dispersion ne peut être relevée. Cette observation invalide l'hypothèse selon laquelle les différences entre périodes d'induction pourraient provenir d'une modification de la dispersion des charges.

Notons que le profil de coupure du composite 100 TATH semble légèrement différent de celui du composite 100 ATH (Figure 16). Pour ce dernier, la découpe semble avoir entraîné une sorte de « décohésion » au niveau des interfaces charges-matrice. Ce n'est pas le cas pour le composite 100 TATH, qui présente un profil de découpe moins net. Cette observation a déjà été réalisée par Planes *et al*[122] dans le cas de composites EPDM / (T)ATH très similaires aux nôtres, mais composés d'une matrice semi-cristalline. Ce résultat peut être interprété par la présence d'un greffage covalent entre la charge et le réseau. Kartout rapporte également l'amélioration des propriétés mécaniques à la rupture de composites EPDM / TATH par rapport à des composites EPDM / ATH identiques aux nôtres en termes de formulation[94].

Concernant l'inhibition au vieillissement, Kassir[146] s'intéresse aux propriétés photo-catalytiques de nanostructures de TiO_2 utilisant des argiles comme support. Ces matériaux conduisent, sous irradiation, à la dégradation photo-catalytique des composés organiques proches de leur surface. Dans ces travaux, la fonctionnalisation de la surface des nanoparticules entraîne une diminution significative du rendement photo-catalytique. Cette baisse est attribuée à la gêne « stérique » induite par l'agent de fonctionnalisation, réduisant fortement les interactions entre les composés organiques à dégrader et la surface du catalyseur inorganique.

La présence de l'agent de couplage de type alkoxysilane à la surface des particules de TATH pourrait ainsi expliquer l'augmentation de la période d'induction au vieillissement thermo-oxydatif des composites 33 TATH et 100 TATH, en comparaison des composites 33 ATH et 100 ATH. En effet, comme indiqué en début de chapitre, l'effet catalytique des charges ATH sur la décomposition des hydroperoxydes formés au cours de l'oxydation semble dépendre de la quantité d'interface charge-matrice mise en jeu. Aussi, en présence de l'agent de couplage, la surface de charge ATH « disponible » n'est vraisemblablement plus suffisante pour catalyser cette dégradation.

Distribution de la densité de contraintes topologiques

La montée des cohérences DQ ^{1}H a été enregistrée, pour les composites 33 TATH et 100 TATH, après 80 h de vieillissement thermo-oxydatif à 130 °C. Les courbes $I_{DQ}(t_{DQ})$ déduites de ces mesures sont présentées sur la Figure 17.

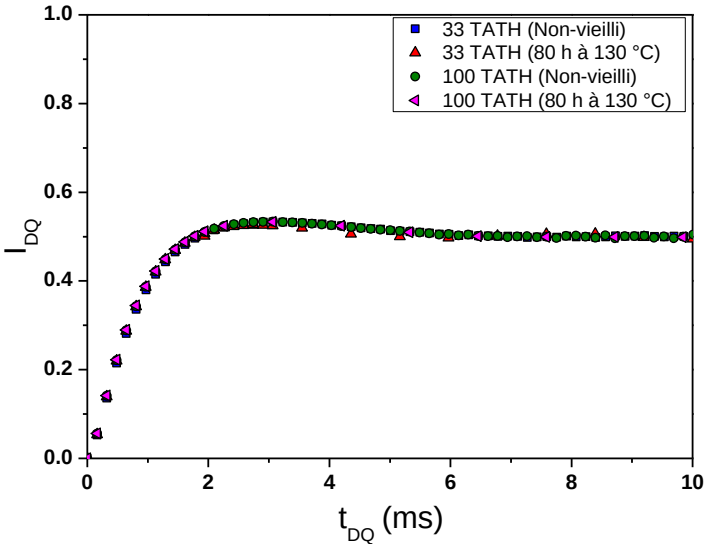


Figure 17 : Courbes de montée des cohérences DQ ^{1}H, $I_{DQ}(t_{DQ})$, obtenues pour les composites 33 TATH (▲) et 100 TATH (◀) après 80 h de vieillissement thermo-oxydatif à 130 °C. Ces échantillons ont été extraits dans le xylène après vieillissement. Les données enregistrées pour les échantillons non-vieillis (33 TATH ■, 100 TATH ●) sont rappelées pour comparaison.

La Figure 17 présente un résultat compatible avec celui observé pour le signal de relaxation transverse ^{1}H des composites 33 TATH et 100 TATH au cours du vieillissement thermo-oxydatif à 130 °C. En effet, aucune évolution de la montée des cohérences DQ ^{1}H avec la durée de vieillissement ne peut être détectée après 80 h de thermo-oxydation. Ainsi, ni les fractions des différentes composantes du réseau, ni la distribution de la masse molaire moyenne entre contraintes topologiques n'évoluent sur cet intervalle de temps. Aucun processus de réticulation ou de coupure de chaînes ne sont donc associés à cette période d'induction : la topologie de réseau reste inchangée.

Une conclusion similaire à celle précédemment établie dans cette section peut être établie : la fonctionnalisation de la surface des particules d'ATH supprime l'effet responsable de la diminution de la période d'induction observée pour les composites 33 ATH et 100 ATH. Par ailleurs, le temps d'induction au vieillissement thermo-oxydatif devient, pour ces deux composites, plus important que celui de la matrice réticulée, mais non-chargée.

iv. Évolution de la structure chimique des composites 33 ATH, 33 TATH et 100 TATH au cours de la thermo-oxydation

Afin de vérifier si les phénomènes observés à l'échelle macromoléculaire sont corrélés à la cinétique d'oxydation des matériaux, l'évolution de la bande de vibration à 1710 cm^{-1}, relative aux produits d'oxydation carbonylés, a été suivie en fonction du temps d'oxydation à 130 °C. Ces données restent trop limitées pour caractériser l'ensemble des modifications chimiques survenues au cours de la dégradation mais peuvent permettre, dans une certaine mesure, de mieux comprendre les résultats observés en termes de topologie de réseau. L'intensité de cette bande a été déduite des spectres IR enregistrés en mode ATR : les valeurs obtenues, présentées en Figure 18, ne sont pas comparables de manière quantitative pour les séries dont les taux de charges sont différents. Les données obtenues pour le composite 100 ATH et la matrice réticulée, non-chargée (Chapitre 4, Partie 1, Section b.*i*, page 144) sont rappelées pour comparaison.

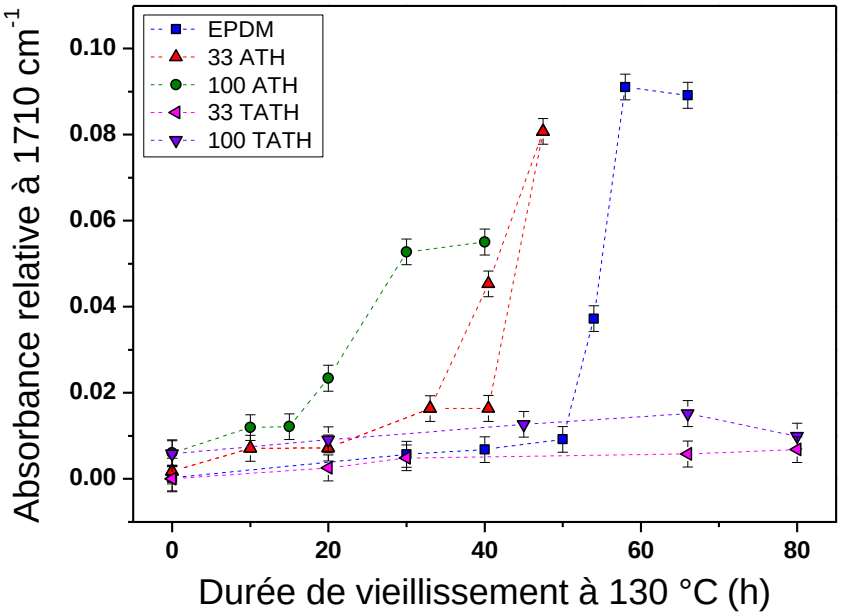


Figure 18 : Évolution, au cours de la thermo-oxydation à 130 °C, de l'intensité de la bande de vibration à 1710 cm^{-1}, relative aux produits carbonylés, pour l'EPDM réticulé, non-chargé (■), pour le composite 33 ATH (▲), 100 ATH (●), 33 TATH (◀) et 100 TATH (▼). L'intensité de cette bande est déduite des spectres infrarouges obtenus pour ces matériaux en mode ATR. Les spectres des composites ont été normés à partir de la bande de vibration à 3620 cm^{-1}, relative à la charge ATH.

Il est possible, à partir de la Figure 18, de retrouver les valeurs des périodes d'induction au vieillissement déterminée en considérant l'évolution de la topologie de réseau : 15 h environ pour le composite 100 ATH, 30 h environ pour le composite 33 ATH, 50 h environ pour l'EPDM et plus de 80 h pour les composites 33 TATH et 100 TATH. Cette induction n'est donc pas seulement reliée, dans le cas des composites 33 TATH et 100 TATH, à l'absence de phénomènes significatifs de coupure de chaînes et / ou de réticulation, mais également à une réelle induction à l'oxydation. Cette observation accrédite l'hypothèse d'une décomposition des hydroperoxydes par voie catalytique inhibée lors de l'utilisation de particules d'ATH fonctionnalisées par des agents de type alkoxysilane.

b. Influence du taux et de la nature des charges ATH sur le vieillissement radio-oxydatif des composites EPDM / ATH

i. Évolution des composantes de réseau au cours de la radio-oxydation des composites 33 ATH, 33 TATH et 100 TATH

De la même manière que décrit précédemment pour la thermo-oxydation (Chapitre 4, Partie 1, Section a.*iii*, page 141), l'évolution, au cours du vieillissement radio-oxydatif, des fractions de portions de chaînes pendantes et d'extractibles a été renseignée pour les composites 33 ATH, 33 TATH et 100 TATH. Pour ce faire, le rapport entre la fraction des unités de portions de chaînes pendantes et de celle de toutes les unités liées de manière covalente au réseau a été déterminé à l'aide du signal de relaxation transverse ^{1}H des échantillons extraits au xylène, à 70 °C, après irradiation. Ce rapport a ensuite été fixé lors de l'ajustement des fonctions de relaxation transverse obtenues pour les mêmes échantillons, mais non-extraits. Les fractions de portions de chaînes pendantes et d'extractibles sont indiquées sur les Figures 19.a et 19.b, respectivement. Les données présentées au cours du Chapitre 5 pour la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée et pour le composite 100 ATH sont rappelées, pour comparaison.

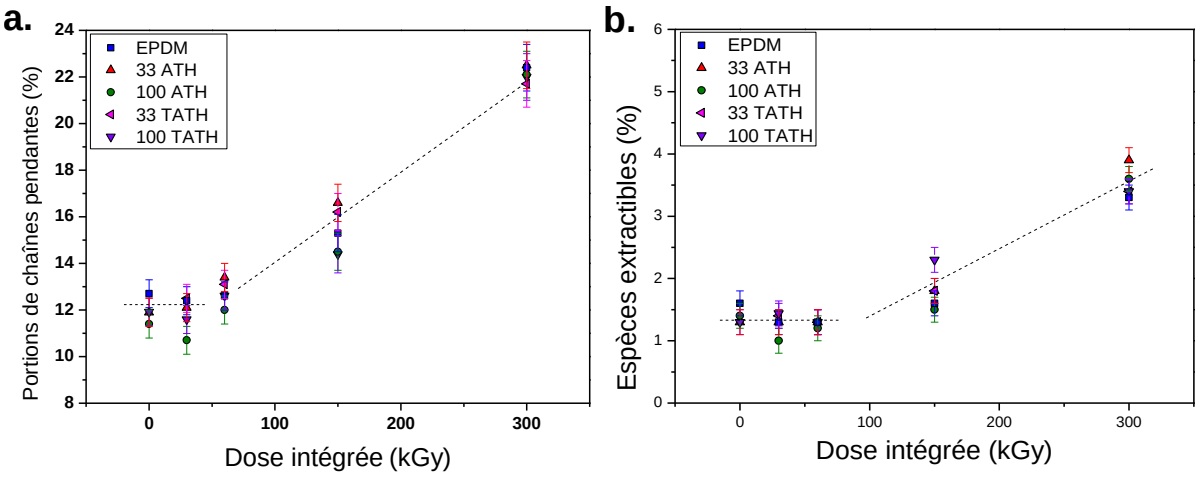


Figure 19 : Évolution, au cours de la radio-oxydation à 50 °C, des proportions de protons impliqués dans les portions de chaînes pendantes (a.) et dans les espèces extractibles (b.) pour les composites 33 ATH (▲), 33 TATH (◀) et 100 TATH (▼). Ces valeurs ont été déduites de l'ajustement du signal de relaxation transverse ^1H des échantillons ***non-extraits*** *(obtenus à 70 °C) par une fonction bi-exponentielle (pour 2τ > 5 ms). Dans cette description, le rapport entre la fraction d'unités des portions de chaînes pendantes et la fraction d'unités liées de manière covalente au réseau a été fixé à la valeur déduite des mesures réalisées pour des échantillons identiques, mais* ***extraits*** *au xylène après vieillissement. Les données correspondantes à l'EPDM réticulé, non-chargé (■), ainsi qu'au composite 100 ATH (●) ont été reportées pour comparaison.*

Les résultats reportés en Figures 19.a et 19.b indiquent que l'évolution des fractions des 3 types de chaînes du réseau est similaire pour les composites 33 ATH, 33 TATH et 100 TATH à celle déjà observée au cours du Chapitre 5 (Partie 1, Section b.*i*, page 187) pour le composite 100 ATH et pour la matrice non-chargée. En effet, pour des doses intégrées supérieures à 150 kGy, la fraction de portions de chaînes pendantes et d'espèces extractibles dans le réseau commence à augmenter, ce qui indique le démarrage des processus de coupure de chaînes.

La montée des cohérences à deux quanta ^1H a été enregistrée, à 70 °C, pour les 3 séries de composites 33 TATH, 100 TATH, 33 TATH aux 4 doses intégrées considérées lors du vieillissement sous irradiation. Le signal $I_{DQ}(t_{DQ})$ est tracé, pour chaque dose intégrée considérée, sur les Figures 20.a, 20.b, 20.c et 20.d.

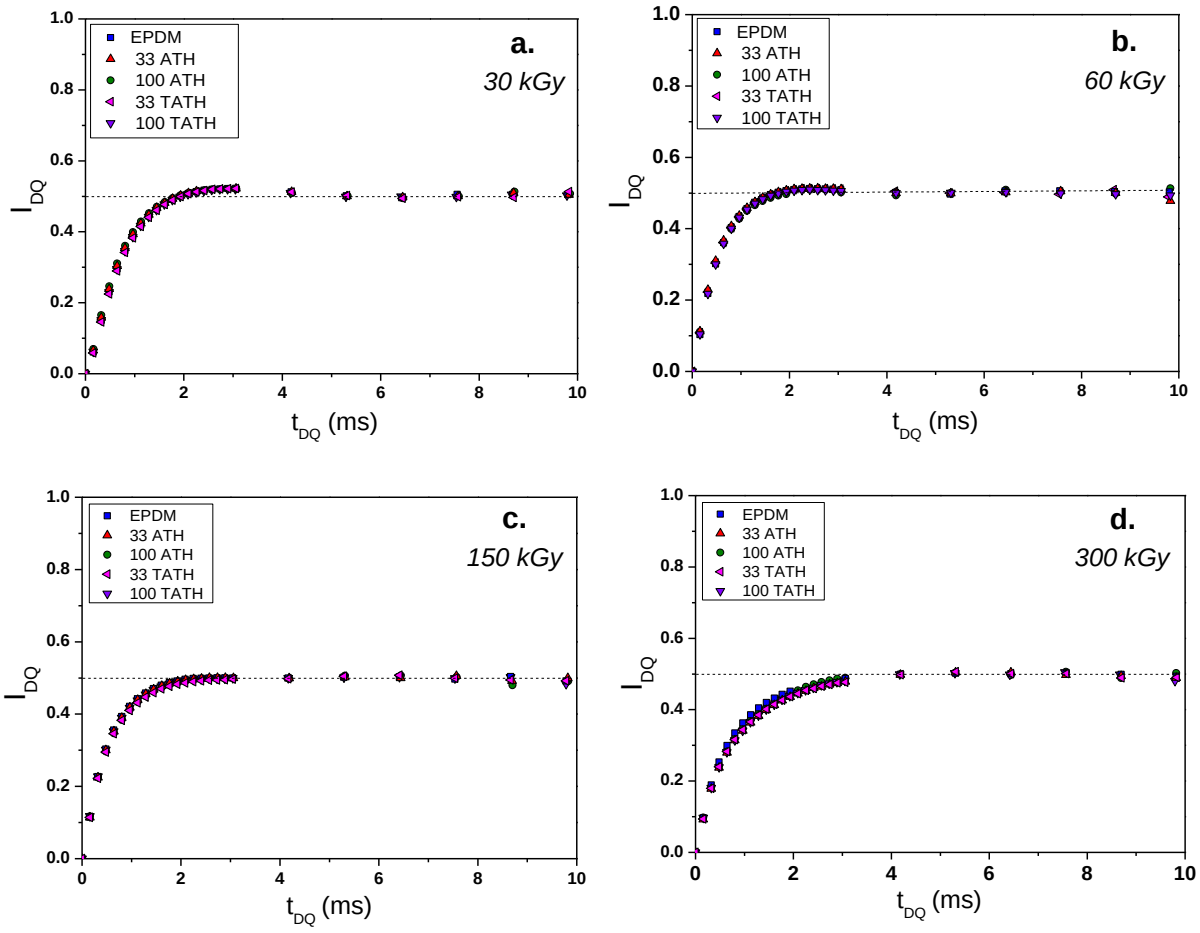


Figure 20 : Montées des cohérences DQ ^{1}H obtenues à 70 °C pour les composites 33 ATH (▲), 33 TATH (◀) et 100 TATH (▼) au cours de la radio-oxydation. Ces courbes ont été enregistrées pour les composites radio-oxydés à 50 °C à des doses intégrées de 30 kGy (19.a), 60 kGy (19.b), 150 kGy (19.c) et 300 kGy (19.d). Les données correspondantes à l'EPDM réticulé, non-chargé (■), ainsi qu'au composite 100 ATH (●) ont été reportées, pour comparaison.

La Figure 20 montre, à l'instar des signaux de relaxation transverse ^{1}H enregistrés au cours de l'irradiation, une évolution parfaitement similaire des composites 33 TATH, 100 ATH et 100 TATH au cours du vieillissement radio-oxydatif. Cette évolution est la même que celle considérée durant le Chapitre 5 pour le composite 100 ATH et l'EPDM réticulé, non-chargé : entre 30 et 60 kGy, au sortir de la période d'induction au vieillissement, une montée plus rapide des cohérences DQ ^{1}H (Figure 20.b) est observée aux temps courts ($t_{DQ} < 2$ ms). Il y a donc augmentation du poids des couplages forts dans la distribution $P(D_{res})$: la contribution des masses molaires faibles entre contraintes topologiques augmente au sein du réseau. Cette observation est interprétée comme résultant de processus prédominants de réticulation. Ce processus a été corrélé, au cours du Chapitre 5, à la consommation des unités ENB résiduelles du matériau au cours de l'oxydation, entraînant une diminution de M_c d'un facteur 2 environ.

Ainsi, aucun effet ni du taux de charge, ni de la fonctionnalisation des particules d'ATH n'est relevé au cours de la radio-oxydation. Ce résultat indique, de nouveau, que la diminution de la période d'induction, induite par la charge ATH, est vraisemblablement liée à une modification de l'initiation de la réaction d'oxydation (c'est-à-dire du mode d'amorçage) au niveau des interfaces charges-matrice.

ii. Évolution de la structure chimique des composites 33 ATH, 33 TATH et 100 TATH au cours de la radio-oxydation

Des spectres infrarouge ont été enregistrés, en mode ATR, pour les composites 33 ATH, 33 TATH et 100 TATH au cours du vieillissement radio-oxydatif. L'évolution de l'intensité de la bande relative aux groupements carbonyles (1710 cm^{-1}) a été tracée en fonction de la dose intégrée sur la Figure 21. Les résultats obtenus pour le composite 100 ATH et la matrice EPDM réticulée, non-chargée, ont été rappelés.

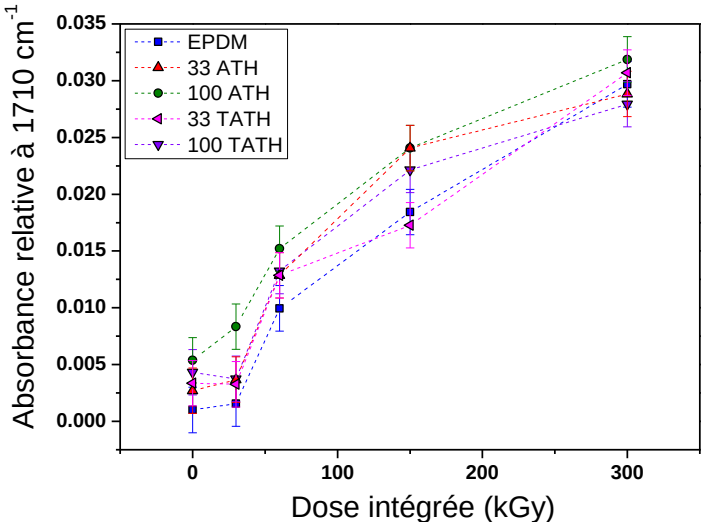


Figure 21 : Évolution de l'intensité de la bande de vibration à 1710 cm^{-1}, relative aux groupements de type carbonyle, observée sur les spectres IR. Ces derniers ont été enregistrés en mode ATR, au cours de la radio-oxydation, pour le composite 33 ATH (▲), 33 TATH (◀) et 100 TATH (▼). Les données précédemment obtenues pour l'EPDM réticulé, non-chargé (■) ainsi que pour le composite 100 ATH (●) sont reportées pour comparaison.

La Figure 21 montre une évolution identique des différentes cinétiques d'oxydation pour les composites 33 ATH, 33 TATH et 100 TATH. La faible différence d'absorbance, à l'état non-vieilli et au cours de l'oxydation, entre les différentes séries est due à la présence des charges dans les composites. Ces dernières modifient en effet légèrement, au niveau du massif des carbonyles, la ligne de base des spectres IR associés. Cette différence, présente quelle que soit la dose intégrée considérée, augmente avec le taux de charge mais reste constante au cours de l'irradiation.

La Figure 22 présente l'évolution de la fraction molaire d'unités ENB, déduite des expériences de spectroscopie RMN ^{1}H dites à « haute résolution », effectuées sur les échantillons de la Figure 21.

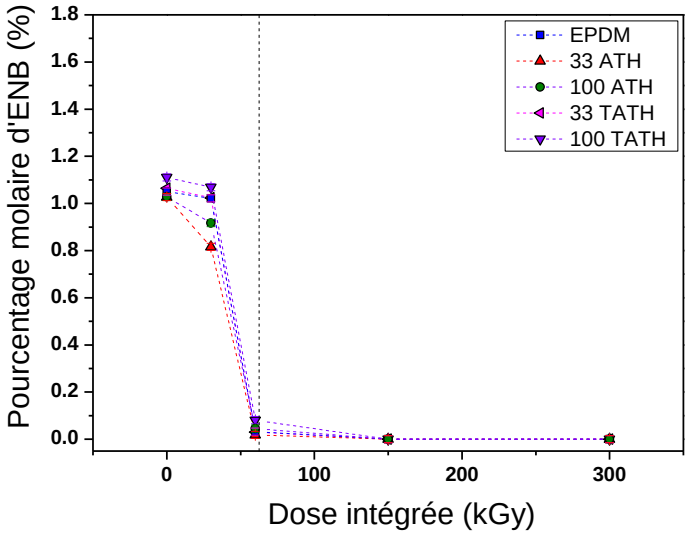


Figure 22 : Évolution du pourcentage molaire d'unités ENB, déduite de l'aire sous le pic associé aux protons oléfiniques, au niveau des spectres RMN ^{1}H, rapportée au pourcentage molaire d'ENB (1.3 %) dans la formulation du matériau. Les spectres RMN ^{1}H ont été enregistrés en conditions quantitatives et obtenus avec une fréquence de rotation de 6 kHz. Ces spectres ont été obtenues, à 50 °C, pour le composite 33 ATH (▲), 33 TATH (◀) et 100 TATH (▼) au cours de la radio-oxydation. Les données précédemment obtenues pour l'EPDM réticulé, non-chargé (■), ainsi que pour le composite 100 ATH (●) sont reportées pour comparaison.

La Figure 22 montre l'évolution de la fraction de protons diéniques au cours de l'irradiation. La consommation du diène des unités ENB, responsable de la formation de nœuds de réticulation dans le réseau, se produit entre 30 kGy et 60 kGy pour les réseaux des composites 33 ATH, 33 TATH et 100 TATH. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus au cours du Chapitre 5, pour le composite 100 ATH et la matrice réticulée, non-chargée.

Aucune différence significative de la cinétique de radio-oxydation n'est ainsi observée lorsque sont modifiées la nature et la quantité de charges ATH dans le réseau. Il semblerait donc, considérant ces résultats et ceux du Chapitre 5, que la charge ATH, quels que soient son taux d'incorporation et son éventuelle fonctionnalisation, n'influe en aucun cas sur le vieillissement radio-oxydatif des réseaux EPDM. Cette conclusion est valable pour des doses intégrées inférieures à 300 kGy et concerne tant l'évolution topologique que chimique du réseau. Pour rappel, la dose reçue par un câble au terme de sa durée de vie normale en bâtiment réacteur de centrale nucléaire est d'environ 60 kGy.

3. Conclusions concernant l'influence de la nature et du taux des particules d'ATH sur la dégradation thermo-oxydative et radio-oxydative des composites EPDM / ATH

Différences entre thermo-oxydation et radio-oxydation

La durée d'induction au vieillissement thermo-oxydatif de la matrice EPDM réticulée dépend de la présence ou non de particules d'ATH au sein du réseau. Dans le cas du vieillissement à 130 °C, le composite 33 ATH montre une durée d'induction au vieillissement intermédiaire entre celle de l'EPDM réticulé, non-chargé et celle du composite 100 ATH. Par ailleurs, la fonctionnalisation des charges, pourtant non détectée par le biais de techniques spectroscopiques, semble modifier suffisamment leur surface pour que la diminution de la période d'induction ne soit plus observée. Ces résultats indiquent donc que la durée de l'induction au vieillissement thermo-oxydatif dépend, pour ces systèmes EPDM / ATH, de la quantité et de la nature des interfaces charge-matrice. Un tel effet n'a pas été observé dans le cas du vieillissement radio-oxydatif. Pour ce dernier, les réseaux présentent la même évolution en termes de topologie et de structure chimique, quelle que soit la nature des interfaces considérées ou leur quantité.

Ce résultat trouve une explication dans le mécanisme proposé pour décrire le vieillissement thermo-oxydatif anticipé des composites chargés par l'ATH. Une décomposition accélérée des hydroperoxydes, *via* une interaction avec la charge, permet à la réaction d'oxydation de s'amorcer plus rapidement dans le composite que dans la matrice non-chargée. La littérature propose un mécanisme, propre aux noyaux métalliques, pouvant expliquer ce phénomène :

$$POOH + M^{n+} \rightarrow PO^{\circ} + M^{(n+1)+} + HO^{-}$$

$$POOH + M^{(n+1)} \rightarrow POO^{\circ} + M^{n+} + H^{+}$$

équivalent à

$$POOH + POOH \rightarrow PO^{\circ} + POO^{\circ} + H_2O$$

Il ne nous semble à ce stade pas possible de conclure, sur la base de nos résultats, quant à la présence de ce mécanisme dans nos matériaux. En effet, il serait également permis d'envisager, pour les hydroperoxydes proches des charges ATH, un simple abaissement de l'énergie d'activation nécessaire à leur décomposition selon le mode unimoléculaire. Pour rappel, ce mode de décomposition implique une énergie d'activation relativement élevée, ce qui maintient le réseau dans une « induction à l'oxydation », jusqu'à ce que ces espèces hydroperoxydes atteignent une concentration critique suffisante pour se décomposer selon le mode bimoléculaire. Dans les deux hypothèses précédentes, la charge ATH, via la surface de contact avec la matrice, facilite le mode d'amorçage existant ou en amène un autre, ce qui écourte la période d'oxydation. Une augmentation de cette surface, *via* une augmentation du taux de charge, par exemple, va alors

affecter de manière importante la cinétique d'oxydation. La fonctionnalisation de la surface des charges ATH semble, par ailleurs, également susceptible de diminuer la quantité de surface accessible. L'une des hypothèses permettant d'expliquer un tel effet serait celle d'une éventuelle gêne stérique, occasionnée par l'agent de couplage.

Dans le cas du vieillissement radio-oxydatif, l'initiation de l'oxydation est moins dépendante de la présence des particules d'ATH. En effet, la radio-oxydation implique la création de radicaux, non pas par décomposition des hydroperoxydes, mais directement par radiolyse de l'EPDM ce qui amoindrit voire efface vraisemblablement la contribution des charges à la dégradation. Un résultat similaire devrait être retrouvé dans le cas de la thermo-oxydation, lorsque celle-ci est conduite à haute température[89]. À ces températures, en effet, l'amorçage par décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes est plus facilement réalisable qu'aux basses températures. L'oxydation du réseau peut démarrer ainsi sans nécessiter de contribution ou de mode d'amorçage spécifique de la part de l'ATH.

La Figure 23 montre le résultat de mesures de temps d'induction à l'oxydation (TIO) effectuées de manière conventionnelle, c'est-à-dire déterminés lors d'une isotherme à température élevée en DSC (170 °C sur la Figure 23.a et 180 °C sur la Figure 23.b, dans notre cas). En effet, le flux de chaleur est censé augmenter, au terme de la période d'induction, lors du démarrage du régime d'oxydation en chaîne. Ce dernier entraîne en effet une importante consommation d'oxygène.

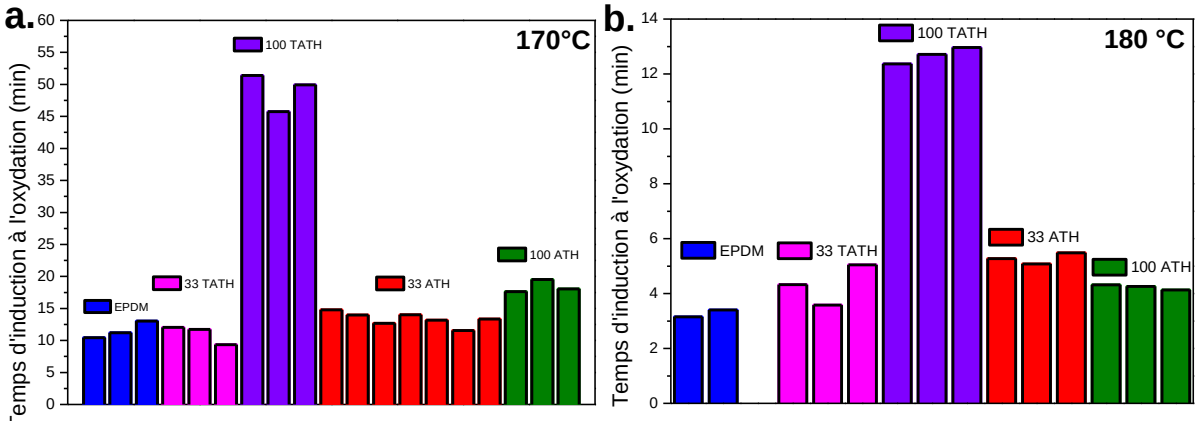


Figure 23 : Temps d'induction à l'oxydation mesurés à 170 °C (a.) et à 180 °C (b.), pour l'EPDM non-chargé (■) et pour les composites 33 ATH (■), 100 ATH (■), 33 TATH (■) et 100 TATH (■) non-vieillis. Les mesures ont été réalisées par calorimétrie différentielle à balayage, sous flux d'oxygène. Pour chaque type de matériaux, plusieurs mesures ont été réalisées, en utilisant des échantillons prélevés sur des plaques différentes.

Les essais de TIO ont été réitérés au minimum 3 fois par série. Il semble toutefois qu'à 170 °C, la plupart des échantillons (EPDM, 33 ATH, 100 ATH, 33 TATH) possède un temps d'induction à l'oxydation très similaire, de l'ordre de 11 - 16 min. À 180 °C les valeurs sont plutôt de l'ordre de 4 - 5 min. Si des différences semblent subsister, ces dernières sont de l'ordre de la sensibilité de la mesure ce qui ne permet plus de les discriminer (à l'exception du composite 100 TATH). Notons, par ailleurs, qu'à taux de charges différents, la conductivité thermique de ces échantillons devrait varier, ce qui modifierait l'évolution des flux de chaleur d'une série à l'autre. Au final, les résultats obtenus par les mesures de TIO sont plutôt en accord avec l'hypothèse d'une modification, par la charge ATH, des mécanismes d'amorçage par décomposition des hydroperoxydes.

Discussions concernant l'effet de la fonctionnalisation sur le vieillissement

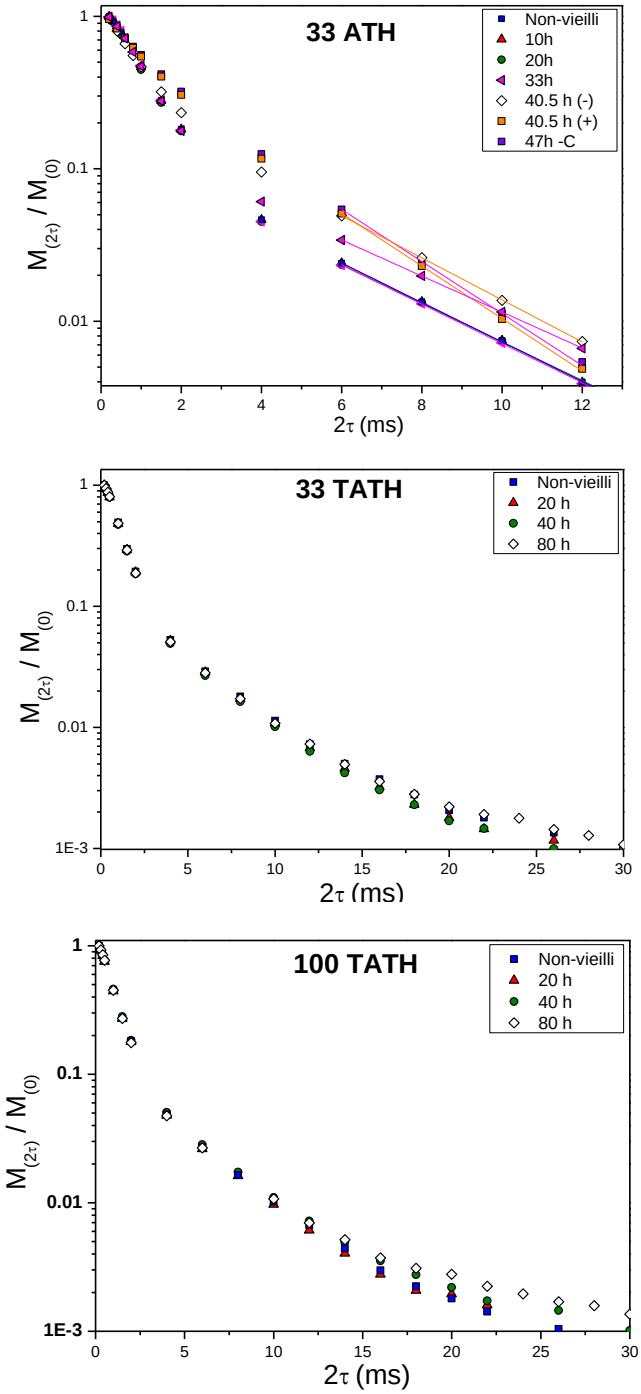
Les échantillons du composite 100 TATH présentent un comportement très différent de ceux des autres séries. Leur temps d'induction à l'oxydation est 4 à 5 fois supérieur à celui observé pour les autres matériaux, à 170 °C, et 2 à 3 fois plus à 180 °C. La fonctionnalisation entraîne donc pour ce matériau une « inertie » au vieillissement oxydatif, par ailleurs observée, en termes de structure chimique et de topologie de réseau, lors du vieillissement thermo-oxydatif à 130 °C. Cependant, à 130 °C, nous avons également observé l'absence de variation de la topologie du réseau et de sa structure chimique pour le composite 33 TATH, ce qui ne se retrouve pas au niveau des mesures de TIO à 170 °C et 180 °C. Ce résultat demeure, à ce stade, encore incompris.

L'effet de la fonctionnalisation semble ne pas pouvoir être uniquement attribué à une inhibition de l'effet catalytique des charges. Certes, à 130 °C, les composites 33 TATH et 100 TATH présentent une durée d'induction à l'oxydation supérieure à celle des composites 33 ATH et 100 ATH. Cependant, leur durée d'induction est également supérieure à celle de l'EPDM réticulé, non-chargé, alors que seul un retour à cette dernière valeur aurait dû être observé. Un mécanisme supplémentaire doit donc probablement intervenir dans le cas des charges TATH. Ce mécanisme pourrait permettre de rendre compte des mesures de TIO.

En conclusion, il semble possible que la fonctionnalisation des charges inhibe la décomposition par voie catalytique, en surface des particules d'ATH, des hydroperoxydes. Une telle conclusion permet d'expliquer la suppression, pour les composites 33 TATH et 100 TATH, de la dégradation anticipée du réseau, induite par la charge, lors du vieillissement thermo-oxydatif.

Cela étant, un autre effet est certainement encore à prendre en compte dans le cas des particules TATH : ce dernier doit pouvoir expliquer pourquoi la période d'induction s'étend **au-delà** de celle de la matrice réticulée non-chargée, à 130 °C. Il devrait également pouvoir expliquer pourquoi l'effet de la fonctionnalisation serait encore présent, pour le composite 100 TATH, au niveau des TIO enregistrés à haute température.

Annexe 1 : Signaux de relaxation transverse ^{1}H des composites 33 ATH, 33 TATH et 100 TATH thermo-oxydés à 130 °C puis extraits jusqu'à 2 fois dans le xylène.



Signaux de relaxation transverse ^{1}H enregistrés par le biais des séquences d'écho de Hahn et de CPMG, à 90 °C, pour les composites 33 ATH, 33 TATH et 100 TATH thermo-oxydés à 130 °C. Les échantillons ont été extraits dans le xylène avant mesure. Les fonctions de relaxation transverse ^{1}H du composite 33 ATH ont été corrigées de la fraction d'extractibles résiduels par soustraction d'une composante de relaxation mono-exponentielle aux temps longs ($2\tau > 10$ ms).

Chapitre 7 :

Thermo-oxydation et hétérogénéités dynamiques induites au sein des réseaux d'EPDM

Au-delà des modifications de la topologie de réseau - coupures de chaînes, actes de réticulation - le vieillissement sous air entraîne une oxydation progressive des chaînes d'EPDM, c'est-à-dire une modification progressive de leur structure chimique. Au cours de ce chapitre, l'effet de l'oxydation sur la dynamique segmentaire des chaînes d'EPDM sera étudié. Dans un premier temps, l'influence de la température sur le signal de relaxation ^{1}H ainsi que sur les spectres ^{13}C sera étudiée. Ces résultats seront corrélés à l'évolution, au cours de la thermo-oxydation, du comportement mécanique des réseaux. Une interprétation des modifications de la dynamique segmentaire des chaînes du réseau d'EPDM au cours du vieillissement sera proposée, puis mise en regard des conclusions reportées dans la littérature pour ces mêmes matériaux.

Afin de déterminer si les modifications survenues au cours du vieillissement à l'interface charge / matrice sont différentes de celles du reste du réseau, une séquence basée sur le phénomène de diffusion de spin ^{1}H, a été mise en place. Cette dernière a permis d'étudier de manière sélective les chaînes du réseau proches de la surface de la charge ATH. Les premiers résultats obtenus, avant vieillissement, pour le composite 100 ATH par le biais de cette séquence seront discutés.

Chapitre 7

1. Modification de la dynamique segmentaire des chaînes d'EPDM au cours de l'oxydation 254

a. Influence de la température sur les résultats des expériences de RMN ^{1}H et ^{13}C pour les réseaux d'EPDM non-vieillis et thermo-oxydés. 254

i. Effet du vieillissement thermo-oxydatif sur les résultats obtenus par les expériences RMN ^{13}C en polarisation directe 254

ii. Influence de la température sur la distribution du couplage dipolaire : montée des cohérences DQ ^{1}H enregistrées par séquence dite 5-impulsions 257

iii. Influence de la température sur le signal de relaxation transverse : expériences de Magic Sandwich Echo (MSE) 259

b. Influence de l'oxydation sur la densité de contraintes locales 262

i. Origine de l'augmentation des contraintes locales 262

ii. Quantification de l'augmentation des contraintes 264

2. Topologie à l'interface charge / matrice 268

a. Mise en place de l'expérience de diffusion de spin ^{1}H après filtre des cohérences à deux quanta ^{1}H 268

b. Premiers résultats 269

i. Effet de la diffusion de spin ^{1}H 269

ii. Topologie de réseau à l'interface avant thermo-oxydation 273

1. Modification de la dynamique segmentaire des chaînes d'EPDM au cours de l'oxydation

a. Influence de la température sur les résultats des expériences de RMN ^{1}H et ^{13}C pour les réseaux d'EPDM non-vieillis et thermo-oxydés.

i. Effet du vieillissement thermo-oxydatif sur les résultats obtenus par les expériences RMN ^{13}C en polarisation directe

Des spectres RMN ^{13}C, obtenus en polarisation directe, ont été enregistrés pour le composite 100 ATH, avant et après 40 h de vieillissement à 130 °C. La comparaison entre les deux spectres a été reportée au cours du Chapitre 4 (Partie 2, Section b.*ii*, page 150) et a montré l'apparition d'un important élargissement des pics, au cours de l'oxydation, au niveau du massif des carbones aliphatiques (Figure 1.a). Un autre spectre RMN ^{13}C a été enregistré à 50 °C, dans les mêmes conditions, pour le même composite 100 ATH thermo-oxydé durant 40 h à 130 °C. Ce spectre est comparé en Figure 1.b avec celui enregistré, à 30 °C, pour le composite 100 ATH non-vieilli. Un dernier spectre, enregistré sur le composite thermo-oxydé après que la température ait été ramenée à 30 °C, a également été ajouté à la Figure 1.b.

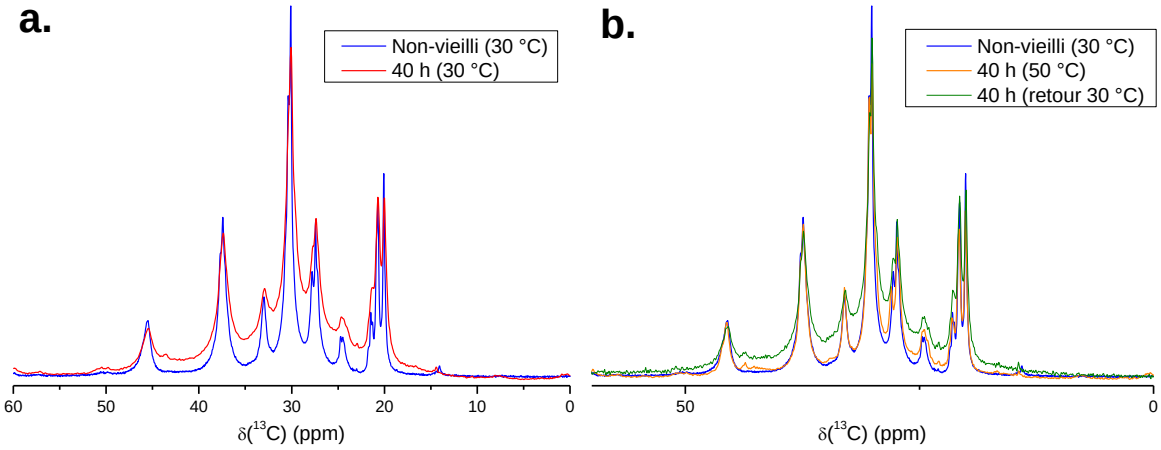


Figure 1 : Spectres RMN ^{13}C obtenus en polarisation directe, à 30 °C, pour le composite 100 ATH avant et après 40 h de thermo-oxydation à 130 °C (a.). L'expérience a été réitérée à 50 °C dans le cas du composite thermo-oxydé (b.). La température a ensuite été ramenée à 30 °C (b.) afin d'enregistrer un dernier spectre pour le composite thermo-oxydé. À chaque fois, la fréquence de rotation de l'échantillon a été fixée à 4 kHz.

La Figure 1.a montre l'apparition d'un élargissement des pics associés aux carbones aliphatiques au cours du vieillissement thermo-oxydatif. Il serait possible d'attribuer, dans un premier temps, cet élargissement à une distribution progressive des valeurs de déplacement chimique $\delta(^{13}C)$, sous l'effet du vieillissement oxydatif. Cependant, une température de mesure de 50 °C (Figure 1.b) ramène la largeur à mi-hauteur des pics aux valeurs obtenues avant vieillissement, ce qui exclut une telle distribution du déplacement chimique $\delta(^{13}C)$. Notons que si la température de mesure est ramenée à 30 °C le spectre RMN ^{13}C du composite 100 ATH

thermo-oxydé durant 40 h à 130 °C (Figure 1.b) voit réapparaître un élargissement des pics par rapport à l'échantillon non-vieilli. Cet élargissement est donc réversible en température.

L'élargissement des pics, c'est-à-dire la modification de la vitesse de relaxation transverse ^{13}C, semble ainsi provenir d'une contribution dynamique. Le temps de relaxation transverse ^{13}C observé expérimentalement peut être rapporté à la somme de plusieurs contributions telles que :

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_{2\sigma}} + \frac{1}{T_{2D}} + \frac{1}{T_2} \qquad (1)$$

Avec $\frac{1}{T_{2\sigma}}$ la contribution due à l'anisotropie de déplacement chimique et $\frac{1}{T_{2D}}$ celle relative à l'interaction dipolaire hétéronucléairen ^{1}H-^{13}C.

Les spectres obtenus pour le même composite, à 30 °C, avec une vitesse de rotation de 8 kHz ou un découplage dipolaire deux fois plus élevé sont présentés, respectivement, sur les Figures 2.a et 2.b.

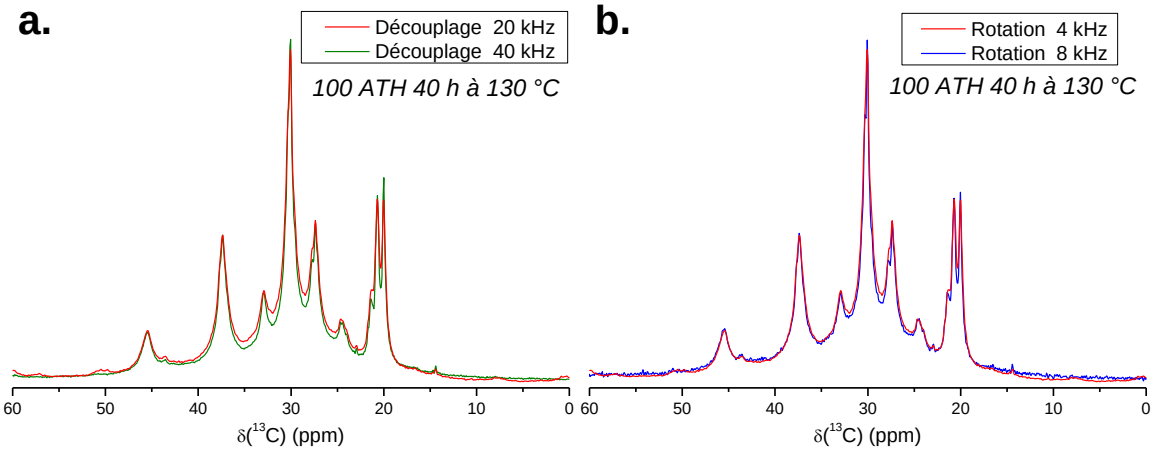


Figure 2 : Spectres RMN ^{13}C obtenus en polarisation directe, à 30 °C, pour le composite 100 ATH thermo-oxydé durant 40 h à 130 °C. Le premier spectre a été enregistré avec une fréquence de rotation de l'échantillon de 4 kHz et un découplage dipolaire de 40 kHz (a). Le découplage est ensuite ramené à sa valeur initiale tandis que la fréquence de rotation est portée à 8 kHz pour enregistrer un deuxième spectre (b.). Dans les deux cas, le spectre enregistré avec un découplage de 20 kHz et une vitesse de rotation de l'échantillon de 4 kHz, présenté en Figure 1.a, a été ajouté pour comparaison.

L'augmentation du découplage dipolaire, en Figure 2.a, ainsi que celle de la vitesse de rotation, reportée en Figure 2.b, n'entraînent aucune réduction significative de la largeur à mi-hauteur des pics. L'absence de modification lors de la hausse de la vitesse de rotation indique que l'anisotropie de déplacement chimique, contribuant à la relaxation transverse ^{13}C par le bais du paramètre $T_{2\sigma}$, n'est pas l'interaction à l'origine de cet élargissement. Ce résultat était attendu, puisque le massif considéré ici est celui des carbones aliphatiques, pour lesquels l'anisotropie de déplacement chimique est très faible.

Cet élargissement semble donc pouvoir être attribué à une contribution plus importante du mécanisme de relaxation dipolaire, accélérant la relaxation transverse et augmentant la largeur à mi-hauteur des pics relatifs aux carbones aliphatiques au niveau du spectre RMN ^{13}C. Le couplage dipolaire hétéronucléaire ^{1}H-^{13}C dépend de la distance internucléaire et est moyenné par les réorientations dans l'espace des paires ^{1}H-^{13}C. Une augmentation du couplage dipolaire indiquerait une réduction de l'amplitude et / ou de la fréquence des mouvements de réorientation des segments des chaînes d'EPDM au cours du vieillissement thermo-oxydatif.

L'augmentation du découplage proton, censée moyenner de manière plus importante, lorsqu'il est présent, le couplage dipolaire ^{1}H-^{13}C, n'a pas d'effet significatif sur l'élargissement, comme le montre la Figure 2.a. Ce résultat indique que la fréquence du découplage dipolaire est largement supérieure à celles de la plupart des mouvements moléculaires des chaînes d'EPDM, comme indiqué sur la Figure 3. Aussi, de telles variations du découplage n'ont plus d'effet significatif sur la largeur de raie.

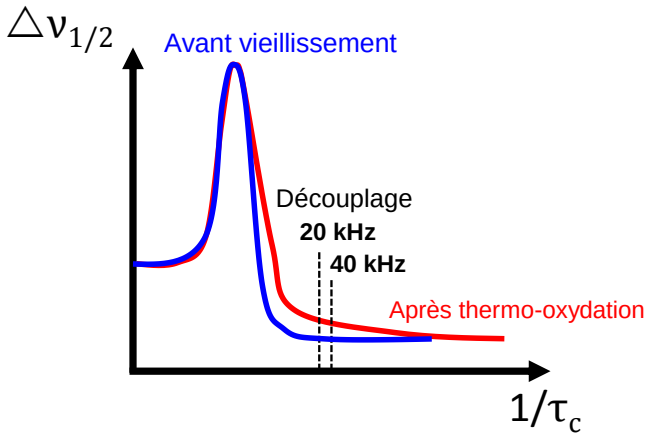


Figure 3 : Évolution de la largeur de raie à mi-hauteur en fonction de l'inverse du temps caractéristique associé aux mouvements moléculaires.

Un tel élargissement du spectre RMN ^{13}C a déjà été reporté, dans le cas d'un poly(éthylène) soumis au vieillissement radio-thermique (rayonnement γ) à 80 °C, par Assink *et al.* Ces auteurs ont proposé comme causes de cet élargissement la formation de nœuds de réticulation, la création de produits d'oxydations ou la nucléation de potentielles zones cristallines, dans le réseau, au cours de la thermo-oxydation[76].

Dans notre cas, l'hypothèse de nœuds de réticulation apparus dans le réseau au cours de la thermo-oxydation ne semble pas pouvoir être considérée, puisque l'augmentation de la température permet de faire disparaître l'élargissement. L'apparition de tels liens covalents au sein du réseau n'a, par ailleurs, pas été détectée au cours de nos expériences de mesure des montées des cohérences DQ ^{1}H à 90 °C (voir Chapitre 4). Enfin, pour les échantillons thermo-oxydés, aucune relaxation plus rapide, aux temps courts du signal de relaxation transverse ^{1}H n'a pu être relevée, toujours à 90 °C. Ces considérations écartent définitivement l'attribution de cette dynamique segmentaire plus lente à des nœuds de réticulation.

Les interactions entre produits d'oxydation et / ou l'apparition de potentielles zones cristallines constituent donc, à ce stade, des hypothèses plausibles pour expliquer l'élargissement réversible des pics observé, à 30 °C, au niveau du spectre RMN ^{13}C. Ces deux phénomènes entraînent une perte de mobilité segmentaire censée s'atténuer voire disparaître lorsque la température augmente. Cette perte de mobilité se traduit par ailleurs, en termes de RMN, par une relaxation transverse plus rapide, c'est-à-dire par des valeurs de T_2 (^{13}C) plus faibles, après vieillissement. Cette perte de mobilité devrait également entraîner une hausse du couplage dipolaire ^{1}H-^{13}C et, surtout, du couplage dipolaire homonucléaire ^{1}H-^{1}H. Cette augmentation des couplages devrait être détectée, en l'absence de rotation à l'angle magique, par le biais d'expériences de montée des cohérences à deux quanta ^{1}H (DQ ^{1}H)

ii. Influence de la température sur la distribution du couplage dipolaire : montée des cohérences DQ ^{1}H enregistrées par la séquence 5 impulsions

Les cohérences DQ ^{1}H relatives aux protons des particules d'ATH et à ceux des zones fortement réticulées du réseau sont excitées pour des temps t_{DQ} relativement courts, de l'ordre de quelques dizaines de microsecondes[7]. Or, la valeur la plus faible du temps d'excitation qu'il est possible d'atteindre par la séquence de Baum et Pines / Saalwächter est obtenue pour t_{DQ} = 200 µs environ. Aussi, l'utilisation d'un schéma d'excitation des cohérences autorisant des valeurs de t_{DQ} plus faibles, celle dite à « 5 impulsions » par exemple (Chapitre 2, Partie 3, Section b.*ii*, page 77), est nécessaire pour détecter l'apparition de ces cohérences. Le signal $S_{DQ}(t_{DQ})$ enregistré, à 30 °C, pour le composite 100 ATH avant et après vieillissement thermo-oxydatif, est présenté sur la Figure 4.a.

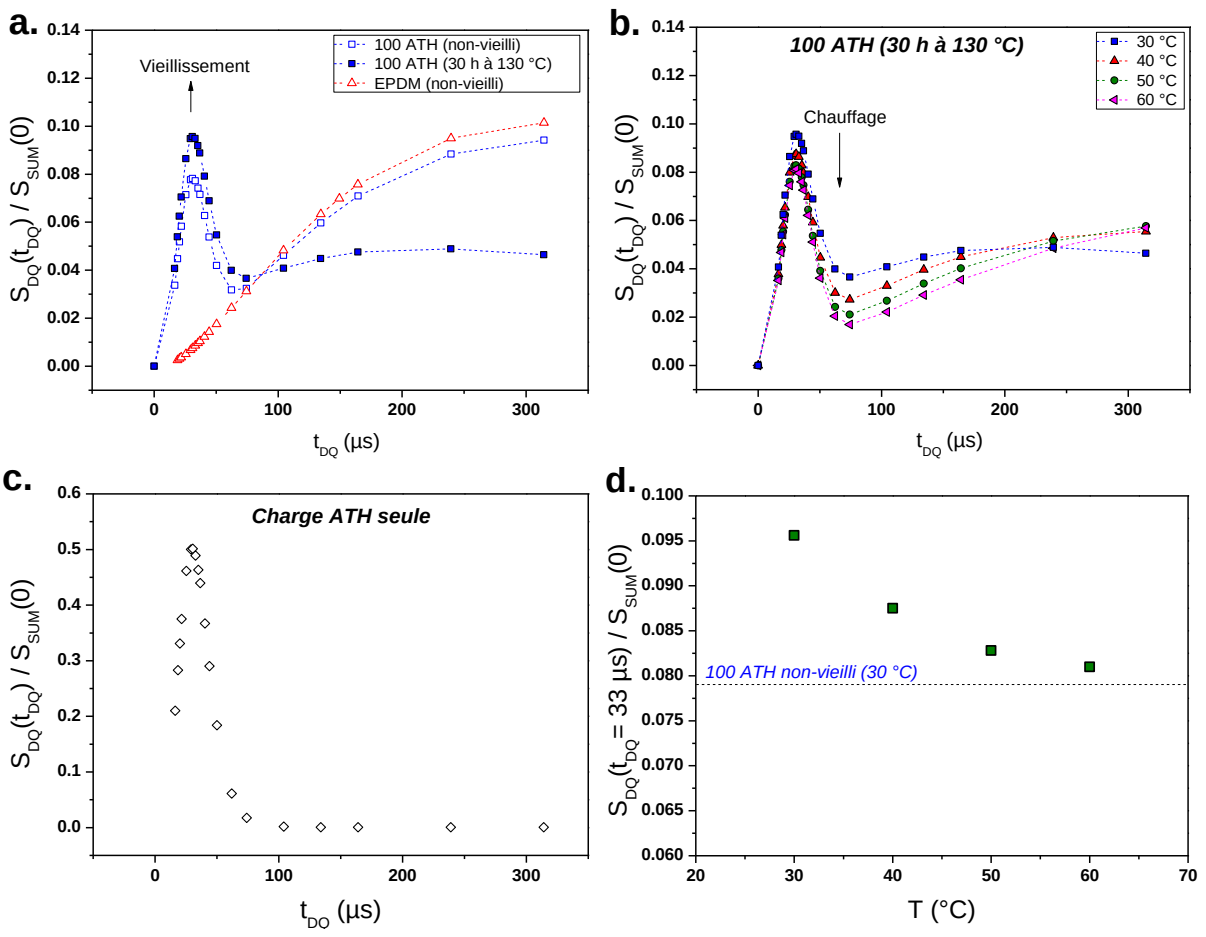


Figure 4 : Amplitude des cohérences à deux quanta ^1H, non-corrigées des effets de relaxation en $T_{2(DQ)}$, enregistrées à 30 °C pour le composite 100 ATH et l'EPDM réticulé, non-chargé, non-vieillis (□; △) ainsi que pour le composite 100 ATH thermo-oxydé 30 h à 130 °C (■) (a.). L'amplitude des cohérences a été normée par la valeur du signal $S_{DQ} + S_{REF}$ à $t_{DQ} = 15$ µs, correspondant à la fraction totale de protons du réseau. Les amplitudes de cohérences obtenues de 30 à 60 °C pour le composite 100 ATH thermo-oxydé durant 30 h à 130 °C sont reportées en (b.). Les données obtenues dans les mêmes conditions pour l'ATH seul, à 30 °C (◇), sont présentées en (c.). L'évolution, avec la température de mesure, de l'amplitude des cohérences à $t_{DQ} = 33$ µs, pour le composite 100 ATH thermo-oxydé 30 h à 130 °C (■), est représentée en (d.).

La Figure 4.a montre, pour des valeurs de t_{DQ} inférieures à 300 µs, deux effets distincts du vieillissement thermo-oxydatif. La tendance détectée au cours du Chapitre 4 est ainsi en accord avec le comportement aux temps intermédiaires ($t_{DQ} > 100$ µs) sur la Figure 4.a, pour lesquels la montée des cohérences s'effectue de manière plus lente après vieillissement. Le signal $S_{DQ}(t_{DQ})$ présenté sur la Figure 2.a n'est pas normé point par point et reste donc affecté par la relaxation des cohérences DQ ^1H. La montée des cohérences DQ ^1H plus lente, aux temps intermédiaires, pourrait donc être attribuée aussi bien à une perte des valeurs élevées de couplages dipolaires qu'à une relaxation des cohérences DQ de plus en plus rapide, après vieillissement.

Cela étant, ces deux phénomènes ne peuvent expliquer l'**augmentation,** relevée aux temps très courts (t_{DQ} < 100 µs), des valeurs les plus élevées des couplages dipolaires. En effet, au niveau de la Figure 4.a, une augmentation significative de la quantité de couplages dipolaires très élevés est relevée à t_{DQ} = 33 µs, pour le composite 100 ATH thermo-oxydé durant 30 h à 130 °C. Ce résultat est surprenant, puisque les courbes de montée DQ ^{1}H présentaient, au cours du Chapitre 4, une vitesse de montée de plus en plus faible avec le vieillissement thermo-oxydatif. Le maximum d'amplitude du signal $S_{DQ}(t_{DQ})$ à t_{DQ} = 33 µs, également observé pour le composite 100 ATH non-vieilli, est lié à l'excitation de cohérences DQ ^{1}H associées aux couplages dipolaires impliquant au moins un proton des particules d'ATH[7]. Ces cohérences relaxent très rapidement et ne sont plus observables pour des temps d'excitation supérieurs à 100 µs, comme l'indique une mesure réalisée sur la charge seule (Figure 4.c).

Les couplages dipolaires supplémentaires apparus au cours de la thermo-oxydation sont détectés aux mêmes temps d'excitation que ceux relatifs aux protons de l'ATH. Ils ne peuvent être associés qu'aux protons des chaînes polymères. Il y a ainsi apparition au cours de la thermo-oxydation, pour le composite 100 ATH, d'unités monomères présentant une dynamique segmentaire extrêmement restreinte, à l'échelle de la dizaine de microsecondes.

Par ailleurs, l'augmentation de la température ramène progressivement l'amplitude S_{DQ}(33 µs) à sa valeur initiale (Figure 4.d), ce qui suggère que les unités fortement ralenties à 30 °C ne le seraient presque plus à partir de 60 °C environ.

Comme indiqué précédemment, la réversibilité des effets observés vis-à-vis de la température écarte l'hypothèse des nœuds de réticulation apparus dans le réseau au cours de la thermo-oxydation. Cette augmentation importante des couplages dipolaires ^{1}H-^{1}H les plus élevés étaye nos hypothèses relatives à l'apparition de zones vitreuses et / ou à un comportement particulier des produits d'oxydation. Une telle augmentation du couplage dipolaire homonucléaire ^{1}H-^{1}H, corrélée à la diminution du temps de relaxation transverse, devrait être détectée, à 30 °C, au niveau du signal de relaxation transverse ^{1}H.

iii. Influence de la température sur le signal de relaxation transverse : expériences de Magic Sandwich Echo (MSE)

Au cours du Chapitre 4 (Partie 1, Section a.*i*, page 123) nous avons montré que la thermo-oxydation ne modifie pas de manière significative l'allure du signal de relaxation transverse ^{1}H aux temps courts (t < 500 µs), lorsque ce dernier est enregistré à 90 °C. Le signal de relaxation transverse ^{1}H aux temps courts, enregistré à 30 °C et 90 °C par la séquence dite de « Magic-Sandwich-Echo » (voir Chapitre 2, Partie 3, Section a.*iv*, page 75) est reporté sur la Figure 3, pour le composite 100 ATH non-vieilli et thermo-oxydé durant 30 h à 130 °C

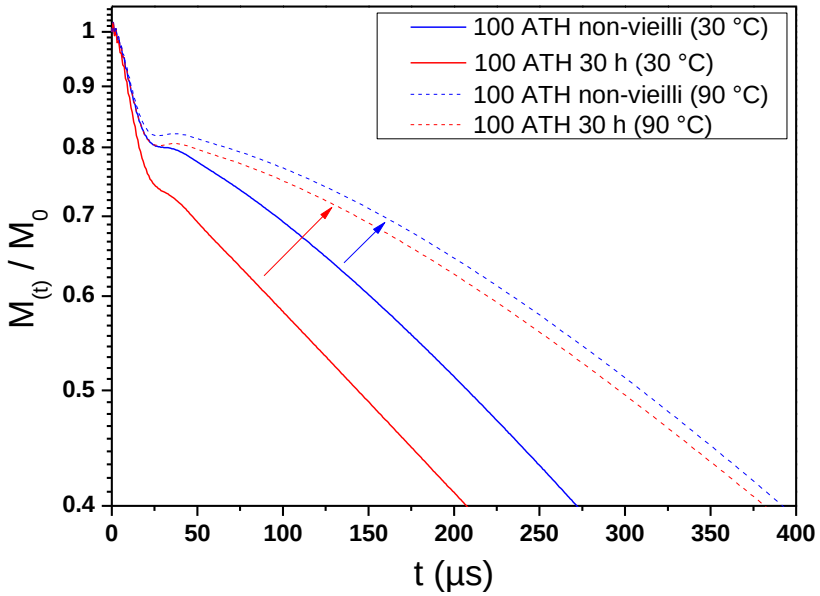


Figure 5 : Signaux de relaxation transverse ^1H, déduits des expériences de MSE réalisées à 30 et 90 °C pour le composite 100 ATH non-vieilli et thermo-oxydé durant 30 h à 130 °C.

Les mesures réalisées à 30 °C (Figure 3) montrent que le vieillissement thermo-oxydatif induit, pour le composite 100 ATH, une relaxation plus rapide pour la composante de relaxation associée aux chaînes élastiquement actives (t > 20 µs). Cet effet indique une augmentation de la densité de contraintes locales, potentiellement induite par la formation de nœuds de réticulation ou de zones cristallines dans le matériau, au cours du vieillissement thermo-oxydatif. Ce résultat est surprenant, compte-tenu de l'importance du phénomène de coupure de chaînes détecté dans le matériau au cours de la thermo-oxydation. Les coupures sont en effet censées entraîner une relaxation transverse plus lente pour les protons associés aux portions de chaînes élastiquement actives du réseau. Cet effet s'explique tant par la quantité d'espèces extractibles et de chaînes pendantes générées que par la diminution des contraintes s'exerçant sur les portions de chaînes élastiquement actives (voir Chapitre 4, Partie 2, Section a.*i*, page 159).

Par ailleurs, à 30 °C, l'amplitude de la composante de relaxation rapide (t < 20 µs) s'avère plus importante pour le composite 100 ATH, après vieillissement, que pour le matériau non-vieilli. Dans le cas du composite 100 ATH, cette composante de relaxation rapide avait été attribuée exclusivement aux protons de l'ATH comme nous l'avons montré au cours du Chapitre 3 (mesures réalisées à 90 °C). Son augmentation à 30 °C indique donc l'apparition d'unités de répétition présentant des mouvements de réorientation lents (par rapport à la dizaine de microsecondes). De tels protons pourraient correspondre à l'apparition de nodules vitreux au sein du matériau.

La Figure 5 montre que si la mesure est effectuée à 90 °C, aucune différence significative entre le signal de relaxation transverse ^{1}H du composite 100 ATH non-vieilli et du même composite thermo-oxydé durant 30 h à 130 °C ne peut être relevée. La réversibilité de cet effet a été vérifiée en mesurant, à 30 °C, le signal de relaxation transverse ^{1}H d'un échantillon précédemment porté à 90 °C. Les contraintes locales apparues au cours du vieillissement sont donc réversibles avec la température.

Les résultats obtenus par le biais de la relaxation transverse ^{1}H sont ainsi cohérents avec ceux obtenus par le biais des mesures DQ ^{1}H et permettent d'exclure, définitivement, l'hypothèse d'un éventuel processus de réticulation, se déroulant au cours du vieillissement, pour expliquer les comportements observés.

Les expériences d'écho solide ^{1}H effectuées à 30 °C et 90 °C pour l'EPDM réticulé, non-chargé, non-vieilli d'une part et thermo-oxydé durant 58 h à 130 °C d'autre part sont présentées en Figure 6.

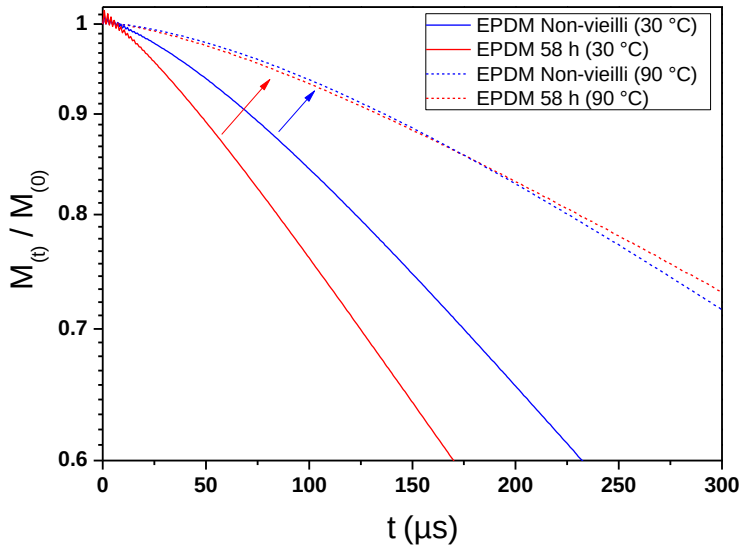


Figure 6 : Signaux de relaxation transverse ^{1}H, déduits des expériences d'écho solide réalisées à 30 et 90 °C pour le réseau d'EPDM réticulé, non-vieilli et thermo-oxydé durant 58 h à 130 °C.

La Figure 6 montre une relaxation plus rapide, après vieillissement thermo-oxydatif, pour les chaînes élastiquement actives du réseau d'EPDM non-chargé. Ce résultat est similaire à celui obtenu pour le composite 100 ATH après 30 h de thermo-oxydation. Signalons que la topologie de réseau de l'EPDM réticulé, non-chargé, thermo-oxydé durant 58 h est très similaire à celle du composite 100 ATH thermo-oxydé 30 h. En effet, ces deux réseaux possèdent une fraction de chaînes pendantes d'environ 30 % ainsi qu'une fraction d'extractibles d'environ 15 % (Chapitre 4, Figure 10, page 141) pouvant être rapportées à un niveau d'oxydation à peu près équivalent. Ce résultat suggère, tout d'abord, que la relaxation plus rapide observée pour les protons des chaînes élastiquement actives ($t > 20$ µs) soit le fait de l'oxydation du réseau.

Dans le cas de la matrice non-chargée, aucune composante de relaxation très rapide (t < 20 µs) ne peut être relevée, après 58 h de thermo-oxydation à 130 °C. L'augmentation de la composante de relaxation rapide (< 20 µs) sur le signal de relaxation transverse du composite 100 ATH thermo-oxydé n'est donc observée qu'en présence de la charge ATH dans le réseau. Deux questions se posent à ce stade : il est tout d'abord nécessaire de déterminer l'origine exacte de la relaxation plus rapide observée, après vieillissement, pour les chaînes élastiquement actives, tant pour le composite 100 ATH que pour la matrice réticulée, non-chargée *[Point 1]*.

Dans un second temps, dans le cas du composite 100 ATH, il est nécessaire de déterminer si l'augmentation de la proportion d'unités présentant des mouvements de réorientations très lents (par rapport à la dizaine de microsecondes), observée en Figure 5, est significative et n'est pas la conséquence d'un artefact de mesure *[Point 2]*.

Si cette augmentation est cependant avérée, ce résultat traduirait alors l'apparition d'unités présentant une dynamique segmentaire ralentie au-delà de la dizaine de microseconde. La présence de la charge induirait ainsi l'apparition de segments de chaînes à l'état vitreux, à température ambiante. Une hypothèse similaire a été émise par Shabani, pour expliquer l'évolution du module d'Young de micro-composites EPDM / ATH thermo-oxydés[127], sans argument cependant à l'échelle macromoléculaire. Cet auteur a proposé un modèle où les produits d'oxydation interagissent avec la surface polaire des charges ATH, ce qui augmente le module d'Young à l'interface charge / matrice.

b. Influence de l'oxydation sur la densité de contraintes locales

i. Origine de l'augmentation des contraintes locales

Concernant le *[Point 1]*, mentionné à la section précédente, une modification de la dynamique segmentaire des chaînes élastiquement actives, à l'échelle macromoléculaire, devrait modifier le comportement des matériaux thermo-oxydés lors de mesures thermo-mécaniques. Une mesure d'analyse mécanique dynamique a été réalisée, pour le composite 100 ATH, avant et après vieillissement. Le résultat de la mesure, effectuée avec une fréquence de sollicitation de 1 Hz, est présentée sur la Figure 7.

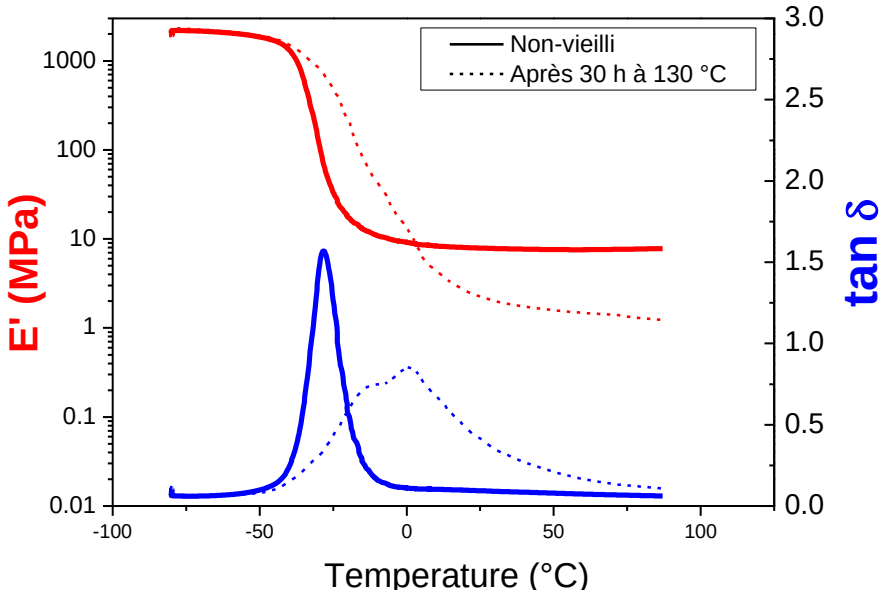


Figure 7 : Modules de conservation et tan δ obtenus par analyse mécanique dynamique, de -60 à 80 °C, pour le composite 100 ATH avant et après 30 h de vieillissement à 130 °C (fréquence de sollicitation : 1 Hz).

La Figure 7 montre, après thermo-oxydation, la diminution du module au plateau ainsi qu'un décalage et un élargissement significatif du module de conservation (E') et de la tangente δ (tan δ) vers les hautes températures. L'abaissement du module au plateau dans le composite peut être expliqué à la fois par la diminution de la densité de chaînes élastiquement actives ainsi que par l'augmentation, au sein du réseau, de la contribution des valeurs élevées de M_c. Ces modifications sont la conséquence des phénomènes de coupure de chaînes.

Le décalage vers les hautes températures du module E' et de la tangente δ traduit une extension de la relaxation α vers les hautes températures. Un tel phénomène a déjà été observé pour l'EPDM thermo-oxydé, par Chailan *et al* [128], et a été attribué à la présence de nombreux produits d'oxydation dans le matériau. Ces derniers sont en effet susceptibles d'interagir entre eux par le biais de liaisons hydrogène ou d'interactions dipôle-dipôle (Figure 8). Nous pourrions également supposer que ces produits soient en mesure de former des monodomaines oxydés de très petite taille. De tels effets ralentiraient les mouvements segmentaires des portions de chaînes oxydées, ce qui résulterait en un élargissement et un décalage de la relaxation α vers les plus hautes températures, comme observé sur la Figure 7.

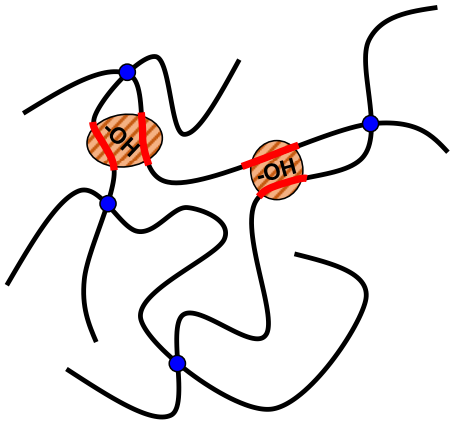


Figure 8 : Représentation schématique de l'apparition de portions de chaînes oxydées dans le matériau. Ces dernières sont susceptibles d'interagir entre elles et d'affecter la dynamique segmentaire des chaînes auxquelles elles appartiennent.

Nous proposons donc d'attribuer la relaxation plus rapide, après thermo-oxydation, des chaînes élastiquement actives du réseau à l'apparition d'une quantité importante de produits d'oxydation polaires le long des chaînes. Cette hypothèse est compatible tant avec les résultats obtenus pour le composite (Figure 5) qu'avec ceux obtenus pour la matrice réticulée, non-chargée (Figure 6).

Afin de conclure quant aux hypothèses réalisées au niveau du *[Point 2]*, il va désormais être nécessaire de décrire de manière relativement précise le signal de relaxation transverse ^{1}H du composite 100 ATH thermo-oxydé. Une telle description devrait permettre d'estimer la quantité de protons impliqués dans des portions de chaînes dont la dynamique segmentaire a été ralentie, au cours de l'oxydation, au-delà de la dizaine de microsecondes.

ii. Quantification de l'augmentation des contraintes

La section précédente a permis de fournir des éléments de réponse concernant la nature chimique des protons pour lesquels la contrainte locale a augmenté *[Point 1]*. Cependant, il reste à déterminer si ces unités peuvent, dans le composite 100 ATH, être suffisamment ralenties dans leur réorientation pour être considérées comme « statiques » à l'échelle de la dizaine de microsecondes. Un tel phénomène pourrait indiquer la présence, après oxydation, de segments vitreux dans le réseau. Dans le cas contraire, ces unités pourraient se réorienter de manière suffisamment rapide pour ne pas être considérées par la RMN comme statiques à cette échelle de temps. Elles possèderaient toutefois une dynamique segmentaire plus lente, ou de plus faible amplitude, par rapport à celle des chaînes élastiquement actives non-vieillies.

Une mesure de Magic Sandwich Écho a été effectuée de 30 °C à 90 °C, par incrément de température, pour le composite 100 ATH non-vieilli et thermo-oxydé 30 h à 130 °C. Cette mesure a été réitérée pour la charge ATH seule. Les résultats de ces mesures sont présentés sur la Figure 9.

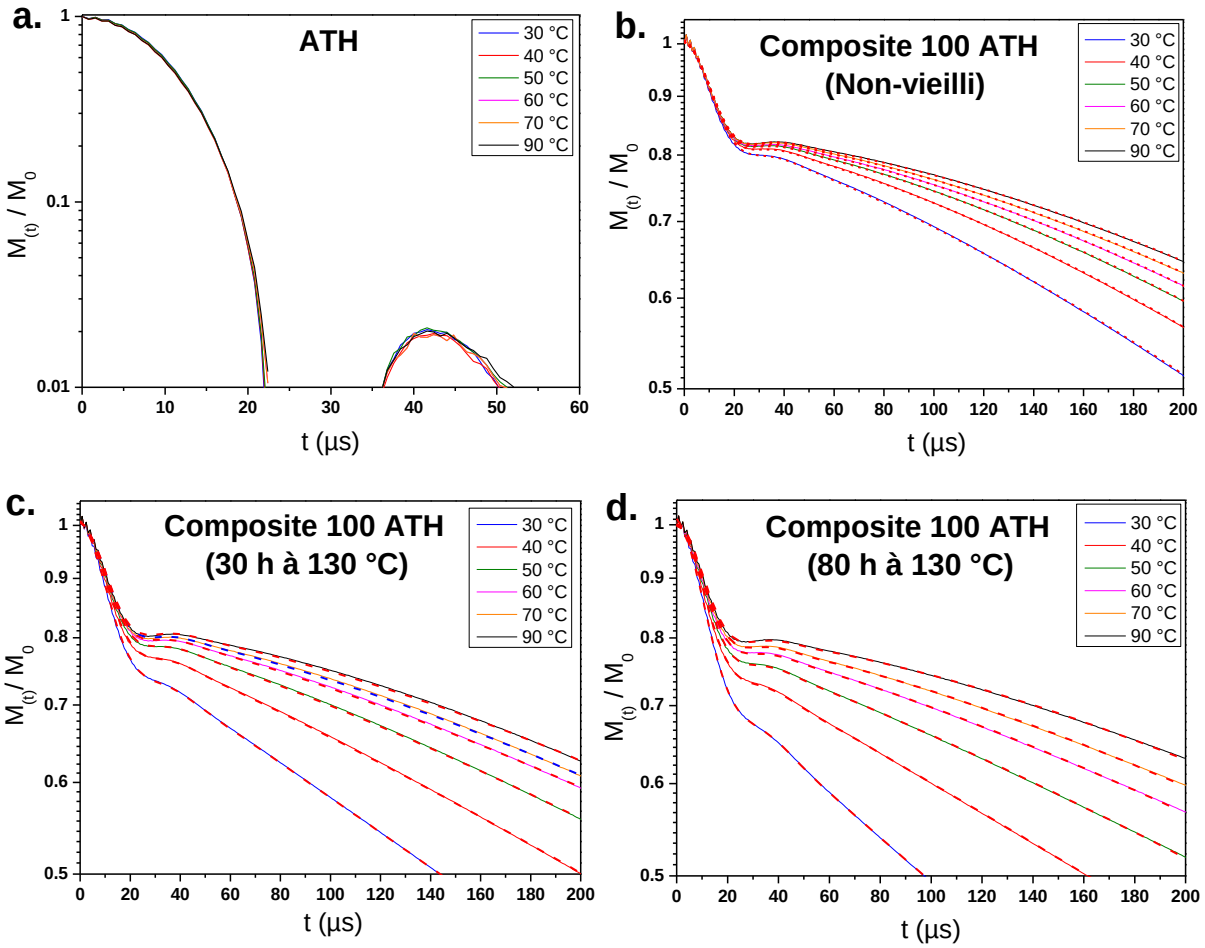


Figure 9 : Signaux de relaxation transverse ^1H obtenus de 30 °C à 90 °C, par le biais de la séquence de « Magic Sandwich Echo », pour la charge ATH seule (a.), le composite 100 ATH non-vieilli (b.) et thermo-oxydé 30 h (c.) et 80 h (d.) à 130 °C. Les traits en pointillés correspondent à des descriptions analytiques faisant intervenir les données obtenues pour l'ATH seule ainsi qu'une fonction exponentielle étirée.

Les données obtenues pour l'ATH seule (Figure 9.a) ont été utilisées pour ajuster les données enregistrées pour le composite selon l'équation :

$$M_{(t)} = A(M_{ATH}(t)) + Be^{-(\frac{t}{T_{2B}})^{\beta}} \quad (2)$$

Où $M_{ATH}(t)$ correspond, pour une température donnée, au signal de relaxation transverse ^1H enregistré par le biais de la séquence MSE pour la charge ATH seule.

À 90 °C, l'amplitude A, relative à la composante de relaxation très rapide (t < 20 µs) n'est assimilée qu'aux protons de la charge ATH dans le composite. En fixant cette valeur, pour un échantillon donné, il est donc possible de retirer la composante relative à la charge ATH, $AM_{ATH}(t)$, du signal de relaxation transverse ^{1}H quelle que soit la température considérée. Le signal restant n'implique plus que les protons de la matrice.

Les signaux de relaxation transverse ^{1}H à 90 °C, reportés en Figure 9, ont été ajustés à partir de l'équation *(2)*. L'amplitude A obtenue à 90 °C a ensuite été fixée, puis la composante $AM_{ATH}(t)$ a été soustraite des signaux de relaxation obtenus pour le composite 100 ATH non-vieilli et thermo-oxydé durant 30 h et 80 h à 130 °C. Les signaux résultant sont reportées sur la Figure 10.a, pour une température de mesure de 90 °C. La Figure 10.b présente les courbes obtenues à 30 °C, après soustraction d'une composante $AM_{ATH}(t)$ d'amplitude A identique.

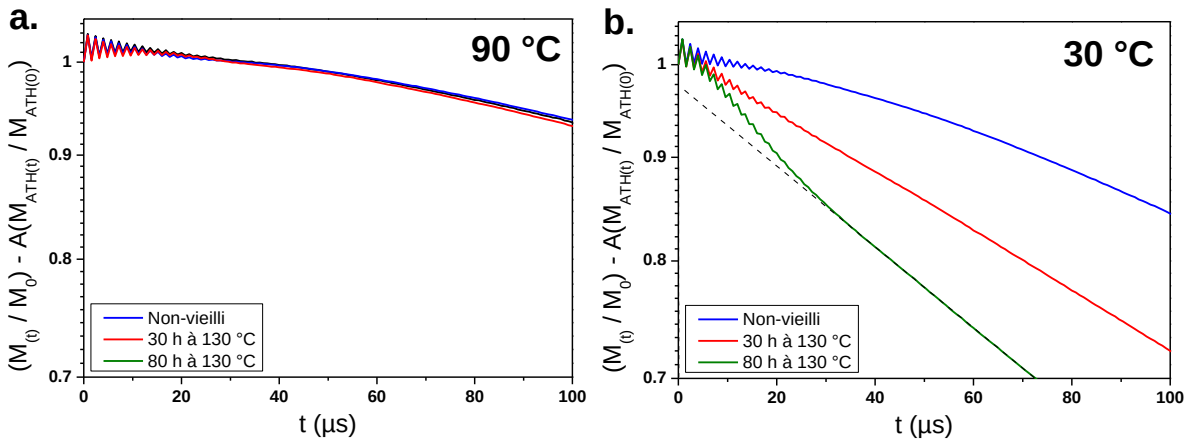


Figure 10 : Fonctions de relaxation transverse ^{1}H obtenues à 90 °C (a.) et 30 °C (b.) par le biais de la séquence de « Magic Sandwich Echo » pour le composite 100 ATH non-vieilli et thermo-oxydé 30 h et 80 h à 130 °C. Ces fonctions ont été déduites après soustraction, pour le signal de relaxation transverse ^{1}H, de la contribution de relaxation rapide (t < 20 µs) relative aux protons de la charge ATH.

La Figure 10.a permet de montrer l'efficacité du protocole de soustraction : quelle que soit l'état de dégradation du réseau, les signaux de relaxation transverse ^{1}H sont superposables à 90 °C, sur l'intervalle de temps considéré (une centaine de microsecondes, environ). Ce résultat indique qu'à 90 °C aucune contrainte locale supplémentaire n'est présente, après vieillissement, pour les chaînes élastiquement actives.

La Figure 10.b montre, de nouveau, une relaxation de plus en plus rapide de la composante relative aux portions de chaînes élastiquement actives du réseau (t > 20 µs) au cours de la thermo-oxydation. Pour rappel, nous avons attribué au cours de la section précédente la relaxation plus rapide, après thermo-oxydation, des protons des chaînes élastiquement actives à l'apparition de segments de chaînes oxydés dans le réseau d'EPDM *[Point 1]*. Ce phénomène est visible tant pour le composite 100 ATH que pour l'EPDM réticulé, non-chargé. Nous avons par ailleurs pu montrer, pour le composite 100 ATH, une extension progressive de la relaxation **α** vers des températures plus élevées au cours de l'oxydation.

Au niveau de la Figure 10.b, de manière très visible, le signal de relaxation transverse du composite thermo-oxydé 80 h présente, après soustraction des protons de l'ATH « statiques » à l'échelle de la dizaine de microsecondes, une deuxième composante de relaxation rapide (t < 20 µs). L'amplitude de cette composante peut être estimée à environ 2 – 3 % des protons de la matrice. Cette contribution se devine également, bien que de manière très faible, au niveau du signal de relaxation transverse ^{1}H du composite thermo-oxydé 30 h. Les protons de l'ATH ayant dans les deux cas été totalement retirés du signal de relaxation, cette deuxième composante de relaxation très rapide ne peut être attribuée qu'aux protons de la matrice.

Il semble ainsi qu'il y ait apparition au cours de la thermo-oxydation, pour le composite, d'une très faible proportion de segments de chaînes présentant des mouvements de réorientation extrêmement ralentis, à l'échelle de la dizaine de microsecondes. Ces segments sont suffisamment ralentis pour être considérés comme « statiques », à ces échelles de temps. Le fait que cette contribution, visible à 30 °C, disparaisse lorsque la température de mesure est portée à 90 °C appuie l'hypothèse de segments de chaînes oxydés présents à l'état vitreux, à 30 °C, au sein du matériau thermo-oxydé.

Nous ne sommes pas en mesure, à ce stade, de déterminer la localisation exacte de ces segments vitreux. Toutefois, leur observation n'a pas pu être réalisée dans le cas de l'EPDM réticulé, non-chargé et thermo-oxydé 58 h à 130 °C (Figure 6). Ce dernier résultat pousse à envisager un rôle particulier des charges ATH dans l'apparition de ces segments « statiques ». À l'instar de l'hypothèse réalisée par Shabani dans ses travaux, une interaction entre les produits d'oxydation et la surface des particules d'ATH pourrait être à l'origine de l'apparition de segments de chaînes vitreux à l'interface charge / matrice.

2. Topologie à l'interface charge / matrice

De manière à étudier l'interface charge / matrice de nos composites, il nous est apparu réalisable de sélectionner l'aimantation des protons de la charge ATH, puis d'utiliser le phénomène de diffusion de spin ^{1}H (voir Chapitre 2, Partie 2, Section b.*v*, page 67). La diffusion de spin ^{1}H permet, après sélection de l'aimantation des protons de la charge ATH, de laisser se propager cette aimantation vers les régions voisines, c'est-à-dire les chaînes d'EPDM situées aux interfaces charge / matrice. La détermination du signal de relaxation transverse ^{1}H associé à ces chaînes réticulées permettrait d'en étudier la topologie (Figure 11).

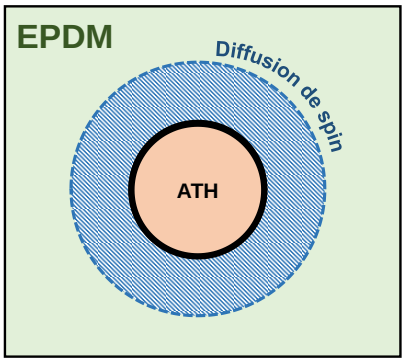


Figure 11 : Représentation schématique d'un composite EPDM / ATH pour lequel seule l'aimantation des protons de la charge a été conservée. La diffusion de spin ^{1}H entraîne alors l'apparition d'une aimantation longitudinale non-nulle pour les zones proches de la surface de la charge (zone hachurée).

a. Mise en place de l'expérience de diffusion de spin ^{1}H après filtre des cohérences à deux quanta ^{1}H

Le choix d'un filtre basé sur les cohérences à deux quanta[99] nous a paru adapté pour ne conserver que l'aimantation relative aux protons de la charge ATH. Les signaux $S_{DQ}(t_{DQ})$ obtenus pour les composites EPDM / ATH ont montré, en effet, l'excitation des cohérences DQ ^{1}H associées aux protons de l'ATH aux temps t_{DQ} très courts (voir Partie 1, Section a.*ii*, page 258).

La séquence d'excitation des cohérences à deux quanta dite à « 5 impulsions » a été utilisée avec un temps d'excitation τ_{DQ} de 12 µs, correspondant au maximum d'amplitude des cohérences DQ ^{1}H des protons de l'ATH ($t_{DQ} = 33$ µs) sur la Figure 4. Cette démarche a permis d'exciter de manière sélective les cohérences DQ ^{1}H relatives aux protons de l'ATH, tout en laissant quasiment inaffecté le reste de la matrice. La reconversion de ces cohérences en une aimantation longitudinale amenée le long de l'axe du champ magnétique RMN a ensuite été effectuée. La séquence employée pour enregistrer le signal de relaxation transverse ^{1}H au niveau des zones interfaciales est présentée en Figure 12.

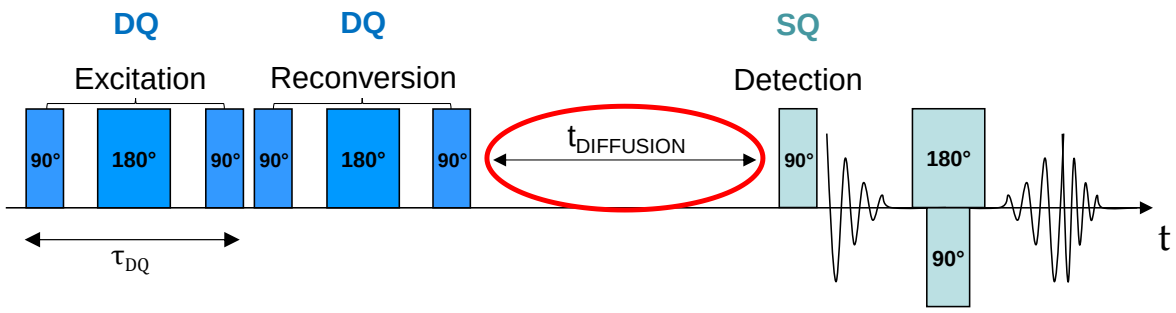


Figure 12 : Représentation schématique d'une séquence d'écho de Hahn réalisée après application d'un filtre basé sur les cohérences DQ ^{1}H. Durant la période située entre l'application du filtre et la détection du signal ($t_{DIFFUSION}$), l'aimantation globale est stockée selon l'axe du champ magnétique RMN $\vec{B}_0$: la diffusion de spin opère, comme représenté schématiquement en Figure 11.

Après reconversion des cohérences DQ ^{1}H en cohérences à un quantum, l'aimantation ^{1}H est placée selon l'axe du champ magnétique RMN ($\vec{B}_0$). La diffusion de spin ^{1}H enrichit alors l'aimantation longitudinale des zones proches de la charge ATH. Une fois le temps de diffusion écoulé, une simple impulsion de 90° permet de basculer l'aimantation pour ensuite enregistrer le signal de relaxation transverse ^{1}H. Les séquences d'écho de Hahn ou d'écho solide peuvent être alors appliquées[99, 147].

Notons que ces expériences nécessitent, pour nos systèmes, un temps de mesure relativement élevé par rapport aux mesures d'écho de Hahn ou d'écho solide effectuées en conditions normales. La quantité d'interfaces charge / matrice est en effet très faible. Le rapport signal / bruit est par ailleurs significativement réduit par l'utilisation d'un filtre DQ ^{1}H. Il est aussi nécessaire de respecter la valeur de T_1 intrinsèquement élevé de la charge (≈ 4 s), cette valeur impliquant de respecter un délai relativement élevé, d'environ 20 s, entre deux accumulations successives. Ainsi, plusieurs heures sont nécessaires pour atteindre un rapport signal / bruit suffisamment élevé, dans le cas d'un écho solide où d'un écho de Hahn.

b. Premiers résultats

i. Effet de la diffusion de spin ^{1}H

Dans un premier temps, le filtre basé sur les cohérences DQ ^{1}H a été combiné avec la séquence d'écho solide et a été appliqué, à 50 °C, au composite 100 ATH non-vieilli. Le choix d'une température supérieure à 30 °C doit permettre de moyenner à 0, autant que possible, les couplages dipolaires élevés associés aux protons de la matrice (Figure 4.b). Une faible quantité de cohérences DQ ^{1}H, associées à la présence de couplages dipolaires élevés pour certains protons de la matrice, peut en effet être excitée pour des valeurs de τ_{DQ} très faibles. Notons que la température doit toutefois ne pas être trop élevée afin d'éviter, pour des mesures sur des échantillons déjà thermo-oxydés, une reprise de l'oxydation à l'intérieur du spectromètre RMN.

Cette démarche a permis de mesurer la propagation de l'aimantation en fonction du temps de diffusion. Les signaux obtenus sont présentés sur la Figure 13. La Figure 14 montre le résultat obtenu en appliquant cette séquence à la charge ATH seule.

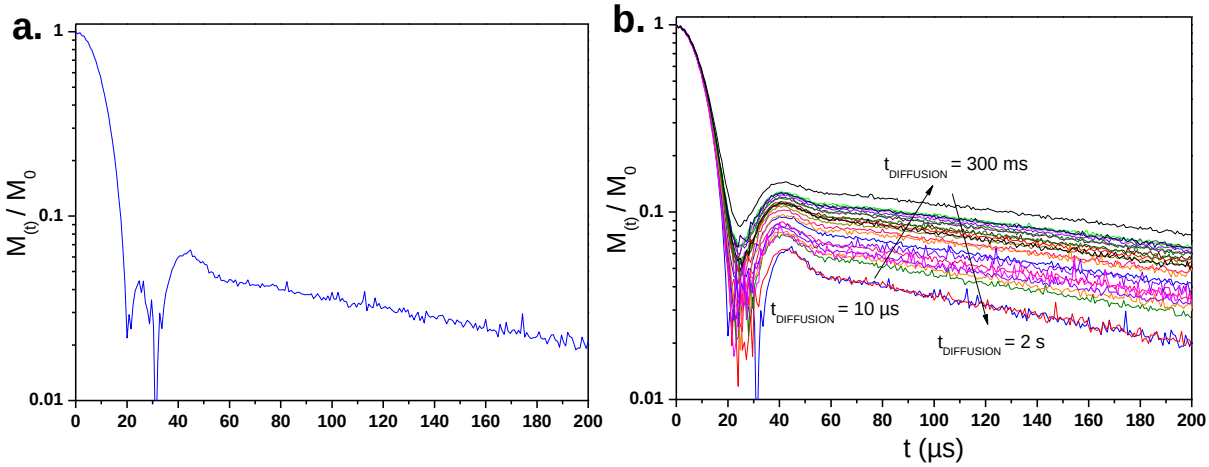


Figure 13 : Signaux de relaxation transverse ^1H obtenus à 50 °C pour le composite 100 ATH non-vieilli. Ce signal est obtenu par la séquence d'écho solide, appliquée après un filtre basé sur les cohérences DQ ^1H (τ_{DQ} = 12 µs) suivi d'une étape de diffusion de spin ^1H ($t_{DIFFUSION}$ = 10 µs) (a.). Les signaux de relaxation transverse ^1H obtenus pour des valeurs de temps de diffusion allant de 10 µs à 2 s sont reportés en (b.).

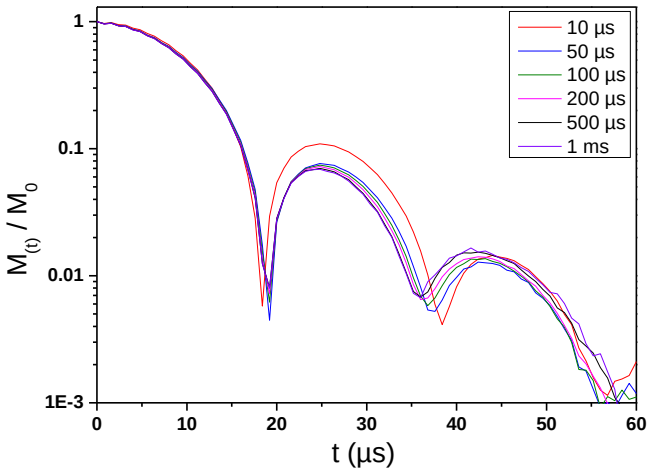


Figure 14 : Signaux de relaxation transverse ^1H obtenus à 50 °C pour la charge ATH non-vieillie. Ces signaux sont obtenus par le biais de la séquence d'écho solide, appliquée après un filtre basé sur les cohérences DQ ^1H (τ_{DQ} = 12 µs) suivi d'une étape de diffusion de spin ^1H. Les valeurs du temps de diffusion vont de 10 µs à 1 ms.

Le signal de relaxation transverse ^1H observé sur la Figure 14 pour la charge seule indique une seule composante de relaxation, très rapide, associée à une chute du signal de deux décades en 20 µs. Cette relaxation est caractéristique de protons statiques à l'échelle de la dizaine de microsecondes. Aussi, la deuxième composante de relaxation observée sur la Figure 13.a, à partir de 50 µs, peut être attribuée aux protons de la matrice d'EPDM réticulée.

Notons que pour le temps de diffusion le plus faible considéré ($t_{DIFFUSION}$ = 10 µs), une quantité non-négligeable de protons de la matrice (7.5 %) apparaît déjà au niveau du signal de relaxation transverse ^{1}H (Figure 13.a). Cette quantité, absente du signal obtenu pour la charge seule, est due au filtre utilisé, basé sur les cohérences DQ ^{1}H. Aux temps d'excitation t_{DQ} les plus faibles, les cohérences d'une quantité très faible de protons, les plus contraints de la matrice, sont vraisemblablement excitées. Il en résulte l'apparition d'une contribution « résiduelle » au niveau du signal de relaxation transverse ^{1}H. La proportion de cohérences DQ ^{1}H associées aux protons de la matrice par rapport aux cohérences relatives aux protons de l'ATH, à t_{DQ} = 33 µs, est d'environ 5 %. Cette valeur semble correspondre, après reconversion des cohérences, à l'amplitude de la composante lente du signal de relaxation transverse ^{1}H du composite (7.5 %).

La description analytique des signaux de la Figure 13 a été effectuée, pour 80 µs < t < 200 µs, au moyen d'une expression sommant une fonction de type «Abragam» et une décroissance mono-exponentielle :

$$M_{(t)} = Ae^{-\frac{(a^2t^2)}{2}}\, sinc(bt) + Be^{-(\frac{t}{T_{2C}})} \qquad (2)$$

La fonction mono-exponentielle permet de décrire la relaxation de la composante relative aux protons de l'interface. Cette analyse a permis d'obtenir l'amplitude de relaxation de la fraction mobile et son évolution avec le temps de diffusion de spin ^{1}H : ces données sont reportées en Figure 15.

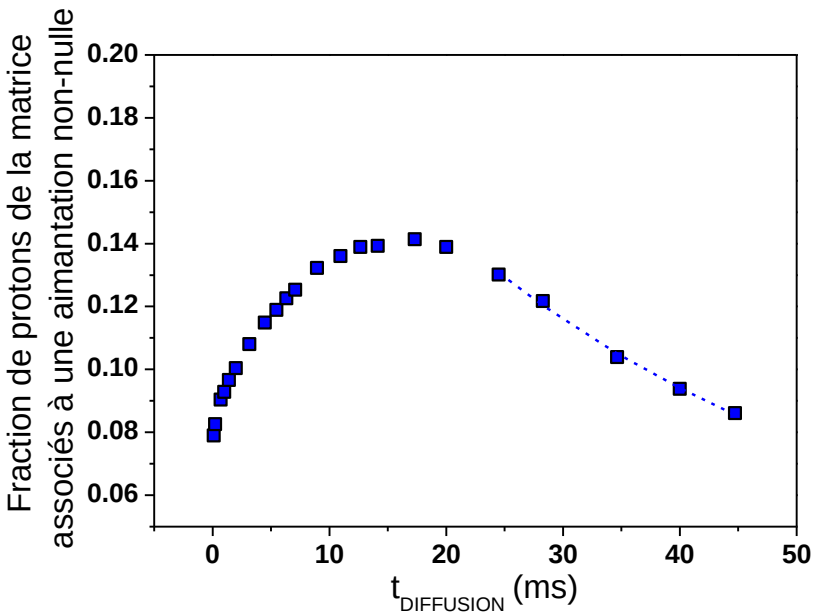


Figure 15 : Courbe de diffusion de spin ^{1}H déduite de l'analyse des signaux d'écho solide, enregistrés à 50 °C pour le composite 100 ATH non-vieilli. Les traits en pointillés correspondent à une description analytique de la décroissance de l'aimantation transférée. Cette description fait intervenir 2 fonctions mono-exponentielles.

La courbe présentée en Figure 15 montre l'évolution du processus de diffusion de spin. L'amplitude de la contribution des protons de la matrice au signal de relaxation transverse ^{1}H (Figure 13.b) augmente de plus en plus, jusqu'à atteindre un maximum pour $t_{DIFFUSION}$ = 300 ms. Passé ce maximum, cette amplitude (B) commence à décroître. Cette diminution est due à l'effet de la relaxation longitudinale du système, qui entraîne progressivement un retour à l'équilibre de l'aimantation.

Cette décroissance n'a pas pu être décrite par une composante mono-exponentielle impliquant uniquement la valeur de T_1 de la matrice. Elle est donc gouvernée à la fois par le T_1 de la charge et par celui de la matrice. Il a été possible de décrire les données de la Figure 15, après 300 ms, par une relaxation bi-exponentielle utilisant les valeurs $T_{1(EPDM)}$ = 0.55 ms et $T_{1(ATH)}$ = 4 s. Ces valeurs ont été obtenues pour la matrice d'EPDM seule et l'ATH seul lors de mesures de relaxation longitudinale (Chapitre 3, Partie 3, Section a.*i*, page 112).

L'épaisseur de matrice explorée par diffusion de spin ^{1}H peut être estimée au moyen de la relation suivante :

$$l = \sqrt{6Dt_{DIFFUSION}} \qquad (3)$$

l est la longueur couverte par la diffusion de spin ^{1}H durant $t_{DIFFUSION}$ et D correspond au coefficient de diffusion du milieu considéré.

L'estimation du coefficient de diffusion D peut être réalisée en utilisant les expressions[148-149] :

$$D_{ATH} = \frac{1}{12} < r^2 > \Delta\upsilon_{1/2}\sqrt{\frac{\pi}{2\log(2)}} \qquad (4)$$

Avec $< r^2 >$ la distance moyenne entre un proton de l'ATH et son plus proche voisin (3.0 Å) et $\Delta\upsilon_{1/2}$ la largeur à mi-hauteur pour le pic relatif aux protons considérés, à 50 °C (40 kHz).

$$D_{EPDM} = \frac{1}{6} < r^2 > \sqrt{\alpha\Delta\upsilon_{1/2}} \qquad (5)$$

Avec $< r^2 > = 2.3$ Å, $\Delta\upsilon_{1/2}$= 1 kHz et α, paramètre caractérisant l'étendu du pic Lorentzien associé aux protons de l'EPDM, égal à 58 kHz.

Il est ainsi estimé une valeur de 0.07 nm^2.ms^{-1} pour la matrice et de 0.5 nm^2.ms^{-1} pour la charge ATH. Puisque deux valeurs de T_1 sont nécessaires à la description analytique du retour à l'équilibre de l'aimantation longitudinale (Figure 15) au cours de l'expérience de diffusion, le coefficient de diffusion de spin ^{1}H à utiliser pour calculer l ne sera vraisemblablement ni celui de la charge, ni celui de la matrice. Nous ne pouvons ainsi qu'estimer les « limites » de la couche sondée autour des particules d'ATH : pour un temps de diffusion de 300 ms, cette épaisseur est comprise entre 10 nm (D_{EPDM}) et 30 nm (D_{ATH}).

ii. Topologie de réseau à l'interface avant thermo-oxydation

Le filtre basé sur les cohérences DQ ^{1}H a été combiné avec la séquence d'écho de Hahn. Le temps d'excitation des cohérences DQ ^{1}H, τ_{DQ}, a été fixé à la valeur 12 µs afin d'exciter en priorité les cohérences DQ ^{1}H relatives aux protons de l'ATH. Des temps de diffusion variables, t_{DIFF}, ont été choisis pour enregistrer à 50 °C le signal de relaxation transverse ^{1}H par la séquence d'écho de Hahn. Il s'agit donc de mesurer la fonction de relaxation transverse ^{1}H des chaînes d'EPDM situées à des distances variables depuis la surface des particules d'ATH. L'utilisation de la séquence d'écho de Hahn permet de ne considérer que le signal de relaxation transverse associé aux protons des chaînes d'EPDM, celui relatif aux protons de l'ATH ayant déjà relaxé aux temps supérieurs à 50 µs.

Le résultat de cette démarche est présenté pour le composite 100 ATH non-vieilli sur la Figure 16. Le signal de relaxation transverse ^{1}H obtenu par la séquence d'écho de Hahn appliquée à 50 °C au même échantillon, sans utilisation de filtre DQ ^{1}H, est ajouté pour comparaison.

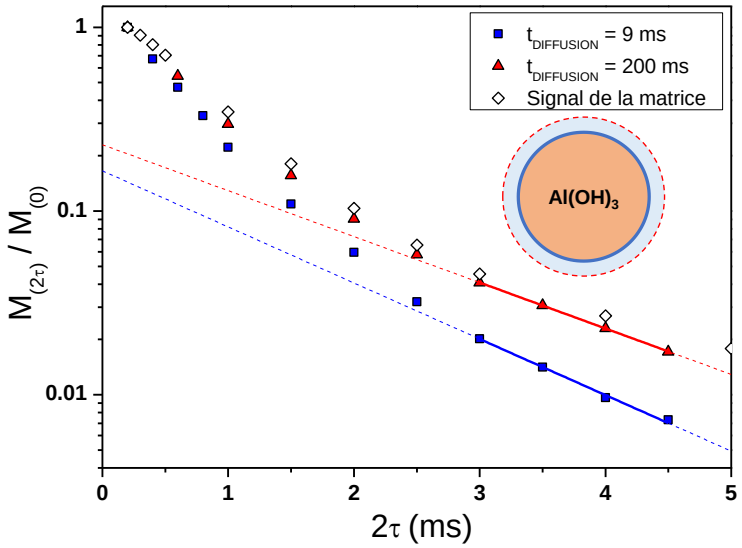


Figure 16: Signaux de relaxation transverse ^{1}H obtenus à 50 °C pour le composite 100 ATH non-vieilli. Ces signaux ont été déduits de l'expérience d'écho de Hahn réalisée sans (◇) ou avec un filtre basé sur les cohérences DQ ^{1}H (t_{DQ} = 12 µs) suivi d'une étape de diffusion de spin ^{1}H de 9 ms (■) ou 200 ms (▲).

La Figure 16 montre que pour un temps de diffusion court (9 ms), les zones étudiées (2 - 5 nm d'épaisseur), présentent deux composantes de relaxation, l'une rapide, associée aux chaînes élastiquement actives et l'autre plus lente, associée aux chaînes pendantes. Ces deux composantes décroissent de manière plus rapide que celles obtenues après des temps de diffusion plus élevés et donc, relatives à une épaisseur de matrice sondée plus importante (10 - 25 nm). Par ailleurs, pour un temps de diffusion plus court, la fraction de chaînes élastiquement actives semble également plus importante. Ce résultat suggère donc que les portions de chaînes proches de l'interface charge / matrice sont soumises à une densité de contraintes topologiques plus élevée que celle du reste de la matrice.

Par ailleurs, lorsque la diffusion de spin ^{1}H se poursuit le signal semble retrouver, comme attendu, la forme de celui obtenu pour le composite considéré dans sa globalité. Ce résultat indiquerait l'existence d'un gradient de la densité de contraintes topologiques dans les zones charge / matrice.

Ce résultat est surprenant compte-tenu de la nature de la charge étudiée ici. En effet, la surface des particules d'ATH est supposée ne présenter aucune interaction particulière vis-à-vis de la matrice EPDM. Par ailleurs, la charge étudiée lors de cette expérience n'est pas comptabilisée. La densité de réticulation n'est donc pas supposée, a priori, varier à l'interface charge-matrice. Cependant, Saleesung *et al* ont reporté récemment que l'introduction d'un large excès de peroxyde (10 phr) dans des EPDM chargés était susceptible d'introduire des hétérogénéités de la densité de réticulation[150]. Ces auteurs s'intéressent à des matrices EPDM chargées par du noir de carbone de taille nanométrique (40 - 48 nm) dans lesquels une quantité importante de peroxyde (10 phr) a été ajoutée. Une partie du peroxyde apparaît ainsi localisée à l'interface charge / matrice et entraîne, pour ces zones, l'apparition d'une densité de réticulation plus importante. Dans notre cas, cet effet concerne une fraction de portions de chaînes trop limitée pour être détecté au niveau de la montée des cohérences DQ ^{1}H de l'ensemble du réseau (Chapitre 6, Partie 2, Section a.*i*, page 233). Il permettrait toutefois d'expliquer la hausse de la densité de contraintes topologiques, à l'interface charge-matrice, pour le composite non-vieilli.

Les résultats de la Figure 16, très préliminaires, nécessitent des expériences complémentaires. Comme nous l'avons indiqué, le signal de relaxation transverse ^{1}H obtenu pour $t_{DIFFUSION}$ = 9 ms n'inclut pas seulement l'aimantation des protons de l'ATH et de l'interface charge / matrice. Il y a en effet présence dans ce signal, avant même le début de la diffusion de spin, d'une contribution des protons de la matrice impliqués dans les portions de chaînes les plus contraintes du réseau. Ces portions de chaînes, dont la localisation est inconnue, sont à l'origine d'une faible quantité de cohérences à 2 quanta supplémentaires, générées pour τ_{DQ} = 12 µs.

Ces résultats semble indiquer que le comportement à l'interface charge-matrice est plus complexe que postulé, à première vue, pour une microcharge non-fonctionnalisée. Une perspective très intéressante serait de suivre l'évolution de la topologie de ces zones d'interfaces, au cours du vieillissement thermo-oxydatif, pour l'ensemble de nos microcomposites. De tels résultats permettraient certainement d'améliorer notre compréhension de l'effet des charges ATH sur la dégradation thermo-oxydative des réseaux d'EPDM. Cette démarche nécessiterait toutefois l'utilisation d'un filtre plus performant que celui utilisé ici, basé sur les cohérences à deux quanta.

Conclusions et perspectives

Conséquence de la dégradation sur les réseaux EPDM / ATH

Au cours de ce travail, nous avons cherché à déterminer l'influence des particules d'ATH sur le vieillissement thermo-oxydatif et radio-oxydatif des matrices d'EPDM réticulées. Avant vieillissement, la topologie de réseau des différents composites étudiés et de la matrice EPDM, réticulée et non-chargée s'est avérée identique (Chapitre 3 et 6). Ce résultat a permis une comparaison directe des évolutions de chacun de ces réseaux au cours du vieillissement thermo-oxydatif et radio-oxydatif. Rappelons que la notion de topologie de réseau implique les fractions d'unités associées aux diverses composantes du réseau, ainsi que, pour les portions de chaînes élastiquement actives, la masse molaire entre contraintes topologiques et sa distribution.

Les observations réalisées lors du vieillissement thermo-oxydatif (Chapitre 4) ont montré qu'une diminution importante de la période d'induction au vieillissement thermo-oxydatif résulte de l'introduction de particules d'ATH au sein de la matrice d'EPDM réticulée. Un réseau d'EPDM chargé par ces particules entre ainsi plus rapidement dans le régime d'oxydation en chaîne que son équivalent non-chargé. Cette oxydation en chaîne se traduit, en termes de topologie de réseau, par un nombre très important de coupures de chaînes. Aucune réticulation n'a pu être détectée en parallèle de ces actes de coupures. Les coupures de chaînes apparaissent également pour la matrice EPDM, réticulée et non-chargée, mais bien plus tard : la durée d'induction est près de 3 fois supérieure, à 130 °C, par rapport à celle du composite 100 ATH. Cette induction plus longue est observée quelle que soit la température de vieillissement considérée, entre 90 °C et 130 °C. Par ailleurs, à ces températures de vieillissement, les échantillons de composites thermo-oxydés pour les durées les plus élevées, c'est-à-dire sur le point de fluer et de tomber du porte-échantillon, présentent des fractions de composantes du réseau plutôt similaires.

La cinétique de coupure, entraînant la formation d'un nombre important de chaînes pendantes et d'espèces extractibles, s'avère plus rapide pour le réseau non-chargé que pour le réseau des composites. Aux durées de thermo-oxydation les plus élevées à 130 °C, un nombre supérieur de régions associées à des masses molaires élevées entre contraintes topologiques est formé pour les composites, en comparaison du réseau d'EPDM, sans ATH. Ce résultat suggère une localisation différente des coupures entre réseaux chargés et non-chargé. Puisque les effets détectés sont induits par la présence des particules d'ATH, il semblerait logique que ces coupures soient préférentiellement réalisées, dans le composite, aux interfaces charges-matrice.

L'évolution des réseaux d'EPDM, chargés et non-chargé, sous vieillissement radio-oxydatif, s'est révélée identique pour chacune des séries considérées. Ce résultat peut sembler surprenant, compte-tenu des variations observées lors de la thermo-oxydation des mêmes matériaux. Sous l'effet de l'irradiation γ, le réseau évolue et les modifications associées, en termes de topologie et de structure chimique, ont pu être décrites avec précision au cours du Chapitre 5. L'évolution, avec la radio-oxydation, de la topologie des réseaux étudiés semble ainsi dépendre fortement de la fraction d'unités ENB incorporée et, plus précisément, du nombre d'insaturations encore portées par ces unités après réticulation (1.1 % molaire après réticulation contre 1.3 % pour la gomme non-réticulée). Nous avons mis en évidence les doses intégrées pour lesquelles ces unités étaient converties (entre 30 et 60 kGy), et avons pu estimer la variation de masse molaire moyenne entre contraintes topologiques mise en jeu par la conversion de ces unités. Tant que ces dernières sont présentes au sein du matériau, la topologie n'évolue que sous l'effet d'actes de réticulation. Une fois les insaturations complètement consommées, les coupures de chaînes prédominent dans la dégradation et entrainent l'apparition d'un pourcentage important de chaînes pendantes et d'espèces extractibles (22 % et 3 % à 300 kGy, respectivement). Ces valeurs restent toutefois largement inférieures à celles observées pour le composite après 40 h de thermo-oxydation à 130 °C (38 % et 22 %).

Influence des charges ATH sur la dégradation des matrices d'EPDM réticulé

Les résultats obtenus lors de la thermo-oxydation de nos réseaux nous ont conduits à émettre l'hypothèse d'une modification des mécanismes d'amorçage de l'oxydation, ces derniers étant reliés à la décomposition des hydroperoxydes formés au cours de l'induction. Un abaissement de l'énergie d'activation associée à la période d'induction est en effet relevé, dans le cas du composite, par rapport au cas de la matrice réticulée, non-chargée.

Par ailleurs, la dégradation anticipée des composites EPDM / ATH, en comparaison de la matrice d'EPDM réticulée, non-chargée n'a pas été observée lors du vieillissement radio-oxydatif de nos échantillons. Deux hypothèses semblent donc raisonnablement envisageables. La première correspond à l'existence d'un mécanisme d'amorçage différent pour les espèces hydroperoxydes, catalysé par la charge ATH :

$$\mathrm{POOH} + \mathrm{POOH} + \mathrm{M}^{n+} \rightarrow \mathrm{PO}^{\circ} + \mathrm{POO}^{\circ} + \mathrm{H_2O} + \mathrm{M}^{n+}$$

La seconde impliquerait une diminution, par les particules d'ATH, de l'énergie nécessaire à la décomposition des hydroperoxydes selon le mode unimoléculaire, déjà existant mais relié à une énergie d'activation relativement élevée. Dans les deux cas, il semble que le processus nécessite une surface de contact suffisante entre la charge ATH et les chaînes d'EPDM pour que la réduction de la période d'induction soit observée lors de la thermo-oxydation.

Plus la quantité d'interfaces augmente, *via* le taux de charge, par exemple, plus la période d'induction au vieillissement thermo-oxydatif est raccourcie, comme nous avons pu le montrer au cours du Chapitre 6. Le contrôle de cette interface semble ainsi être la clé pour supprimer ou moduler l'effet des particules d'ATH sur la dégradation des matrices d'EPDM réticulés. Les résultats obtenus pour les composites chargés par des particules d'ATH fonctionnalisées au niveau de leur surface peuvent être expliquées par ces effets d'interfaces. Ces composites présentent, en effet, une période d'induction bien supérieure à celles des composites chargés par les particules d'ATH non-fonctionnalisées. La dispersion des particules d'ATH reste pourtant qualitativement similaire, que les particules soient fonctionnalisées ou non. La gêne stérique, induite par l'agent de fonctionnalisation, constitue ici une hypothèse plausible pour expliquer l'absence de vieillissement anticipé : une telle gêne stérique pourrait réduire la quantité de surface disponible au niveau de la charge ATH. Cela étant, l'influence de l'agent de couplage n'est pas encore parfaitement comprise, puisque la fonctionnalisation augmente la durée de l'induction au-delà de celle de la matrice réticulée, non-chargée par l'ATH.

Contribution des défauts à la densité de contraintes topologiques du réseau

Les phénomènes de coupures de chaînes, présents tant en thermo-oxydation qu'en radio-oxydation, entraînent l'apparition d'une fraction importante de chaînes libres de faible masse molaire ainsi que de chaînes pendantes dans le réseau. La contribution des portions de chaînes polymères à la distribution du couplage dipolaire résiduel, déterminée par les mesures de montée des cohérences double quanta ^{1}H, provient, dans les réseaux élastomères, des portions de chaînes enchevêtrées ou réticulées à leurs deux extrémités (chaînes élastiquement actives). Les portions de chaînes libres, pouvant se réorienter de manière isotrope, à l'échelle de quelques dizaines de microsecondes, ne contribuent pas aux valeurs de D_{res} déterminées puisque le couplage dipolaire des protons qu'elles portent est moyenné à 0. Dans le Chapitre 4, nous avons pu mettre en évidence la contribution, au niveau de la distribution du couplage dipolaire résiduel, de chaînes libres, faiblement enchevêtrées. Ces chaînes peuvent cependant partiellement s'affranchir de leurs contraintes topologiques, à l'échelle de quelques dizaines de microsecondes. Leur contribution au couplage dipolaire résiduel ne peut ainsi être ramenée à une valeur de masse molaire entre contraintes topologiques, ce qui a nécessité d'extraire les réseaux pour déterminer cette valeur de manière fiable. Une perspective intéressante à ce niveau serait de déterminer si la contribution de ces espèces à la distribution des contraintes est relevée au niveau des propriétés mécaniques des mêmes matériaux. Il serait possible d'effectuer, par exemple, des essais d'analyse mécanique dynamique avant et après extraction. Les résultats de Kartout, concernant l'évolution des propriétés mécaniques de réseaux identiques aux nôtres, thermo-oxydés à 130 °C, avant et après extraction pourraient, par ailleurs, constituer un bon élément de comparaison.

En termes de structure chimique, le vieillissement thermo-oxydatif, ainsi que, dans une moindre mesure, le vieillissement radio-oxydatif entraînent l'apparition de nombreux produits d'oxydation dans le réseau. Ces groupements, de nature polaire, sont susceptibles d'interagir entre eux ce qui entraîne, à 30 °C, un ralentissement des mouvements segmentaires pour les portions de chaînes oxydées, par rapport aux portions de chaînes à l'état non-vieilli. Il résulte de ce phénomène une augmentation des hétérogénéités dynamiques, se traduisant par un élargissement de la relaxation α vers les hautes températures. Ces contraintes supplémentaires générées par les groupements oxydées disparaissent lorsque la température augmente. Le ralentissement des mouvements segmentaires et l'effet de la température pourraient s'expliquer par une monoségrégation de phase (polaires/apolaires) ou, plus modestement, par l'effet des attractions entre groupements polaires mentionnées plus tôt (interactions dipôle-dipôle pour les groupements carbonyles par exemple).

À température ambiante, de telles interactions entre produits d'oxydation devraient contribuer aux propriétés mécaniques du matériau, notamment aux faibles déformations, où elles pourraient entraîner l'augmentation du module d'Young. Leur prise en compte dans la prédiction des propriétés mécaniques constituerait donc une perspective intéressante à ce travail. La contribution au module d'Young de ces produits pourrait être estimée en faisant varier, lors d'essais de traction uniaxiale sur des échantillons thermo-oxydés, la température de mesure de 30 °C à 50 - 60 °C. À ces dernières températures, en effet, les contraintes supplémentaires dues à l'oxydation ne sont plus détectées au niveau du signal de relaxation transverse ^{1}H. Dans le cas du composite, la contribution des produits d'oxydation est susceptible d'être encore plus importante que dans le cas d'une matrice non-chargée : une interaction entre les produits d'oxydation et les groupements hydroxyles de la charge ATH est en effet envisageable.

La détermination de la nature des produits de dégradation aux interfaces charge / matrice aurait, dans ce travail, pu apporter des éléments nouveaux quant au devenir de ces interfaces au cours du vieillissement. En effet, il aurait pu être possible de vérifier la présence, dans ces zones, des sous-produits du mécanisme suspecté d'être responsable de la dégradation anticipé du composite (voir plus haut). Il aurait également été possible de vérifier, aux stades intermédiaires de thermo-oxydation (20 h environ, pour le composite thermo-oxydé à 130 °C) si la quantité de produits d'oxydation est, dans ces zones, plus élevée que dans le reste du réseau, et si ces produits interagissent avec la surface de la charge.

Faute de temps, seule la topologie de ces interfaces a pu commencer à être abordée. Les premiers résultats semblent indiquer une hausse de la densité de réticulation dans ces zones, avant vieillissement. Une explication plausible pourrait être une répartition hétérogène du peroxyde, dont une partie serait accumulée aux interfaces charge / matrice, avant réticulation. Après réticulation, ces zones présenteraient ainsi une densité de réticulation supérieure.

Corrélations entre topologie de réseau et propriétés mécaniques

L'exploitation des résultats obtenus à l'échelle macromoléculaire par le biais de la RMN pourrait être approfondie en corrélant ces données avec celles obtenues, à l'échelle macroscopique, par le biais d'essais mécaniques. Par exemple, nous avons montré à plusieurs reprises que les composites étudiés, voir même la matrice réticulée, non-chargée, convergeaient vers une même topologie de réseau, pour les durées les plus élevées de vieillissement à 90 °C, 110 °C et 130 °C. Ces durées correspondent aux derniers temps pouvant être considérés avant que les échantillons ne fluent et tombent du porte-échantillon, à ces températures de thermo-oxydation. Il nous a semblé intéressant d'étudier si une topologie de réseau très proche, pour ces échantillons, impliquait un comportement similaire à l'échelle macroscopique.

La Figure 1.a présente les courbes de montée DQ ^{1}H, $I_{DQ}(t_{DQ})$, obtenues pour des éprouvettes de traction du composite 100 ATH thermo-oxydé durant 40 h 30 à 130 °C et 113 h à 110 °C. La Figure 1.b reporte les signaux somme associés, ainsi que les fractions de chaînes élastiquement actives déduites lors des corrections du signal de référence. Ces fractions sont entachées d'une certaine erreur ($^{+}/_{-}$ 5 %), ayant été déterminées uniquement à partir d'échantillons non-extrait. La Figure 2.a présente les résultats obtenus lors des essais de traction uniaxiale réalisés à 25 °C pour les éprouvettes, avec une vitesse de déformation de 25 mm. min^{-1}. La Figure 2.b reporte les paramètres obtenus à partir de ces courbes contrainte / déformation. Notons qu'une dispersion relativement importante des mesures est observée lors des essais de traction, du fait de l'important état de dégradation des éprouvettes. Ces dernières, collantes et peu aisées à manipuler, sont susceptibles d'avoir été légèrement endommagées durant la préparation des essais de traction.

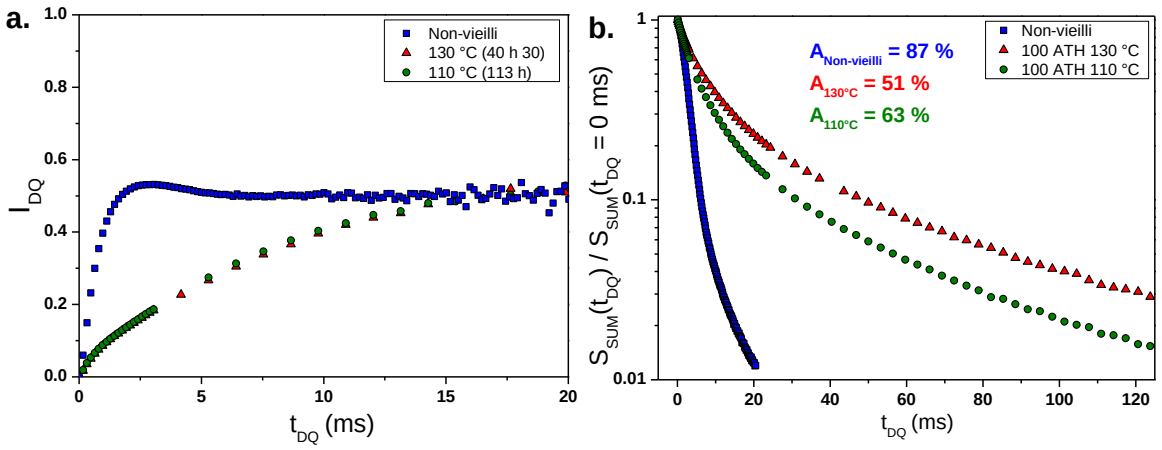


Figure 1 : Montées des cohérences DQ ^{1}H, $I_{DQ}(t_{DQ})$, déterminées pour le composite 100 ATH non-vieilli et thermo-oxydé à 110 °C (113 h) et 130 °C (40 h 30) (a.). Aux signaux somme associés, $S_{SUM}(t_{DQ})$ (b.), ont été ajoutées les valeurs des pourcentages de chaînes élastiquement actives (A) déduites des corrections apportées à $S_{REF}(t_{DQ})$.

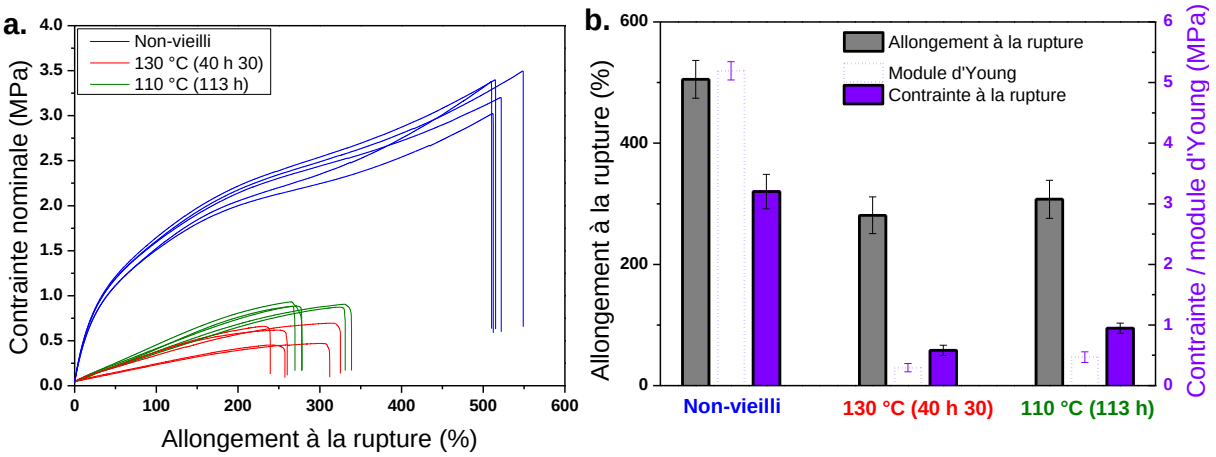


Figure 2 : Courbes de traction uniaxiale (a.), obtenues à 25 °C pour le composite 100 ATH non-vieilli et thermo-oxydé durant 40 h 30 à 130 °C et 113 h à 110 °C. L'allongement à la rupture et la contrainte à la rupture déduits de ces mesures sont reportés en (b.).

Ainsi que nous l'avons souligné au cours du Chapitre 6, les réseaux associés au composite 100 ATH thermo-oxydé à 110 °C et 130 °C présentent, aux durées de vieillissement les plus élevées (113 h et 40 h 30, respectivement), des distributions de la densité de contraintes topologiques très similaires. Cela est également montré par les courbes de montée $I_{DQ}(t_{DQ})$ associées à ces matériaux, reportées sur la Figure 1.a, qui sont superposées. En revanche, la fraction de protons impliqués dans les portions de chaînes élastiquement actives est différente pour ces deux réseaux. Cette fraction est de 50 %, environ, pour le composite thermo-oxydé à 130 °C et de 60 %, environ, pour celui thermo-oxydé à 110 °C.

Les essais de traction uniaxiale réalisés indiquent une légère différence de comportement entre ces composites thermo-oxydés (Figure 2.a). En effet, la contrainte à la rupture moyenne après vieillissement est d'environ 0.30 MPa pour le vieillissement à 130 °C et de 0.45 MPa pour celui à 110 °C (Figure 2.b). Le module d'Young est également plus faible pour l'échantillon thermo-oxydé à 130 °C (0.60 MPa) qu'à 110 °C (0.95 MPa). En ce qui concerne l'allongement à la rupture, seule une différence faible est observée entre ces deux échantillons après thermo-oxydation. Par ailleurs, en comparaison de leur valeur initiale, la contrainte à la rupture et le module d'Young sont plus affectés par la dégradation que l'allongement à la rupture.

La comparaison de ces résultats, très préliminaire, est riche d'informations. Le fait que le module d'Young diffère entre l'échantillon thermo-oxydé à 110 °C et celui thermo-oxydé à 130 °C semble ainsi pouvoir être relié à la différence observée pour les fractions de chaînes élastiquement actives par RMN. En effet, le module d'Young est directement relié à la densité de chaînes élastiquement actives du matériau. Le nombre plus faible de ces chaînes pour l'échantillon thermo-oxydé à 130 °C, par rapport à celui thermo-oxydé à 110 °C, peut être associé à une baisse équivalente de la densité de réticulation et devrait diminuer le module d'Young par un facteur 0.85, environ. L'ordre de grandeur de cette valeur est proche de celui obtenu à partir des modules d'Young de la Figure 2.b : 0.75, environ. En ce qui concerne l'allongement à la rupture, il semble plus difficile d'établir une relation directe entre RMN et propriétés mécaniques. Les variations de cet allongement peuvent être, en effet, relatives à de nombreux paramètres, dont à l'existence, notamment, de défauts macroscopiques dans le matériau dégradé.

À travers ces résultats très préliminaires, il est possible d'entrevoir un vaste champ d'investigations pour lequel la topologie de réseau à l'échelle macromoléculaire, ainsi que son évolution lors du vieillissement, telle qu'elle a été décrite par RMN, pourrait être corrélée aux propriétés mécaniques du matériau.

Références bibliographiques

1. Cambon, S., Etude du mécanisme de degradation radiochimique d' un élastomère de type EPDM. Université Blaise Pascal: Clermont-Ferrand, 2001.
2. Shabani, A. Thermal and radiochemical of neat and ATH filled EPDM : establishment of structure/properties relationships. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2013.
3. Planes, E. Influence of fillers on mechanical properties of filled rubbers during ageing by irradiation. INSA de Lyon (France), 2008.
4. Kartout, C. Thermo-oxidative ageing and fracture behavior of an EPDM. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016.
5. Bannouf, W. Kinetic analysis and modeling of physical loss and chemical consumption of a phenol/HALS blend durind the radio-thermal ageing of an EPDM matrix. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2014.
6. De Almeida, A. Mechanical properties and degradation of ATH filled EPDM. INSA de Lyon, 2014.
7. Gabrielle, B.; Lorthioir, C.; Lauprêtre, F., 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), 12392-12400.
8. Halary, J.-L.; Lauprêtre, F.; Monnerie, L., *Mécanique des matériaux polymères*. 2008 ed.; Belin: 2008.
9. Halary, J. L.; Lauprêtre, F., *De la macromolécule au matériau polymère: synthèse et propriétés des chaînes*. Belin: 2006.
10. http://goldbook.iupac.org/ET07547.html.
11. Cordier, P.; Tournilhac, F.; Soulie-Ziakovic, C.; Leibler, L., Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly. *Nature* **2008,** *451* (7181), 977-980.
12. Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press: 1953.
13. James, H. M.; Guth, E., Theory of the Elastic Properties of Rubber. *The Journal of Chemical Physics* **1943,** *11* (10), 455-481.
14. Mooney, M., The Thermodynamics of a Strained Elastomer. I. General Analysis. *Journal of Applied Physics* **1948,** *19* (5), 434-444.
15. Large elastic deformations of isotropic materials. I. Fundamental concepts. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **1948,** *240* (822), 459-490.
16. Litvinov, V. M.; Ries, M. E.; Baughman, T. W.; Henke, A.; Matloka, P. P., Chain Entanglements in Polyethylene Melts. Why Is It Studied Again? *Macromolecules* **2013,** *46* (2), 541-547.
17. Litvinov, V. M., EPDM/PP Thermoplastic Vulcanizates As Studied by Proton NMR Relaxation: Phase Composition, Molecular Mobility, Network Structure in the Rubbery Phase, and Network Heterogeneity. *Macromolecules* **2006,** *39* (25), 8727-8741.
18. Cohen-Addad, J. P., Effect of the anisotropic chain motion in molten polymers: The solidlike contribution of the nonzero average dipolar coupling to NMR signals. Theoretical description. *The Journal of Chemical Physics* **1974,** *60* (6), 2440-2453.
19. Blümich, B., Structure and dynamics of bulk polymers by NMR-methods. By Fedotov and Schneider, NMR—Basic Principles and Progress Series, Springer, Heidelberg 1989. xii, 176 pp., bound, DM. 128.-, ISBN 3-540-50151-7. *Advanced Materials* **1990,** *2* (9), 438-439.
20. Addad, J. C., NMR and fractal properties of polymeric liquids and gels. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **1993,** *25* (1-3), 1-316.

21. Orza, R. A.; Magusin, P. C. M. M.; Litvinov, V. M.; van Duin, M.; Michels, M. A. J., Solid-State 1H NMR Study on Chemical Cross-Links, Chain Entanglements, and Network Heterogeneity in Peroxide-Cured EPDM Rubbers. *Macromolecules* **2007,** *40* (25), 8999-9008.
22. Simon, G.; Baumann, K.; Gronski, W., Mc determination and molecular dynamics in crosslinked 1,4-cis-polybutadiene: a comparison of transversal proton and deuterium NMR relaxation. *Macromolecules* **1992,** *25* (14), 3624-3628.
23. Simon, G.; Götschmann, B.; Matzen, D.; Schneider, H., 1H-NMR-spin-spin relaxation in cross-linked SBR with and without carbon black filling. *Polymer Bulletin* **1989,** *21* (5), 475-482.
24. Andrady, A. L.; Llorente, M. A.; Sharaf, M. A.; Rahalkar, R. R.; Mark, J. E.; Sullivan, J. L.; Yu, C. U.; Falender, J. R., Model networks of end-linked polydimethylsiloxane chains. XII. Dependence of ultimate properties on dangling-chain irregularities. *Journal of Applied Polymer Science* **1981,** *26* (6), 1829-1836.
25. Yamazaki, H.; Takeda, M.; Kohno, Y.; Ando, H.; Urayama, K.; Takigawa, T., Dynamic Viscoelasticity of Poly(butyl acrylate) Elastomers Containing Dangling Chains with Controlled Lengths. *Macromolecules* **2011,** *44* (22), 8829-8834.
26. Curro, J. G.; Pearson, D. S.; Helfand, E., Viscoelasticity of randomly crosslinked polymer networks. Relaxation of dangling chains. *Macromolecules* **1985,** *18* (6), 1157-1162.
27. Tsenoglou, C., Rubber elasticity of cross-linked networks with trapped entanglements and dangling chains. *Macromolecules* **1989,** *22* (1), 284-289.
28. Vega, D. A.; Villar, M. A.; Alessandrini, J. L.; Vallés, E. M., Terminal Relaxation of Model Poly(dimethylsiloxane) Networks with Pendant Chains. *Macromolecules* **2001,** *34* (13), 4591-4596.
29. Litvinov, V. M.; De, P. P., *Spectroscopy of Rubbers and Rubbery Materials.* Rapra Technology: 2002.
30. Syed, I. H.; Stratmann, P.; Hempel, G.; Klüppel, M.; Saalwächter, K., Entanglements, Defects, and Inhomogeneities in Nitrile Butadiene Rubbers: Macroscopic versus Microscopic Properties. *Macromolecules* **2016,** *49* (23), 9004-9016.
31. Litvinov, V. M.; Barendswaard, W.; Duin, M. v., The Density of Chemical Crosslinks and Chain Entanglements in Unfilled EPDM Vulcanizates as Studied with Low Resolution, Solid State 1H NMR. *Rubber Chemistry and Technology* **1998,** *71* (1), 105-118.
32. Garrido, L.; Mark, J. E.; Ackerman, J. L.; Kinsey, R. A., Studies of self-diffusion of poly(dimethylsiloxane) chains in PDMS model networks by pulsed field gradient NMR. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1988,** *26* (11), 2367-2377.
33. Campise, F.; Roth, L. E.; Acosta, R. H.; Villar, M. A.; Vallés, E. M.; Monti, G. A.; Vega, D. A., Contribution of Linear Guest and Structural Pendant Chains to Relaxational Dynamics in Model Polymer Networks Probed by Time-Domain 1H NMR. *Macromolecules* **2016,** *49* (1), 387-394.
34. Campise, F.; Agudelo, D. C.; Acosta, R. H.; Villar, M. A.; Vallés, E. M.; Monti, G. A.; Vega, D. A., Contribution of Entanglements to Polymer Network Elasticity. *Macromolecules* **2017,** *50* (7), 2964-2972.
35. Mark, J. E.; Tang, M. Y., Dependence of the elastomeric properties of bimodal networks on the lengths and amounts of the short chains. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1984,** *22* (11), 1849-1855.
36. Kutz, M., *Applied Plastics Engineering Handbook: Processing and Materials.* Elsevier Science: 2011.

37. Gonzalez, L.; Rodriguez, A.; Del Campo, A.; Marcos-Fernandez, A., Effect of heterogeneities on the physical properties of elastomers derived from butadiene cured with dicumyl peroxide. *Polymer International* **2004,** *53* (10), 1426-1430.
38. Simon, G.; Birnstiel, A.; Schimmel, K.-H., Network characterisation of end-linked poly(dimethylsiloxane) by 1H-NMR-spin-spin relaxation. *Polymer Bulletin* **1989,** *21* (2), 235-241.
39. Moldovan, D.; Fechete, R.; Demco, D. E.; Culea, E.; Blümich, B.; Herrmann, V.; Heinz, M., The heterogeneity of segmental dynamics of filled EPDM by 1H transverse relaxation NMR. *Journal of Magnetic Resonance* **2011,** *208* (1), 156-162.
40. Saalwächter, K.; Herrero, B.; López-Manchado, M. A., Chain Order and Cross-Link Density of Elastomers As Investigated by Proton Multiple-Quantum NMR. *Macromolecules* **2005,** *38* (23), 9650-9660.
41. Baum, J.; Pines, A., NMR studies of clustering in solids. *Journal of the American Chemical Society* **1986,** *108* (24), 7447-7454.
42. Saalwächter, K., Proton multiple-quantum NMR for the study of chain dynamics and structural constraints in polymeric soft materials. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2007,** *51* (1), 1-35.
43. Chassé, W.; Valentín, J. L.; Genesky, G. D.; Cohen, C.; Saalwächter, K., Precise dipolar coupling constant distribution analysis in proton multiple-quantum NMR of elastomers. *The Journal of Chemical Physics* **2011,** *134* (4), 044907.
44. Gabrielle, B.; Gomez, E.; Korb, J.-P., Probing Rubber Cross-Linking Generation of Industrial Polymer Networks at Nanometer Scale. *The Journal of Physical Chemistry B* **2016,** *120* (24), 5581-5589.
45. Valentín, J. L.; Posadas, P.; Fernández-Torres, A.; Malmierca, M. A.; González, L.; Chassé, W.; Saalwächter, K., Inhomogeneities and Chain Dynamics in Diene Rubbers Vulcanized with Different Cure Systems. *Macromolecules* **2010,** *43* (9), 4210-4222.
46. Sotta, P.; Fülber, C.; Demco, D. E.; Blümich, B.; Spiess, H. W., Effect of Residual Dipolar Interactions on the NMR Relaxation in Cross-Linked Elastomers. *Macromolecules* **1996,** *29* (19), 6222-6230.
47. Čapla, M.; Borsig, E., Simultaneous degradation and cross-linking effect of dicumyl peroxide on ethylene-propylene copolymers. *European Polymer Journal* **1980,** *16* (7), 611-613.
48. Morton, M., *Rubber Technology.* Springer Netherlands: 2013.
49. Ver Strate, G.; Wilchinsky, Z. W., Ethylene-propylene copolymers: Degree of crystallinity and composition. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* **1971,** *9* (1), 127-142.
50. Shabani, A.; Colin, X.; Marque, G.; Monchy-Leroy, C., PEROXIDE CROSS-LINKING OF EPDMs HAVING HIGH FRACTIONS OF ETHYLENIC UNITS. *Rubber Chemistry and Technology* **2014,** *87* (4), 679-702.
51. Ben Hassine, M. Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2013.
52. Chun, H.; Gent, A. N., Strength of Sulfur-Linked Elastomers. *Rubber Chemistry and Technology* **1996,** *69* (4), 577-590.

53. Council, N. R.; Studies, D. E. L.; Sciences, C. L.; Toxicology, B. E. S.; Toxicology, C.; Chemicals, S. F. R., *Toxicological Risks of Selected Flame-Retardant Chemicals*. National Academies Press: 2000.
54. Thimmasandra Narayan, R., Polytypic transformations of aluminum hydroxide: A mechanistic investigation. *Particuology* **2012,** *10* (3), 359-364.
55. Renaudin, G. I/ Etude d'un hydroxyde simple d'aluminium : La bayerite II/ Etude d'une famille d'hydroxydes doubles lamellaires d'aluminium et de calcium : les phases AFM (Aluminates Tétracalciques Hydrates). 1998.
56. Giannelis, E. P., Polymer Layered Silicate Nanocomposites. *Advanced Materials* **1996,** *8* (1), 29-35.
57. Ajayan, P. M.; Schadler, L. S.; Braun, P. V., *Nanocomposite Science and Technology*. Wiley: 2006.
58. Berriot, J.; Martin, F.; Montes, H.; Monnerie, L.; Sotta, P., Reinforcement of model filled elastomers: characterization of the cross-linking density at the filler–elastomer interface by 1H NMR measurements. *Polymer* **2003,** *44* (5), 1437-1447.
59. Berriot, J.; Lequeux, F.; Monnerie, L.; Montes, H.; Long, D.; Sotta, P., Filler–elastomer interaction in model filled rubbers, a 1H NMR study. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2002,** *307–310* (0), 719-724.
60. Papon, A.; Saalwächter, K.; Schäler, K.; Guy, L.; Lequeux, F.; Montes, H., Low-Field NMR Investigations of Nanocomposites: Polymer Dynamics and Network Effects. *Macromolecules* **2011,** *44* (4), 913-922.
61. Litvinov, V. M.; Steeman, P. A. M., EPDM—Carbon Black Interactions and the Reinforcement Mechanisms, As Studied by Low-Resolution 1H NMR. *Macromolecules* **1999,** *32* (25), 8476-8490.
62. Malmierca, M. A.; González-Jiménez, A.; Mora-Barrantes, I.; Posadas, P.; Rodríguez, A.; Ibarra, L.; Nogales, A.; Saalwächter, K.; Valentín, J. L., Characterization of Network Structure and Chain Dynamics of Elastomeric Ionomers by Means of 1H Low-Field NMR. *Macromolecules* **2014,** *47* (16), 5655-5667.
63. Roy, M.; Nelson, J. K.; MacCrone, R. K.; Schadler, L.; Reed, C. W.; Keefe, R. J., *Polymer Nanocomposite Dielectrics-the Role of the Interface*. 2005; Vol. 12, p 629-643.
64. Bolland, J. L., Kinetic Studies in the Chemistry of Rubber and Related Materials. I. The Thermal Oxidation of Ethyl Linoleate. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1946,** *186* (1005), 218-236.
65. Harwood, H. J.; Hawkins, W. L., *Polymer Degradation and Stabilization*. Springer Berlin Heidelberg: 2012.
66. Hawkins, W. L., *Polymer degradation and stabilization*. Springer Science & Business Media: 2012; Vol. 8.
67. Colin, X.; Fayolle, B.; Audouin, L.; Verdu, J., About a quasi-universal character of unstabilised polyethylene thermal oxidation kinetics. *Polymer Degradation and Stability* **2003,** *80* (1), 67-74.
68. Colin, X.; Audouin, L.; Verdu, J., Determination of thermal oxidation rate constants by an inverse method. Application to polyethylene. *Polymer Degradation and Stability* **2004,** *86* (2), 309-321.
69. Gugumus, F., Re-examination of the thermal oxidation reactions of polymers 2. Thermal oxidation of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability* **2002,** *76* (2), 329-340.

70. Adams, J. H., Analysis of nonvolatile oxidation products of polypropylene. III. Photodegradation. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1970,** *8* (5), 1279-1288.

71. Audouin, L.; Colin, X.; Fayolle, B.; Richaud, E.; Verdu, J.; Zaoui, A., *Polymères en ambiance nucléaire: comportement à long terme: Comportement à long terme.* EDP Sciences: 2012.

72. Celina, M.; Gillen, K. T.; Assink, R. A., Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes. *Polymer Degradation and Stability* **2005,** *90* (3), 395-404.

73. Teissedre; G.; Pilichowski; F., J.; Chmela; S.; Lacoste; J., *Ageing of EPDM-I: Photo and thermal stability of EPDM hydroperoxides.* Elsevier: Kidlington, ROYAUME-UNI, 1996; Vol. 53.

74. Delor, F.; Teissedre, G.; Baba, M.; Lacoste, J., Ageing of EPDM—2. Role of hydroperoxides in photo- and thermo-oxidation. *Polymer Degradation and Stability* **1998,** *60* (2–3), 321-331.

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

76. Assink, R. A.; Celina, M.; Dunbar, T. D.; Alam, T. M.; Clough, R. L.; Gillen, K. T., Analysis of Hydroperoxides in Solid Polyethylene by MAS 13C NMR and EPR. *Macromolecules* **2000,** *33* (11), 4023-4029.

77. Assink, R. A.; Gillen, K. T.; Sanderson, B., Monitoring the degradation of a thermally aged EPDM terpolymer by 1H NMR relaxation measurements of solvent swelled samples. *Polymer* **2002,** *43* (4), 1349-1355.

78. Tabata, Y., Cross-Linking of Hydrocarbon Polymers and Their Model Compounds. In *Radiation Effects on Polymers*, American Chemical Society: 1991; Vol. 475, pp 31-43.

79. Decker, C.; Mayo, F. R.; Richardson, H., Aging and degradation of polyolefins. III. Polyethylene and ethylene–propylene copolymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1973,** *11* (11), 2879-2898.

80. Rivaton, A.; Cambon, S.; Gardette, J. L., 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), 1239-1248.

81. Dole, M., The radiation chemistry of polymer composites. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry* **1991,** *37* (1), 65-70.

82. Rivaton, A.; Cambon, S.; Gardette, J. L., Radiochemical ageing of EPDM elastomers. 3. Mechanism of radiooxidation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2005,** *227* (3), 357-368.

83. Palmas, P.; Colsenet, R.; Lemarié, L.; Sebban, M., Ageing of EPDM elastomers exposed to γ-radiation studied by 1H broadband and 13C high-resolution solid-state NMR. *Polymer* **2003,** *44* (17), 4889-4897.

84. Gain, O.; Espuche, E.; Pollet, E.; Alexandre, M.; Dubois, P., Gas barrier properties of poly(ε-caprolactone)/clay nanocomposites: Influence of the morphology and polymer/clay interactions. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2005,** *43* (2), 205-214.

85. B. Kumar, S. R., R. P. Singh, Photo-oxidation of EPDM/layered double hydroxides composites: Influence of layered hydroxides and stabilizers. *Express Polymer Letters* **2007,** *1* (11), 748-754.
86. Qin, H.; Zhao, C.; Zhang, S.; Chen, G.; Yang, M., Photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite nanocomposite. *Polymer Degradation and Stability* **2003,** *81* (3), 497-500.
87. Gutierrez, G. G. Oxydation des nanocomposites à matrice polyoléfinique. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2010.
88. Chrissafis, K.; Bikiaris, D., Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers. *Thermochimica Acta* **2011,** *523* (1), 1-24.
89. Gijsman, P.; Hennekens, J.; Vincent, J., The influence of temperature and catalyst residues on the degradation of unstabilized polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* **1993,** *39* (3), 271-277.
90. Pushkareva, R.; Kalinichenko, E.; Lytovchenko, A.; Pushkarev, A.; Kadochnikov, V.; Plastynina, M., Irradiation effect on physico-chemical properties of clay minerals. *Applied Clay Science* **2002,** *21* (1–2), 117-123.
91. Deanin, R. D., Aspects of degradation and stabilization of polymers, H. H. G. Jellinek, Ed., Elsevier, Oxford and New York, 1978, 690 pp. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **1978,** *16* (9), 482-483.
92. De Almeida, A.; Chazeau, L.; Vigier, G.; Marque, G.; Goutille, Y., Influence of PE/PP ratio and ENB content on the degradation kinetics of γ-irradiated EPDM. *Polymer Degradation and Stability* **2014,** *110*, 175-183.
93. NABALTEC Home. http://www.nabaltec.de/.
94. Kartout, C. Vieillissement thermo-oxydant et rupture d'un EPDM. Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2016.
95. McBrierty, V. J.; Packer, K. J., *Nuclear Magnetic Resonance in Solid Polymers*. Cambridge University Press: Cambridge, 1993.
96. Morris, G. A., P. J. HORE Nuclear Magnetic Resonance. Oxford Chemistry Primers No. 32 Oxford Science Publications, Oxford University Press, Oxford, 995, pp. 90. *Magnetic Resonance in Chemistry* **1997,** *35* (4), 281-281.
97. Korzhnev, D. M.; Billeter, M.; Arseniev, A. S.; Orekhov, V. Y., NMR studies of Brownian tumbling and internal motions in proteins. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2001,** *38* (3), 197-266.
98. Mellinger, F.; Wilhelm, M.; Spiess, H. W., Calibration of H-1 NMR spin diffusion coefficients for mobile polymers through transverse relaxation measurements. *Macromolecules* **1999,** *32* (14), 4686-4691.
99. Buda, A.; Demco, D. E.; Bertmer, M.; Blümich, B.; Reining, B.; Keul, H.; Höcker, H., Domain sizes in heterogeneous polymers by spin diffusion using single-quantum and double-quantum dipolar filters. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2003,** *24* (1), 39-67.
100. Somers, A. E.; Bastow, T. J.; Burgar, M. I.; Forsyth, M.; Hill, A. J., Quantifying rubber degradation using NMR. *Polymer Degradation and Stability* **2000,** *70* (1), 31-37.
101. Saalwächter, K., Artifacts in Transverse Proton NMR Relaxation Studies of Elastomers. *Macromolecules* **2005,** *38* (4), 1508-1512.

102. Hahn, E. L., Spin Echoes. *Physical Review* **1950,** *80* (4), 580-594.
103. Carr, H. Y.; Purcell, E. M., Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments. *Physical Review* **1954,** *94* (3), 630-638.
104. Meiboom, S.; Gill, D., Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times. *Review of Scientific Instruments* **1958,** *29* (8), 688-691.
105. Sturniolo, S.; Saalwächter, K., Breakdown in the efficiency factor of the mixed Magic Sandwich Echo: A novel NMR probe for slow motions. *Chemical Physics Letters* **2011,** *516* (1), 106-110.
106. Maus, A.; Hertlein, C.; Saalwächter, K., A Robust Proton NMR Method to Investigate Hard/Soft Ratios, Crystallinity, and Component Mobility in Polymers. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2006,** *207* (13), 1150-1158.
107. Andrew, E. R.; Jasinski, A., Nuclear magnetic resonance spectra of rapidly-rotated solids containing reorienting molecular groups. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1971,** *4* (3), 391.
108. Saalwächter, K.; Graf, R.; Spiess, H. W., Recoupled Polarization-Transfer Methods for Solid-State 1H–13C Heteronuclear Correlation in the Limit of Fast MAS. *Journal of Magnetic Resonance* **2001,** *148* (2), 398-418.
109. Hartmann, S. R.; Hahn, E. L., Nuclear Double Resonance in the Rotating Frame. *Physical Review* **1962,** *128* (5), 2042-2053.
110. Flory, P. J., Statistical Mechanics of Swelling of Network Structures. *The Journal of Chemical Physics* **1950,** *18* (1), 108-111.
111. Dadayli, D.; Harris, R. K.; Kenwright, A. M.; Say, B. J.; Sünnetçioğlu, M. M., Solid-state 1H n.m.r. studies of polypropylene. *Polymer* **1994,** *35* (19), 4083-4087.
112. Saleesung, T.; Reichert, D.; Saalwächter, K.; Sirisinha, C., Correlation of crosslink densities using solid state NMR and conventional techniques in peroxide-crosslinked EPDM rubber. *Polymer* **2015,** *56* (0), 309-317.
113. Saalwächter, K.; Ziegler, P.; Spyckerelle, O.; Haidar, B.; Vidal, A.; Sommer, J.-U., 1H multiple-quantum nuclear magnetic resonance investigations of molecular order distributions in poly(dimethylsiloxane) networks: Evidence for a linear mixing law in bimodal systems. *The Journal of Chemical Physics* **2003,** *119* (6), 3468-3482.
114. Saalwächter, K.; Kleinschmidt, F.; Sommer, J.-U., Swelling Heterogeneities in End-Linked Model Networks: A Combined Proton Multiple-Quantum NMR and Computer Simulation Study. *Macromolecules* **2004,** *37* (23), 8556-8568.
115. Chassé, W.; Lang, M.; Sommer, J.-U.; Saalwächter, K., Cross-Link Density Estimation of PDMS Networks with Precise Consideration of Networks Defects. *Macromolecules* **2012,** *45* (2), 899-912.
116. Fechete, R.; Demco, D. E.; Blümich, B., Enhanced sensitivity to residual dipolar couplings of elastomers by higher-order multiple-quantum NMR. *Journal of Magnetic Resonance* **2004,** *169* (1), 19-26.
117. Kutz, M., Preface to the Second Edition. In *Applied Plastics Engineering Handbook (Second Edition)*, William Andrew Publishing: 2017; p xxiii.
118. Şerbescu, A.; Saalwächter, K., Particle-induced network formation in linear PDMS filled with silica. *Polymer* **2009,** *50* (23), 5434-5442.

119. Assink, R. A.; Celina, M.; Gillen, K. T.; Clough, R. L.; Alam, T. M., Morphology changes during radiation-thermal degradation of polyethylene and an EPDM copolymer by 13C NMR spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability* **2001,** *73* (2), 355-362.
120. Helfand, E.; Pearson, D. S., Statistics of the entanglement of polymers: Unentangled loops and primitive paths. *The Journal of Chemical Physics* **1983,** *79* (4), 2054-2059.
121. Mark, J. E., *Polymer Data Handbook.* Oxford University Press: 1999.
122. Planes, E.; Chazeau, L.; Vigier, G.; Fournier, J., Evolution of EPDM networks aged by gamma irradiation – Consequences on the mechanical properties. *Polymer* **2009,** *50* (16), 4028-4038.
123. Kraus, G., Swelling of filler-reinforced vulcanizates. *Journal of Applied Polymer Science* **1963,** *7* (3), 861-871.
124. Schäler, K.; Achilles, A.; Bärenwald, R.; Hackel, C.; Saalwächter, K., Dynamics in Crystallites of Poly(ε-caprolactone) As Investigated by Solid-State NMR. *Macromolecules* **2013,** *46* (19), 7818-7825.
125. Šarac, T.; Devaux, J.; Quiévy, N.; Gusarov, A.; Konstantinović, M. J., The correlation between elongation at break and thermal decomposition of aged EPDM cable polymer. *Radiation Physics and Chemistry* **2017,** *132*, 8-12.
126. Delor-Jestin, F.; Lacoste, J.; Barrois-Oudin, N.; Cardinet, C.; Lemaire, J., Photo-, thermal and natural ageing of ethylene–propylene–diene monomer (EPDM) rubber used in automotive applications. Influence of carbon black, crosslinking and stabilizing agents. *Polymer Degradation and Stability* **2000,** *67* (3), 469-477.
127. Shabani, A. Thermal and Radiochemical Aging of neat and ATH filled EPDM: Etablishment of structure/property relationships. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, Paris XIII, 2013.
128. Chailan, J. F.; Boiteux, G.; Chauchard, J.; Pinel, B.; Seytre, G., Viscoelastic and dielectric study of thermally aged ethylene—propylene diene monomer (EPDM) compounds. *Polymer Degradation and Stability* **1995,** *47* (3), 397-403.
129. (a) Adams, J. H., Analysis of the nonvolatile oxidation products of polypropylene I. Thermal oxidation. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1970,** *8* (5), 1077-1090; (b) Clough, R. L.; Gillen, K. T.; Quintana, C. A., Heterogeneous oxidative degradation in irradiated polymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1985,** *23* (2), 359-377.
130. Hamid, S. H., *Handbook of Polymer Degradation, Second Edition.* Taylor & Francis: 2000.
131. Khelidj, N. Vieillissement d'isolants de câbles en polyéthylène en ambiance nucléaire. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, Paris XIII, 2006.
132. Tireau, J. Long term properties of high density polyethylene used as cable-stayed bridge applications. Arts et Métiers ParisTech, 2011.
133. Mowery, D. M.; Assink, R. A.; Derzon, D. K.; Klamo, S. B.; Clough, R. L.; Bernstein, R., Solid-State 13C NMR Investigation of the Oxidative Degradation of Selectively Labeled Polypropylene by Thermal Aging and γ-Irradiation. *Macromolecules* **2005,** *38* (12), 5035-5046.
134. Vaillant, D.; Lacoste, J.; Dauphin, G., The oxidation mechanism of polypropylene: contribution of 13C-NMR spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability* **1994,** *45* (3), 355-360.

135. Rivaton, A.; Cambon, S.; Gardette, J. L., 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), 343-356.
136. Zachary, M.; Camara, S.; Whitwood, A. C.; Gilbert, B. C.; van Duin, M.; Meier, R. J.; Chechik, V., EPR study of persistent free radicals in cross-linked EPDM rubbers. *European Polymer Journal* **2008,** *44* (7), 2099-2107.
137. Mayo, F. R., The Oxidation of Unsaturated Compounds. VIII. The Oxidation of Aliphatic Unsaturated Compounds1,*. *Journal of the American Chemical Society* **1958,** *80* (10), 2497-2500.
138. Rubinstein, M.; Colby, R. H., *Polymer Physics*. OUP Oxford: 2003.
139. Salvatierra, L. M.; Lambri, O. A.; Matteo, C. L.; Sorichetti, P. A.; Celauro, C. A.; Bolmaro, R. E., 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), 297-304.
140. Maxwell, R. S.; Chinn, S. C.; Solyom, D.; Cohenour, R., Radiation-Induced Cross-Linking in a Silica-Filled Silicone Elastomer As Investigated by Multiple Quantum 1H NMR. *Macromolecules* **2005,** *38* (16), 7026-7032.
141. Lachenal, G.; Stevenson, I.; Celette, N., Near-infrared transmittance spectroscopy for radiochemical ageing of EPDM. *Analyst* **2001,** *126* (12), 2201-2206.
142. Sidi, A.; Colombani, J.; Larché, J.-F.; Rivaton, A., Multiscale analysis of the radiooxidative degradation of EVA/EPDM composites. ATH filler and dose rate effect. *Radiation Physics and Chemistry* **2017**.
143. Achimsky, L. Etude cinetique de la thermooxydation du polypropylene. 1996.
144. Goss, B. G. S.; Nakatani, H.; George, G. A.; Terano, M., Catalyst residue effects on the heterogeneous oxidation of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* **2003,** *82* (1), 119-126.
145. Celina, M.; George, G. A., Heterogeneous and homogeneous kinetic analyses of the thermal oxidation of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* **1995,** *50* (1), 89-99.
146. Kassir, M. Modification contrôlée des propriétes cristallochimiques et physico-chimique de matériaux nanostructurés à base de TIO2 pour la maitrise des propriétés photocatalytiques. 2013.
147. Mauri, M.; Thomann, Y.; Schneider, H.; Saalwächter, K., Spin-diffusion NMR at low field for the study of multiphase solids. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2008,** *34* (1–2), 125-141.
148. Demco, D. E.; Johansson, A.; Tegenfeldt, J., Proton spin diffusion for spatial heterogeneity and morphology investigations of polymers. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **1995,** *4* (1), 13-38.
149. Clauss, J.; Schmidt-Rohr, K.; Spiess, H. W., Determination of domain sizes in heterogeneous polymers by solid-state NMR. *Acta Polymerica* **1993,** *44* (1), 1-17.
150. Saleesung, T.; Saeoui, P.; Sirisinha, C., Cure and scorch in the processing of ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM). *Journal of Applied Polymer Science* **2017,** *134* (9).