



HAL
open science

Vieillessement thermique de mélanges HNBR réticulés au peroxyde - Modélisation cinétique - Influence d'un hydrocarbure

Nyhal Meghiref

► **To cite this version:**

Nyhal Meghiref. Vieillessement thermique de mélanges HNBR réticulés au peroxyde - Modélisation cinétique - Influence d'un hydrocarbure. Matériaux. HESAM Université, 2020. Français. NNT : 2020HESAE026 . tel-02959047

HAL Id: tel-02959047

<https://theses.hal.science/tel-02959047>

Submitted on 6 Oct 2020

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

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

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DES MÉTIERS DE L'INGÉNIEUR
[Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux – Campus de Paris]

THÈSE

présentée par : **Nyhal MEGHIREF**

soutenue le : **23 juillet 2020**

pour obtenir le grade de : **Docteur d'HESAM Université**

préparée à : **École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers**

Spécialité : **Mécanique - Matériaux**

**Vieillessement thermique de mélanges
HNBR réticulés au peroxyde
– Modélisation cinétique –
Influence d'un hydrocarbure**

THÈSE dirigée par :
Xavier COLIN

Et co-dirigée par :
Sébastien ROLAND

Jury :

M. Laurent GUILLAUMAT , Professeur, LAMPA, ENSAM Angers	Président
Mme Florence DELOR-JESTIN , Maître de Conférences, MHP, Sigma Clermont	Rapporteur
M. Richard PAZUR , Scientifique Principal, CETQ, Ministère de la Défense, Canada	Rapporteur
M. Jean-Marc CHENAL , Professeur, MATEIS, INSA Lyon	Examineur
M. Xavier COLIN , Professeur, PIMM, ENSAM Paris	Examineur
M. Sébastien ROLAND , Maître de Conférences, PIMM, ENSAM Paris	Examineur
Mme Mai LE HUY , Expert Sénior, LRCCP	Examineur
M. Patrick HEUILLET , Directeur R&D, LRCCP	Examineur

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse, CIFRE, a été co-financé par la Fondation Du Caoutchouc (FDCA), le Centre Technique des Industries Mécaniques (CETIM) et le Laboratoire de Recherches et de Contrôle du Caoutchouc et des Plastiques (LRCCP). Il a été réalisé entre le LRCCP et le laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux (PIMM) au campus de Paris des Arts et Métiers (ENSAM).

Ces trois années de thèse ont été pour moi une expérience exceptionnellement riche en émotions, rencontres et challenges, c'est pourquoi je remercie toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à cette aventure unique.

Pour commencer, j'adresse mes plus vifs remerciements à l'ensemble des membres du jury : Florence DELOR-JESTIN, Richard PAZUR, Jean-Marc CHENAL et Laurent GUILLAUMAT qui a relevé le défi avec succès de présider un jury de thèse par visioconférence. Je vous remercie pour votre considération et l'ensemble de vos conseils, questions et très pertinentes remarques, qui ont fait l'objet d'une riche discussion lors de la soutenance de thèse.

Ensuite, je souhaite remercier chaleureusement l'équipe encadrante du LRCCP : Patrick HEUILLET et Mai LE HUY d'avoir suivi mon travail de thèse avec beaucoup d'attention et d'intérêt. Je tiens à rendre hommage à Florence BRUNO, qui nous a quittés en novembre 2019. Merci pour ton indéfectible soutien, ton dynamisme, tes encouragements et ta confiance de tous les instants.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à mes deux (super) directeurs de thèse : Xavier COLIN et Sébastien ROLAND. Merci pour votre confiance et votre soutien. J'ai grandement apprécié votre accompagnement, votre professionnalisme et votre exigence, qui m'ont significativement fait évoluer sur le plan scientifique. C'était un réel plaisir de travailler avec vous, tout d'abord pendant mon stage de fin d'études puis pendant ce travail de thèse.

Merci aux collaborateurs du LRCCP qui m'ont aidée et ceux avec qui j'ai pu passer de très bons moments : Anildo, Bee, Bernard, Karène, Sylvie, Rémi, Céline, Houria et Mathieu.

Merci pour l'accueil exceptionnel et chaleureux de la grande famille des membres permanents du laboratoire PIMM, raison principale pour laquelle je m'y suis tout de suite sentie à l'aise. D'ailleurs, je remercie la direction, d'abord l'ex-directeur Gilles REGNIER, puis l'actuelle directrice Véronique FAVIER et le co-directeur Frédéric VALES pour leur implication.

Remerciements

Je remercie tout particulièrement le service administratif et technique cinq étoiles: Gaëlle, Paulo, Sarah, Cyril, Christophe, Christine, Isabelle, Anne (j'ai enfin reçu ma lettre d'acceptation pour rentrer à Poudlard, il était temps), Laurianne, Alain et Farida. Merci pour votre disponibilité, votre gentillesse et nos discussions - autour d'un verre, dans les couloirs, au téléphone, au bureau ou devant une machine - que je n'oublierai jamais.

Merci à l'équipe vieillissement : Bruno et Manu. Nos moments de rire et de découverte lors de nos congrès PDDG en Sicile et à Malte et MoDeSt au Japon resteront gravés dans ma mémoire.

Merci aux ex-doctorants du PIMM, toujours de très bon conseil et disponibles : Yan, Justine, Sébastien, Sara, Emilie, Tétiana, Fatima et Peiyuan. Merci à Eeva, avec qui j'ai eu le plaisir de travailler à de nombreuses occasions (barbecue du PIMM, soirées ADDAM, journée de promotion du doctorat, etc.).

Merci aux doctorants et post-doctorants du PIMM qui ont rendu mon quotidien au laboratoire meilleur. Mention spéciale à Alexis, Kheireddine, Camille, Sara, Amina et bien sur ma généreuse co-bureau Sarah, avec lesquels j'ai partagé tellement de rires et d'histoires.

Merci à Abderazek et Souheib pour ces nombreux repas du midi au buffet à volonté, au tunisien, au libanais et partout ailleurs où l'on mange jusqu'à ce que mort s'en suive. Merci pour votre compagnie toujours super agréable, vos rires et vos judicieux conseils.

Merci à Killian VAING, mon unique stagiaire. J'ai très rapidement vu que je pouvais te faire confiance en te confiant la réalisation d'une campagne de vieillissement. Pour ne rien gâcher, tu es quelqu'un de très humain et avenant et je te souhaite de réussir dans ta vie professionnelle. Courage à toi, futur thésard !

Merci à Rachid BARHDADI, Valérie LANGLOIS et à tous les enseignants de l'UPEC qui m'auront soutenue et conseillée pendant mes années de licence et de master.

Merci à Abdoulaye FAYE, tes nombreuses invitations à prendre un café avec toi et David en 2014 pour me convaincre de faire une thèse ont payé ! Je ne peux que saluer ton incroyable persévérance.

Merci à Ousmane GASSAMA le meilleur coach de boxe et préparateur de France ! Je n'oublierai jamais l'incroyable positivité que tu dégages, la « foi en toi » comme tu dis, ni même nos premières séances à Vincennes. Je ne doute pas une seconde de ton succès professionnel futur.

Remerciements

Merci à mes amis de collège, lycée et université : Amanda, Emel, Laura, Edouard, Azad, Aude et bien sur l'inimitable Mervet. Je suis fière d'avoir des amis aussi géniaux que vous !

Merci à toi Aurélien, merci pour ta profonde bienveillance, ton authenticité, ta patience, ta générosité, ta gentillesse, ton inconditionnel soutien et ton indéfectible confiance en moi.

Merci à mon grand frère Oussama et ma grande sœur Manel, pour leur affection et leur générosité. Merci à Karima et Lotfi pour leurs constants encouragements toujours très enthousiastes !

Merci à mes quatre soleils sur pattes : mes neveux Mayar, Leyna, Louaï et Acyl. Même s'il était littéralement impossible de rédiger quoi que ce soit en votre présence (« Tata Nyny, tu es où ? ♥ », « Tata Nyny j'ai soif », « Tata Nyny c'est quand que tu finis tes études ? »), vous êtes et resterez les meilleurs neveux du monde à mes yeux.

Merci à mon énantiomère -je te laisse choisir si tu préfères être R ou S-, ma vaillante petite sœur Flora. Toutes les invitations au restaurant ne suffiront jamais à exprimer l'étendue de mon affection pour toi (private joke : pas d'affolement, ne fais pas d'hyperventilation, tout va bien, ce n'est qu'un élan d'affection éphémère, tout va rentrer dans l'ordre après fermeture du manuscrit).

Pour finir, merci du plus profond du cœur à mes parents pour leurs sacrifices et leur ténacité.

TABLE DES MATIERES

Liste des tableaux.....	15
Liste des figures.....	17
Introduction générale	29
Chapitre I – Synthèse bibliographique.....	33
I- Introduction	35
II- HNBR : Synthèse et propriétés physico-chimiques	36
II.1. Synthèse	36
II.1.1. Synthèse du NBR.....	36
II.1.2. Hydrogénation du NBR : élaboration du HNBR.....	37
II.1.3. Structure chimique théorique du HNBR.....	39
II.2. Propriétés physico-chimiques du HNBR.....	40
II.2.1. Le taux d’acrylonitrile	41
II.2.2. Le taux d’hydrogénation.....	41
II.2.3. La microstructure du butadiène	42
II.2.4. Le type de réticulation	42
III- Vieillessement thermo-oxydant du HNBR	44
III.1. Phénomène de vieillessement	44
III.2. Mécanismes d’oxydation.....	45
III.2.1. Mécanisme d’oxydation du polyéthylène.....	46
III.2.2. Mécanismes d’oxydation autour de la fonction nitrile.....	52
III.3 Caractérisation multi-échelle du HNBR.....	60
III.3.1 Echelle moléculaire	60
III.3.2 Echelle macromoléculaire	66
III.3.3 Echelle macroscopique.....	69
IV- Vieillessement du HNBR dans un fluide hydrocarboné	76
IV.1. Etude des interactions HNBR-solvant	76
IV.2. Processus de diffusion.....	79
IV.2.1. Mécanisme de sorption	80

IV.2.2. Facteurs influençant la sorption	83
IV.3. Conséquences de la sorption sur les propriétés physico-chimiques de l'élastomère ..	85
IV.3.1. Echelle moléculaire	85
IV.3.2. Echelle macromoléculaire	86
IV.3.3. Echelle macroscopique.....	87
V- Méthodes de prédiction de la durée de vie	89
V.1. Approche empirique : loi d'Arrhenius	89
V.2. Approche non-empirique : étude multi-échelle.....	91
V.2.1. Principe.....	91
V.2.2. Modélisation cinétique	92
VI- Conclusion.....	101
VII- Références Bibliographiques.....	103

Chapitre II – Matériaux et méthodes.....113

I- Introduction	114
II- Matériaux, formulations et échantillonnage	115
II.1. Gomme HNBR	115
II.1.1. HNBR à fort taux d'acrylonitrile (Taux d'acrylonitrile ≥ 24 wt%).....	115
II.1.2. HNBR a bas taux d'acrylonitrile (≤ 24 wt%)	116
II.2. Formulations et échantillonnage.....	116
II.2.1. Formulations	116
II.2.2. Mise en forme et échantillonnage.....	118
II.3. Conditions d'exposition.....	121
II.3.1. Vieillessement thermique aérobie	122
II.3.2. Vieillessement thermique anaérobie	123
III- Techniques de caractérisation physico-chimique.....	125
III.1. Analyse locale de l'oxydation	125
III.1.1. Echelle moléculaire	126
III.1.2. Echelle macromoléculaire	134
III.1.3. Echelle macroscopique.....	142
III.2. Analyse globale de l'oxydation.....	143
III.2.1. Rappel : les trois différents types d'échantillonnage.....	143

III.2.2. Profils d'oxydation	144
III.2.3. Essais mécaniques de traction	150
III.2.4. Gravimétrie sur échantillons épais	152
IV- Références bibliographiques	153
Chapitre III – Vieillessement thermique de mélanges HNBR.....	155
I- Introduction	156
II- Analyse à l'échelle moléculaire	157
II.1. Vers la proposition d'un mécanisme de dégradation du HNBR	158
II.1.1 Evolution des différentes fonctions chimiques présentes au cours du vieillissement du HNBR.....	158
II.1.2. Etablissement des différentes corrélations entre la formation et la consommation des fonctions chimiques au cours du vieillissement du HNBR	160
II.2. Effets du noir de carbone et du système de stabilisation	167
II.2.1. Effet du stabilisant	170
II.2.2. Effet de la combinaison du stabilisant et du noir de carbone	174
II.3. Synthèse et discussion à propos des mécanismes de dégradation potentiels du HNBR	176
III- Analyse à l'échelle macromoléculaire	179
III.1. Détermination du processus dominant : réticulation versus coupures de chaîne, cyclisation, etc.....	179
III.1.1. Mise en évidence du processus	179
III.1.2. Effet du ZnO.....	180
III.1.3. Effet du taux d'acrylonitrile	182
III.1.4. Effet du stabilisant et du noir de carbone	184
III.2. Corrélations entre modifications chimiques et modification de la mobilité macromoléculaire	185
IV- Conséquences de la dégradation du HNBR sur ses propriétés mécaniques.....	191
IV.1. Evolution des propriétés mécaniques à l'échelle locale.....	191
IV.2. Evolution des propriétés mécaniques à l'échelle globale	196
V- Conclusions	199

Chapitre IV – Modélisation cinétique du vieillissement thermo-oxydant du HNBR....205

I-	Introduction	205
II-	Prérequis à la réalisation du modèle cinétique du HNBR	207
	II.1. Schéma mécanistique.....	207
	II.2. Explication du schéma mécanistique proposé : mécanismes réactionnels	209
	II.2.1. Etape d’amorçage	209
	II.2.2. Etape de propagation	210
	II.2.3. Etape de terminaison.....	214
	II.2.4. Mécanisme de stabilisation par l’antioxydant	215
	II.3. Système d’équations différentielles (SED).....	217
	II.3.1 Système d’équations différentielles sans antioxydant	217
	II.3.2. Système d’équations différentielles avec un antioxydant de type amine aromatique	219
	II.3.3. Prise en compte du changement de fonctionnalité des nœuds de réticulation et calcul de la température de transition vitreuse (T_g).....	220
	II.3.4. Conséquences sur les propriétés mécaniques	223
III-	Détermination des concentrations initiales des fonctions chimiques consommées ...	225
	III.2. Transformation des absorbances mesurées par ATR en concentrations	225
	III.2.1. Choix de la bande d’absorption IR de référence	225
	III.2.2. Calcul de la concentration théorique de craie présente dans chacune des formulations	227
	III.2.3. Vérification des concentrations théoriques de craie par ATG	231
	III.2.4. Calcul des concentrations initiales théoriques en méthylènes et nitriles dans chacune des formulations	233
	III.2.5. Vérification des concentrations initiales théoriques en méthylènes et nitriles par ATG.....	236
IV-	Utilisation du modèle en méthode inverse et détermination des constantes de vitesse et des rendements	239
	IV.1. Valeurs des concentrations, constantes de vitesse et rendements utilisés pour la réalisation du modèle cinétique	240
	IV.2. Discussions et commentaires sur les paramètres retrouvés.....	242
V-	Conclusion.....	248
VI-	Références bibliographiques	250

Chapitre V –Etude de l’absorption d’une huile modèle (IRM 903) et de son impact sur le vieillissement thermique de mélanges HNBR.....	255
I- Introduction	254
II- Etude de l’absorption de l’IRM 903 sous inertage d’azote et influence des additifs. 255	
II.1. Détermination de la loi de sorption et du coefficient de diffusion	255
II.1.1. Sorption de l’IRM 903 : comportement fickien	255
II.1.2. Diffusion de l’IRM 903 : détermination et explication des valeurs du coefficient de diffusion.....	257
II.2. Influence de l’exposition thermique sous bullage d’azote et de l’absorption d’huile sur la dégradation chimique du HNBR	260
III- Vieillissement en immersion dans l’IRM 903 sous air du HNBR	262
III.1. Etude de la cinétique de sorption d’huile sous air et de la dégradation chimique HNBR au cours du temps.....	263
III.1.1. Etude de la sorption de l’IRM 903 sous air.....	263
III.1.2. Dégradation chimique de l’IRM 903 ? Ou bien du HNBR ?.....	267
III.2. Corrélation entre courbes de sorption d’huile et modifications chimiques du HNBR	269
III.3. Comparaison entre vieillissement thermique et ieillissement en immersion dans l’IRM 903 sous air.....	271
III.4. Mécanismes de dégradation du HNBR en immersion dans l’IRM 903 sous air.....	273
IV- Conclusion.....	276
V- Références bibliographiques	278
Conclusion générale.....	279

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I – Synthèse bibliographique

Tableau 1: Principales liaisons chimiques et énergies de dissociation dans le polyéthylène³⁰ 47

Tableau 2 : Nombre d'onde et Attribution des bandes spectrales du polyacrylonitrile (PAN) pendant son vieillissement thermique (les produits de consommation des nitriles apparaissent en gras) 65

Chapitre II – Matériaux et méthodes

Tableau 3: Formulations des HNBR Etudiés 117

Tableau 4: Principales bandes d'absorption IR du HNBR et leurs attributions¹¹ 129

Tableau 5: Groupements suivis en infrarouge au cours du vieillissement thermique du HNBR 131

Tableau 6 : Dimensions des éprouvettes de traction selon la norme ISO 527-2..... 151

Chapitre III – Vieillissement thermique de mélanges HNBR

Tableau 7: Groupements suivis en infrarouge au cours du vieillissement thermique du HNBR 159

Chapitre IV – Modélisation cinétique du vieillissement thermo-oxydant du HNBR

Tableau 8 : Valeurs initiales des caractérisations macromoléculaires des HNBR à trois taux d'acrylonitrile différents (17 wt%, 36 wt% et 44 wt%) avec ZnO..... 222

Tableau 9: Rappel de la formulation des différents mélanges HNBR 229

Tableau 10: Proportions théoriques en CaCO₃ et peroxyde dans les mélanges HNBR..... 230

Tableau 11: Masses volumiques et concentrations théoriques de CaCO₃ dans les mélanges HNBR déterminés à partir de (Équation 111) 231

Tableau 12: Températures de dégradation des différents additifs des formulations de HNBR 231

Tableau 13: Comparaison des Concentrations théoriques (données du formulateur au LRCCP) et expérimentales (mesurées par ATG) de CaCO_3 dans le HNBR sans aucun autre additif	233
Tableau 14: Proportions et concentrations expérimentales en CaCO_3 dans les mélanges HNBR mesurées par ATG.....	233
Tableau 15: Concentrations théoriques en méthylènes et nitriles dans les mélanges HNBR déterminées à partir des (Équation 114) et (Équation 115).....	236
Tableau 16: Fractions massiques en matrice HNBR dans les mélanges HNBR (mesurées par ATG) et fractions massiques en unité monomère dans les matrices HNBR de départ (fiches techniques du fournisseur ZEON [®] corporation)	237
Tableau 17: Concentrations initiales expérimentales en méthylènes et nitriles dans les mélanges HNBR mesurées par ATG.....	238
Tableau 18: Valeurs des concentrations expérimentales initiales, des constantes de vitesse et des rendements utilisés pour la modélisation cinétique de la thermo-oxydation propres à chaque formulation de HNBR à 110 °C, 130 °C et 150 °C d'exposition sous air	240
Tableau 19: Valeurs des constantes de vitesse et des rendements utilisés pour la modélisation cinétique de la thermo-oxydation pour toutes les formulations de HNBR à 110 °C, 130 °C et 150 °C.....	241
Tableau 20: Valeurs des paramètres d'Arrhenius des constantes de vitesse k_3 , k_{7a} , k_{7b} , k_{8a} , k_{8b} , k_9 , k_{10} et k_{11} du HNBR à 110 °C, 130 °C et 150 °C.....	243
 Chapitre V –Etude de l'absorption d'une huile modèle (IRM 903) et de son impact sur le vieillissement thermique de mélanges HNBR	
Tableau 21 : Valeurs de prise de masse à l'équilibre mesurées sous bullage d'azote et sous air	266

LISTE DES FIGURES

Chapitre I – Synthèse bibliographique

Figure 1: Procédé de polymérisation en émulsion du NBR ¹	36
Figure 2: Procédé d'hydrogénation du NBR pour obtenir le HNBR ¹	37
Figure 3: Différentes réactions d'hydrogénation du HNBR ¹	38
Figure 4: Procédé d'hydrogénation du HNBR par dissolution dans un solvant ¹	38
Figure 5: Classification simplifiée des élastomères industriels d'après la norme ASTM D2000 ²	39
Figure 6: Structure chimique théorique du HNBR.....	40
Figure 7: Influence du taux d'acrylonitrile sur la T _g du HNBR ¹²	41
Figure 8: Formation d'un réseau tridimensionnel avec des ponts C-C (a) et des ponts soufrés (b)	42
Figure 9: Mécanisme de formation des hydroperoxydes	47
Figure 10: Influence de la température d'exposition sur la prédominance des décompositions unimoléculaire et bimoléculaire des POOH (avec k, la constante de vitesse apparente de décomposition des hydroperoxydes) ^{33,34}	48
Figure 11: Mécanisme de décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes.....	49
Figure 12: Mécanisme d'oxydation des aldéhydes en acides carboxyliques ³⁷	49
Figure 13: Mécanisme de formation des cétones par décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes ³⁹	50
Figure 14: Mécanisme de décomposition bimoléculaire des hydroperoxydes.....	51
Figure 15: Structure chimique du polyacrylonitrile (PAN).....	53
Figure 16: Structure cyclisée du polyacrylonitrile après oxydation (PAN) ⁵⁰	53
Figure 17: Structure possible du polyacrylonitrile (de type naphthydrine) après exposition sous air ⁴⁵	53
Figure 18: Structure possible du polyacrylonitrile, partiellement hydrogénée, après oxydation ⁴⁴	54
Figure 19: Structure chimique du nitron ⁴⁶	54
Figure 20: Structure azométhine du polyacrylonitrile après vieillissement anaérobie ⁴⁷	54
Figure 21: Unité acrylonitrile avec l'Hydrogène en α du groupement nitrile surligné en bleu	55
Figure 22: Propagation de la consommation des nitriles durant l'oxydation du polyacrylonitrile (PAN) ⁵⁴	56

Liste des figures

Figure 23: Hypothèse de formation d'HCN dans le cas d'un polyacrylonitrile dont l'hydrogène en α du nitrile a été substitué par du chlore ⁵⁴	56
Figure 24: Hypothèse de formation d HCN dans le cas de structures de PAN cyclisées ⁵⁴	57
Figure 25: Unité acrylonitrile avec l'hydrogène en β du groupement nitrile surligné en rouge	57
Figure 26: Mécanisme d'oxydation du 2,4-Dicyanopentane ⁵³	57
Figure 27: Consommation d'oxygène des différentes molécules modèles exposées dans l'oxygène pur à 145 °C. Ronds : 2,5-Dicyanohexane, Triangles : 2,4-Dicyanopentane et carrés : 2,3-Dicyanobutane	58
Figure 28: Spectres IR du HNBR (34% wt% ACN) réticulé neuf et vieilli à 150°C dans l'air. En bleu : HNBR non vieilli (vert), vieilli pendant 68h (vert) et pendant 168h (rouge) ²²	60
Figure 29: Mécanisme de thermo-oxydation du HNBR - Génération d'hydroperoxydes ²²	61
Figure 30: Mécanismes de réticulation du HNBR par oxydation du groupe ACN ¹⁵	62
Figure 31: Proposition de mécanisme de consommation des nitriles ²³	62
Figure 32: Spectroscopie photoélectronique X (XPS) du HNBR non vieilli et vieilli à 150 °C pendant 48 heures. La bande correspondant à la présence des nitriles et son décalage après consommation des nitriles sont encadrés en jaune) ²³	63
Figure 33: A gauche : Spectres infrarouges du polyacrylonitrile non vieilli (noir) et vieilli entre 10 min et 150 min à 220 °C sous air. En bas à droite: déconvolution des pics situés entre 1000 et 1800 cm^{-1} après 120 min d'exposition sous air. La couleur de chaque pic correspond à une fonction chimique représentée dans la même couleur sur la figure en haut à droite. ⁵¹	64
Figure 34: Evolution de l'absorbance à 1736 cm^{-1} (normalisée avec l'absorbance à 1463 cm^{-1}) en fonction du temps d'exposition à différentes températures (75 °C, 100 °C, 125 °C et 150 °C) ²³	65
Figure 35: Variation de la Masse molaire entre deux noeuds de réticulation avec la température d'exposition après différentes durées de vieillissement du HNBR dans l'air ⁷⁶	66
Figure 36: Effet du vieillissement thermo-oxydant à 120 °C dans l'air sur le facteur de perte $\tan\delta$ du HNBR ⁷⁰	67
Figure 37 : Evolution des thermogrammes DMTA du HNBR au cours de son vieillissement dans l'air à 125 °C et 150 °C (a) module de conservation et (b) modules de perte mesurés à 1 Hz ⁸¹	68
Figure 38: Evolution de la T_g au cours du vieillissement thermique dans l'air du HNBR ⁸¹	68

Liste des figures

Figure 39: Courbe maîtresse de la masse molaire entre deux noeuds de réticulation en fonction du module de traction du HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile vieillis après différentes durées d'exposition dans l'air à plusieurs températures ⁶⁷	70
Figure 40: Evolution de l'allongement à la rupture à gauche et du module d'Young à droite du HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile avec le temps d'exposition dans l'air à 125 °C (noir) et à 150 °C (rose) ⁶⁹	70
Figure 41: Profils de micro-dureté de joints toriques en HNBR (10 mm de diamètre) après 30 jours de vieillissement dans l'air entre 75 et 150°C ⁷²	71
Figure 42: Profils de micro-dureté de joints toriques en HNBR (10 mm de diamètre) après différentes durées de vieillissement dans l'air à 75 °C, 100 °C, 125 °C et 150 °C ⁷²	72
Figure 43: Coefficients de perméabilité à l'oxygène à 35 °C d'un HNBR non vieilli et du HNBR avant et après 10 jours de vieillissement dans l'air à 150 °C ⁷²	72
Figure 44: Evolution de la perméabilité au CO ₂ en fonction du temps d'oxydation dans l'air à 140 °C et à 160 °C pour le HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile ⁶⁷	73
Figure 45: Evolution de la DRC d'un HNBR à 75-150°C dans l'air ⁷²	74
Figure 46: Courbe maîtresse DRC du HNBR à 75° C dans l'air ⁷²	74
Figure 47: Diagramme d'Arrhenius du facteur de glissement a_T entre 75 °C et 150 °C dans l'air pour la DRC du HNBR ⁷²	74
Figure 48: Schéma représentatif du gonflement et de la plastification d'un polymère après pénétration d'une huile hydrocarbonée.....	76
Figure 49: Gonflement à température ambiante du HNBR dans divers fluides hydrocarbonés en fonction du paramètre de solubilité de ces derniers ⁶⁸	77
Figure 50: Taux de gonflement du HNBR en fonction de son taux d'acrylonitrile (20 wt%, 25 wt%, 34 wt%, 36 wt%; 39 wt%, 43 wt% et 50 wt%) après 7 jours d'immersion dans l'IRM 903 à 150 °C. ⁷⁴	78
Figure 51: Allure d'une courbe de sorption d'un fluide dans une matrice polymère en fonction du temps. Encadré vert : phase transitoire. Encadré rouge : phase d'équilibre thermodynamique.....	80
Figure 52: Spectres infrarouge du NBR libre de toute sollicitation mécanique avant (a), et après 42 jours d'exposition à 70 °C dans l'air (b) et en immersion dans une huile pour transformateur (huile minérale) après 42 jours d'exposition à 70 °C dans l'air (c) Spectres correspondant du NBR sous compression (d) et (e) respectivement. ⁹²	85
Figure 53 : Evolution de la densité de réticulation du HNBR avec le temps d'exposition à 70 °C sous air et en immersion dans l'huile ⁹³	86

Liste des figures

Figure 54: Diagramme d'Arrhenius de la vitesse de réticulation de joints toriques NBR entre 100-160°C en immersion dans trois carburants différents (densité de réticulation évoluée à partir du gonflement à l'équilibre dans le toluène) ⁹⁴	86
Figure 55 : Evolution de la dureté (a) et de l'allongement à la rupture (b) d'un NBR avec le temps d'exposition à 70 °C sous air et en immersion dans une huile minerale ⁹²	87
Figure 56: Diagramme d'Arrhenius du facteur de glissement at entre 70 et 160°C dans l'air pour le (a) module d'Young, (b) la contrainte de relaxation en traction, (c) allongement à la rupture en traction du NBR ⁹⁸	88
Figure 57 : Principe de la détermination de la durée de vie par la loi d'Arrhenius ¹⁰⁰	90
Figure 58 : Application de la loi d'Arrhenius aux temps d'induction à l'oxydation (TIO) du PE réticulé mesurés en excès d'oxygène ¹⁰⁴	91
Figure 59: Structure chimique du HNBR (liaisons CH secondaires surlignées en rose, liaisons CH tertiaires surlignées en bleu et liaisons CH allyliques en vert).	93

Chapitre II – Matériaux et méthodes

Figure 60: Structure chimique du HNBR.....	115
Figure 61: Structure chimique du HNBR a bas taux d'acrylonitrile (≤ 24 wt%)	116
Figure 62: Structure chimique de l'antioxydant (4,4'-BIS (α,α -diméthylbenzyl diphénylamine))	117
Figure 63: Structure chimique du plastifiant TOTM (Tris (2-ethylhexyl) trimellitate).....	118
Figure 64: Emporte-pièce pour éprouvette haltère H2.....	119
Figure 65: Deux voies d'échantillonnage pour la détermination de profils d'oxydation: a. découpe des chutes d'éprouvettes initiales et vieilles ; b. enrobage de la tranche découpée; c. microtomie de films de 50 μm	119
Figure 66: Schéma (a.) et photographie (b.) d'une plaquette de HNBR 36 wt% d'acrylonitrile de 2 mm d'épaisseur [dimensions 2 cm x 2 cm].....	120
Figure 67: Schéma (a.) et photographie (b.) d'un film de HNBR A 36 wt% d'acrylonitrile de 200 μm d'épaisseur [dimensions : 2 cm x 2 cm].....	121
Figure 68: Récapitulatif des conditions d'exposition	121
Figure 69: Bocal d'immersion dans l'IRM 903	122
Figure 70: Structuration du chapitre sur les techniques de caractérisation physico-chimique	125
Figure 72: Schéma explicatif de la spectrométrie IRTF en transmission.....	127

Liste des figures

Figure 72: Schéma explicatif de la spectrométrie IRTF en mode réflexion (ATR).....	128
Figure 73: Spectre infrarouge d'un HNBR à 36 wt% d'ACN avant vieillissement.....	129
Figure 74 : Spectre infrarouge du HNBR à 17 wt% d'acrylonitrile avant vieillissement	130
Figure 75: Spectre IR du HNBR a 36 wt% d'acrylonitrile avant (bleu) et après 14 jours de vieillissement sous air à 150 °C (rouge).....	130
Figure 76: Déconvolution de la bande à 720 cm ⁻¹ du CH ₂ dans du HNBR après 2 jours de vieillissement sous air à 130 °C	131
Figure 77 : Exemple de thermogramme ATG, réalisé en rampe de température, d'une composition poly-phasique	133
Figure 78: Détermination graphique de la T _g par la méthode dite « des tangentes ».....	135
Figure 79: Détermination graphique du TIO par la méthode dite « des tangentes » POUR un HNBR vieilli 180 jours à 110 °C sous air	137
Figure 80: Schéma simplifié du principe de la microanalyse x	146
Figure 81: Image MEB d'un échantillon de HNBR a 36 wt% d'acrylonitrile vieilli 21 jours à 150 °C montrant une microanalyse X en mode « Ligne de points » (jaune).	146
Figure 82: Principe de fonctionnement de la micro-indentation ¹³²	148
Figure 83: Allure générale d'une courbe force-déplacement au cours d'un essai de micro-indentation ¹³³	148
Figure 84: Eprouvette haltère de type H2	151

Chapitre III – Vieillissement thermique de mélanges HNBR

Figure 85: a. Spectres infrarouge en ATR d'un HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile non vieilli (noir) et exposé 7 jours à 150 °C sous air (rouge). b. Spectres infrarouge d'un HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile chargés avec du ZnO non vieilli (noir) et exposé 7 jours à 150 °C sous air (bleu).	158
Figure 86: Conversion des acides en carboxylates par le ZnO par chélation.....	159
Figure 87: Evolution des produits d'oxydation (carbonyles à 1715 cm ⁻¹ et carboxylates 1595 cm ⁻¹) avec le temps et la température d'exposition sous air (a. 90 °C, b. 110 °C, c. 130 °C, d. 150 °C) pour un HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans ZnO (noir) et avec ZnO (bleu)	160
Figure 88: Evolution des CH ₃ , CH ₂ et CH en noir (bande d'absorption à 2929 cm ⁻¹) et des CH ₂ en rouge (720 cm ⁻¹) en fonction du temps et de la température d'exposition sous air (a. 90	

Liste des figures

°C, B. 110 °C, C. 130 °C, D. 150 °C) pour un HNBR 36 wt% d'acrylonitrile sans ZnO	162
Figure 89: Sites d'attaque potentiels de l'oxydation (encadrés en rouge et bleu).....	163
Figure 90: Evolution des CH ₃ , CH ₂ et CH (bande d'absorption à 2929 cm ⁻¹) avec le temps et la température d'exposition sous air (a. 90 °C, b. 110 °C, c. 130 °C, d. 150 °C) pour des HNBR à 3 taux d'acrylonitrile: 17 wt% (rouge), 36 wt% (noir) et 44 wt% (vert) et chargés de ZnO.....	163
Figure 91: Site d'attaque privilégié de l'oxydation (CH ₂) encadré en vert. La possibilité d'attaque l'oxygène sur le CH ₂ de l'acrylonitrile est exclue (barré en rouge)	164
Figure 92: Evolution des nitriles (bande à 2230 cm ⁻¹) avec le temps et la température d'exposition sous air (a. 90 °C, B. 110 °C, C. 130 °C, D. 150 °C) pour trois HNBR à trois taux d'acrylonitrile différents : 17 wt% (rouge), 36 wt% (noir) et 44 wt% (vert) et chargés de ZnO.....	164
Figure 93: Evolution des nitriles (bande à 2230 cm ⁻¹) au cours du temps à 150 °C d'exposition sous air pour un HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans ZnO (noir), avec ZnO (rouge) et sous azote pour ce même HNBR sans ZnO (vert)	165
Figure 94: Représentation schématique de la propagation de la réaction en chaîne sur les nitriles provoquant leur consommation.....	166
Figure 95: Autre possibilité de produit d'oxydation des nitriles : structure azomethine ¹²	166
Figure 96: Corrélation entre la formation des produits de dégradation des nitriles et la consommation des nitriles d'un HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans additif exposé sous air à 90 °C (noir), 110 °C (rouge), 130 °C (vert) et 150 °C (bleu).....	166
Figure 97: Droite d'Arrhenius du temps d'induction à l'oxydation du HNBR sous oxygène pur à 200 °C, 210 °C, 220 °C et 230 °C du HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile avec ZnO stabilisé et chargé avec noir de carbone (noir) et sans noir de carbone (rouge).....	168
Figure 98: Evolution du temps d'induction à l'oxydation de deux HNBR avec ZnO à 36 wt% d'acrylonitrile stabilisés et chargés en noir de carbone (symboles plein) et sans noir de carbone (symboles vides) en fonction du temps et de la température d'exposition sous oxygène pur: 90 °C (noir), 110 °C, 130 °C (vert) et 150 °C (bleu)	169
Figure 99: Structure chimique de l'antioxydant (4,4'-BIS (α,α-diméthylbenzyl diphénylamine))	170
Figure 100: Evolution des produits d'oxydation (bandes d'absorption à 1715 cm ⁻¹ et 1585 cm ⁻¹) en fonction du temps et de la température d'exposition sous air (a. 90°C, b. 110 °C, C.	

Liste des figures

130 °C, D. 150 °C) pour un HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans additif (noir), avec ZnO (rouge) et avec ZnO et antioxydant (bleu).....	171
Figure 101: Evolution des produits d'oxydation (bandes d'absorption à 1715 cm ⁻¹ et 1585 cm ⁻¹) en fonction du temps et de la température d'exposition à 90 °C (noir), 110 °C (rouge), 130 °C (vert) et 150 °C (bleu) pour un échantillon de HNBR avec ZnO et stabilisé	172
Figure 102: Evolution de la consommation des CH ₃ , CH ₂ et CH en fonction du temps et de la température d'exposition sous air (a. 90 °C, b. 110 °C, c. 130 °C et d. 150 °C) de trois HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans additif (noir), avec ZnO (rouge) et avec ZnO + antioxydant (bleu).	173
Figure 103: Evolution des nitriles en fonction du temps et de la température d'exposition sous air (a. 90 °C, b. 110 °C, c. 130 °C, d. 150 °C) de trois HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans aucun additif (noir) avec ZnO (rouge) et avec ZnO + antioxydant (vert)	174
Figure 104: Evolution des CH ₃ , CH ₂ et CH (bande d'absorption à 2929 cm ⁻¹) au cours du temps et de la température d'exposition sous air (a. 90 °C, b. 110 °C, c. 130 °C, d. 150 °C) de deux HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile avec ZnO stabilisés et chargés en noir de carbone (noir) et sans noir de carbone (rouge).....	175
Figure 105: Evolution des nitriles (bande d'absorption à 2230 cm ⁻¹) en fonction du temps et de la température d'exposition sous air de deux HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile avec ZnO stabilisés et chargés avec noir de carbone (noir) et sans noir de carbone (rouge)	176
Figure 106: Représentation schématique du mécanisme d'oxydation du HNBR.....	178
Figure 107: Corrélation entre évolution de T _g et évolution de la concentration en chaînes élastiquement actives d'un HNBR 36 wt% d'acrylonitrile sans additif à au cours de son vieillissement sous air à toutes les températures d'exposition (90 °C, 110 °C, 130 °C et 150 °C)	179
Figure 108: Evolution de la concentration en chaînes élastiquement actives en fonction du temps et de la température d'exposition sous air (a. 90 °C, b. 110 °C, c. 130 °C et d. 150 °C) de deux HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans additif (noir) et avec ZnO (rouge)...	180
Figure 109: Evolution de la T _g en fonction du temps et de la température d'exposition sous air de deux HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans additif (symboles vides) et avec ZnO (symboles pleins).....	181
Figure 110: Evolution de la concentration en chaînes élastiquement actives en fonction du temps et de la température d'exposition sous air (a. 90 °C, b. 110 °C, c. 130 °C et d. 150 °C) de trois HNBR à trois taux d'acrylonitrile: 17 wt% (rouge), 36 wt% (noir) et 44 wt% (vert).....	182

Liste des figures

- Figure 111: Mécanisme de réticulation puis de cyclisation du HNBR 183
- Figure 112: Evolution de la T_g en fonction du temps et de la température d'exposition sous air (a. 90 °C, b. 110 °C, c. 130 °C et d. 150 °C) de trois HNBR à trois taux d'acrylonitrile: 17 wt% (rouge), 36 wt% (noir) et 44 wt% (vert) avec ZnO..... 183
- Figure 113: Evolution de la T_g en fonction du temps et de la température d'exposition sous air de deux HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile stabilisés chargés en noir de carbone (symboles vides) et avec noir de carbone (symboles pleins)..... 184
- Figure 114: Evolution de la T_g en fonction du temps et de la température d'exposition sous air à 130 °C pour deux HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans additif (noir) et avec ZnO (rouge) 186
- Figure 116: Représentation schématique de liaisons ioniques (surlignées en jaune) obtenues par conversion des acides en carboxylates 187
- Figure 117: Corrélation entre évolution de T_g et évolution du taux d'acrylonitrile pour deux HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans additif (rouge) et avec ZnO (noir) au cours de leur vieillissement à 130 °C sous air 187
- Figure 117: Corrélation entre T_g et consommation des CH_3 , CH_2 , CH (rouge) et les nitriles (noir) pour un HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans additif à toutes les températures d'exposition (90 °C, 110 °C, 130 °C et 150 °C) sous air..... 188
- Figure 118: Corrélation de l'évolution de la T_g avec la consommation des nitriles (noir) et des CH_2 (rouge) pour les HNBR à trois taux d'acrylonitrile: 17 wt%, 36 wt% et 44 wt% à toutes les températures d'exposition sous air (90 °C, 110 °C, 130 °C et 150 °C)..... 189
- Figure 119: Représentation chimique synthétique des trois processus de réticulation du HNBR: (1) Transformation des acides en carboxylates par ZnO (2) Couplage des radicaux CH issus des unités polyéthyléniques (3) Addition radicalaire sur les groupements nitrile suivie d'une cyclisation..... 190
- Figure 120: Schéma représentatif de la condensation des acides..... 190
- Figure 121: Profils de dégradation d'un HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans additif non vieilli (noir) et après 42 jours sous air (rouge) : a. Profil de l'absorbance des carbonyles à 1715 cm^{-1} , b. Profil de consommation d'oxygène par MEB-EDX, c. Profil de T_g , par DSC. d. Profils de module d'élasticité par micro-indentation 191
- Figure 122: Profils de module élastique mesurés par micro-indentation trois HNBR à trois taux d'acrylonitrile différents : a. 17 wt%, b. 36 wt%, c. 44 wt% avec ZnO: non vieillis (noir), vieillis à 204 jours (rouge), 429 jours (vert) et 611 jours (bleu) à 110 °C sous air 193

Liste des figures

- Figure 123: Profils de module élastique de mesurés par micro-indentation 4 HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile: a. sans additif, b. avec ZnO, c. avec ZnO et stabilisant, d. HNBR avec ZnO, stabilisant et noir de carbone : non vieillis (noir), vieillis à 150 °C après 14 jours (rouge), 42 jours (vert) et 70 jours sous air à 150 °C (bleu) 194
- Figure 124: Profils de module élastique mesurés par micro-indentation après 42 jours d'exposition à 150 °C sous air: non vieilli de cinq HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile de toutes les formulations sans noir de carbone (noir), non vieilli avec noir de carbone (gris), HNBR sans additifs (rouge), HNBR avec ZnO (vert), HNBR avec ZnO et stabilisant (bleu) et HNBR avec ZnO, Stabilisant et noir de carbone (marron)..... 195
- Figure 125: Courbes contrainte - déformation de deux formulations non vieilles avec stabilisant sans (rouge) et avec noir de carbone (noir), et deux formulations vieilles 125 jours à 150 °C sous air avec stabilisant sans (vert) et avec noir de carbone (bleu)..... 197
- Figure 126: Courbes de traction contrainte - déformation d'échantillons de HNBR stabilisés avec noir de carbone vieillis sous air à a. 130 °C et b. 150 °C) et sans noir de carbone vieillis sous air à c. 130 °C, d. 150 °C) 198

Chapitre IV – Modélisation cinétique du vieillissement thermo-oxydant du HNBR

- Figure 127: Structure chimique simplifiée du HNBR..... 207
- Figure 128: Mécanisme chimique d'attaque de la fonction nitrile 210
- Figure 129: Mécanisme de formation de cycles par réaction en chaîne après attaque radicalaire de la fonction nitrile..... 211
- Figure 130: Autre proposition de mécanisme de formation de cycles par attaque radicalaire en alpha du nitrile..... 212
- Figure 131: Mécanisme de terminaison de la cyclisation en chaîne induite par l'attaque radicalaire de la fonction nitrile : voie intramoléculaire 213
- Figure 132: Mécanismes de terminaison entre radicaux aminyle et alkyle par couplage et dismutation 213
- Figure 134: Mécanisme schématique de condensation des acides..... 215
- Figure 134: Structure chimique de l'antioxydant (4,4'-BIS (α,α-diméthylbenzyl diphenylamine)) 215
- Figure 135: Structure chimique simplifiée de l'antioxydant après arrachement de son hydrogène (radical A[•])..... 215

Liste des figures

Figure 136: Autre possibilité de structure chimique (B^{\bullet}) obtenue par résonance (mésomère) du radical A^{\bullet}	216
Figure 137: Structure chimique simplifiée de l'antioxydant après son action de stabilisation d'une chaîne macromoléculaire PO_2^{\bullet}	216
Figure 138: Réarrangement du produit de réaction (POOB) de l'antioxydant en vue de continuer son action de stabilisation au cours du vieillissement thermique.....	216
Figure 139: Spectre infrarouge du $CaCO_3$	226
Figure 140: Mise en évidence de la présence de craie dans le système peroxyde et la matrice HNBR réticulée	227
Figure 141: Thermogramme ATG sous azote entre 30 °C et 900 °C avec une vitesse de chauffage de $10^{\circ}C.min^{-1}$ du système peroxyde	228
Figure 142: Thermogramme ATG sous azote entre 30 °C et 900 °C avec une vitesse de chauffage de $10^{\circ}C.min^{-1}$ du HNBR réticulé au peroxyde sans aucun autre additif	232
Figure 143: Absorbance à 873 cm^{-1} normalisée (par l'épaisseur) en fonction de la concentration en $CaCO_3$ dans des pastilles KBr	235
Figure 144: Graphes d'Arrhenius des constantes de vitesse k_3 (a), k_{7a} (b), k_{7b} (c), k_{8a} (d), k_9 (e) et k_{10} (f) du HNBR à 110 °C (noir), 130 °C (rouge) et 150 °C (bleu).....	242
Figure 145: Modélisation cinétique de l'évolution des concentrations relatives en méthylène pour le HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans aucun additif en fonction du temps et de la température d'exposition sous air.....	245
Figure 146: Modélisation cinétique de l'évolution des concentrations relatives en nitrile pour le HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans aucun additif en fonction du temps et de la température d'exposition sous air.....	245
Figure 147: Modélisation cinétique de l'évolution des concentrations relatives en carbonyles + carboxylates pour le HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans aucun additif en fonction du temps et de la température d'exposition sous air	246
Figure 148: Modélisation cinétique de l'évolution de la concentration en chaînes élastiquement actives pour le HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans aucun additif en fonction du temps et de la température d'exposition sous air	246
Figure 149: Modélisation cinétique de l'évolution de la température de transition vitreuse pour le HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans aucun additif en fonction du temps et de la température d'exposition sous air.....	247

Chapitre V –Etude de l’absorption d’une huile modèle (IRM 903) et de son impact sur le vieillissement thermique de mélanges HNBR

- Figure 150: Courbes de sorption de l’IRM 903 sous bullage d’azote à 150 °C dans quatre formulations de HNBR à 36 wt% d’acrylonitrile : (a) HNBR, (B) HNBR + ZnO, (C) HNBR + ZnO + Stabilisant, (D) HNBR + ZnO + Stabilisant + Plastifiant + Noir de carbone (formulation dite industrielle). Modélisation par la loi de Fick..... 256
- Figure 151: Comparaison des différentes courbes de sorption à 150 °C sans bullage d’azote et valeurs correspondantes des coefficients de diffusion des différentes formulations de HNBR: sans additifs (noir), avec ZnO (rouge), avec ZnO + Stabilisant (vert) et ZnO + Stabilisant + Plastifiant + Noir de carbone (bleu) 258
- Figure 152: Evolution des spectres infrarouges en ATR des quatre formulations de HNBR à 36 wt% au cours du vieillissement thermique dans l’huile IRM 903 sous azote à 150 °C (a) HNBR sans additifs, (B) HNBR avec ZnO, (c) HNBR avec ZnO et stabilisant et (d) formulation industrielle. 260
- Figure 153 : Influence du taux d'acrylonitrile sur la cinétique de sorption d’huile IRM 903 dans le HNBR sous air à 150 °C 263
- Figure 154: Superposition des paramètres de solubilité retrouvés dans la littérature (noir)² et ceux calculés grâce aux lois d’additivité molaire de Van Krevelen (rouge) en fonction du taux d'acrylonitrile..... 264
- Figure 155: Courbes de sorption de l’huile IRM 903 sous air à 150 °C dans quatre HNBR : a. HNBR, b. HNBR + ZnO, c. HNBR + ZnO + Stabilisant, d. HNBR + ZnO + Stabilisant + Plastifiant + Noir de carbone (formulation industrielle). 265
- Figure 156: Comparaison des spectres infrarouges de l’IRM 903 non vieilli (noir) et vieilli sous air à 150 °C pendant 10 jours (rouge) 267
- Figure 157: Evolution des spectres infrarouge des quatre formulations de HNBR à 36 wt% réalisés au cours de leur immersion dans l’huile IRM 903 sous air à 150 °C. a. HNBR sans additif, b. HNBR avec ZnO, c. HNBR avec ZnO et stabilisant et d. formulation industrielle. 268
- Figure 158: Corrélation entre courbes de sorption (a.) et modifications chimiques du HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans additif (b.) au cours de son immersion dans l’IRM 903 à 150 °C. Les valeurs de T_g relevées ont été déterminées par DSC..... 270

Liste des figures

Figure 159: Comparaison des spectres infrarouges d'un HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans additif vieilli pendant 7 jours à 150 °C en immersion dans l'IRM 903 sous air (noir) et en étuve ventilée d'air (rouge)	272
Figure 160: Comparaison des cinétiques de consommation des nitriles sous air (rouge) et sous atmosphère d'air (rouge) en immersion dans l'IRM 903 sous air (noir) à 150 °C d'un HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans additif	273
Figure 162: Représentation chimique d'un biradical oxygène	274
Figure 162: Réaction de consommation des nitriles par cyclisation déclenchée par une attaque radicalaire	275

INTRODUCTION GENERALE

Le copolymère butadiène-acrylonitrile hydrogéné (HNBR) est un élastomère synthétique de spécialité très utilisé dans des secteurs de pointe tels que l'aéronautique, le spatial, l'automobile et l'off-shore. En raison de sa très bonne tenue thermique et son excellente résistance aux huiles, il est préconisé pour des applications industrielles particulièrement exigeantes en terme de durabilité (par exemple, joints d'étanchéité, tuyaux sous capot-moteur (durites), etc.) où il est exposé dans des conditions environnementales sévères sur une large gamme de température, typiquement en immersion dans des huiles de moteur de -30 °C jusqu'à 150 °C.

Son utilisation est donc soumise à de nombreux cahiers des charges sévères et exigeants en termes de propriétés, notamment une bonne résistance mécanique dans des conditions extrêmes de température en présence de gaz et de fluides pétroliers. En fonction de l'application ciblée, différents grades de HNBR (qui diffèrent par leur proportion en unités constitutives) peuvent être proposés.

Du fait de son importante utilisation, les acteurs du monde industriel souhaitent statuer sur l'évolution à long terme de cet élastomère, en réponse à leurs clients et/ou des instances de surveillance telles que l'ASN (Agence de Sûreté Nucléaire) et l'ESA (Agence Spatiale Européenne). Or, à la différence de certains polymères comme le PE (polyéthylène), le PP (polypropylène), l'EPDM (Ethylene Propylene Diene Monomer) ou le NBR (Nitrile Butadiene Rubber), le HNBR n'a fait l'objet que de peu d'études sur l'impact de la thermo-oxydation et d'un fluide hydrocarboné sur ses propriétés en service malgré son utilisation fréquente par les industriels. Actuellement, le vieillissement thermo-oxydant du HNBR est seulement étudié par quatre autres équipes dans le monde : celle du Dr. Richard Pazur au Canada, du Pr. Dr. Ulrich Giese et du Dr. Anya Kömmling en Allemagne et enfin, celle du Dr. Bernd Schrittmesser en Autriche.

Avec l'aide financière du CETIM (Centre Technique des Industries Mécaniques) et de la FDCA (Fondation Du Caoutchouc), le LRCCP (Laboratoire de Recherches et de Contrôle du Caoutchouc et des Plastiques) a lancé une étude visant à comparer le vieillissement thermo-

Introduction générale

oxydant d'un élastomère largement étudié, l'EPDM, avec celui du HNBR dans le cadre d'un stage. Cette étude a permis d'ouvrir la voie vers cette présente thèse dont l'intitulé est « Vieillissement thermique de mélanges HNBR réticulés au peroxyde – Modélisation cinétique – Influence d'un hydrocarbure ».

Comme l'intitulé l'indique, l'objectif de la thèse est triple : étudier le vieillissement thermique du HNBR, réaliser un modèle cinétique prédictif de son comportement sous exposition thermique et enfin, déterminer l'influence de l'immersion dans un hydrocarbure sur son vieillissement thermique.

Pour ce faire, une caractérisation multi-échelle complète de la matrice HNBR après exposition thermique doit être réalisée. Cette caractérisation physico-chimique et mécanique permet, d'une part, d'élaborer des hypothèses de mécanismes de dégradation et, d'autre part, de calculer les valeurs des paramètres du modèle cinétique dérivé de ces mécanismes. L'ensemble de ces données permettra ensuite d'ajouter un facteur d'étude supplémentaire, à savoir, l'influence de l'immersion du HNBR dans un fluide hydrocarboné (son utilisation industrielle principale) sur son vieillissement.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique du HNBR. Après avoir introduit son historique, son mode de synthèse, sa structure chimique et ses propriétés physico-chimiques, un état de l'art sera fait sur le vieillissement thermo-oxydant du HNBR, en particulier de ses deux principales unités constitutives (butadiène hydrogéné et acrylonitrile), ainsi que sur les interactions du HNBR avec les hydrocarbures. Dans ce chapitre, les principales méthodes de prédiction de la durée de vie des matériaux polymères sont également rappelées : de la loi d'Arrhenius jusqu'à l'approche mécanistique élaborée au laboratoire PIMM, reposant sur l'analyse multi-échelle du vieillissement et où la cinétique de dégradation du matériau joue le rôle central (qui sera par ailleurs utilisée au cours de cette thèse pour établir le modèle cinétique de dégradation chimique du HNBR).

Introduction générale

- Le deuxième chapitre se focalisera sur la partie expérimentale : elle permettra de présenter les différentes formulations de HNBR étudiées, les différentes conditions d'exposition choisies pour réaliser le vieillissement thermique sous air et le vieillissement dans un fluide hydrocarboné sous bullage d'azote et sous air, ainsi que les techniques analytiques permettant la caractérisation physico-chimique et mécanique du HNBR au cours de son vieillissement.
- Le troisième chapitre consistera en l'étude du vieillissement thermo-oxydant du HNBR. La caractérisation à la fois multi-échelle et multi-technique du vieillissement sous air permettra d'une part d'identifier les principales modifications chimiques du HNBR à l'échelle moléculaire, et d'en déterminer les conséquences aux échelles supérieures (macromoléculaire et macroscopique). Elle permettra, d'autre part, d'élaborer des hypothèses d'un schéma mécanistique général d'oxydation du HNBR qui serviront de base à l'élaboration du modèle cinétique, objet du chapitre suivant.
- Le quatrième chapitre sera dédié à la réalisation du modèle cinétique. Dans un premier temps le schéma mécanistique d'oxydation du HNBR sera détaillé et expliqué. Il découlera des différentes hypothèses de mécanismes proposées au chapitre précédent. Ensuite, la méthode de détermination des différents paramètres indispensables à la modélisation cinétique sera expliquée (concentrations initiales des fonctions chimiques consommée pendant le vieillissement) : constantes de vitesse et rendement de consommation, formation des différents produits de dégradations, etc. Enfin, les valeurs des paramètres seront discutées et un exemple de simulation des courbes expérimentales obtenues aux échelles moléculaire et macromoléculaire seront présentés.
- Le cinquième et dernier chapitre de ce manuscrit de thèse étudiera l'influence de l'immersion du HNBR dans un fluide hydrocarboné (IRM 903) sur le vieillissement thermique et réciproquement. L'absorption d'huile sera d'abord étudiée seule en milieu anaérobie (sous azote). L'objectif sera de déterminer quelle loi de comportement est la mieux adaptée pour décrire les courbes de sorption du fluide dans le HNBR. Par la suite, les influences réciproques du vieillissement

Introduction générale

thermique sous air (toujours en immersion dans l'IRM 903) et de la sorption d'huile seront analysées. Enfin, les données obtenues nous permettront d'élaborer une fois de plus des hypothèses de mécanisme de dégradation du HNBR sous air, mais cette fois-ci en immersion dans l'huile modèle.

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I-	Introduction	35
II-	HNBR : Synthèse et propriétés physico-chimiques	36
II.1.	Synthèse	36
II.1.1.	Synthèse du NBR.....	36
II.1.2.	Hydrogénation du NBR : élaboration du HNBR.....	37
II.1.3.	Structure chimique théorique du HNBR.....	39
II.2.	Propriétés physico-chimiques du HNBR.....	40
II.2.1.	Le taux d'acrylonitrile	41
II.2.2.	Le taux d'hydrogénation.....	41
II.2.3.	La microstructure du butadiène	42
II.2.4.	Le type de réticulation	42
III-	Vieillessement thermo-oxydant du HNBR	44
III.1.	Phénomène de vieillissement	44
III.2.	Mécanismes d'oxydation.....	45
III.2.1.	Mécanisme d'oxydation du polyéthylène.....	46
III.2.2.	Mécanismes d'oxydation autour de la fonction nitrile.....	52
III.3	Caractérisation multi-échelle du HNBR.....	60
III.3.1	Echelle moléculaire	60
III.3.2	Echelle macromoléculaire	66
III.3.3	Echelle macroscopique.....	69
IV-	Vieillessement du HNBR dans un fluide hydrocarboné	76
IV.1.	Etude des interactions HNBR-solvant	76
IV.2.	Processus de diffusion.....	79
IV.2.1.	Mécanisme de sorption	80
IV.2.2.	Facteurs influençant la sorption	83
IV.3.	Conséquences de la sorption sur les propriétés physico-chimiques de l'élastomère ..	85
IV.3.1.	Echelle moléculaire.....	85
IV.3.2.	Echelle macromoléculaire.....	86
IV.3.3.	Echelle macroscopique.....	87
V-	Méthodes de prédiction de la durée de vie	89
V.1.	Approche empirique : loi d'Arrhenius	89

Chapitre I – Synthèse bibliographique

V.2. Approche non-empirique : étude multi-échelle.....	91
V.2.1. Principe.....	91
V.2.2. Modélisation cinétique	92
VI- Conclusion.....	101
VII- Références Bibliographiques.....	103

I- Introduction

Ce chapitre bibliographique a pour premier objectif de présenter le HNBR, sa synthèse, sa structure chimique et ses propriétés physico-chimiques. Ensuite, un état de l'art sera fait sur le vieillissement thermo-oxydant du HNBR et ses interactions (essentiellement de nature physique) avec les hydrocarbures. Enfin, les deux principales méthodes de prédiction de la durée de vie des matériaux polymères seront brièvement rappelées et critiquées : d'une part, l'approche empirique basée sur la loi d'Arrhenius et, d'autre part, l'approche mécanistique reposant sur l'analyse multi-échelle de la cinétique de dégradation du matériau. C'est cette dernière approche qui sera ensuite retenue pour établir le modèle cinétique de dégradation chimique du HNBR dans cette thèse.

II- HNBR : Synthèse et propriétés physico-chimiques

Cette partie a pour but de présenter le matériau d'étude (HNBR), plus précisément sa synthèse, sa structure chimique et ses propriétés physico-chimiques.

II.1. Synthèse

II.1.1. Synthèse du NBR

Le HNBR (**H**ydrogenated **N**itrile **B**utadiene **R**ubber ou en français « Caoutchouc butadiène-nitrile acrylique hydrogéné ») est issu du NBR (**N**itrile **B**utadiene **R**ubber ou en français « Caoutchouc butadiène-nitrile acrylique ») qui a été développé dans les années 1930. Sa bonne résistance aux huiles et aux carburants en a rapidement fait un élastomère très utilisé dans le domaine de l'automobile.

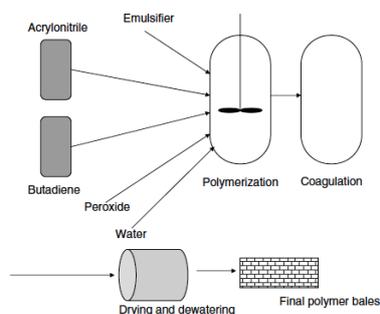


Figure 1: Procédé de polymérisation en émulsion du NBR¹

Le NBR est synthétisé par polymérisation radicalaire en émulsion¹ (dont le schéma de principe est rappelé sur la Figure 1). Ce procédé favorise une distribution statistique des unités butadiène et acrylonitrile. Il est possible d'obtenir des unités 1,4 trans et 1,4 cis, et des unités vinyle. Si la structure du NBR n'est pas uniforme, elle influence ses propriétés mécaniques, en particulier sa résistance en traction. Il est donc important de prendre en compte cette

variabilité de structure dans le schéma mécanistique qui sera utilisé pour décrire la dégradation chimique du matériau pendant son vieillissement thermique.

II.1.2. Hydrogénation du NBR : élaboration du HNBR

Malgré un coût raisonnable associé à une excellente tenue aux huiles et aux carburants, le domaine d'utilisation du NBR est limité par sa faible résistance aux effets combinés de l'oxygène et de la température^{1,2}. Cette faiblesse est due au nombre important de doubles liaisons présentes dans sa structure chimique. Pour cette raison, dans les années 70-80, des chercheurs de la société Bayer ont développé un NBR avec un nombre réduit de doubles liaisons à l'aide du procédé d'hydrogénation : le HNBR. Il est actuellement commercialisé sous les noms commerciaux Therban[®] et Zetpol[®] par les sociétés Zeon Corporation (Japon) et Arlanxeo (Allemagne) respectivement.

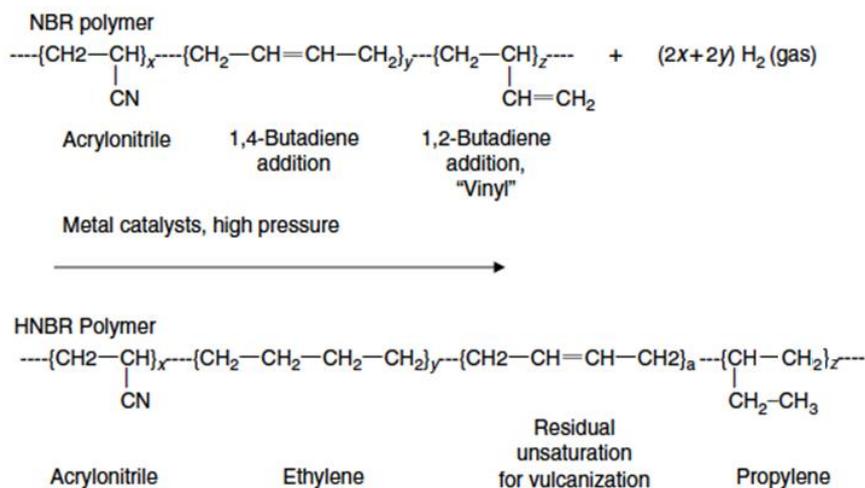


Figure 2: Procédé d'hydrogénation du NBR pour obtenir le HNBR¹

Le HNBR est donc préparé par hydrogénation catalytique du NBR (Figure 2). Il est essentiel de bien contrôler le procédé d'hydrogénation car trois réactions compétitives peuvent survenir, comme indiqué sur la Figure 3. Les deux premières réactions sont souhaitées mais la dernière (encadrée en vert), qui implique la fonction nitrile et non la double liaison C=C, doit être absolument proscrite car elle ferait perdre l'excellente résistance aux huiles et aux carburants du HNBR.

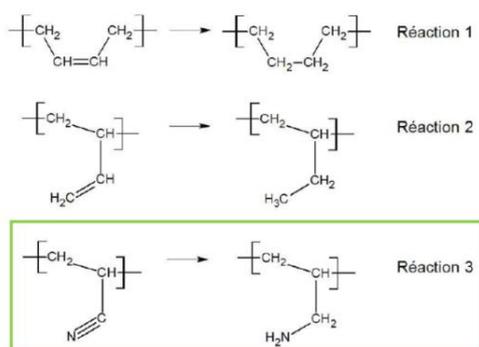


Figure 3: Différentes réactions d'hydrogénation du HNBR¹

Plusieurs méthodes d'hydrogénation ont été mises en place durant ces quatre dernières décennies.³ Au milieu des années 80, un rendement d'hydrogénation jusqu'à 98 wt% était obtenu en travaillant dans des réacteurs sous forte pression d'hydrogène et en utilisant un catalyseur de type métal noble (Rhodium, Ruthénium, Osmium, etc.)⁴. Par la suite, de nouvelles méthodes ont été développées⁵ pour réduire la pression d'hydrogène et éviter l'emploi de métaux lourds. Toutes ces méthodes étaient basées sur l'utilisation d'un système redox hydrazine d'hydrogène/peroxyde d'hydrogène et d'un catalyseur cuivré. Cependant, elles ne permettaient pas d'atteindre des rendements d'hydrogénation supérieurs à 80 wt% et conduisaient à une réticulation du matériau.⁶ Dans les années 2000, l'emploi de l'acide borique à la place du catalyseur cuivré a permis d'éliminer ce phénomène de réticulation.^{7,8} Il est aussi devenu possible de réaliser l'hydrogénation du NBR en émulsion aqueuse (latex) grâce à l'emploi d'un catalyseur de Wilkinson ($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$).⁹ En plus de réduire les coûts (en évitant l'utilisation d'un réacteur sous forte pression et d'un catalyseur de type métal noble), cette dernière méthode a aussi permis d'éliminer les solvants organiques.

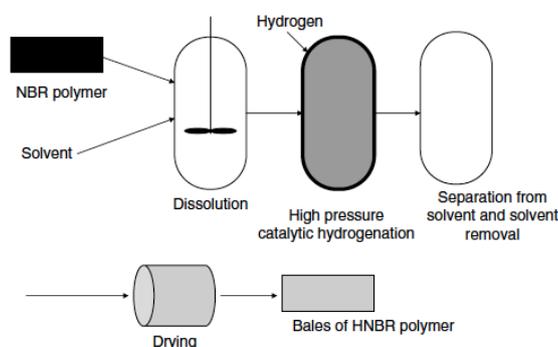


Figure 4: Procédé d'hydrogénation du HNBR par dissolution dans un solvant¹

Le premier procédé d'hydrogénation (dissolution dans un solvant) schématisé sur la Figure 4, reste néanmoins celui qui est, encore aujourd'hui, le plus utilisé dans l'industrie. Grâce au contrôle de la polymérisation et de l'hydrogénation du NBR, il est possible de développer plusieurs grades de NBR et de HNBR (en faisant varier le taux d'hydrogénation, le taux d'acrylonitrile et la viscosité Mooney) en fonction de l'utilisation finale de l'élastomère.

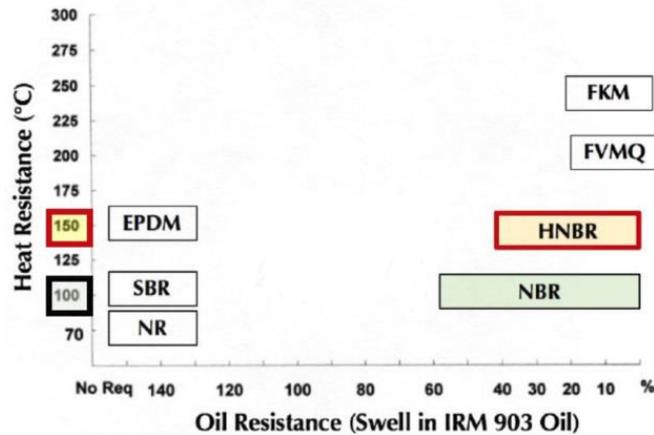


Figure 5: Classification simplifiée des élastomères industriels d'après la norme ASTM D2000²

La Figure 5 donne une classification simplifiée des élastomères industriels d'après la norme ASTM D2000. En abscisse, les élastomères sont classés en fonction de leur taux de gonflement décroissant dans une huile de référence (IRM 903). En ordonnée, ils sont classés en fonction de leur résistance thermique. Par rapport aux NBR, les HNBR offrent une meilleure tenue thermique (supérieure de 30 à 50 °C).^{2,10-12} Ils permettent de combler l'écart entre les NBR, les FKM (fluoroélastomères) et les FVMQ (fluorosilicones). Du fait des étapes réactionnelles supplémentaires (en particulier, l'hydrogénation) et des réels bénéfices apportés par l'hydrogénation sur les propriétés physico-chimiques, les HNBR sont environ dix fois plus chers que les NBR (30 à 35 €/kg contre 3 €/kg). Néanmoins, ils se posent en concurrents sérieux (et moins chers) des FKM (dont les prix varient entre 40 à 225 euros/kg) pour les applications d'étanchéité aux hydrocarbures à température élevée.

II.1.3. Structure chimique théorique du HNBR

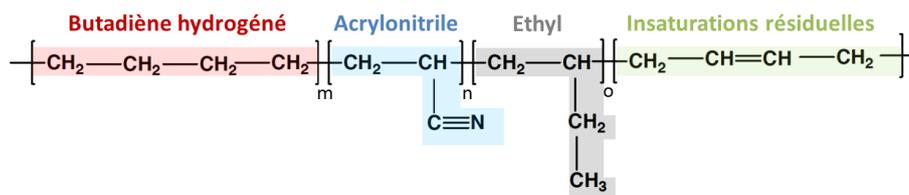


Figure 6: Structure chimique théorique du HNBR

Avec :

m : nombre d'unités hydrogénées.

n : nombre d'unités acrylonitrile.

o : nombre d'unités éthyle.

p : nombre d'insaturations **résiduelles**.

La Figure 6 représente la structure chimique théorique du HNBR. Son unité butadiène hydrogénée lui confère une grande résistance thermique² tandis que l'unité acrylonitrile, du fait de sa polarité, lui permet de mieux résister aux fluides hydrocarbonés,² tels que les huiles de moteur et les fluides pétroliers. Malheureusement, les unités éthyle présentes ne sont pas souhaitées et sont des défauts de synthèse du HNBR (conséquences de la polymérisation du NBR).¹³ Elles permettent cependant de casser la cristallisation des longues chaînes de butadiène hydrogénée (polyéthyléniques), notamment dans le cas du HNBR à bas taux d'acrylonitrile.

La synthèse et la structure chimique du HNBR ayant été explicitées, ses propriétés physico-chimiques seront présentées dans le prochain paragraphe.

II.2. Propriétés physico-chimiques du HNBR

Le HNBR est un polymère de spécialité (utilisation en immersion dans des fluides hydrocarbonés essentiellement) très résistant aux sollicitations environnementales (physico-chimiques et mécaniques). Du fait de son faible taux en doubles liaisons, il est extrêmement résistant à l'ozone, à la température, à l'oxygène et à la déchirure.² Ses propriétés sont dépendantes de plusieurs paramètres tels que :

II.2.1. Le taux d'acrylonitrile

Une façon de contrôler les propriétés du HNBR est de modifier son taux d'acrylonitrile (ACN). A titre d'exemple, la Figure 7 montre la variation de T_g avec le taux d'ACN pour des HNBR de nom commercial « Therban[®] » fournis par la société Arlanxeo[®].¹⁴ Ces grades HNBR contiennent un taux d'ACN compris entre 17 wt% et 50 wt%.

Du fait de la forte polarité de fonction nitrile, tous ces matériaux résistent bien aux fluides hydrocarbonés (huiles minérales, lubrifiants...). Quand le taux d'ACN diminue, la T_g du HNBR diminue, mais son affinité avec les fluides hydrocarbonés augmente (car la polarité du HNBR diminue)^{1,2,11,12,15}.

Pour information, les « Therban[®] LT » correspondent à des HNBR synthétisés avec une unité acrylate dans l'unité monomère, en plus du copolymère d'acrylonitrile et de butadiène hydrogéné, dans le but de mieux résister à basse température. Pour ces derniers, la variation de T_g avec le taux d'ACN est linéaire et ne suit donc plus la loi de Gordon-Taylor.

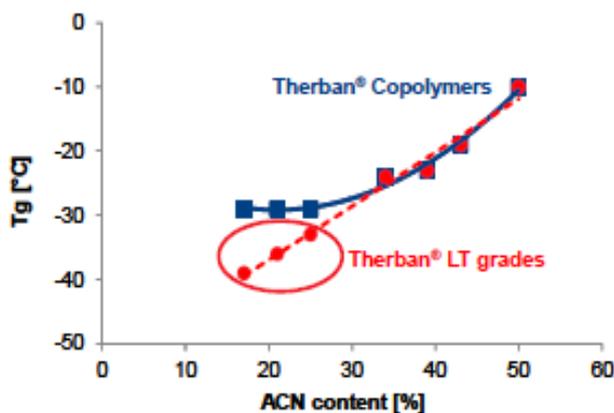


Figure 7: Influence du taux d'acrylonitrile sur la T_g du HNBR¹²

II.2.2. Le taux d'hydrogénation

Avec la disparition des doubles liaisons C=C lors du processus d'hydrogénation, les propriétés du NBR changent. En général, le pourcentage (ou taux) d'hydrogénation des

HNBR disponibles sur le marché varie entre 85 wt% et 100 wt%. L'augmentation de ce taux améliore la résistance thermique, la résistance à l'ozone et la DRC (Déformation Rémanente après Compression) du HNBR, mais en contrepartie, diminue sa rigidité.^{2,10} L'hydrogénation n'impacterait la T_g que pour des taux d'acrylonitrile strictement inférieurs à 35-36 wt%.^{12,16,17} En résumé, les grades de HNBR les plus hydrogénés possèdent une meilleure tenue au vieillissement thermique.

II.2.3. La microstructure du butadiène

La chaîne de HNBR contient aussi des unités éthyles qui améliorent les propriétés à basse température en limitant la cristallisation des séquences polyéthyléniques. Ces dernières cristallisent sous étirement lorsque le taux d'acrylonitrile est strictement inférieur à 35 wt%.¹⁷ La chaîne de HNBR possède également des unités vinyle et butadiène qui aident à réticuler le matériau. Cependant, en contrepartie, ces unités sensibilisent le matériau au vieillissement thermique sous ozone et sous oxygène.¹³ Ainsi, on voit que la proportion relative des différentes unités constitutives du HNBR peut fortement influencer sur les mécanismes de vieillissement.

II.2.4. Le type de réticulation

Des agents de réticulation sont nécessaires pour obtenir un élastomère fonctionnel. En général, un réseau tridimensionnel est obtenu par vulcanisation au soufre ou par réticulation au peroxyde.

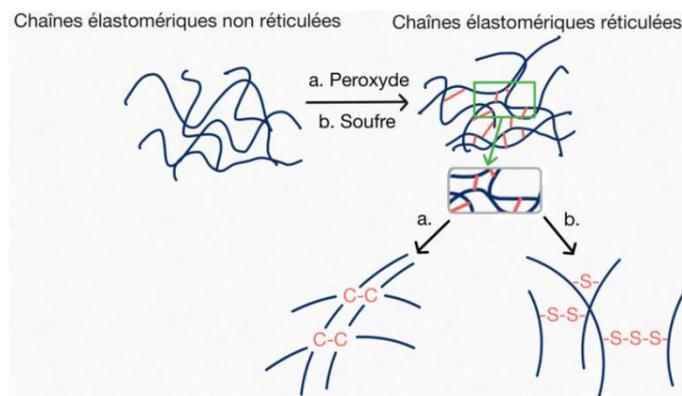


Figure 8: Formation d'un réseau tridimensionnel avec des ponts C-C (a) et des ponts soufrés (b)

La Figure 8 montre les deux types de réseaux tridimensionnels que l'on peut obtenir pour un élastomère HNBR. Ces deux réseaux se distinguent par la nature de leurs ponts chimiques : ponts C-C pour une réticulation par les peroxydes (a) et ponts soufrés pour une vulcanisation par le soufre (b). La vulcanisation au soufre permet de former des ponts mono-sulfures et poly-sulfures (prédominants) entre les chaînes macromoléculaires. C'est le procédé de réticulation le plus répandu dans l'industrie du caoutchouc, mais elle se limite aux matrices élastomériques obtenues en partant d'un polymère linéaire contenant des insaturations $-C=C-$ dans son unité monomère comme, par exemple, le caoutchouc naturel (NR), le polyisoprène (IR), le polybutadiène (BR), le polystyrène butadiène (SBR), mais aussi le caoutchouc butadiène nitrile acrylique (NBR). Les HNBR hydrogénés avec un taux inférieur à 95 wt% sont eux aussi réticulés au soufre.^{12,18}

La réticulation au peroxyde (le terme de vulcanisation ne s'emploie que dans le cas du soufre) est plus fréquemment utilisée pour les HNBR, en raison de leur faible taux d'insaturations. La réticulation au peroxyde consiste en l'arrachement d'atome d'hydrogène le long de la chaîne carbonée par des radicaux alkoxydes, ce qui va permettre de créer des radicaux alkyles qui vont ensuite se recombinaisonner par couplage pour former de ponts covalents C-C.

La vulcanisation au soufre conduit à des réseaux élastomères avec un plus grand allongement à la rupture et de meilleures performances mécaniques en conditions dynamiques.¹⁹ Cependant, les ponts C-C étant plus stables, le HNBR réticulé au peroxyde est plus résistant en température et au vieillissement thermique. Le taux de réticulation, la masse moléculaire moyenne entre deux nœuds de réticulation et la distribution spatiale de la réticulation jouent aussi sur les propriétés mécaniques du HNBR.^{18,20,21}

III- Vieillessement thermo-oxydant du HNBR

Le HNBR est un élastomère utilisé dans de nombreux secteurs de pointe dans des conditions environnementales sévères : à haute température (jusqu'à 150 °C) et/ou en immersion dans des hydrocarbures. Par conséquent, il peut se dégrader thermiquement, sous l'effet de la température et de l'exposition à l'oxygène,²¹⁻²³ mais aussi au contact des hydrocarbures.²⁴⁻²⁶ L'objectif de cette partie est donc de définir ce qu'est un vieillissement thermo-oxydant (notion de vieillissement chimique) et de détailler les différentes réactions d'oxydation possibles de la chaîne HNBR de structure simplifiée (d'abord des unités polyéthyléniques, ensuite des unités acrylonitrile). En effet, les différents défauts de synthèse et les insaturations résiduelles ne seront pas considérés dans cette partie. Enfin, une synthèse des résultats de la littérature de ces dernières décennies, portant sur les caractérisations physico-chimiques et mécaniques du HNBR après vieillissement thermo-oxydant, sera présentée.

III.1. Phénomène de vieillissement

Le vieillissement correspond à la dégradation progressive des propriétés physico-chimiques et mécaniques d'un matériau qui peut être due à son instabilité propre, mais aussi ses interactions avec l'environnement d'exposition.

Le vieillissement peut être de nature physique, c'est-à-dire sans modification de la composition chimique des chaînes polymériques et/ou chimique, c'est-à-dire avec modification de la composition chimique des chaînes polymériques. Le vieillissement chimique est par conséquent irréversible avec des réactions causant aussi une modification de la structure macromoléculaire du réseau (par coupures de chaîne et/ou réticulation). Si les coupures de chaînes provoquent une baisse de la densité de réticulation, au contraire, le processus de réticulation induit une augmentation de la densité de réticulation (ce qui se traduit par une augmentation de T_g , une diminution de l'allongement à la rupture et une augmentation du module d'élasticité et de la dureté).

Pour retarder ces effets non désirés, des additifs sont ajoutés au moment de la formulation d'un élastomère (en particulier, des antioxydants et charges renforçantes telles que le noir de carbone). Ainsi, la durabilité de l'élastomère dépend donc de plusieurs paramètres (par exemple, de la concentration et de l'efficacité des antioxydants). L'analyse et la modélisation cinétique de l'ensemble des modifications chimiques observées pendant le vieillissement, ainsi que de l'influence des différents additifs, permettent de prédire le comportement à long-terme du matériau. La durée de vie peut ensuite être déterminée à partir d'un critère de fin de vie au-delà duquel le matériau n'est plus capable de remplir la fonction pour laquelle il avait été initialement conçu et dimensionné.

Dans ce chapitre, seul le vieillissement thermo-oxydant sera abordé. Nous décrirons ses conséquences sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques du HNBR.

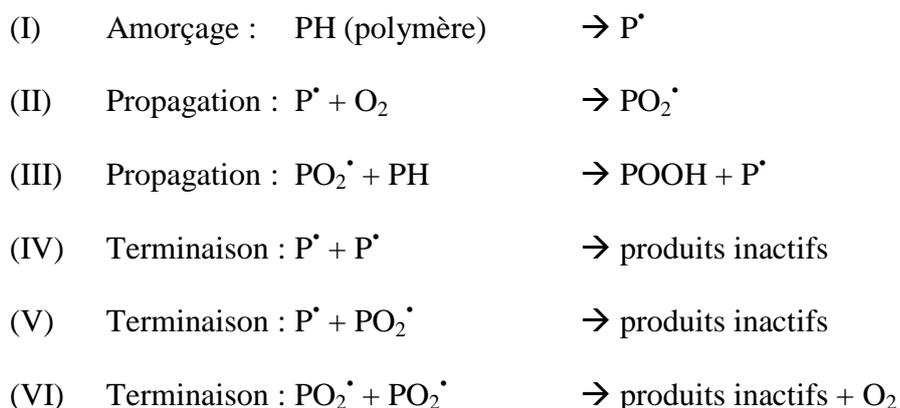
III.2. Mécanismes d'oxydation

Le mécanisme d'oxydation des polymères hydrocarbonés consiste en une réaction radicalaire en chaîne. Il conduit à la formation d'un principal produit de propagation instable même à température ambiante : le groupe hydroperoxyde POOH, dont la décomposition va amorcer de nouvelles réactions d'oxydation et donner lieu à un processus en boucle fermée. Ainsi, très rapidement, le groupe hydroperoxyde devient le principal produit d'amorçage de la réaction d'oxydation. Les facteurs influençant cette réaction sont nombreux et peuvent provenir de deux sources : du matériau et de sa formulation (concentrations en amorceurs radicalaires, en sites d'oxydation, en antioxydants, etc.) d'une part, et des conditions d'exposition (temps, température, pression partielle d'oxygène, etc.) d'autre part.

La chaîne HNBR est composée de plusieurs unités structurales : butadiène hydrogéné, acrylonitrile, éthyle et butadiène (voir Figure 6). Dans un premier temps, sachant que plus de la moitié de la matrice élastomérique du HNBR sont des séquences polyéthyléniques, le schéma mécanistique général d'oxydation du polyéthylène sera présenté. Ensuite, la réactivité du groupement nitrile sera étudiée dans le cadre de l'oxydation du polyacrylonitrile. L'objectif sera d'identifier les principaux sites d'attaque et produits de dégradation formés.

III.2.1. Mécanisme d'oxydation du polyéthylène

Le mécanisme d'oxydation du polyéthylène est dérivé d'un mécanisme d'oxydation général développé dans les années 1940 applicable à l'ensemble des polymères hydrocarbonés.²⁸ Ce schéma « standard » est encore largement utilisé de nos jours. Brièvement, il se compose des six étapes suivantes :^{28,29}



(Équation 1)

Avec, POOH : hydroperoxydes, P[•] : radical alkyle, PO₂[•] : radical peroxy et PH : site d'oxydation (ou substrat polymère).

III.2.1.1. Etape d'amorçage

L'étape d'amorçage peut être extrinsèque, c'est-à-dire qu'elle implique la décomposition d'irrégularités structurales, d'impuretés, de résidus catalytiques ou de l'attaque directe par un agent radicalaire. Elle peut également être intrinsèque, c'est-à-dire se faire par la rupture de liaisons covalentes. Dans le cas du polyéthylène, le Tableau 1 regroupe les trois types de liaisons susceptibles de se rompre et leurs énergies de dissociation.

Tableau 1: Principales liaisons chimiques et énergies de dissociation dans le polyéthylène³⁰

Type de liaison	Energie de liaison
-C-C-	390 kJ.mol ⁻¹
-C-H-	350 kJ.mol ⁻¹
-O-O-	150 kJ.mol ⁻¹

Ces valeurs d'énergie de dissociation montrent que les hydroperoxydes, formés pendant la synthèse et/ou la mise en œuvre du matériau, sont beaucoup plus instables que les liaisons du motif régulier du polyéthylène. Ils vont donc être la principale source de radicaux au cours de l'oxydation du polyéthylène. Leur formation est schématisée en Figure 9 :

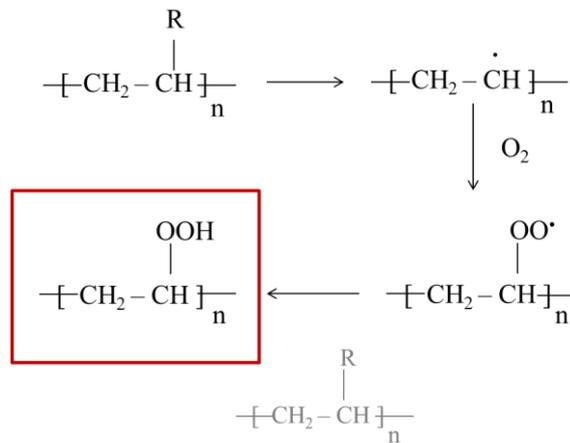
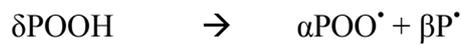


Figure 9: Mécanisme de formation des hydroperoxydes

La décomposition des hydroperoxydes engendre la formation de produits d'oxydation tels que les alcools, les aldéhydes et les cétones.^{31,32} Elle peut se faire selon deux modes : le mode uni ou bimoléculaire. Elle peut être représentée sous la forme globale suivante :



(Équation 2)

Avec, $\delta=1$, $\alpha=0$ et $\beta=2$ pour une décomposition unimoléculaire et $\delta=2$, $\alpha=1$ et $\beta=1$ pour une décomposition bimoléculaire. Il a été démontré que la décomposition des hydroperoxydes est majoritairement bimoléculaire dans le polyéthylène et le polypropylène jusqu'à des températures relativement élevées, typiquement 150 °C.^{33,34} En dessous de cette température critique, la décomposition bimoléculaire est majoritaire.

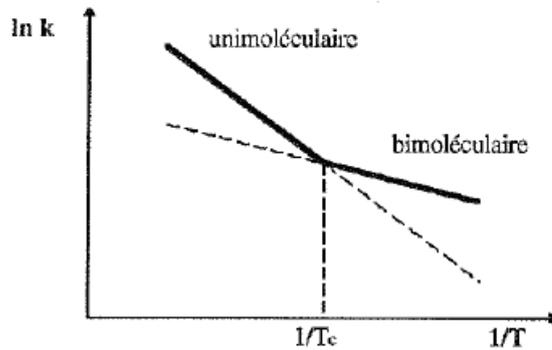
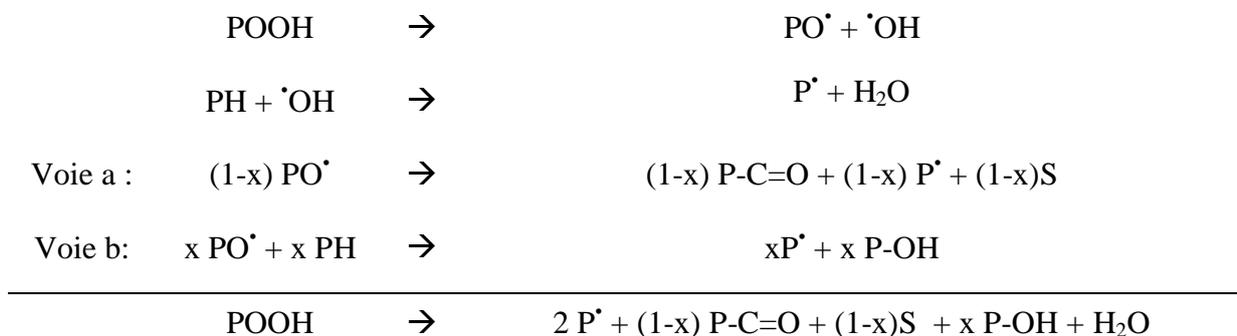


Figure 10: Influence de la température d'exposition sur la prédominance des décompositions unimoléculaire et bimoléculaire des POOH (avec k, la constante de vitesse apparente de décomposition des hydroperoxydes)^{33,34}

La température n'est pas le seul facteur influençant le mode de décomposition des hydroperoxydes. En effet, il a été souligné dans la littérature que la concentration initiale en hydroperoxyde est également déterminante.³⁵ Une concentration critique en hydroperoxydes $[POOH]_c$ a été déterminée pour le polyéthylène lorsque $[POOH] > [POOH]_c$.³⁵ En dessous de cette valeur critique, le mode unimoléculaire prédomine.³⁵ Voici le détail des deux modes de décomposition des hydroperoxydes :

Amorçage unimoléculaire

Chaque hydroperoxyde se décompose sans interagir avec un autre hydroperoxyde :



(Équation 3)

Avec: S : coupure de chaîne, PH : le substrat polymère (ici le polyéthylène) et P-C=O : carbonyle. Les mécanismes de décomposition peuvent également s'écrire sous cette forme :

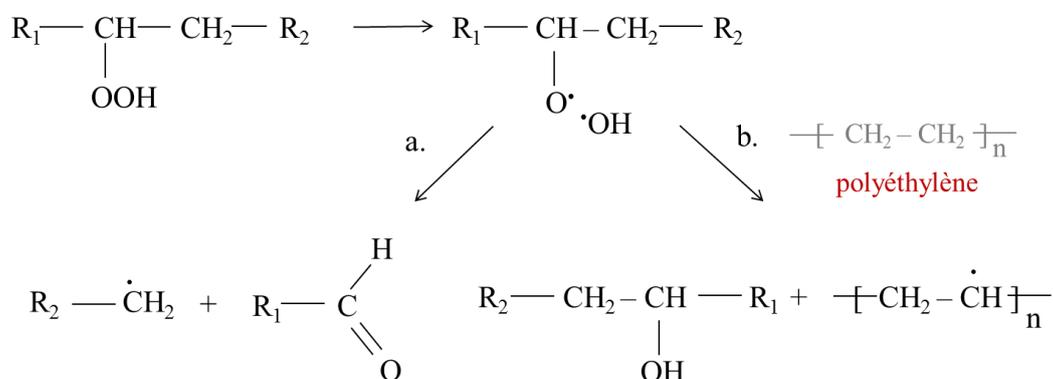


Figure 11: Mécanisme de décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes

La Figure 11 représente deux voies de décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes. La voie **a.** correspond à la coupure de chaîne en β des radicaux alcoyles (PO^\cdot). Cette coupure de chaîne forme une extrémité de chaîne aldéhyde, qui réagit rapidement à 130 °C et 170 °C pour former une autre espèce carbonyle.^{36,37}

L'oxydation des aldéhydes serait à l'origine de la formation des acides carboxyliques, dont le mécanisme est représenté ci-dessous (Figure 12) :

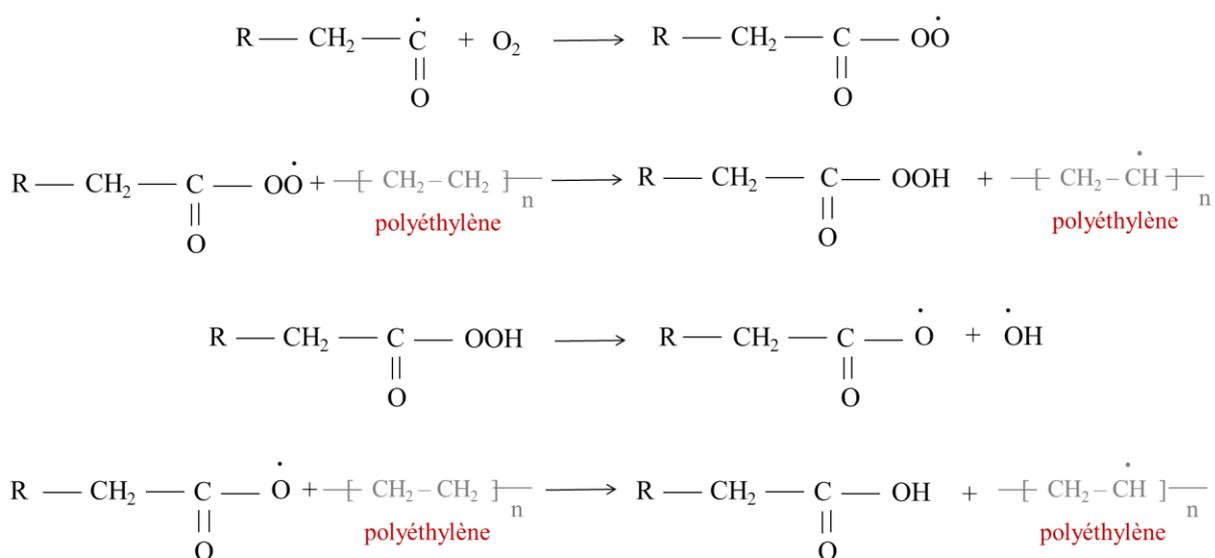


Figure 12: Mécanisme d'oxydation des aldéhydes en acides carboxyliques³⁷

La voie **b.** correspond à la formation d'alcools par arrachement d'hydrogène par le radical alcoyle. Cette réaction a été confirmée par plusieurs auteurs.^{34,38} D'autres auteurs ont supposé que la décomposition des hydroperoxydes pouvait aussi engendrer des cétones (Figure 13) :^{39,40}

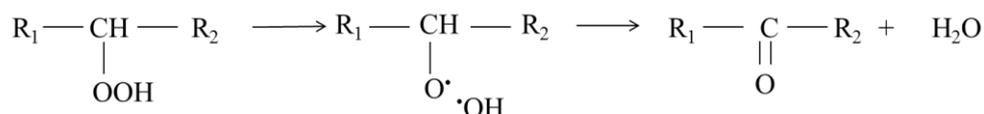
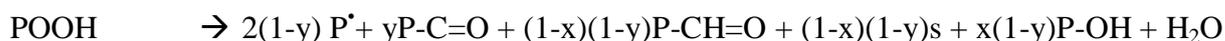


Figure 13: Mécanisme de formation des cétones par décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes³⁹

Si la formation de cétones est prise en compte, il faut l'ajouter dans l'étape d'amorçage unimoléculaire comme ceci :

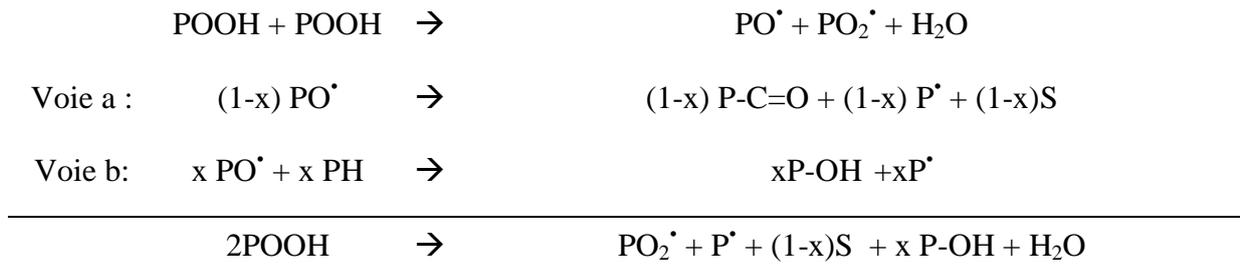


(Équation 4)

Avec : P-C=O : cétone et P-CH=O : aldéhyde.

Amorçage bimoléculaire

L'amorçage bimoléculaire consiste en la décomposition en paire des hydroperoxydes (établissement d'une liaison hydrogène) :



(Équation 5)

Le mécanisme chimique peut également être représenté comme ceci :

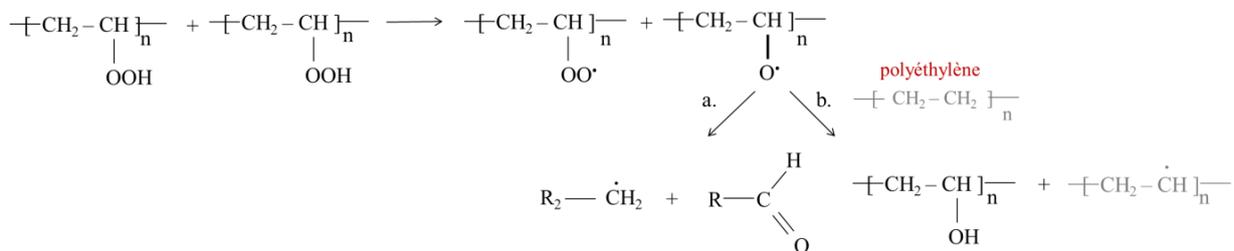


Figure 14: Mécanisme de décomposition bimoléculaire des hydroperoxydes

Sur la Figure 14, illustrant les mécanismes de décomposition des hydroperoxydes, les carbonyles sont formés par coupure de chaîne. C’est une information importante pour la compréhension des mécanismes macromoléculaires, en relation avec les propriétés mécaniques. Le caractère en « boucle fermée » de la décomposition des hydroperoxydes est responsable de l’auto-accélération de l’oxydation à la fin de sa période d’induction.

III.2.1.2. Etape de propagation

La propagation est une réaction en deux étapes : tout d’abord, le radical alkyle P[•] réagit rapidement avec l’oxygène pour former un radical peroxy (PO₂[•]). Puis dans un deuxième temps, le radical peroxy arrache un hydrogène de la chaîne de polymère (PH), provoquant la formation d’un nouveau radical alkyle P[•] et d’un hydroperoxyde. Ces deux étapes sont résumées ci-dessous :

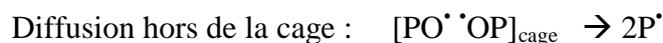




(Équation 6)

III.2.1.3. Etape de terminaison

En excès d'oxygène, le mécanisme de terminaison consiste en trois modes de recombinaison bimoléculaire des radicaux peroxydes PO_2^\bullet .⁴¹ Cette recombinaison ne serait pas totale dans le cas du PE à basse température (en dessous de 45 °C). En effet, les radicaux alcoxydes PO^\bullet s'échapperaient de la cage par diffusion pour amorcer de nouvelles chaînes d'oxydation.⁴² Le mécanisme de terminaison est donc le suivant :



(Équation 7)

Ce schéma mécanistique d'oxydation est la base du travail de modélisation cinétique de la durée de vie du polyéthylène.

III.2.2. Mécanismes d'oxydation autour de la fonction nitrile

Contrairement aux polyoléfines, l'oxydation des polymères (ou copolymères) à base d'unités acrylonitrile a été nettement moins étudiée. Elle a encore moins été approfondie dans le cas du HNBR, par rapport au NBR.

C'est la raison pour laquelle cette partie se concentre sur l'étude de l'oxydation de l'unité acrylonitrile dans le polyacrylonitrile sous toutes ses formes (radicalaire, ionique, etc.), qui est

à la base de toutes les hypothèses de mécanismes retrouvés ensuite dans la littérature (pour le HNBR et le NBR notamment).

III.2.2.1. Produits d'oxydation des nitriles

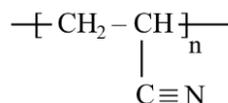


Figure 15: Structure chimique du polyacrylonitrile (PAN)

La Figure 15 représente la structure chimique du polyacrylonitrile.

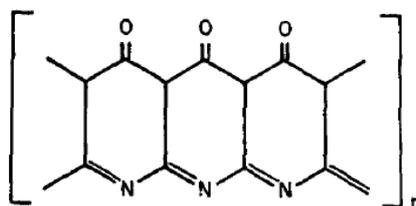


Figure 16: Structure cyclisée du polyacrylonitrile après oxydation (PAN)⁵⁰

La Figure 16 représente la structure cyclisée du polyacrylonitrile après oxydation à forte température. La structure cyclisée du polyacrylonitrile (PAN) est unanimement reconnue comme telle.⁴⁴⁻⁵¹ La structure cyclisée suggère que les liaisons conjuguées C=N (présentes sur cette figure) sont les principaux produits de la consommation des nitriles. Il serait donc intéressant de détecter ces produits en spectroscopie infrarouge. C'est la raison pour laquelle le mécanisme d'oxydation des nitriles n'est pas encore précisément connu. Plusieurs types de structure cyclisée avant oxydation des nitriles ont été proposés:^{44,45}

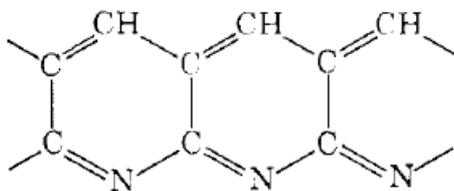


Figure 17: Structure possible du polyacrylonitrile (de type naphthydrine) après exposition sous air⁴⁵

La Figure 17 montre une structure aromatique de type naphthydrine obtenue après exposition du polyacrylonitrile.⁴⁵ Ici, l'oxydation n'interviendrait qu'après cyclisation du nitrile.

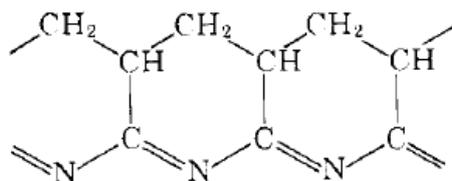


Figure 18: Structure possible du polyacrylonitrile, partiellement hydrogénée, après oxydation⁴⁴

Grassie a aussi supposé la formation d'une structure cyclisée de polyacrylonitrile après exposition sous air, représentée sur la Figure 18.⁴⁴ Une autre équipe de chercheurs a également proposé cette structure,⁴⁶ en ajoutant l'oxydation de cette structure cyclisée. Il y aurait ainsi un amorçage de la réaction de cyclisation, puis une oxydation de la structure cyclisée afin d'obtenir un copolymère imine nitrone, dont la structure est représentée ci-dessous (Figure 19).

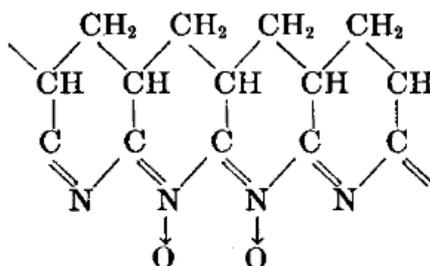


Figure 19: Structure chimique du nitrone⁴⁶

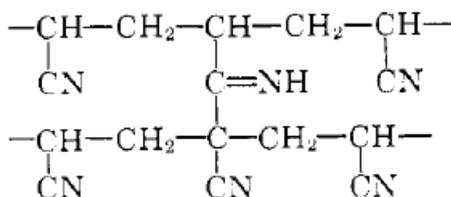


Figure 20: Structure azométhine du polyacrylonitrile après vieillissement anaérobie⁴⁷

La Figure 20 représente une structure azométhine, obtenue après exposition thermique en absence d'oxygène (azote) du polyacrylonitrile. Cette structure a été également détectée par d'autres chercheurs, quelques décennies plus tard, quand le polyacrylonitrile était exposé à 150 °C en absence d'oxygène, mais en présence d'oxygène.⁴⁸ Par ailleurs, la question du caractère aérobie ou anaérobie de la consommation des nitriles a été soulevée par plusieurs équipes de chercheurs.⁴⁸⁻⁵⁰ Elle fait l'objet de la sous partie suivante.

III.2.2.2. Mécanismes d'oxydation de l'unité acrylonitrile

Plusieurs hypothèses de mécanismes de consommation des groupements nitrile du polyacrylonitrile ont été avancées ces dernières années. Ces mécanismes partent de l'hypothèse d'une attaque des hydrogènes positionnés en α ou en β du groupement nitrile provoquant une cyclisation des unités acrylonitrile.

A l'unanimité,⁴⁸⁻⁵⁰ il a été prouvé qu'une attaque acide était capitale pour amorcer la consommation des nitriles. Le mécanisme d'amorçage est très peu abordé, même si dans la littérature, les chercheurs s'accordent à dire que l'amorce de la consommation des nitriles se fait directement sur le carbone de la fonction nitrile.^{51,52} Si l'amorçage n'est pas bien détaillé, en revanche, la propagation de la consommation des nitriles est assez bien décrite. Elle impliquerait un transfert d'hydrogène et conduirait à des structures conjuguées avec notamment la formation d'imides et de carbonyles (en présence d'oxygène). En fonction du degré de proximité de la fonction acide par rapport à la fonction nitrile, l'amorçage de la réaction de consommation des nitriles est plus ou moins efficace. Dans le but de prouver cette hypothèse, des chercheurs ont fait vieillir sous azote du polyacrylonitrile classique et du polyacrylonitrile sur lequel des fonctions acides avaient été greffées au préalable.^{50,53}

Sous azote, la consommation des nitriles est beaucoup plus lente dans le polyacrylonitrile classique que dans le polyacrylonitrile greffé acide.

III.2.2.2.1. Attaque de l'hydrogène en α du groupement nitrile

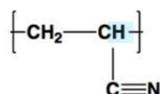


Figure 21: Unité acrylonitrile avec l'Hydrogène en α du groupement nitrile surligné en bleu

L'hypothèse d'une attaque en α du nitrile a été proposée par Grassie :

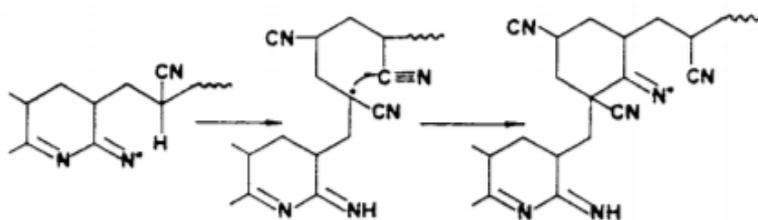


Figure 22: Propagation de la consommation des nitriles durant l'oxydation du polyacrylonitrile (PAN)⁵⁴

La Figure 22 montre la propagation de la consommation des nitriles durant l'oxydation du polyacrylonitrile (PAN).⁵⁴ La réaction en chaîne se poursuivrait grâce à un réamorçage dû à un transfert d'hydrogène. La propagation conduirait à des structures cyclisées et la terminaison procéderait par transfert d'hydrogène : Pour prouver que l'attaque se produit bien en α du groupement nitrile, les auteurs ont substitué cet hydrogène par divers groupements chimiques (CH_3 , $\text{Cl}\dots$), ont cherché à mesurer la vitesse correspondante de consommation des nitriles et à détecter la présence de structures cyclisées. Ils ont réalisé des analyses de composés volatils à haute température ($> 250\text{ }^\circ\text{C}$) sous azote.⁵⁴

Les résultats obtenus ont montré que la substitution de l'hydrogène dans le PAN provoque la dépolymérisation du polymère jusqu'au monomère. Majoritairement, ce sont des bouts de chaînes qui contiennent des structures cyclisées et linéaires qui sont détectées. On obtient également des fragments volatils comme de l'ammonium, du HCN et de l'hydrogène.

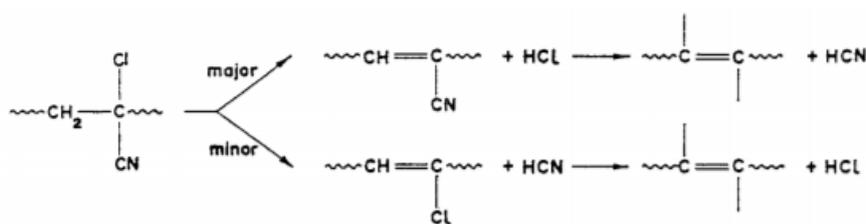


Figure 23: Hypothèse de formation d'HCN dans le cas d'un polyacrylonitrile dont l'hydrogène en α du nitrile a été substitué par du chlore⁵⁴

La Figure 23 représente les voies possibles de formation du HCN par élimination intermoléculaire du nitrile conduisant à des polyènes.⁵⁴

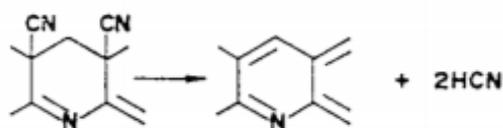


Figure 24: Hypothèse de formation d HCN dans le cas de structures de PAN cyclisées⁵⁴

D'après certains auteurs⁵⁵ il est également possible d'éliminer du HCN d'un PAN cyclisé (Figure 24). L'attaque de l'hydrogène en α du groupement nitrile ne fait cependant pas l'unanimité dans la littérature. En effet, une équipe américaine soutient que la consommation des nitriles se fait plutôt par arrachement de l'hydrogène en β du groupement nitrile.

III.2.2.2.2. Attaque de l'hydrogène en β du nitrile

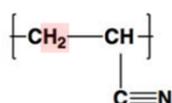


Figure 25: Unité acrylonitrile avec l'hydrogène en β du groupement nitrile surligné en rouge

Pour confirmer l'hypothèse de l'attaque de l'hydrogène en β du groupement nitrile (surligné en rouge dans la Figure 25), l'équipe de Brandrup a fait vieillir plusieurs types d'oligomère acrylonitrile : le 2,3-dicyanobutane (1), le 2,4-dicyanopentane (2) et le 2,5-cyano-hexane (3) en présence d'oxygène pur et en présence d'azote pur à 145 °C. L'objectif était d'identifier la liaison C-H la plus sensible à l'oxydation au sein de la molécule.⁵³

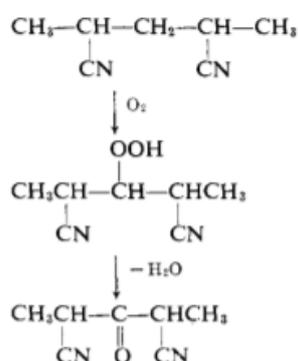


Figure 26: Mécanisme d'oxydation du 2,4-Dicyanopentane⁵³

L'oxydation du 2,4-dicyanopentane est schématisée dans la Figure 26. Après oxydation, le taux d'oxygène a été mesuré par titrage des hydroperoxydes par iodométrie.

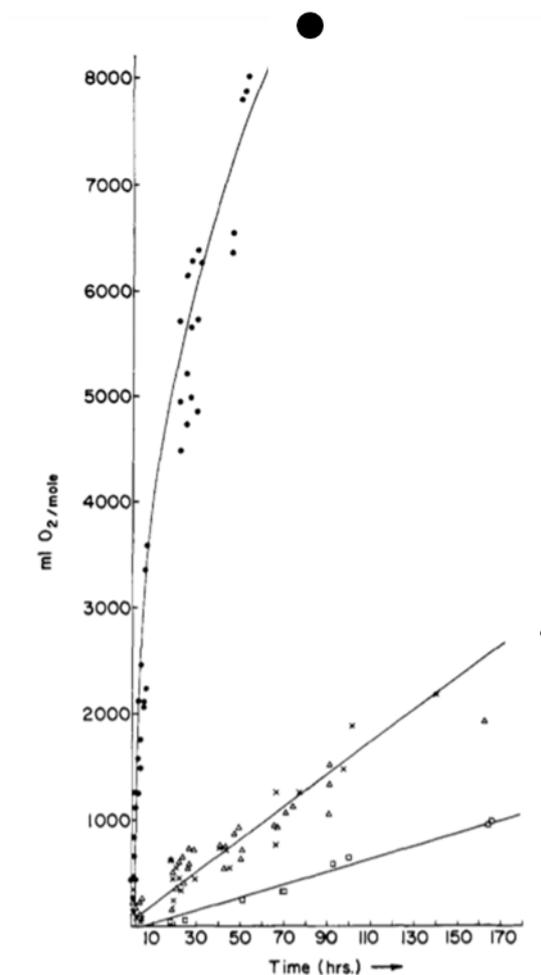


Figure 27: Consommation d'oxygène des différentes molécules modèles exposées dans l'oxygène pur à 145 °C. Ronds : 2,5-Dicyanohexane, Triangles : 2,4-Dicyanopentane et carrés : 2,3-Dicyanobutane

La Figure 27 représente la consommation d'oxygène des molécules modèles 2,3-dicyanobutane, 2,4-dicyanopentane et 2,5-cyanohexane à 145 °C sous oxygène pur. Sur cette figure, on constate que la vitesse d'oxydation augmente dans l'ordre suivant : 2,5-dicyanohexane, puis 2,4-dicyanopentane et enfin 2,3-dicyanobutane. Le nombre de CH est le même pour toutes les molécules modèles. La seule différence entre les trois molécules réside dans le nombre de CH₂. On constate que la vitesse d'oxydation est plus élevée pour la molécule qui possède le plus de CH₂. C'est grâce à ces analyses que les auteurs affirment que l'oxygène attaque l'hydrogène du CH₂ situé en β du groupement acrylonitrile.⁵³

Les résultats vont à l'encontre des articles précédents de la littérature,^{55,56} qui affirment que la cyclisation et la dégradation du PAN se propagent par l'arrachement de l'hydrogène en α du nitrile. L'auteur cherche ici à souligner qu'il y a souvent une confusion entre labilité ionique du H tertiaire avec son aptitude à amorcer des réactions radicalaires. Cette confusion provient des travaux sur les hydrocarbures et les polyoléfines pour lesquels, effectivement, les H tertiaires sont plus sensibles à l'oxydation que les H secondaires. Ce phénomène a été généralisé et appliqué sur beaucoup d'autres polymères. Pourtant, l'équipe de Kharash⁵⁷⁻⁶⁰ a montré que dans le cas d'une sulfochloration, les substituants de la chaîne ont une incidence directe sur le site d'attaque radicalaire (ici la cyclisation). Des recherches ont également été réalisées sur des polyoléfines substitués.⁶¹ Quand les substituants sont de types phényle et méthyle, il y a substitution en α . Dans le cas d'autres substituants (COOH, COCl, Cl, CN), une substitution en β est plutôt observée.

Les théories « modernes » de chimie organique expliquent ce phénomène par les forces inductives et les effets de résonance.⁶² Les effets tendent à augmenter ou diminuer la densité électronique autour de l'atome d'hydrogène, affectant ainsi sa réactivité avec les autres composés.

Par exemple, les groupes méthyles ont tendance à augmenter la densité électronique dans le voisinage de l'atome de l'hydrogène (effet de résonance +R et inducteur +I), alors que le groupement cyano diminue cette densité électronique (-R, -I). L'oxygène est un meilleur électroattracteur et il est plus électro-négatif que le carbone ou l'hydrogène, donc il va vouloir réagir avec les atomes qui auront une plus grosse densité électronique. C'est ce qui se produit dans le cas des hydrogènes tertiaires dans le cas des polyoléfines (dont les substituants peuvent être des méthyles). C'est aussi le cas pour le polystyrène (PS), mais ce n'est pas vrai pour les hydrogènes tertiaires qui sont proches des groupements cyano, chloro ou carboxyles. Par conséquent, on peut conclure que les sites d'attaques préférentiels de l'oxydation seraient les hydrogènes secondaires (cette hypothèse est également valable pour les polyamides et l'acide polyacrylique).^{53,57,58}

En conclusion, nous pouvons dire que, d'après la littérature, la consommation des nitriles est un mécanisme qui est favorisé en condition aérobie, ou du moins en présence d'un acide.^{50,53} Dans la majorité des cas, les équipes de chercheurs penchent pour une cyclisation^{53,54,63-65} mais il serait également possible de former des ponts imide et imine.⁴⁷ Cependant, le site d'attaque de l'oxydation n'a pas fait l'objet d'un consensus. En effet, il a été observé que la consommation des nitriles peut se faire par arrachement d'un hydrogène en α ^{44,52,54,66} ou en β ^{49,53,53,55} du groupement nitrile. Enfin, les fonctions résultantes de la consommation des nitriles seraient essentiellement (dans le cas d'une oxydation) des liaisons C=N conjuguées, des amides et des imides.

III.3 Caractérisation multi-échelle du HNBR

La synthèse bibliographique sur la caractérisation du vieillissement thermo-oxydant du HNBR sera décrite sous la forme d'une analyse multi-échelle. A l'échelle moléculaire, seront présentées les modifications chimiques du HNBR durant sa thermo-oxydation (essentiellement observées par spectroscopie infrarouge), suivies des modifications macromoléculaires, avant de conclure avec les conséquences de la thermo-oxydation sur les propriétés mécaniques du HNBR.

III.3.1 Echelle moléculaire

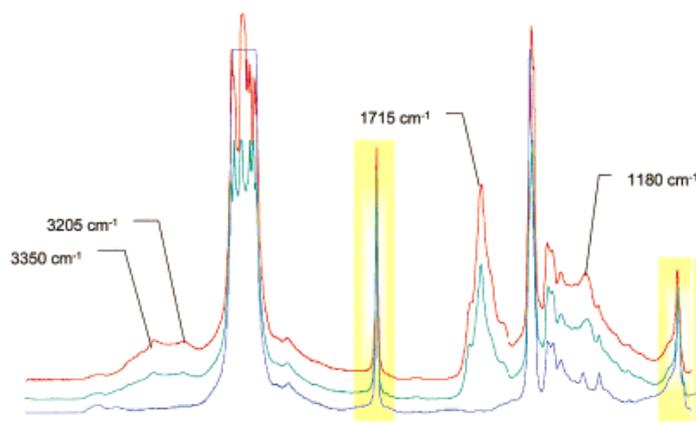


Figure 28: Spectres IR du HNBR (34% wt% ACN) réticulé neuf et vieilli à 150°C dans l'air. En bleu : HNBR non vieilli (vert), vieilli pendant 68h (vert) et pendant 168h (rouge)²²

La Figure 28 représente les spectres IR en transmission d'une gomme de HNBR crue (34 wt% d'acrylonitrile) non vieillie (bleu) et vieillie (vert et rouge) à 150 °C sous air.²² Sur cette figure, l'oxydation du HNBR se traduit par l'apparition des groupes carbonyle à 1715 cm⁻¹, éther à 1180 cm⁻¹ et hydroxyle à 3220 cm⁻¹. Les auteurs n'ont, par contre, pas observé de consommation des nitriles à 2230 cm⁻¹ (première bande encadrée en jaune en partant de la gauche).

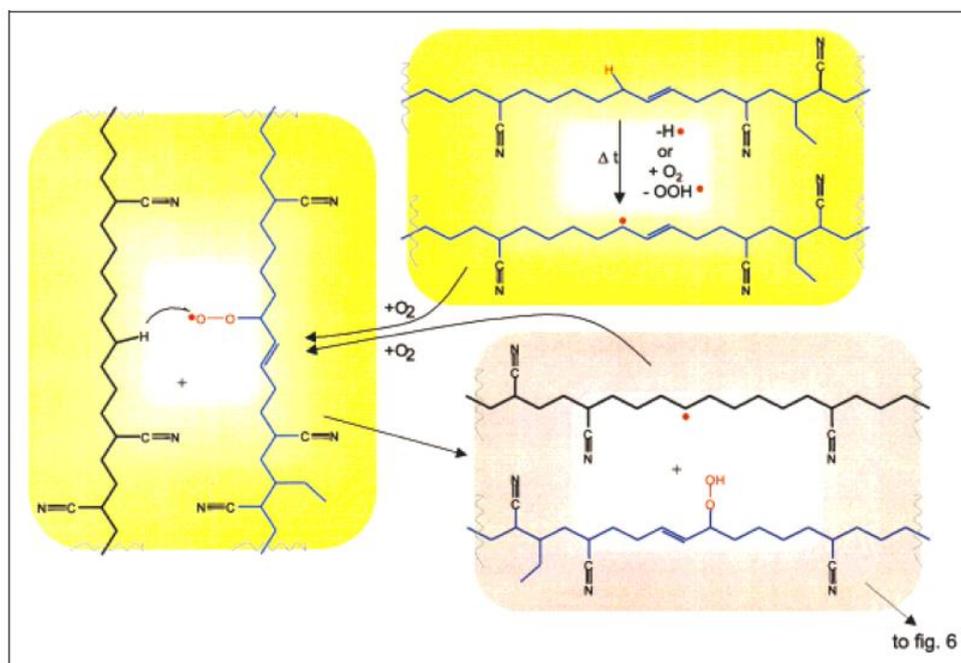


Figure 29: Mécanisme de thermo-oxydation du HNBR - Génération d'hydroperoxydes²²

La Figure 29 représente le mécanisme possible de thermo-oxydation du HNBR. Ce schéma montre que la génération d'hydroperoxydes induit la formation de plusieurs espèces réactives et de produits d'oxydation stables (acides, alcools, cétones...).²² Cette oxydation peut être accompagnée de réactions de réticulation par recombinaison bimoléculaire des radicaux alkyle ou peroxyde ou de coupure de chaîne. D'après ce mécanisme, l'oxydation se fait exclusivement sur les unités polyéthyléniques, dont les réactions élémentaires ont été détaillées dans le paragraphe chapitre III.2.

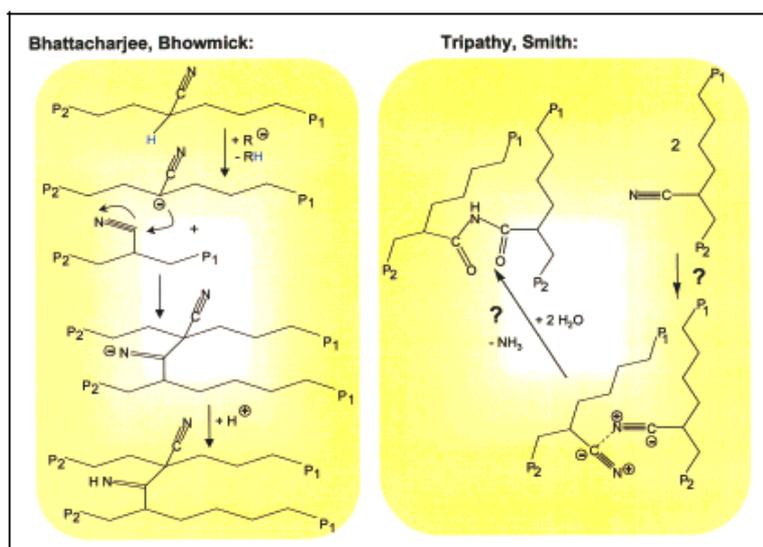


Figure 30: Mécanismes de réticulation du HNBR par oxydation du groupe ACN¹⁵

La non-consommation des nitriles ne fait cependant pas l'unanimité.^{22,23} La Figure 30 représente les mécanismes de réticulation résultant de l'attaque du groupement acrylonitrile du HNBR. En effet, pour l'équipe de Bhattacharjee²³, il y a consommation des nitriles, provoquée par l'attaque directe de l'oxygène qui induit une réticulation autour des groupements nitriles par addition des C-H acides sur le groupement nitrile. Quant à l'équipe de Tripathy, elle suppose qu'il y a addition des groupements nitrile entre eux en milieu liquide. Cette addition conduirait à la formation d'un groupement intermédiaire « isonitrile » dont la présence serait caractérisée par une bande d'absorption à 2160 cm⁻¹. Cet isonitrile, formerait ensuite des imides par isomérisation, absorbant à 1720 cm⁻¹.

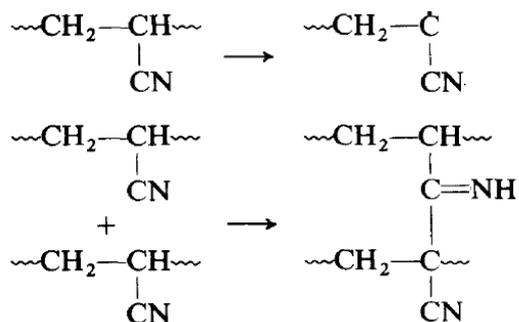


Figure 31: Proposition de mécanisme de consommation des nitriles²³

La Figure 31 résume le mécanisme de consommation des nitriles par arrachement de l'hydrogène du $-C-H-$ en α de la fonction nitrile par l'oxygène. Pour l'équipe de Bhattacharjee²³, la consommation des nitriles pourrait être détectée par spectroscopie photoélectronique X (XPS). En effet, l'énergie de liaison des nitriles serait de 400,8 eV pour un HNBR non vieilli. Durant le vieillissement, cette énergie se décalerait vers 406 eV. Le radical C^{\bullet} formé attaquerait la fonction nitrile pour former un pont $C=NH$.²³ Par conséquent, l'oxydation des structures polyéthyléniques, provoquerait la consommation des groupements nitrile du HNBR.

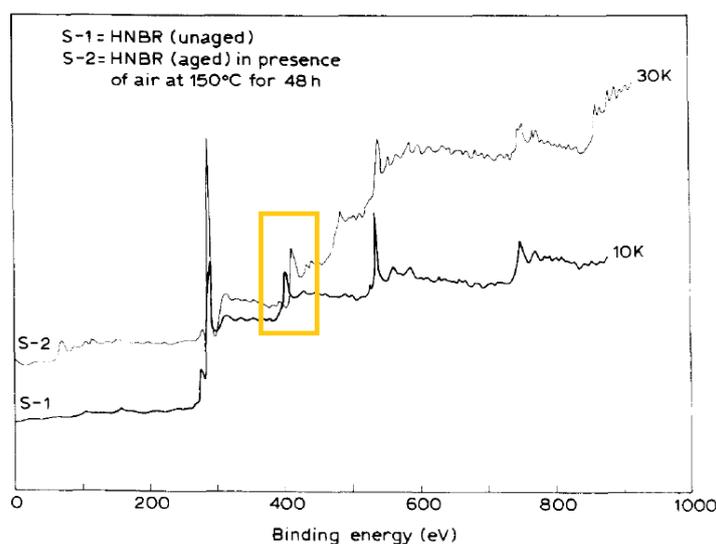


Figure 32: Spectroscopie photoélectronique X (XPS) du HNBR non vieilli et vieilli à 150 °C pendant 48 heures. La bande correspondant à la présence des nitriles et son décalage après consommation des nitriles sont encadrés en jaune)²³

La Figure 32 représente les spectres photoélectroniques X (XPS) d'un HNBR non vieilli et vieilli à 150 °C pendant 48 h. A l'aide de ces spectres, il a été possible d'observer une consommation des nitriles par un décalage de sa bande d'absorption de 400 eV.

Il aurait été intéressant d'observer quels seraient les produits de dégradation des nitriles en cas d'exposition prolongée à haute température. En effet, aucune publication traitant de la consommation des nitriles ne fait mention de spectres infrarouges permettant d'identifier formellement les produits d'oxydation du HNBR.

C'est pourquoi, les spectres IR du polyacrylonitrile (PAN) au cours de son vieillissement thermique à 220 °C sous air donnés dans d'autres publications ont été ajoutés ci-dessous :

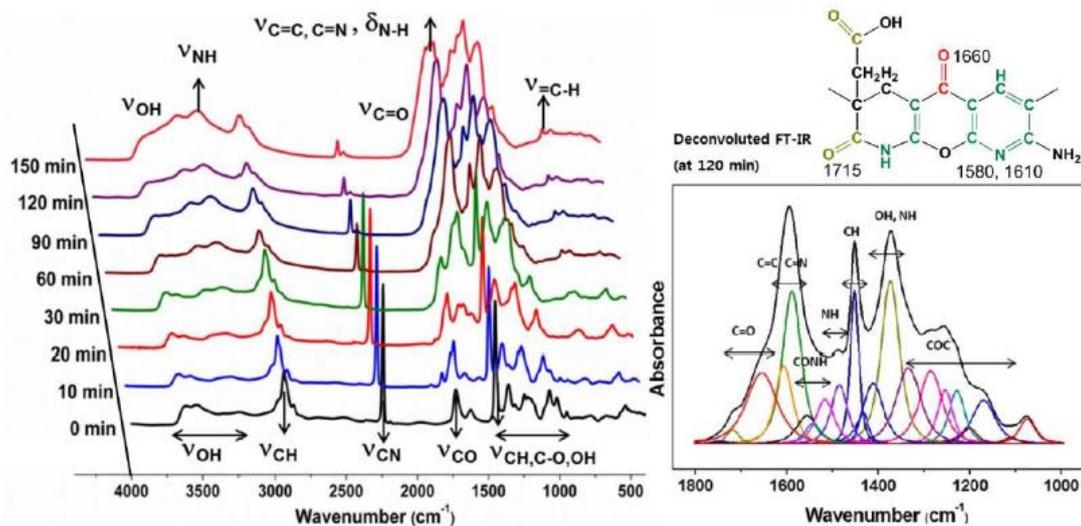


Figure 33: A gauche : Spectres infrarouges du polyacrylonitrile non vieilli (noir) et vieilli entre 10 min et 150 min à 220 °C sous air. En bas à droite: déconvolution des pics situés entre 1000 et 1800 cm^{-1} après 120 min d'exposition sous air. La couleur de chaque pic correspond à une fonction chimique représentée dans la même couleur sur la figure en haut à droite.⁵¹

La Figure 33 donne les différents spectres infrarouges du PAN à 220 °C sous air. On constate que le groupement nitrile à 2230 cm^{-1} est consommé au cours du temps d'exposition. Les auteurs identifient également les produits de dégradation : entre 3100 et 3600 cm^{-1} , une bande correspondant au NH apparaît (confondue avec celle des OH). Les bandes carbonyle, amide et C=C sont confondues et apparaissent entre 1500 et 1660 cm^{-1} . Les liaisons conjuguées C=N apparaissent entre 1620 et 1580 cm^{-1} . Les liaisons C-N peuvent également apparaître à 1070 cm^{-1} .

Le Tableau 2 donne l'attribution des différentes bandes d'absorption IR détectées pour le PAN au cours de son vieillissement thermique à 110 °C dans l'air.

Tableau 2 : Nombre d'onde et Attribution des bandes spectrales du polyacrylonitrile (PAN) pendant son vieillissement thermique (les produits de consommation des nitriles apparaissent en gras)

Fonction chimique (intensité*)	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Type de vibration
vO-H, vN-H	3600 – 3100 cm⁻¹	Elongation
v _{as} CH (w) - v _{as} CH ₂ (s) - v _{as} CH ₃ (s)	2929 cm ⁻¹	Elongation asymétrique
v _s CH (w) - v _s CH ₂ (m) - v _s CH ₃ (s)	2853 cm ⁻¹	Elongation symétrique
Nitrile	2230 cm⁻¹	Elongation
vC=O	1730 cm ⁻¹	Elongation
vCO-NH	1660 cm⁻¹	Elongation
vC=N, vC=O, vN-H	1620 – 1580 cm⁻¹	Elongation
δ _s CH ₂ (m) - δ _s CH ₃ (m)	1465 cm ⁻¹	Cisaillement dans le plan
ωCH ₂ (m)	1370-1150 cm ⁻¹	Balancement hors du plan
τCH ₂ (m)	1370-1150 cm ⁻¹	Torsion hors du plan
vC-C-N et vC-N	1070 cm⁻¹	Elongation
ρCH ₂ (m)	720 cm ⁻¹	Rotation plane

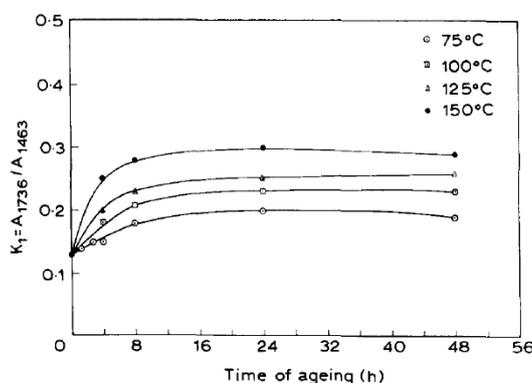


Figure 34: Evolution de l'absorbance à 1736 cm⁻¹ (normalisée avec l'absorbance à 1463 cm⁻¹) en fonction du temps d'exposition a différentes températures (75 °C, 100 °C, 125 °C et 150 °C)²³

La Figure 34 représente l'évolution du rapport des absorbances IR à 1735 cm⁻¹ (carbonyles) et à 1446 cm⁻¹ (CH₂) déterminée au cours du vieillissement thermique du HNBR à 75 °C, 100 °C, 125 °C et 150 °C dans l'air. La valeur de ce rapport augmente pour ensuite tendre vers un plateau, quelle que soit la température d'exposition. Dans cette étude, l'allure de la cinétique d'oxydation semble être la même pour toutes les températures d'exposition. En outre, elle est

thermo-activée.²³ Il est intéressant d'ajouter que d'après ces auteurs, les CH₂ ne sont pas consommés au cours de l'oxydation de la matrice HNBR.

Selon tous les auteurs, les modifications chimiques provoquées par l'exposition thermique du HNBR consistent en l'oxydation de son squelette hydrocarboné. Cependant, l'évolution des nitriles reste controversée. Si certains chercheurs ne voient pas de consommation significative des nitriles,²² d'autres l'observent et supposent que cette consommation serait en partie responsable du phénomène de réticulation observé au cours du vieillissement thermo-oxydant. En effet, la consommation des nitriles se ferait par attaque acide de la fonction nitrile et induirait la formation de ponts C=NH.^{22,24}

Les conséquences de l'ensemble de ces modifications moléculaires sur la structure macromoléculaire sont décrites dans la partie suivante.

III.3.2 Echelle macromoléculaire

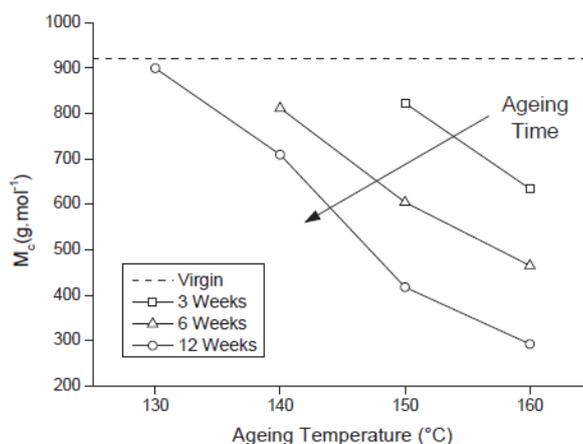


Figure 35: Variation de la Masse molaire entre deux noeuds de réticulation avec la température d'exposition après différentes durées de vieillissement du HNBR dans l'air⁷⁶

La Figure 35 montre la variation de la masse molaire M_c entre deux nœuds de réticulation d'un HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile pendant son vieillissement dans l'air à plusieurs températures (130 °C, 140 °C, 150 °C et 160 °C). Pour cette mesure, les échantillons d'HNBR avaient, au préalable, été gonflés dans un bon solvant (chloroforme) pour lequel les paramètres de solubilité sont équivalents à ceux du HNBR⁶⁸ puis séchés. Les auteurs trouvent que la masse molaire entre deux nœuds de réticulation diminue avec le temps et la température d'essai, induisant une augmentation de la densité de réticulation. Ces résultats ont

été retrouvés et confirmés dans d'autres publications, qui montrent que l'évolution de la densité de réticulation est thermo-activée.^{76,78}

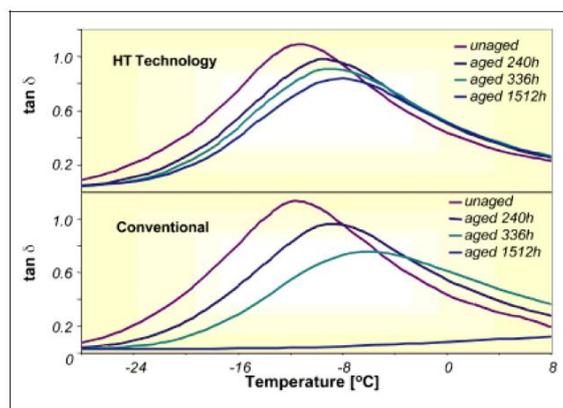


Figure 36: Effet du vieillissement thermo-oxydant à 120 °C dans l'air sur le facteur de perte $\tan \delta$ du HNBR⁷⁰

La Figure 36 montre l'effet du vieillissement thermo-oxydant sur le facteur de perte $\tan \delta$ du HNBR à 34 wt% d'acrylonitrile réticulé au peroxyde. Le vieillissement a été effectué à 120 °C dans l'air jusqu'à 1512 h. On constate que la température de transition vitreuse (T_g) augmente significativement avec le temps d'exposition, ce qui se traduit par un décalage de la courbe du facteur de perte. Une autre équipe a trouvé un résultat similaire et explique que la baisse de mobilité des chaînes macromoléculaires est la raison pour laquelle l'aire du pic diminue.²⁴ Ce résultat montre ainsi un phénomène de réticulation prédominant au cours du vieillissement chimique du HNBR.

Contrairement à la consommation des nitriles, observée ou non par diverses équipes de chercheurs, la prédominance du processus de réticulation du HNBR pendant son vieillissement thermo-oxydant fait l'unanimité dans la littérature. En effet, les analyses thermique (DSC), thermo-mécaniques (DMA) ainsi que physico-chimiques (essais de gonflement) mettant clairement en évidence ce processus (augmentation de la T_g , diminution de l'intensité du facteur de perte ($\tan \delta$) et diminution de la masse molaire entre deux nœuds de réticulation).

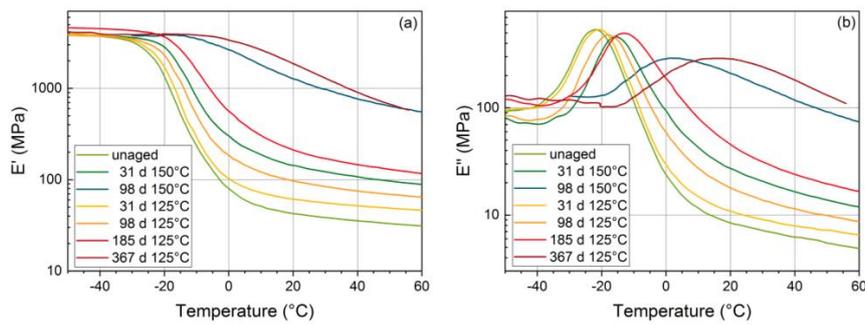


Figure 37 : Evolution des thermogrammes DMTA du HNBR au cours de son vieillissement dans l'air à 125 °C et 150 °C (a) module de conservation et (b) modules de perte mesurés a 1 Hz⁸¹

La Figure 37 montre l'évolution des thermogrammes DMTA du HNBR au cours de son vieillissement dans l'air à 125 °C et 150 °C mesurés à une fréquence de 1 Hz. On constate que le module de conservation E' au plateau caoutchoutique augmente avec le temps et la température d'exposition. De plus, la température de transition vitreuse T_g (prise au maximum du module de perte E'') augmente au cours du vieillissement jusqu'à atteindre une valeur positive après 98 jours à 150 °C et 367 jours à 125 °C. Le HNBR réticule au cours du vieillissement thermique et passe donc à l'état vitreux à température ambiante, ce qui corrobore une fois de plus l'hypothèse du processus de réticulation prédominant.⁸¹

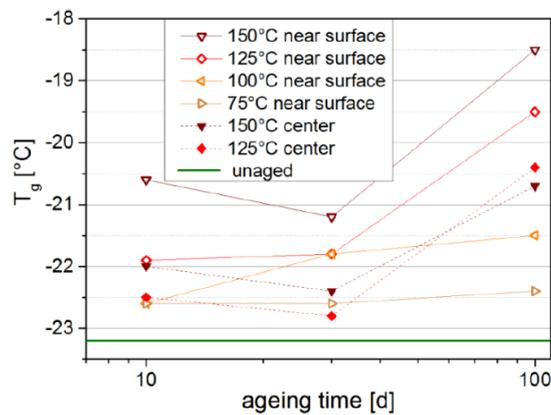


Figure 38: Evolution de la T_g au cours du vieillissement thermique dans l'air du HNBR⁸¹

La Figure 38 montre l'évolution de la température de transition vitreuse (T_g) du HNBR avec le temps d'exposition (les T_g ont été relevées à la surface et au cœur de l'échantillons épais de 10 mm) à différentes températures d'exposition dans l'air (75 °C, 100 °C, 125 °C, 150 °C).⁷² L'augmentation de la T_g est observée pour toutes les températures dès 100 jours d'exposition,

aussi bien au cœur qu'en surface des échantillons. Là encore, la piste du processus de réticulation prédominant est avancée. Le fait que la T_g augmente plus rapidement en surface qu'au cœur indique clairement un effet DLO (Diffusion Limitée par l'Oxydation). Dans le cas de pièces massives, le vieillissement oxydant est très souvent confiné dans une couche superficielle (quelques dizaines à quelques centaines de micromètres d'épaisseur), tandis que le cœur de l'échantillon vieilli reste presque intact. Le phénomène du contrôle de l'oxydation par la diffusion d'oxygène (DLO, Diffusion Limitée par l'Oxydation), très largement vérifié pour l'ensemble des polymères hydrocarbonés, se manifeste par une distribution hétérogène des produits d'oxydation dans l'épaisseur du matériau, la concentration étant maximale en surface. Ce caractère hétérogène du vieillissement thermo-oxydant peut largement influencer sur les propriétés physiques et mécaniques du matériau et donc, sur leur comportement à long terme et leur durée de vie. ⁷³

Cette partie a permis de mettre en évidence les conséquences des modifications chimiques à l'échelle macromoléculaire. En effet, pour le HNBR, c'est le processus de réticulation qui prédomine. Ce processus a d'ailleurs fait l'objet d'un consensus dans la littérature. En plus du processus de réticulation, les analyses à l'échelle macromoléculaire mettant clairement en évidence un effet DLO, se traduisant par l'apparition de profils d'oxydation à un stade de vieillissement thermique avancé. Ces profils seront présentés dans le cadre de l'étude sur les conséquences de la thermo-oxydation à l'échelle macroscopique, après avoir fait un état de l'art sur l'évolution des propriétés mécaniques au cours du vieillissement thermique du HNBR.

III.3.3 Echelle macroscopique

Ce chapitre concernant l'évolution des propriétés mécaniques au cours du vieillissement thermique du HNBR sera divisé en deux parties. La première partie concernera les conséquences de la thermo-oxydation à l'échelle locale c'est à dire de l'augmentation de la densité de réticulation sur le module et l'allongement à la rupture. La deuxième partie quant à elle, traitera des conséquences de la thermo-oxydation à une échelle plus globale, en particulier de l'effet DLO sur les propriétés mécaniques.

III.3.3.1. Evolution à l'échelle locale

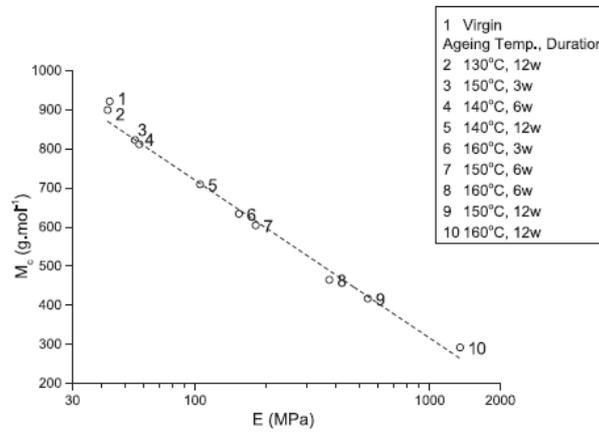


Figure 39: Courbe maîtresse de la masse molaire entre deux noeuds de réticulation en fonction du module de traction du HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile vieillis après différentes durées d'exposition dans l'air à plusieurs températures⁶⁷

La Figure 39 représente la courbe maîtresse de la masse molaire entre deux nœuds de réticulation en fonction du module de traction du HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile après différentes durées d'exposition dans l'air vieillis à plusieurs températures.⁶⁷ Quand la densité de réticulation diminue, le module augmente (l'abscisse est logarithmique). Les chercheurs suggèrent qu'il est donc possible de prédire le comportement mécanique du HNBR, plus précisément la valeur du module de traction à partir de la masse entre deux nœuds de réticulation déterminée par les essais de gonflement, c'est-à-dire juste en appliquant la théorie de Flory. Ces mêmes auteurs ont réalisé une courbe maîtresse de la dureté en fonction du module de traction.

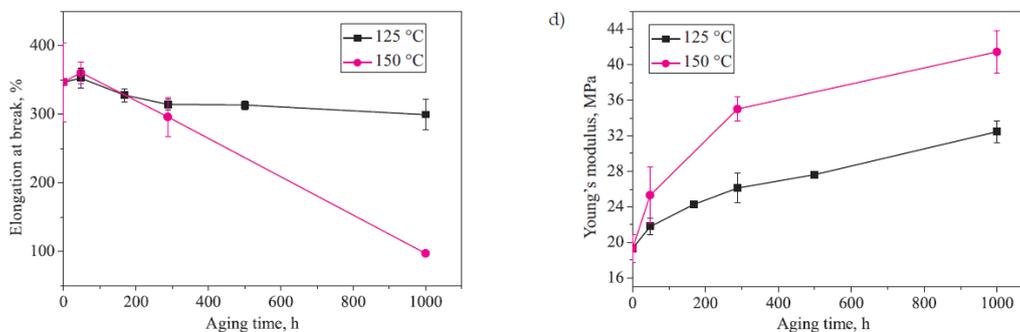
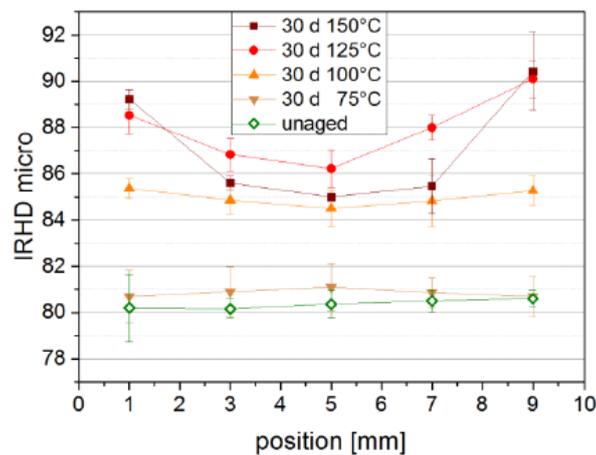


Figure 40: Evolution de l'allongement à la rupture à gauche et du module d'Young à droite du HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile avec le temps d'exposition dans l'air à 125 °C (noir) et à 150 °C (rose)⁶⁹

La Figure 40 représente l'évolution de l'allongement à la rupture et du module d'Young du HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile avec le temps d'exposition dans l'air à 125 °C (noir) et à 150 °C (rose). Ces courbes mettent en évidence une diminution de l'allongement à la rupture et une augmentation du module d'Young au cours du vieillissement thermique. Ces évolutions sont plus rapides à 150 °C qu'à 125 °C. Les résultats obtenus par ces auteurs ont également été retrouvés dans d'autres publications.^{67,70}

III.3.3.2. Evolution à l'échelle globale



La Figure 41 représente les profils de micro-dureté de joints toriques en HNBR réticulé au peroxyde après 30 jours de vieillissement à 75 °C, 100 °C, 125 °C et 150 °C dans l'air. A 125 °C et à 150 °C, la dureté est plus élevée en surface qu'au cœur de l'échantillon. Les auteurs supposent donc que c'est l'effet DLO qui provoque ce vieillissement hétérogène de l'échantillon.⁷²

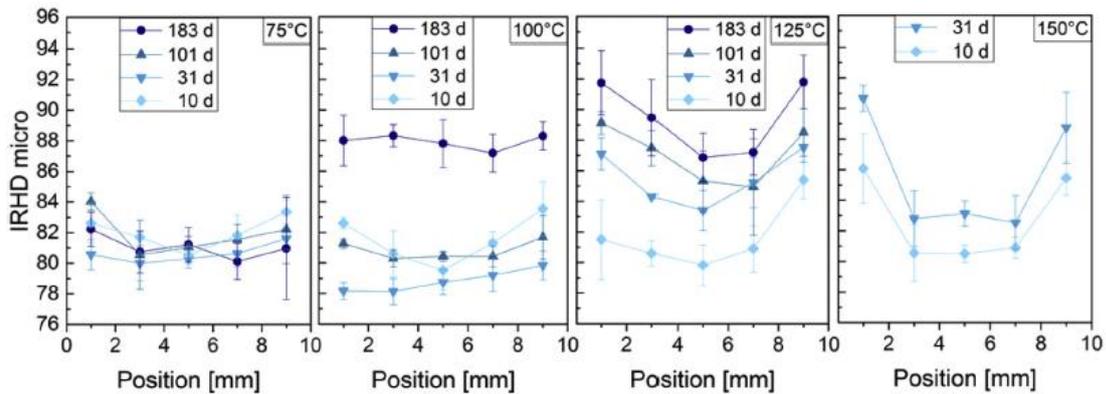


Figure 42: Profils de micro-dureté de joints toriques en HNBR (10 mm de diamètre) après différentes durées de vieillissement dans l'air à 75 °C, 100 °C, 125 °C et 150 °C⁷²

La Figure 42 représente des profils de micro-dureté de joints toriques en HNBR réticulé au peroxyde après différentes durées de vieillissement dans l'air à 75, 100, 125 et 150 °C pendant 6 mois. Les duretés augmentent avec le temps et la température d'exposition. Le vieillissement du HNBR est donc dominé par la réticulation (augmentation de T_g , diminution de $\tan \delta$). Il est également clairement visible que le vieillissement du HNBR est hétérogène (après 30 jours à 125 °C et 150 °C, les épaisseurs de couche oxydée sont d'environ 3 mm (cette valeur n'a pas été relevée par les auteurs de l'article)).⁷² Les auteurs ajoutent que l'effet DLO est amplifié quand la perméabilité du HNBR à l'oxygène est réduite du fait de la présence d'un processus de réticulation pendant le vieillissement.

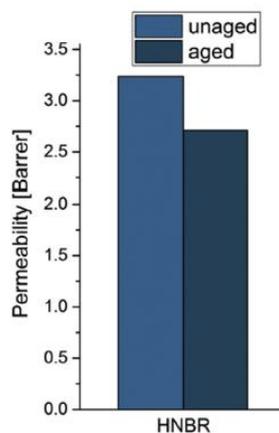


Figure 43: Coefficients de perméabilité à l'oxygène à 35 °C d'un HNBR non vieilli et du HNBR avant et après 10 jours de vieillissement dans l'air à 150 °C⁷²

Afin d'expliquer l'effet DLO observé sur la Figure 42, les auteurs ont mesuré la perméabilité à l'oxygène du HNBR avant et après 10 jours de vieillissement dans l'air à 35 °C. L'histogramme de la Figure 43 montre une perméabilité diminuée d'environ 20% après vieillissement, expliquée par la réticulation du HNBR, qui laisserait moins de volume libre disponible pour la diffusion de l'O₂, ce qui accentuerait fortement l'effet DLO.

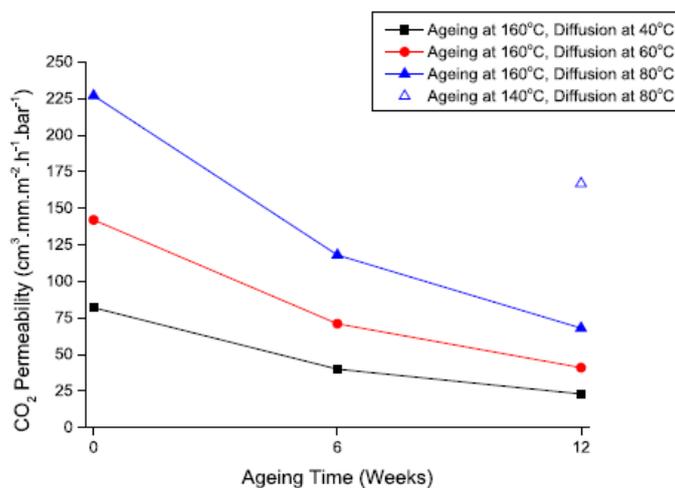


Figure 44: Evolution de la perméabilité au CO₂ en fonction du temps d'oxydation dans l'air à 140 °C et à 160 °C pour le HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile⁶⁷

La Figure 44 montre l'évolution de la perméabilité au CO₂ du HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile au cours de son vieillissement sous air à 140 °C et 160 °C. Précédemment, il a été vu que le vieillissement thermo-oxydant du HNBR induit une augmentation de la densité de réticulation, ce qui accentue l'effet DLO et donc l'apparition de profils d'oxydation à haute température. Sur cette figure, on constate que la perméabilité au CO₂ diminue avec le temps d'exposition entre 140 °C et 160 °C. Ces courbes confirment que l'effet DLO est favorisé par la diminution de la perméabilité suite à la réticulation du HNBR au cours de son vieillissement thermique. En effet, l'augmentation du taux de réticulation conduit à une diminution du volume libre disponible pour la diffusion de l'oxygène.

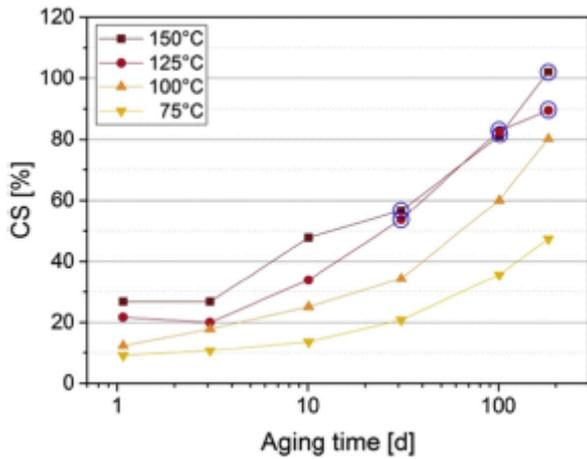


Figure 45: Evolution de la DRC d'un HNBR à 75-150°C dans l'air⁷²

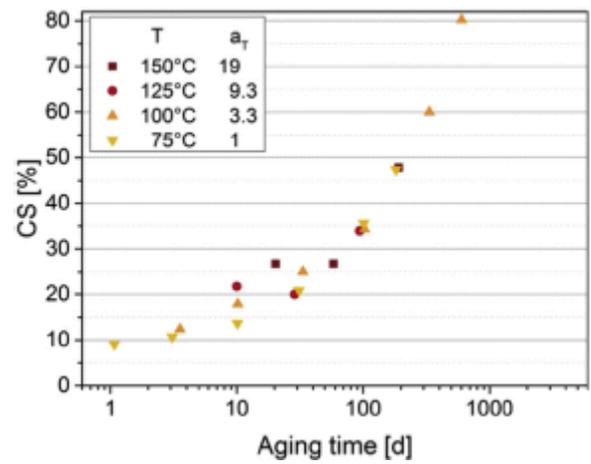


Figure 46: Courbe maîtresse DRC du HNBR à 75°C dans l'air⁷²

Les Figure 45 et Figure 46 représentent l'évolution de la DRC (Déformation Rémanente après Compression), au cours du vieillissement thermique du HNBR entre 75 °C et 150 °C. Plus la DRC augmente, moins bonnes sont les propriétés de retour élastique. La dégradation des propriétés élastiques est généralement expliquée par des réticulations ou des coupures de chaîne. Une courbe maîtresse est construite pour la DRC, par glissement, à la plus basse température d'exposition (75 °C).

Le facteur de glissement a_T est donné à la Figure 47. Si on extrapole cette courbe à température ambiante (23 °C), la DRC atteint 50% au bout de 6 mois et 80% au bout de 28,5 ans. Malheureusement dans cette étude, la formulation exacte du HNBR analysé n'est pas connue (joints toriques industriels sans indication sur le taux d'acrylonitrile et son système de stabilisation).

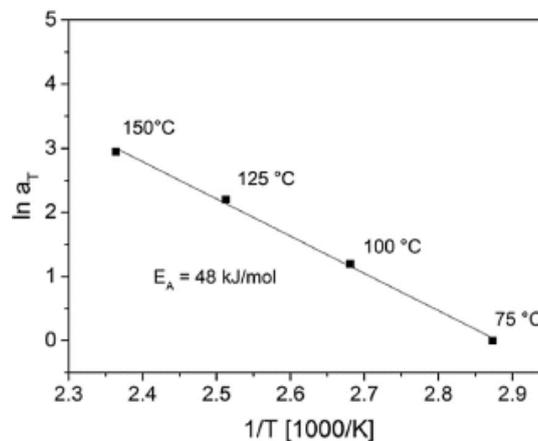


Figure 47: Diagramme d'Arrhenius du facteur de glissement a_T entre 75 °C et 150 °C dans l'air pour la DRC du HNBR⁷²

Le diagramme d'Arrhenius du facteur de glissement a_T (Figure 47) met en évidence une énergie d'activation de 48 kJ/mol pour la DRC de ce HNBR réticulé au peroxyde, c'est-à-dire plus faible que les 72 kJ/mol déterminés par relaxation de compression.⁷²

Pour résumer et conclure sur cette synthèse bibliographique sur la caractérisation multi-échelle du vieillissement thermo-oxydant du HNBR, nous pouvons dire que le HNBR s'oxyde au niveau de sa chaîne polyéthylénique (produits d'oxydation formés : acides, cétones, aldéhydes, esters...) mais que la consommation des nitriles n'est pas observée par la plupart des auteurs. Lorsque cette consommation est observée, elle serait due à l'addition des nitriles entre eux conduisant à une réticulation pour former des ponts imines. Ce processus de réticulation prédominant trouve un large consensus dans la littérature. Il est clairement mis en évidence par des essais de gonflement et des mesures en DMA. Les conséquences de ces changements de propriétés physico-chimiques provoquent la dégradation des propriétés mécaniques du HNBR se traduisant par des augmentations du module d'Young, de la dureté, de la déformation rémanente après compression (DRC) et une diminution de l'allongement à la rupture.

IV- Vieillessement du HNBR dans un fluide hydrocarboné

L'unité acrylonitrile augmente la polarité du HNBR, ce qui explique son emploi préférentiel au contact des fluides hydrocarbonés (joints d'étanchéité et tuyau moteur). Il est donc essentiel de faire un état de l'art des différentes interactions physico-chimiques entre le mélange HNBR et les huiles minérales (majoritairement l'huile de référence IRM 903), et d'étudier l'impact de ces interactions sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques et sur la durée de vie du HNBR. Ce chapitre sera articulé en trois parties. La première partie présentera les différentes interactions HNBR-fluide. Ensuite, dans une deuxième partie, nous étudierons les propriétés de transport de l'huile (diffusion) dans le HNBR. Enfin, l'influence des interactions physico-chimiques sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques du HNBR sera présentée.

IV.1. Etude des interactions HNBR-solvant

Les deux principales conséquences de l'absorption de fluide sont le gonflement et la plastification de la matrice élastomérique. La plastification peut survenir quand la vitesse de diffusion dépend de la concentration des molécules diffusantes dans le polymère.

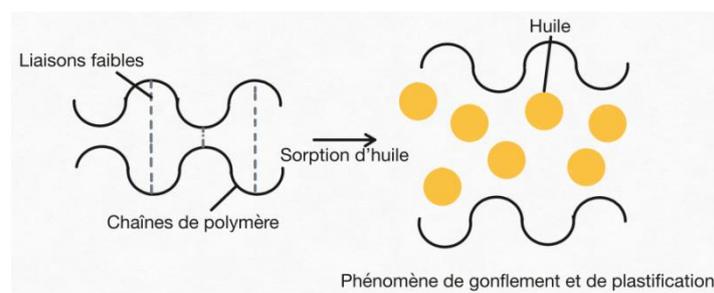


Figure 48: Schéma représentatif du gonflement et de la plastification d'un polymère après pénétration d'une huile hydrocarbonée

La Figure 48 représente schématiquement les phénomènes de gonflement et de plastification d'un polymère par pénétration de solvant (ici un fluide hydrocarboné). En effet, le gonflement est la conséquence immédiate de la pénétration du fluide dans le volume libre du polymère. On peut donc s'attendre également à un phénomène de plastification, provoquant une diminution de la T_g par rupture des liaisons faibles intermoléculaires et écartement des chaînes macromoléculaires entre elles. La diminution de T_g peut être déterminée théoriquement par la version simplifiée de la loi des mélanges :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_p}{T_{g(p)}} + \frac{w_{fluide}}{T_{g(fluide)}} \quad (\text{Equation 8})$$

(Équation 8)

Avec, w_p et w_{fluide} respectivement les fractions massiques du polymère et du fluide hydrocarboné dans le mélange, et $T_{g(p)}$ et $T_{g(fluide)}$, les T_g respectives du polymère et du fluide.

La compatibilité des élastomères avec les solvants peut être prédite par la connaissance de leurs paramètres de solubilité. En effet, le gonflement du caoutchouc dans un liquide sera d'autant plus important que les paramètres de solubilité du polymère et du solvant seront proches. Dans la littérature, un point sur la prévision du comportement du HNBR dans différents fluides (hydrocarbonés) a été fait (Figure 49).

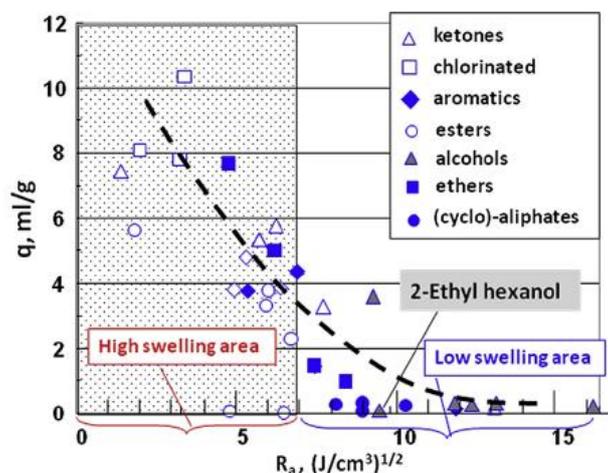


Figure 49: Gonflement à température ambiante du HNBR dans divers fluides hydrocarbonés en fonction du paramètre de solubilité de ces derniers⁶⁸

La Figure 49 représente le taux de gonflement du HNBR à 25 wt% d'acrylonitrile dans divers fluides hydrocarbonés (cétones, solvants chlorés, aromatiques, esters, alcools, éthers et solvants aliphatiques) en fonction du paramètre de solubilité de ces derniers.⁶⁸ Le HNBR gonfle fortement dans des solvants polaires (cétones, chlorés, aromatiques). En revanche, les solvants apolaires, n'ont qu'une faible affinité avec le HNBR. Par ordre d'affinité on a : cétones > solvants chlorés > aromatiques > esters > alcools > éthers > solvants cycloaliphatiques. Le résultat confirme la bonne résistance du HNBR aux huiles hydrocarbonées apolaires.

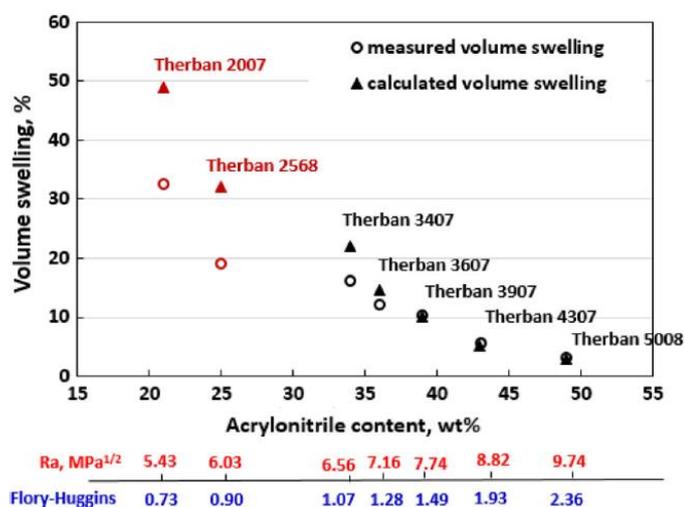


Figure 50: Taux de gonflement du HNBR en fonction de son taux d'acrylonitrile (20 wt%, 25 wt%, 34 wt%, 36 wt%; 39 wt%, 43 wt% et 50 wt%) après 7 jours d'immersion dans l'IRM 903 à 150 °C.⁷⁴

La Figure 50 compare les taux de gonflement mesurés et calculés du HNBR en fonction de son taux d'acrylonitrile après 7 jours d'immersion dans l'IRM 903 (qui est à 40 wt% paraffinique et à 45 wt% naphténique). Pour information, à 150 °C l'IRM 903 est une huile de référence contenant plus de 50 wt% d'unités aromatiques, utilisée pour estimer la résistance des élastomères aux huiles hydrocarbonées. Pour indication, « Therban » est le nom commercial des HNBR fournis par Arlanxeo. En bas de graphe, le paramètre de solubilité du HNBR considéré est donné sous l'axe des abscisses.

Sur cette figure, on constate que le taux de gonflement dans l'IRM 903 est directement corrélé au taux d'acrylonitrile. En effet, plus le taux d'acrylonitrile est élevé, moins le gonflement est

important. Ce résultat est logique étant donné que c'est l'unité acrylonitrile qui confère au HNBR sa résistance aux huiles.

Par ailleurs, les valeurs expérimentales et théoriques de gonflement convergent, excepté pour les HNBR à bas taux d'acrylonitrile (≤ 25 wt%) pour lesquels les taux de gonflement théoriques sont très supérieurs aux taux mesurés expérimentalement. A bas taux d'acrylonitrile, les fournisseurs de gomme crue HNBR synthétisent, non pas un copolymère d'acrylonitrile et de butadiène hydrogéné, mais un terpolymère en incorporant une unité acrylate destinée à diminuer la cristallisation du HNBR à basse température.¹⁴ Par conséquent, cet ajout d'acrylate, non pris en compte dans le calcul théorique du gonflement du HNBR, s'ajoute au niveau de la polarité globale de la matrice élastomérique, et ainsi contribue à une diminution du gonflement.

IV.2. Processus de diffusion

Par diffusion, on entend un phénomène de transport de matière ou d'énergie tendant à homogénéiser la composition du milieu. Dans le cas d'une interaction fluide-matière (mélange binaire), la diffusion d'un fluide se fait depuis les régions les plus concentrées en fluide vers les moins concentrées, ce qui provoque une décroissance de concentration de proche en proche. La diffusion des molécules organiques dans un polymère est un phénomène complexe à étudier.

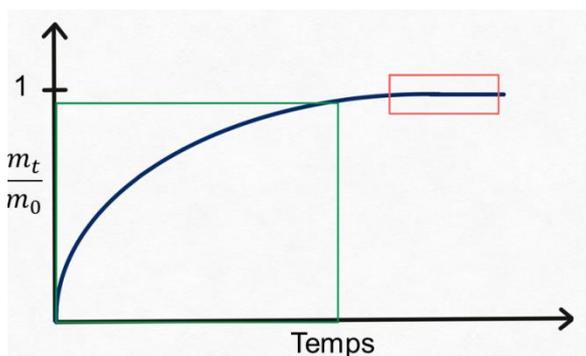
Pour le couplage fluide-polymère et pour une température et une pression données, le coefficient de diffusion est déterminé par des essais de sorption / désorption ou par des essais de perméation. Les phénomènes qui se produisent au cours de la perméation d'une matrice polymère par un fluide sont décrits par des lois de diffusion classiques.^{75,76} La diffusion s'établit à cause d'un gradient de concentration de fluide ayant pénétré dans la matrice polymère.

Dans le cadre de notre étude, seuls des essais de sorption seront étudiés et réalisés. Les essais de sorption consistent à immerger une matrice polymère (ici élastomérique) dans un fluide (ici

un hydrocarbure) et à mesurer la masse de fluide absorbée en fonction du temps. L'épaisseur de la matrice élastomérique doit être beaucoup plus faible que les autres dimensions pour pouvoir considérer la diffusion du fluide dans une seule direction (l'épaisseur).

IV.2.1. Mécanisme de sorption

Le phénomène de sorption se décompose en deux phases distinctes : **une phase transitoire** durant laquelle il y a diffusion d'un gaz ou d'une vapeur jusqu'à saturation complète de la matrice élastomérique. En fonction de la nature de la matrice polymère et de sa densité de réticulation, les mécanismes de diffusion peuvent varier. Après la phase transitoire, il y a une **phase d'équilibre thermodynamique** qui est atteinte lorsqu'une quantité maximale de fluide est présente en tout point de l'épaisseur du matériau (Figure 51).



**Figure 51: Allure d'une courbe de sorption d'un fluide dans une matrice polymère en fonction du temps.
Encadré vert : phase transitoire. Encadré rouge : phase d'équilibre thermodynamique**

La Figure 51 est une représentation schématique d'une courbe de sorption d'un fluide dans une matrice polymère permettant d'illustrer les propos énoncés ci-dessus. L'encadré vert représente la phase transitoire et l'encadré rouge, la phase d'équilibre thermodynamique. L'analyse des courbes de sorption permettra de déterminer deux grandeurs : la diffusivité et la concentration à l'équilibre de l'huile dans le polymère. Pour déterminer ces deux grandeurs, des lois de comportements classiques seront utilisées (par exemple le modèle de Fick et le modèle de Henry). C'est l'objet de la suite de ce chapitre.

IV.2.1.1. Phase transitoire

Modèle de Fick

Le modèle de Fick est un modèle de référence pour décrire la diffusion d'un gaz ou d'une vapeur dans un milieu polymère le processus de sorption. Il permet d'établir une relation de proportionnalité entre le gradient de concentration et le flux de molécules. Cette relation s'exprime à l'aide de la **première loi de Fick**:^{75,77-81}

$$\vec{J}_A = -D_{AB} * \vec{\nabla} (C_A)$$

(Équation 9)

Avec, \vec{J}_A flux de diffusion d'une molécule A à travers la matrice polymérique B, D_{AB} , le coefficient de diffusion de A dans B en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ et $\vec{\nabla} (C_A)$, le gradient de concentration de A dans B.

La **seconde loi de Fick**, quant à elle, exprime la relation de proportionnalité entre la dérivée du gradient de concentration par rapport à la distance et la vitesse d'évolution de la concentration par rapport à la distance. Dans le cas d'une diffusion uni-directionnelle (épaisseur négligeable devant les autres dimensions), cette relation s'écrit :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} * \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2}$$

(Équation 10)

Avec z, la direction de diffusion.

Lorsque les deux faces de la matrice polymère B sont exposées à A, la seconde loi de Fick admet une solution analytique⁷⁵ Elle est rapportée ci-dessous:

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

(Équation 11)

Avec, Δm_t : masse de A absorbée à l'instant t, Δm_∞ : masse de A à l'équilibre, D : coefficient de diffusion (en $\text{mm}^2.\text{sec}^{-1}$) et e : l'épaisseur de l'échantillon (en mm).

Le temps séparant la phase transitoire de la phase stationnaire (temps pour saturer la matrice élastomère de fluide) est appelé le « time-lag ». Il s'écrit :

$$t_D = \frac{e^2}{D}$$

(Équation 12)

IV.2.1.2. Phase stationnaire

Modèle de Henry

Initialement, la loi de Henry traite de la dissolution des gaz dans les liquides. Cette loi a ensuite été étendue aux matériaux polymères. Henry dit que : « à température constante et à l'équilibre, la quantité de gaz dissout dans un liquide est proportionnelle à la pression qu'exerce ce gaz sur le liquide ». Pour ce mode de sorption, Henry considère donc que le gaz se comporte donc comme un gaz parfait. Il s'agit d'étudier la dissolution à l'équilibre, c'est-à-dire quand la phase d'équilibre thermodynamique est atteinte (phase stationnaire).

D'après la loi de Henry, à faible concentration, la concentration de molécules absorbées C croît linéairement avec la pression partielle comme suit:⁷⁷⁻⁷⁹

$$C = K_D \times P$$

(Équation 13)

Avec, C , la concentration de molécules (mol.L^{-1}), K_D la pente de la droite, appelée constante de Henry (égal au coefficient de solubilité S) et P la pression partielle du gaz (atm).

Ce modèle est applicable lorsque les interactions polymère-polymère sont dominantes et suppose que les molécules de gaz sont bien dispersées aléatoirement dans la matrice polymère. Les interactions gaz-gaz ou polymère-gaz sont négligées. La seconde loi de Fick part du principe que la diffusion doit être unidirectionnelle, mais aussi qu'il ne doit pas y avoir d'interactions chimiques entre le diffusant et la matrice polymérique (la dernière hypothèse doit également être valable pour valider la loi de Henry). A priori, le HNBR est choisi pour résister aux fluides hydrocarbonés en raison de la forte polarité de ses unités

acrylonitrile. Les interactions entre les huiles apolaires et le HNBR pourraient être, à première vue, considérées comme négligeables. Cependant, la matrice peut s'oxyder, ce qui peut entraîner à terme une modification des interactions polymère-fluide et peut être aussi, une réduction du gonflement du HNBR dans un fluide apolaire. C'est la raison pour laquelle ces lois seront très certainement modifiées, avec l'avancement de la réaction de thermo-oxydation.

IV.2.2. Facteurs influençant la sorption

La diffusion n'est pas le seul phénomène responsable de la perméation du fluide à travers la matrice polymère. En effet, plusieurs autres paramètres influent directement sur l'allure de la courbe de sorption. Premièrement, la **microstructure** du polymère a une influence directe sur la diffusivité.⁸⁶

En effet, la diffusivité de gaz ou vapeur dans un polymère semi-cristallin est moins importante que dans un polymère amorphe en raison de la présence de cristaux, considérés imperméables, faisant dévier la trajectoire et augmenter le chemin de diffusion. Cependant, ce paramètre n'a pas lieu d'être pour un matériau amorphe.⁸⁹

Le coefficient de diffusion est également inversement proportionnel à la **taille des molécules** diffusantes (le rayon de la molécule). Leur **flexibilité et leur géométrie** influent également sur la diffusivité.^{84,85} En effet, plus une molécule est déformable, plus elle est susceptible de s'adapter au volume libre disponible.⁸⁴ Les molécules ramifiées ont une diffusivité plus faible que les molécules linéaires.⁸⁵ Enfin, il y a une dépendance directe de la diffusivité avec la **température**, qui obéirait au principe d'équivalence temps température selon la loi WLF. En effet, le caractère Arrhénien de cette dépendance ne fait pas l'unanimité.⁸⁴⁻⁸⁶

La vitesse de diffusion peut dépendre aussi de la **concentration des molécules diffusantes**. Plusieurs modèles ont été développés pour prendre en compte les effets de concentration.⁸⁷⁻⁹¹ Ainsi, ces modèles ont permis d'étudier la diffusion de paraffines dans différents types de caoutchoucs réticulés.⁸⁸

Voici la loi linéaire de référence reliant concentration et diffusion :⁸⁷

$$D = D_{C=0}(1 + aC)$$

(Équation 14)

Avec, D : coefficient de diffusion du solvant, $D_{C=0}$: coefficient de diffusion à dilution infinie, a : un coefficient associé à la dépendance de D à C et C : concentration en molécules. Cette relation a été complexifiée au fil des années, pour prendre en compte la plastification de la matrice polymère :^{89,90}

$$D = D_{C=0} \times e^{\gamma C}$$

(Équation 15)

Avec, D : coefficient de diffusion, $D_{C=0}$: coefficient de diffusion à dilution infinie, C : concentration en molécules et γ : paramètre de plastification. Cette relation a quant à elle été étendue à des systèmes ternaires polymère/espèce i / espèce j :⁹¹

$$D_i = D_{i,0} \times e^{(A_{ii}C_i + A_{ij}C_j)}$$

(Équation 16)

$$D_i = D_{j,0} \times e^{(A_{jj}C_j + A_{ji}C_i)}$$

(Équation 17)

Avec, D_i et D_j : diffusions des espèces i et j respectivement, et A_{ii} , A_{jj} , A_{ij} , A_{ji} : coefficients rendant compte des interactions entre le polymère et les espèces i et j respectivement. Ces paramètres permettent de prendre en compte la plastification des deux espèces, ainsi que leurs interactions.

IV.3. Conséquences de la sorption sur les propriétés physico-chimiques de l'élastomère

A présent, il est important de faire une synthèse bibliographique sur les conséquences des interactions polymère HNBR-fluide sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques. Comme peu d'études ont été publiées sur le HNBR, les travaux qui seront présentés dans cette partie concerneront majoritairement le NBR.

IV.3.1. Echelle moléculaire

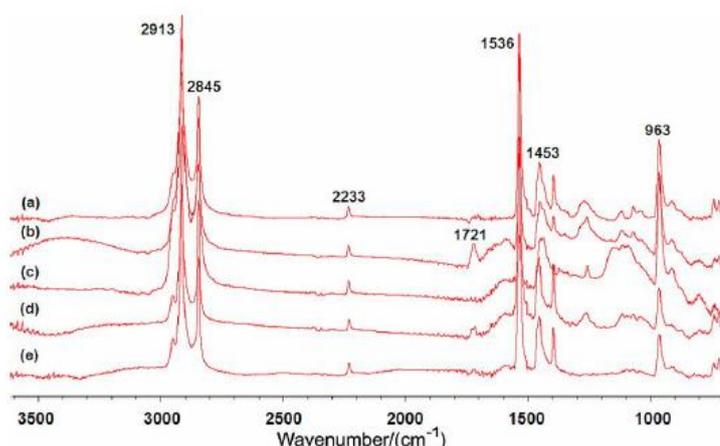


Figure 52: Spectres infrarouge du NBR libre de toute sollicitation mécanique avant (a), et après 42 jours d'exposition à 70 °C dans l'air (b) et en immersion dans une huile pour transformateur (huile minérale) après 42 jours d'exposition à 70 °C dans l'air (c) Spectres correspondant du NBR sous compression (d) et (e) respectivement.⁹²

La Figure 52 représente les spectres infrarouges du NBR libre de toute sollicitation mécanique avant (a) et après 42 jours d'exposition sous air à 70 °C (b) et en immersion dans une huile pour transformateur (c). Les spectres correspondant du NBR sous compression sont notés (d) et (e) respectivement. Les bandes d'absorption situées à 2913 et 2845 cm^{-1} correspondent à la vibration des liaisons CH des unités polyéthyléniques et la bande à 2233 cm^{-1} correspond à la vibration de la fonction nitrile. La bande correspondant à l'oxydation du HNBR (carbonyle) est située à 1721 cm^{-1} . La bande d'absorption des carbonyles est clairement visible sur le spectre du HNBR vieilli dans l'air, alors qu'elle est totalement absente sur le spectre

infrarouge du NBR vieilli à 70° C en immersion dans l'huile. Cela signifie que le bain d'huile est un milieu appauvri en oxygène et que par conséquent, l'oxydation est fortement ralentie.

IV.3.2. Echelle macromoléculaire

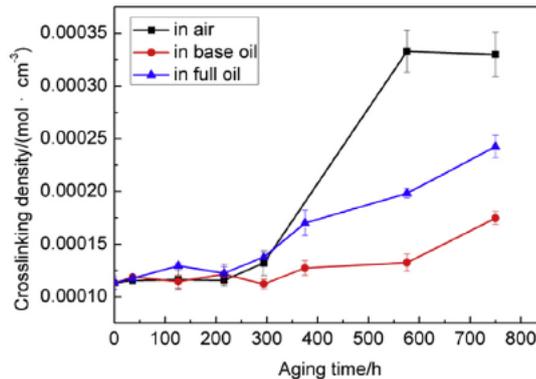


Figure 53 : Evolution de la densité de réticulation du HNBR avec le temps d'exposition à 70 °C sous air et en immersion dans l'huile⁹³

La Figure 53 représente l'évolution densité de réticulation du HNBR avec le temps d'exposition à 70 °C sous air et en immersion dans l'huile. La principale différence entre les bains « full oil » et « base oil » est la présence (full oil) et l'absence (base oil) d'additifs polaires. Dans les trois cas, la densité de réticulation augmente avec le temps d'exposition. Mais elle augmente nettement moins vite en immersion dans l'huile. Ce qui signifie que, comme précédemment pour la Figure 52, le milieu est appauvri en oxygène et que, par conséquent, la réticulation est fortement ralentie.

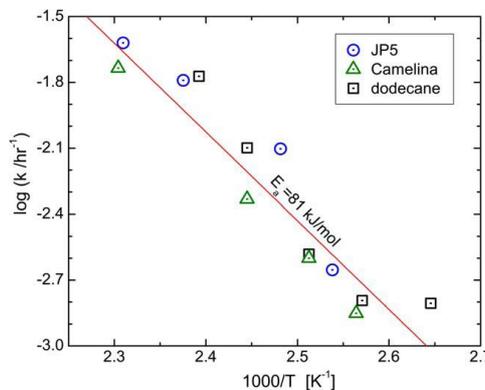


Figure 54: Diagramme d'Arrhenius de la vitesse de réticulation de joints toriques NBR entre 100-160°C en immersion dans trois carburants différents (densité de réticulation évoluée à partir du gonflement à l'équilibre dans le toluène)⁹⁴

La Figure 54 représente le diagramme d'Arrhenius de la vitesse de réticulation de joints toriques en NBR vieilli 100 °C et 160 °C en immersion dans trois carburants différents (JP-5 à base d'hydrocarbures, biocarburant dodécane).⁹⁵ L'énergie d'activation est de l'ordre de 81 kJ/mole.⁹⁵ Cette valeur établie à partir de la densité de réticulation (à partir du gonflement à l'équilibre dans le toluène) est compatible avec les valeurs de la littérature pour le vieillissement thermique du NBR dans l'air (70 à 92 kJ/mole),^{96,97} ce qui signifie que l'énergie d'activation gouvernant la thermo-oxydation serait indépendante de la nature du fluide d'essai, mais aussi de l'environnement de vieillissement tout simplement.

IV.3.3. Echelle macroscopique

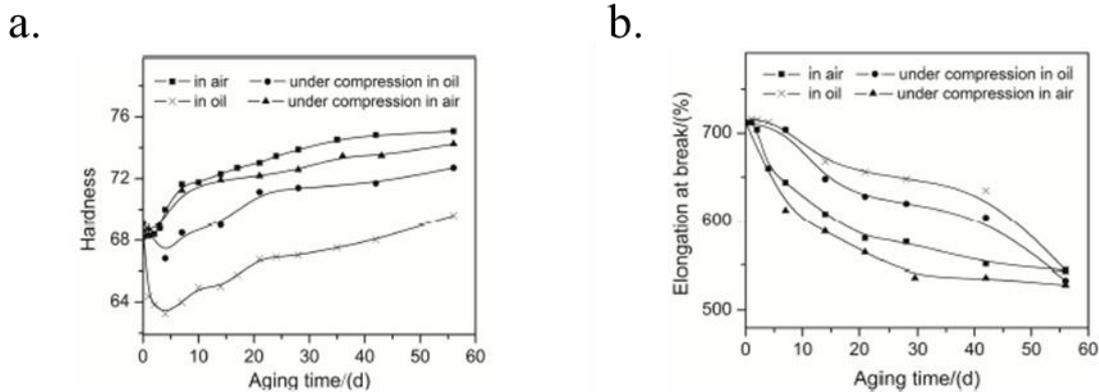


Figure 55 : Evolution de la dureté (a) et de l'allongement à la rupture (b) d'un NBR avec le temps d'exposition à 70 °C sous air et en immersion dans une huile minérale⁹²

La Figure 55 représente les évolutions de la dureté (a) et de l'allongement à la rupture (b) d'un NBR avec le temps d'exposition à 70 °C sous air et en immersion dans une huile minérale.⁹² Quel que soit le mode de vieillissement (sous air ou en immersion dans l'huile), la dureté augmente et l'allongement à la rupture diminue, mais ses évolutions sont plus lentes en immersion dans l'huile.

Ces résultats sont en concordance avec les résultats obtenus précédemment, où il était montré que la présence d'huile atténuait les effets de l'oxydation.

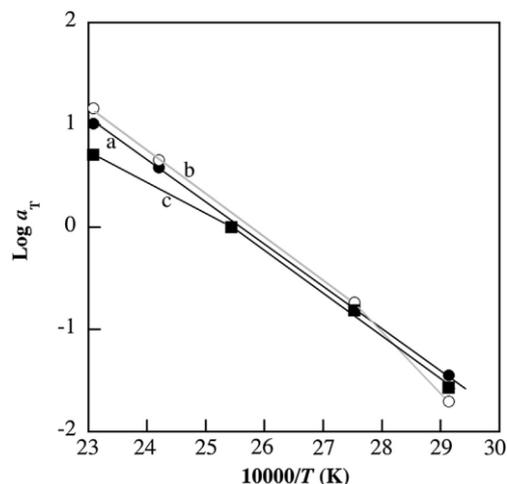


Figure 56: Diagramme d'Arrhenius du facteur de glissement a_T entre 70 et 160 °C dans l'air pour le (a) module d'Young, (b) la contrainte de relaxation en traction, (c) allongement à la rupture en traction du NBR⁹⁸

La Figure 56 représente le diagramme d'Arrhenius entre 70 °C et 160 °C dans l'air du facteur de glissement a_T pour le module d'Young (a), la contrainte de relaxation en traction (b) et l'allongement à la rupture en traction du NBR (c).⁹⁸ L'énergie d'activation est de 88 kJ/mole. Cette valeur est comparable aux énergies d'activation mesurées par spectroscopie infrarouge sur le HNBR pur dans l'air entre 80 °C et 120 °C (81-87 kJ/mole) et sur le NBR plastifié (11 wt% DEHP) et renforcé (30 wt% noir de carbone) dans l'air entre 70 °C et 120 °C (78-79 kJ/mole).⁹⁸

En conclusion, lors de son absorption, le fluide hydrocarboné permet d'atténuer les effets de la thermo-oxydation du HNBR. Si le fluide ne s'oxyde pas lui-même avec le temps, on s'attend à une réduction du gonflement du HNBR à long terme du fait de l'oxydation des chaînes de HNBR.

V- Méthodes de prédiction de la durée de vie

L'un des objectifs de toute étude sur la durabilité d'un matériau est la détermination de critères de fin de vie, à partir duquel le matériau ne possède plus des propriétés d'usage suffisantes pour être utilisé : $P < P_f$ avec P_f une valeur critique. Pour déterminer ce critère (P_f), il faut exposer le matériau à des vieillissements accélérés généralement à plus haute température (sous air, sous humidité relative ou en immersion dans une huile en fonction de l'environnement d'utilisation du matériau). L'objectif final de la démarche est d'utiliser ce critère (P_f) pour prédire la durée de vie du matériau t_f : $t = t_f$ lorsque $P = P_f$.⁹⁹

Il existe principalement deux approches pour déterminer la durée de vie t_f d'un polymère : l'approche empirique (basée sur l'emploi du modèle d'Arrhenius) et l'approche non empirique (approche multi-échelle couplée à la modélisation cinétique du mécanisme d'oxydation). Ce dernier chapitre détaille tour à tour ces deux approches.

V.1. Approche empirique : loi d'Arrhenius

La démarche empirique basée sur le modèle d'Arrhenius et longuement appliquée aux caoutchoucs se réfère à la norme NF ISO 11346. Par une série de sauts conceptuels, les praticiens passent de la loi cinétique d'Arrhenius au modèle d'Arrhenius pour prédire la durée de vie en service. Selon ce modèle, la propriété d'usage P retenue pour établir le critère de fin de vie P_f (souvent mécanique) se comporte cinétiquement comme une variable chimique.⁹⁹

La durée de vie est donc déterminée par la loi d'Arrhenius :

$$t_f = t_{f0} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

(Équation 18)

Avec ; t_{f0} , le coefficient pré-exponentiel, E_a , l'énergie d'activation ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), R , la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) et T , la température d'exposition (K).

La démarche consiste en la réalisation d'essais de vieillissement accélérés à des températures supérieures à la température d'utilisation. L'estimation de la durée de vie est réalisée par extrapolation de la droite d'Arrhenius $\ln(t_f) = f(1/T)$ à la température d'utilisation (Figure 57).

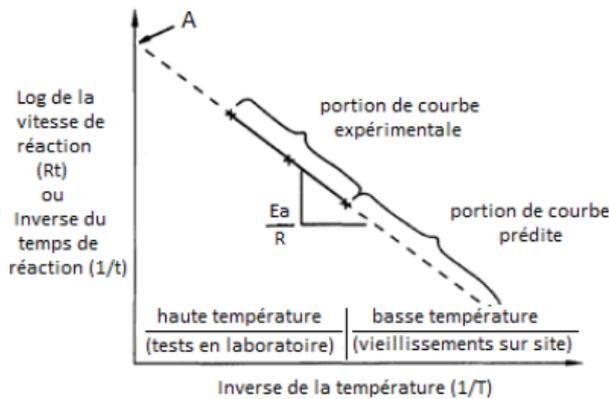


Figure 57 : Principe de la détermination de la durée de vie par la loi d'Arrhenius¹⁰⁰

Cette méthode, très utilisée dans l'industrie avec des résultats s'avérant satisfaisants dans certains cas, présente aussi des limites car l'extrapolation de la durée de vie se fait de façon linéaire jusqu'à la température d'utilisation, sous le postulat que les mécanismes de dégradation à très forte température sont similaires aux mécanismes de dégradation à basse température. Or, un grand nombre d'auteurs ont d'ores et déjà mis en évidence un comportement non-Arrhenien dans le cas du vieillissement thermique dans l'air de nombreux polymères hydrocarbonés.^{99,101-103}

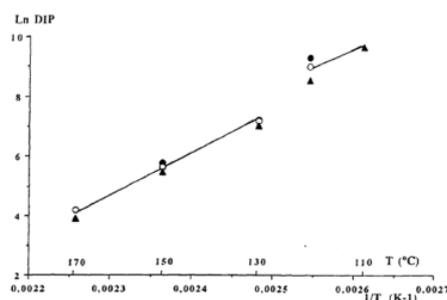


Figure 58 : Application de la loi d'Arrhenius aux temps d'induction à l'oxydation (TIO) du PE réticulé mesurés en excès d'oxygène¹⁰⁴

Sur la Figure 58 on peut voir clairement un saut du facteur pré-exponentiel au passage de la T_f .

V.2. Approche non-empirique : étude multi-échelle

L'approche non-empirique consiste à établir un schéma mécanistique d'oxydation du polymère (composé d'actes chimiques élémentaires), duquel va être dérivé un système d'équations différentielles pour calculer les évolutions des propriétés physico-chimiques et déterminer les différents paramètres du modèle cinétique. Cette méthode permet aussi d'établir des relations structure-propriété dans le but d'en déduire des évolutions de propriétés mécaniques et, à partir d'un critère de fin de vie structural, de prédire la durée de vie du matériau.

V.2.1. Principe

L'approche multi-échelle prend en compte l'ensemble des changements structuraux de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique en passant par l'échelle macromoléculaire. A **l'échelle moléculaire**, les modifications chimiques sont observées par des techniques d'analyse spectrales (UV, IR, RMN...) afin d'en extraire les principaux mécanismes de dégradation chimique. En utilisant les concepts théoriques classiques de la cinétique chimique, il est possible de modéliser l'évolution de la composition chimique du matériau au

cours de son vieillissement. A l'échelle **macromoléculaire**, les conséquences de la dégradation chimique sont observées par des techniques d'analyse chromatographiques ou rhéométriques pour déterminer les coupures de chaîne (S) ou d'actes de réticulation (X). Enfin, les relations établies entre l'évolution de la structure à l'échelle macromoléculaire et les **propriétés mécaniques** permettant de prédire l'évolution du comportement mécanique du matériau et de déterminer un **critère de fin de vie** pertinent.

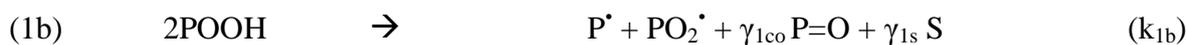
V.2.2. Modélisation cinétique

Le modèle cinétique est basé sur un schéma mécanistique d'oxydation, établi pour la première fois pour les polymères hydrocarbonés par les chercheurs de la RAPRA dans les années 40.²⁸ Un système d'équations différentielles (SED) est ensuite dérivé de ce schéma mécanistique. Il donne accès aux variations de concentration de l'ensemble des produits réactifs et inactifs au cours du temps d'exposition. Cet accès aux concentrations permet donc de déduire les changements de polarité du matériau. Tous les paramètres du modèle (coefficients de solubilité et de diffusion d'oxygène, vitesses de réaction, rendements de formation des produits de dégradation), sont déterminés à partir des résultats obtenus en vieillissement accéléré. Les valeurs des paramètres sont déterminées en utilisant le modèle en méthode inverse. Durant cette étude, le modèle cinétique de thermo-oxydation du HNBR sera enrichi par la prise en compte des interactions polymère-fluide.

V.2.2.1. Modifications à l'échelle moléculaire

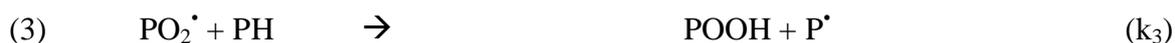
Le schéma mécanistique est valable pour des basses températures jusqu'à des températures modérées (en dessous de 200 °C). L'amorçage de la thermo-oxydation s'effectue par la décomposition des principaux produits de propagation: les hydroperoxydes POOH.³³ Les réactions d'amorçage peuvent être diverses et complexes : elles varient avec la nature du polymère et la température de vieillissement, même si elles mènent toutes à la formation des radicaux P[•]. Pour des températures modérées (en dessous de 200 °C), il a été démontré que la production de radicaux par thermolyse est négligeable. Comme dit précédemment, la

principale source de radicaux est la décomposition des hydroperoxydes POOH. Ce caractère en boucle fermée est responsable de l'auto-accélération de l'oxydation à la fin de période d'induction. On connaît deux modes de décomposition des POOH : uni et bimoléculaire.^{33,105}



(Équation 19)

La propagation se fait en deux étapes (Schéma II)^{31,106}



(Équation 20)

Dans le cas d'un HNBR, l'oxydation peut se propager à travers trois sites différents, que sont les liaisons C-H secondaires (en rose) et tertiaires en α de la fonction nitrile (en bleu) et les liaisons C-H allyliques (en vert) dans une moindre mesure (selon le taux d'hydrogénation du HNBR analysé).

La première étape est très rapide et quasi-indépendante de la température. La constante k_2 est de l'ordre $10^8 - 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. La deuxième étape est, quant à elle, beaucoup plus lente et thermo-activée. Sa constante de vitesse k_3 dépend dans un premier temps de la labilité de l'atome d'hydrogène sur la chaîne de polymère PH, puis, en second lieu, de la réactivité du radical peroxyde PO_2^\bullet .

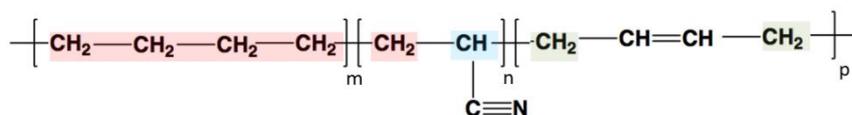


Figure 59: Structure chimique du HNBR (liaisons CH secondaires surlignées en rose, liaisons CH tertiaires surlignées en bleu et liaisons CH allyliques en vert)

Leur vitesse de réaction s'écrit:

$$r_i = k_{3i} [\text{PO}_2^\bullet][\text{P}_i\text{H}]$$

(Équation 21)

Avec l'index i , qui se réfère au type de liaisons C-H prises en considération. Les liaisons C-H secondaires, tertiaires et allyliques seront notées s , t et a respectivement. La probabilité que les liaisons secondaires soient impliquées dans l'attaque radicalaire peut s'exprimer comme ceci :

$$P_s = \frac{r_s}{r_s + r_t + r_a} = \frac{k_{3s} [\text{P}_s\text{H}]}{k_{3s} [\text{P}_s\text{H}] + k_{3t} [\text{P}_t\text{H}] + k_{3a} [\text{P}_a\text{H}]}$$

(Équation 22)

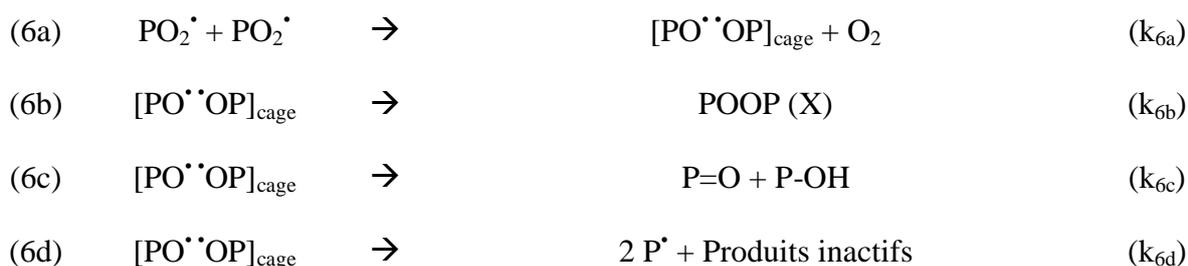
Les liaisons C-H allyliques sont de l'ordre de 10 à 50 fois plus réactives que les autres types de liaisons C-H.¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ Cependant, ces liaisons sont présentes en faible quantité dans le HNBR (le taux d'insaturation pouvant varier entre 0,5 wt% et 15 wt%). L'oxydation devrait donc se propager soit sur les C-H secondaires soit sur les C-H tertiaires en α de la fonction nitrile.¹⁰⁷⁻¹⁰⁹

Sans ajout d'antioxydants, la terminaison s'effectue par la recombinaison bimoléculaire de radicaux et implique trois réactions distinctes, représentées dans le schéma III. Les radicaux alkyles P^\bullet sont considérablement plus réactifs que les peroxydes PO_2^\bullet . L'ordre observé des constantes de vitesse est donc : $k_4 \gg k_5 \gg k_6$.¹¹⁰



(Équation 23)

Avec F qui désigne une double liaison, γ_4 et γ_5 les rendements de réticulation. Pour le polyéthylène (PE), il a été montré que la terminaison des radicaux PO_2^\bullet n'est pas très efficace.¹⁰⁹ La recombinaison bi-moléculaire des radicaux PO_2^\bullet est donnée ci-dessous. Le schéma IV décrit trois réactions compétitives qui consistent en une recombinaison des radicaux alcoyles PO^\bullet par couplage (6b), une dismutation (6c) ou diffusion hors de la cage pour réamorcer des chaînes d'oxydation.



(Équation 24)

Avec $[\text{PO}^\bullet\text{OP}]_{\text{cage}}$ qui désignent une paire de radicaux PO^\bullet en cage. Pour les élastomères polyènes, la deuxième source importante de propagation est l'addition des radicaux sur les doubles liaisons. Même si, ici, elles sont écrites comme intermoléculaires, dans le cas de certains élastomères comme le polyisoprène (IR), elles peuvent être aussi intramoléculaires (Equation 24)^{29,111-113}

Il est possible de stabiliser le HNBR contre l'oxydation thermique de deux façons différentes : diminuer la vitesse d'amorçage par décomposition des hydroperoxydes POOH par voie non radicalaire, diminuer la vitesse de propagation ou augmenter la vitesse de terminaison par piégeage ou désactivation des radicaux. Il existe des antioxydants de type phénoliques (AH) ou amine aromatique secondaire (NH) avec un atome d'hydrogène beaucoup plus labile que ceux des polymères hydrocarbonés, dont le radical A^\bullet ou N^\bullet est stabilisé par résonnance et est donc considéré comme pas très réactif c'est-à-dire incapable d'amorcer une nouvelle oxydation.^{31,36}

En conclusion, le mécanisme d'oxydation ((1) à (6d)) constitue un point de départ pour tenter de décrire la thermo-oxydation d'un HNBR stabilisé. C'est donc un système de sept équations différentielles non linéaires qui sera dérivé de ce schéma mécanistique. La résolution de ce système, au moyen d'algorithmes semi-implicites, donnera accès aux changements de concentration dans le temps de toutes les espèces réactives,¹¹⁰ comme par exemple : POOH, P[•], PO₂[•], [PO^{••}OP]_{cage}, PH, NH et N[•]. La quantité la plus pertinente pour vérifier la validité du modèle cinétique est l'absorption d'oxygène :

$$\bullet \quad \frac{d[\text{O}_2]}{dt}_{\text{Abs}} = k_2[\text{P}^{\bullet}][\text{O}_2] - k_{6a}[\text{PO}_2^{\bullet}]^2$$

(Équation 25)

Les concentrations de différents produits d'oxydation, requérant l'utilisation de rendements de formation, doivent être déterminées. Par exemple, les espèces carbonyles (cétones, aldéhydes, acides carboxyliques, esters, etc.) sont formées dans les réactions (1u), (1b), (6c) et (6d). Leur concentration peut être calculée comme ci-dessous :

$$\bullet \quad \frac{d[\text{P=O}]}{dt} = \gamma_1 k_{1u} [\text{POOH}] + \gamma_1 k_{1b} [\text{POOH}]^2 + 2\gamma_1 k_{1p} [\text{POOP}] + k_{6c} [\text{PO}^{\bullet\bullet}\text{OP}]_{\text{cage}} + 2\gamma_1 k_{6d} [\text{PO}^{\bullet\bullet}\text{OP}]_{\text{cage}}$$

(Équation 26)

Le rendement de formation γ_1 est identique dans les réactions (1u), (1b) et (6d) car les carbonyles sont formés par réarrangement rapide par coupure β des mêmes radicaux PO[•].

Pendant l'exposition thermique, le polymère consomme de l'oxygène et libère des produits volatils de faible masse molaire par rapide réarrangement (coupure β) des radicaux PO[•] au niveau des extrémités de chaîne dans les réactions (1u), (1b) et (6d). L'équation à l'équilibre entre la prise de masse due à l'incorporation d'oxygène et la perte de masse due à l'émission de composés volatils peut être écrite comme présenté ci-dessous :

$$\bullet \quad \frac{1}{m_0} \frac{dm}{dt} = \frac{32}{\rho_0} \{k_2[\text{P}^{\bullet}][\text{O}_2] - k_{6a}[\text{PO}_2^{\bullet}]^2\} - \frac{18 + \nu M_v}{\rho_0} \{k_{1u}[\text{POOH}] + k_{1b}[\text{POOH}]^2\} - \frac{2\nu M_v}{\rho_0} \{k_{6d}[\text{PO}^{\bullet\bullet}\text{OP}]_{\text{cage}}\}$$

(Équation 27)

Avec ρ_0 , la densité du polymère initial, V , une molécule moyenne de produit volatil et M_v la masse molaire et v le rendement de cette molécule respectivement.

Les coupures de chaîne et les actes de réticulation étant responsables des modifications de la structure macromoléculaire, il est possible de déduire leurs concentrations respectives à partir de l'évolution des quantités moléculaires. Les coupures de chaîne S résultent des réarrangements rapides par coupure β des radicaux PO^\bullet à d'autres endroits que sur les extrémités de chaîne dans les réactions (1u), (1b), coupure et (6d). Leur concentration peut s'exprimer comme présenté ci-dessous :

$$\bullet \quad \frac{dS}{dt} = \left\{ \gamma_S k_{1u} [POOH] + \gamma_S k_{1b} [POOH]^2 \right\} - \left\{ 2\gamma_S k_{6d} [PO^\bullet OP]_{cage} \right\}$$

(Équation 28)

Avec γ_S , le rendement en coupures de chaîne dans les réactions considérées.

Quant à la réticulation X , elle provient du couplage des radicaux dans les réactions (4), (5) et (6b). La concentration totale des actes de réticulation s'écrit comme présenté ci-dessous :

$$\bullet \quad \frac{dX}{dt} = \gamma_4 k_4 [P^\bullet]^2 + \gamma_5 k_5 [P^\bullet][PO_2^\bullet] + k_{6b} [PO^\bullet OP]_{cage}$$

(Équation 29)

Avec γ_4 et γ_5 , les rendements de réticulation dans les réactions de terminaison considérées.

V.2.2.2. Modifications à l'échelle macromoléculaire

Dans les réseaux élastomériques, S et X sont liés à la concentration des chaînes élastiquement actives entre deux nœuds de réticulation consécutifs et à la concentration de chaînes pendantes.¹¹⁵

Si les nœuds de réticulation sont tétrafonctionnels, chaque coupure de chaîne supprime une chaîne élastiquement active et crée deux chaînes pendantes. En revanche, chaque acte de réticulation crée deux nouvelles chaînes élastiquement actives. Les relations correspondantes peuvent être représentées par les Equations 30, 31 et 32 :

$$v = v_0 - S + 2X$$

(Équation 30)

$$b = b_0 + 2S$$

(Équation 31)

$$n = n_0 + X$$

(Équation 32)

Avec v_0 , v , n_0 , n , b_0 et b , : les concentrations respectives en chaînes élastiquement actives, en chaînes pendantes et en nœuds de réticulation avant et après vieillissement thermique.

La concentration initiale de chaînes pendantes est en fait la concentration des bouts de chaîne du polymère HNBR linéaire initial. Elle peut être représentée par l'Equation 33.

$$b_0 = \frac{2}{M_{n0}}$$

(Équation 33)

De plus, un réseau presque parfait (pour lequel $b_0 \ll v_0$) peut être décrit avec les concentrations initiales en nœuds de réticulation n_0 et en masse molaire moyenne entre deux nœuds de réticulation consécutifs M_{C0} comme présenté dans les équations 34 et 35.

$$n_0 = \frac{2}{f} v_0$$

(Équation 34)

$$M_{C0} = \frac{1}{v_0}$$

(Équation 35)

Avec f , la fonctionnalité des nœuds de réticulation. Si ce réseau est soumis à un processus de réticulation prédominant, la masse molaire moyenne entre deux nœuds de réticulation

consécutifs diminue avec le temps d'exposition. Dans ce cas, l'équation 36 reste valide, pendant toute la durée d'exposition.

$$M_c = \frac{1}{\nu}$$

(Équation 36)

V.2.2.3. Modifications à l'échelle macroscopique

A partir de M_c , il est possible de déterminer la valeur du module élastique correspondant à la pente de la partie linéaire d'une courbe de traction d'un élastomère. D'une manière plus générale, la théorie mécanique statistique permettant de modéliser l'élasticité d'un élastomère a été introduite par Flory et Rehner dans les années 40.¹¹⁶ Elle suppose que les nœuds de réticulations sont fixes dans l'espace et que les chaînes élastiques se déforment indépendamment les unes des autres. Quelques années plus tard, le modèle de réseau fantôme a été proposé.¹¹⁷ Ce modèle prend en compte la variation des nœuds de réticulation autour d'une position moyenne d'équilibre et une déformation affine. La relation entre la contrainte et l'allongement des élastomères peut s'exprimer de cette manière :¹¹⁷

$$\sigma = \frac{\rho RT}{M_c} \left(1 - \frac{2}{f}\right) \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right)$$

(Équation 37)

Avec, σ : la contrainte, ρ : la densité de l'élastomère, T : la température, R : la constante des gaz parfaits, M_c : la masse molaire moyenne des chaînes entre deux nœuds de réticulation consécutifs, λ : l'allongement de l'éprouvette (c'est-à-dire le rapport de la longueur de l'éprouvette étirée sur sa longueur initiale).

Cette équation donne la réponse mécanique en traction d'un élastomère jusqu'à son point de rupture de coordonnées (σ_b, λ_b) . L'expression de λ_b est déterminée en faisant l'hypothèse classique que la rupture se produit quand les chaînes élastiquement actives atteignent leur extension maximale et en prenant en compte leur tortuosité.¹¹⁸ Le critère général de rupture qui peut donc être proposé est celui-ci :

Chapitre I – Synthèse bibliographique

Avec, λ_{b0} et λ_b : les allongements à la rupture, M_{c0} et M_c la masse molaire moyenne entre deux nœuds de réticulation avant et après exposition thermique. M_{CY} serait la masse molaire moyenne du réseau complètement dégradé et α : une constante proche de l'unité.

La réponse mécanique en traction peut donc être déterminée en ajoutant une fonction sigmoïde F pour laquelle $F=1$ si $\lambda < \lambda_b$ et $F \rightarrow 0$ si $\lambda \geq \lambda_b$ (avec M_{c0} ; M_{CY} et λ_{b0} comme contribution). La relation correspondante est donnée ci-dessous :

$$\sigma = \frac{\rho RT}{M_c} \left(1 - \frac{2}{f}\right) \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right) F(M_c)$$

(Équation 38)

En conclusion, la modélisation cinétique développée ces dernières années au laboratoire PIMM a abouti sur un modèle chemo-mécanique permettant de prédire la durée de vie des élastomères exposés sous air à température basse à modérée (en dessous de 200 °C). Le modèle cinétique dérivé du schéma mécanistique donne accès à la cinétique des changements moléculaires et macromoléculaires (coupure de chaînes et actes de réticulation) permettant de calculer à leur tour la concentration en chaînes élastiquement actives, le module et l'allongement à la rupture. Ce modèle a d'ores et déjà été validé avec succès sur plusieurs autres élastomères : NR, IR, BR et EPDM.^{108,110,119,120}

$$\frac{\lambda_b - 1}{\lambda_{b0} - 1} = \left(\frac{M_c - M_{CY}}{M_{c0} - M_{CY}}\right)^\alpha \text{ (Équation 39)}$$

VI- Conclusion

Cette synthèse bibliographique s'est concentrée sur le HNBR : son utilisation, sa synthèse, ses propriétés physico-chimiques et mécaniques, son vieillissement thermique et en immersion dans un fluide hydrocarboné. Elle a également permis de rappeler un certain nombre de concepts de base dans le domaine du vieillissement : mécanismes d'oxydation, diffusion de fluide, des méthodes de prédictions de la durée de vie, cinétique chimique, etc.

Dans ce chapitre, le HNBR a été présenté comme un matériau saturé et modérément polaire, lui conférant des propriétés physico-chimiques performantes pour ses applications comme joint d'étanchéité ou tuyau moteur en contact avec les fluides hydrocarbonés à haute température. Le faible nombre de travaux portant sur ses mécanismes d'oxydation nous ont amené à décomposer la structure du HNBR afin d'étudier sa dégradation chimique avec plus de précision. En effet, le HNBR possède de longues unités polyéthyléniques dont la structure est similaire à celle d'un PE réticulé. Il possède également des unités acrylonitrile, dont l'oxydation a été très étudiée dans le cas du polyacrylonitrile (PAN). Dans le motif PE, l'amorçage de l'oxydation se fait par la décomposition des hydroperoxydes POOH et se propage par arrachement d'un hydrogène des méthylènes, dans le PAN, il semblerait que l'oxydation se propage par arrachement d'un hydrogène soit en α , soit en β de la fonction nitrile, la littérature présentant les deux possibilités. Cette question du site d'attaque sera abordée tout au long de cette étude. En revanche, la réaction d'amorçage n'est pas clairement détaillée. A l'échelle macromoléculaire, les chercheurs sont unanimes, c'est le processus de réticulation qui est largement prédominant au cours du vieillissement thermo-oxydant du HNBR, (augmentation de T_g et de la densité de réticulation) entraînant une dégradation des propriétés mécaniques (augmentation de la dureté, du module élastique et perte d'allongement à la rupture).

Concernant l'étude de la diffusion des fluides hydrocarbonés à travers la matrice HNBR, comme pour le NBR, plus le taux d'acrylonitrile est élevé, plus la résistance aux fluides est importante, du fait de la forte différence de polarité entre l'huile et le matériau d'analyse.

Chapitre I – Synthèse bibliographique

L'immersion dans un fluide provoque un ralentissement de la vitesse d'oxydation du matériau étant donné que le bain d'immersion est appauvri en oxygène. Cependant, à long terme, la matrice HNBR peut s'oxyder, ce qui peut entraîner une modification des interactions fluide-polymère.

Pour prédire la durée de vie du matériau, l'approche non empirique multi-échelle sera utilisée tout au long de cette étude.

VII- Références Bibliographiques

- (1) Klingender, R. C. *Handbook of Specialty Elastomers*; Taylor & Francis: Boca Raton, Fla., **2008**.
- (2) Tao, Z.; Viriyabanthorn, N.; Ghumman, B.; Barry, C.; Mead, J. Heat Resistant Elastomers. *Rubber Chem. Technol.* **2005**, 78 (3), 489–515. <https://doi.org/10.5254/1.3547893>.
- (3) Zhou, S.; Bai, H.; Wang, J. Hydrogenation of Acrylonitrile-Butadiene Rubber Latexes. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 91 (4), 2072–2078. <https://doi.org/10.1002/app.13229>.
- (4) Rempel, G. L.; McManus, N. T. (54) POLYMER HYDROGENATION PROCESS, **1991**, United States Patent (8).
- (5) Wideman, L. G. Process for Hydrogenation of Carbon-Carbon Double Bonds in an Unsaturated Polymer. CA1216598A **1984**.
- (6) Parker, D. K.; Roberts, R. F.; Schiessl, H. W. A New Process for the Preparation of Highly Saturated Nitrile Rubber in Latex Form. *Rubber Chem. Technol.* **1992**, 65 (1), 245–258. <https://doi.org/10.5254/1.3538604>.
- (7) Belt, J. W. A Process for the Preparation of a Hydrogenated Polymer. EP1539828B1 **2003**.
- (8) Wei, Z.; Wu, J.; Pan, Q.; Rempel, G. L. Direct Catalytic Hydrogenation of an Acrylonitrile-Butadiene Rubber Latex Using Wilkinson's Catalyst. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26 (22), 1768–1772. <https://doi.org/10.1002/marc.200500553>.
- (9) Parent, J. S.; McManus, N. T.; Rempel, G. L. $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ and $\text{RhH}(\text{PPh}_3)_4$ Catalyzed Hydrogenation of Acrylonitrile-Butadiene Copolymers. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35 (12), 4417–4423. <https://doi.org/10.1021/ie9506680>.
- (10) Nakagawa, T.; Toya, T.; Oyama, M. Ozone Resistance of Highly Saturated Nitrile Rubber (HNBR). *J. Elastomers Plast.* **1992**, 24 (3), 240–261. <https://doi.org/10.1177/009524439202400307>.
- (11) Sawada, H. *International Polymer Science and Technology*. **1994**, p 21.
- (12) Severe, G.; White, J. L. Physical Properties and Blend Miscibility of Hydrogenated Acrylonitrile-Butadiene Rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 78 (8), 1521–1529. <https://doi.org/10.1002/1097-4628>

- (13) Rosa, M. L.; Roos, A. Use of High Performance Elastomers in Cables for Offshore Platforms in Artic Regions. **2007**, 18.
- (14) Kaiser, A.; Lieber, S.; Salem, H.; Frenzel, U.; Hoch, M.; Liu, G. Therban® LT: Recent Developments of Low- Temperature HNBR and a Model for the Design of New Grades. 24, **2017**.
- (15) Stephens, H. L. *Elastomer Technology: Special Topics*; Rubber Division, American Chemical Society: Akron, OH., **2003**.
- (16) Braun, D.; Haufe, A.; Leiß, D.; Hellmann, G. P. Strain-Induced Crystallisation and Miscibility Behaviour of Hydrogenated Nitrile Rubbers. *Angew. Makromol. Chem.* **1992**, 202 (1), 143–158. <https://doi.org/10.1002/apmc.1992.052020109>.
- (17) Alcock, B.; Olafsen, K.; Huse, J.; Grytten, F. The Low Temperature Crystallization of Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber (HNBR). *Polym. Test.* **2018**, 66, 228–234. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.12.027>.
- (18) Thavamani, P.; Sen, A. K.; Khastgir, D.; Bhowmick, A. K. The Effect of Crosslink Density, Curing System, Filler and Resin on the Decomposition of Hydrogenated Nitrile Rubber and Its Blends. *Thermochim. Acta* **1993**, 219, 293–304. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(93\)80506-6](https://doi.org/10.1016/0040-6031(93)80506-6).
- (19) Sheng, C.; Hu, Z.; Martin, H.; Duan, Y.; Zhang, J. Effect of a Small Amount of Sulfur on the Physical and Mechanical Properties of Peroxide-Cured Fully Saturated HNBR Compounds. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, 132 (10), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.41612>.
- (20) Thavamani, P.; Bhowmick, A. K. Dynamic Mechanical Properties of Hydrogenated Nitrile Rubber: Effect of Cross-Link Density, Curing System, Filler and Resin. *J. Mater. Sci.* **1992**, 27 (12), 3243–3253. <https://doi.org/10.1007/BF01116020>.
- (21) Zhao, J.; Yang, R.; Iervolino, R.; Barbera, S. Investigation of Crosslinking in the Thermooxidative Aging of Nitrile-Butadiene Rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, 132 (3), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.41319>.
- (22) Bender, H.; Campomizzi, E. Improving the Heat Resistance of Hydrogenated Nitrile Rubber Compounds - Part 1: Aging Mechanisms for High Saturation Rubber Compounds. *KGK Kautsch. Gummi Kunststoffe* **2001**, 8.
- (23) Bhattacharjee, S.; Bhowmick, A. K.; Avasthi, B. N. Degradation of Hydrogenated Nitrile Rubber. *Polym. Degrad. Stab.* **1991**, 31 (1), 71–87. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(91\)90097-B](https://doi.org/10.1016/0141-3910(91)90097-B).
- (24) Balasooriya, W.; Schritteser, B.; Karunakaran, S.; Schlögl, S.; Pinter, G.; Schwarz, T.; Kadar, Z. Influence of Thermo-Oxidative Ageing of HNBR in Oil Field Applications. *Macromol. Symp.* **2017**, 373 (1), 1600093. <https://doi.org/10.1002/masy.201600093>.

Chapitre I – Synthèse bibliographique

- (25) Liu, G.; Hoch, M.; Wrana, C.; Kulbaba, K.; Liu, S.; Bi, W.; Zhao, S. Investigation of the Swelling Response and Quantitative Prediction for Hydrogenated Nitrile Rubber. *Polym. Test.* **2014**, *34*, 72–77. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.12.013>.
- (26) Promchim, J.; Kanking, S.; Niltui, P.; Wimolmala, E.; Sombatsompop, N. Swelling and Mechanical Properties of (Acrylonitrile-Butadiene Rubber)/(Hydrogenated Acrylonitrile-Butadiene Rubber) Blends with Precipitated Silica Filled in Gasohol Fuels. *J. Vinyl Addit. Technol.* **2016**, *22* (3), 239–246. <https://doi.org/10.1002/vnl.21417>.
- (27) Guo, J.; Chen, X.; Li, Z. Thermal Oil Aging Behavior of Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites under Free or Compression State. *J. Elastomers Plast.* **2018**, *50* (5), 448–462. <https://doi.org/10.1177/0095244317731950>.
- (28) Bolland, J. L.; Gee, G. Kinetic Studies in the Chemistry of Rubber and Related Materials. II. The Kinetics of Oxidation of Unconjugated Olefins. *Trans. Faraday Soc.* **1946**, *42*, 236. <https://doi.org/10.1039/TF9464200236>.
- (29) Bolland, J. L. Kinetics of Olefin Oxidation. *Q. Rev. Chem. Soc.* **1949**, *3* (1), 1. <https://doi.org/10.1039/QR9490300001>.
- (30) Calvert, J. G.; Pitts, J. N. *Photochemistry*; Wiley: New York, **1966**.
- (31) Kamiya; Niki. Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers, Chap. Oxidative Degradation; **1978**.
- (32) Reich, L.; Stivala, S. S. *Autoxidation of Hydrocarbons and Polyolefins: Kinetics and Mechanisms*; Marcel Dekker, **1969**.
- (33) Achimsky, L.; Audouin, L.; Verdu, J.; Rychly, J.; Matisova-Rychla, L. On a Transition at 80 °C in Polypropylene Oxidation Kinetics. *Polym. Degrad. Stab.* **1997**, *58* (3), 283–289. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00059-1](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00059-1).
- (34) Achimsky, L. Etude Cinétique de La Thermo-Oxydation Du Polypropylène, Thèse de Doctorat, **1996**.
- (35) Colin, X.; Fayolle, B.; Audouin, L.; Verdu, J. About a Quasi-Universal Character of Unstabilised Polyethylene Thermal Oxidation Kinetics. *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *80* (1), 67–74. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00384-1](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00384-1).
- (36) Iring, M.; Tudos, F. Thermal Oxidation of Polyethylene and Polypropylene: Effects of Chemical Structure and Reaction Conditions on the Oxidation Process. *Prog. Polym. Sci.* **1990**, *15* (2), 217–262. [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(90\)90029-Z](https://doi.org/10.1016/0079-6700(90)90029-Z).
- (37) Adams, J. H.; Goodrich, J. E. Analysis of Nonvolatile Oxidation Products of Polypropylene. II. Process Degradation. *J. Polym. Sci. [A1]* **1970**, *8* (5), 1269–1277. <https://doi.org/10.1002/pol.1970.150080519>.

- (38) Gugumus, F. Physico-Chemical Aspects of Polyethylene Processing in an Open Mixer. Part 20: Additional Product Yields on Bimolecular Hydroperoxide Decomposition with an Alcohol Group. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91* (6), 1346–1355. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.07.015>.
- (39) Delor, F.; Teissedre, G.; Baba, M.; Lacoste, J. Ageing of EPDM—2. Role of Hydroperoxides in Photo- and Thermo-Oxidation. *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *60* (2–3), 321–331. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00087-6](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00087-6).
- (40) Mall, J. Post-c-Irradiation Reactions in Vitamin E Stabilised and Unstabilised HDPE. **2001**, 11.
- (41) Decker, C.; Mayo, F. R.; Richardson, H. Aging and Degradation of Polyolefins. III. Polyethylene and Ethylene–Propylene Copolymers. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1973**, *11* (11), 2879–2898. <https://doi.org/10.1002/pol.1973.170111110>.
- (42) Khelidj, N. Ageing of Cable Insulators Made of Polyethylene in Nuclear Environment, **2006** 280.
- (43) Standage, A. E.; Matkowsky, R. D. Thermal Oxidation of Polyacrylonitrile. *Eur. Polym. J.* **1971**, *7* (7), 775–783. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(71\)90043-7](https://doi.org/10.1016/0014-3057(71)90043-7).
- (44) Grassie, N.; Hay, J. N. Thermal Coloration and Insolubilization in Polyacrylonitrile. *J. Polym. Sci.* **1962**, *56* (163), 189–202. <https://doi.org/10.1002/pol.1962.1205616316>.
- (45) Houtz, R. C. “Orlon” Acrylic Fiber: Chemistry and Properties. *Text. Res. J.* **1950**, *20* (11), 786–801. <https://doi.org/10.1177/004051755002001107>.
- (46) Peebles, L. H. On the Chromophore of Polyacrylonitrile. *J. Polym. Sci. [A1]* **1967**, *5* (10), 2637–2640. <https://doi.org/10.1002/pol.1967.150051014>.
- (47) Schurz, J. Discoloration Effects in Acrylonitrile Polymers. *J. Polym. Sci.* **1958**, *28* (117), 438–439. <https://doi.org/10.1002/pol.1958.1202811724>.
- (48) Mailhot, B.; Gardette, J.-L. Mechanism of Thermolysis, Thermooxidation and Photooxidation of Polyacrylonitrile. *Polym. Degrad. Stab.* **1994**, *44* (2), 223–235. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(94\)90167-8](https://doi.org/10.1016/0141-3910(94)90167-8).
- (49) Brandrup, J. On the Chromophore of Polyacrylonitrile. V. The Oxidation of Isobutyronitrile. *Macromolecules* **1968**, *1* (1), 72–79. <https://doi.org/10.1021/ma60001a013>.
- (50) Grassie, N.; McGuchan, R. Pyrolysis of Polyacrylonitrile and Related Polymers—VI. Acrylonitrile Copolymers Containing Carboxylic Acid and Amide Structures. *Eur. Polym. J.* **1972**, *8* (2), 257–269. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(72\)90032-8](https://doi.org/10.1016/0014-3057(72)90032-8).

- (51) Park, O.-K.; Lee, S.; Joh, H.-I.; Kim, J. K.; Kang, P.-H.; Lee, J. H.; Ku, B.-C. Effect of Functional Groups of Carbon Nanotubes on the Cyclization Mechanism of Polyacrylonitrile (PAN). *Polymer* **2012**, *53* (11), 2168–2174. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.03.031>.
- (52) Grassie, N.; McGuchan, R. Pyrolysis of Polyacrylonitrile and Related Polymers—IV. Thermal Analysis of Polyacrylonitrile in the Presence of Additives. *Eur. Polym. J.* **1971**, *7* (11), 1503–1514. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(71\)90019-X](https://doi.org/10.1016/0014-3057(71)90019-X).
- (53) Brandrup, J.; Peebles, L. H. On the Chromophore of Polyacrylonitrile. IV. Thermal Oxidation of Polyacrylonitrile and Other Nitrile-Containing Compounds. *Macromolecules* **1968**, *1* (1), 64–72. <https://doi.org/10.1021/ma60001a012>.
- (54) Grassie, N.; McGuchan, R. Pyrolysis of Polyacrylonitrile and Related Polymers—V. Thermal Analysis of α -Substituted Acrylonitrile Polymers. *Eur. Polym. J.* **1972**, *8* (2), 243–255. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(72\)90031-6](https://doi.org/10.1016/0014-3057(72)90031-6).
- (55) Friedlander, H. N.; Peebles, L. H.; Brandrup, J.; Kirby, J. R. On the Chromophore of Polyacrylonitrile. VI. Mechanism of Color Formation in Polyacrylonitrile. *Macromolecules* **1968**, *1* (1), 79–86. <https://doi.org/10.1021/ma60001a014>.
- (56) Watt, W.; Johnson, W. Mechanism of Oxidation of Polyacrylonitrile Fibres. *Nature* **1975**, *257* (5523), 210–212. <https://doi.org/10.1038/257210a0>.
- (57) Kharasch, M. S.; Sosnovsky, G. Oxidative Reactions of Nitriles—I. *Tetrahedron* **1958**, *3* (2), 97–104. [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(58\)80001-0](https://doi.org/10.1016/0040-4020(58)80001-0).
- (58) Kharasch, M. S.; Sosnovsky, G. Oxidative Reactions of Nitriles—II. *Tetrahedron* **1958**, *3* (2), 105–112. [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(58\)80002-2](https://doi.org/10.1016/0040-4020(58)80002-2).
- (59) Kharasch, M. S.; Kane, S. S.; Brown, H. C. Carboxylation. II. The Reaction of Oxalyl Chloride with Unsaturated Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64* (2), 333–334. <https://doi.org/10.1021/ja01254a033>.
- (60) Kharasch, M. S.; Kane, S. S.; Brown, H. C. Carboxylation. III. The Peroxide-Catalyzed Reaction of Oxalyl Chloride with the Side-Chains of Alkyl Hydrocarbons. A Preliminary Study of the Relative Reactivity of Free Radicals. *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64* (7), 1621–1624. <https://doi.org/10.1021/ja01259a041>.
- (61) Kharasch, M. S.; Brown, H. C. Carboxylation. ¹ I. The Photochemical and Peroxide-Catalyzed Reactions of Oxalyl Chloride with Paraffin Hydrocarbons ². *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64* (2), 329–333. <https://doi.org/10.1021/ja01254a032>.
- (62) Daley, R. F.; Daley, S. J. *Organic Chemistry*; Brown Co, US, 978-0697350909 **2005**.

- (63) Ghorpade, R. V.; Cho, D. W.; Hong, S. C. Effect of Controlled Tacticity of Polyacrylonitrile (Co)Polymers on Their Thermal Oxidative Stabilization Behaviors and the Properties of Resulting Carbon Films. *Carbon* **2017**, *121*, 502–511. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.015>.
- (64) Fu, Z.; Gui, Y.; Cao, C.; Liu, B.; Zhou, C.; Zhang, H. Structure Evolution and Mechanism of Polyacrylonitrile and Related Copolymers during the Stabilization. *J. Mater. Sci.* **2014**, *49* (7), 2864–2874. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7992-3>.
- (65) Xue, Y.; Liu, J.; Liang, J. Correlative Study of Critical Reactions in Polyacrylonitrile Based Carbon Fiber Precursors during Thermal-Oxidative Stabilization. *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, *98* (1), 219–229. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.10.018>.
- (66) Giese, U.; Schwarzendahl, C.; Kautz, S. Aging of NBR and HNBR-Materials -Chemistry and Characterization, **2013**, 4.
- (67) Alcock, B.; Peters, T. A.; Gaarder, R. H.; Jørgensen, J. K. The Effect of Hydrocarbon Ageing on the Mechanical Properties, Apparent Crosslink Density and CO₂ Diffusion of a Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber (HNBR). *Polym. Test.* **2015**, *47*, 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.07.007>.
- (68) Liu, G.; Hoch, M.; Wrana, C.; Kulbaba, K.; Qiu, G. A New Way to Determine the Three-Dimensional Solubility Parameters of Hydrogenated Nitrile Rubber and the Predictive Power. *Polym. Test.* **2013**, *32* (6), 1128–1134. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.07.001>.
- (69) Liu, X.; Zhao, J.; Yang, R.; Iervolino, R.; Barbera, S. Thermal Aging of Hydrogenated Nitrile Rubber – Loss of Additives and Its Influence on Elasticity Maintenance. *Polimery* **2017**, *62* (7/8), 588–598. <https://doi.org/10.14314/polimery.2017.588>.
- (70) Campomizzi, E. C.; Bender, H. Improving the Heat Resistance of Hydrogenated Nitrile Rubber Compounds - Part 2: Effect of a Novel Heat Stabilizer Additive on the Heat Resistance of HNBR. *KGK Kautsch. Gummi Kunststoffe* **2001**, 8.
- (71) Kömmling, A.; Jaunich, M.; Pourmand, P.; Wolff, D.; Hedenqvist, M. Analysis of O-Ring Seal Failure under Static Conditions and Determination of End-of-Lifetime Criterion. *Polymers* **2019**, *11* (8), 1251. <https://doi.org/10.3390/polym11081251>.
- (72) Kömmling, A.; Jaunich, M.; Wolff, D. Effects of Heterogeneous Aging in Compressed HNBR and EPDM O-Ring Seals. *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *126*, 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.01.012>.
- (73) Vittitow, M. P. An Overview of DLO Modeling and Relevance for Polymer Aging Predictions. **2016**, 37.
- (74) Liu, G.; Hoch, M.; Liu, S.; Kulbaba, K.; Qiu, G. Quantitative Exploration of the Swelling Response for Carbon Black Filled Hydrogenated Nitrile Rubber with Three-Dimensional Solubility Parameters. *Polym. Bull.* **2015**, *72* (8), 1961–1974. <https://doi.org/10.1007/s00289-015-1383-7>.

Chapitre I – Synthèse bibliographique

- (75) Crank; Park. *Diffusion in Polymers*, Academic Press.; London and New York, **1968**.
- (76) Hansen, C. M. Diffusion in Polymers. *Polym. Eng. Sci.* **1980**, *20* (4), 252–258. <https://doi.org/10.1002/pen.760200405>.
- (77) Krevelen, D. W. van; Nijenhuis, K. te. *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure: Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, 4th, completely rev. ed ed.; Elsevier: Amsterdam, **2009**.
- (78) Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*, 2d ed.; Clarendon Press: Oxford, [Eng], **1975**.
- (79) Klopffer, M. H.; Flaconneche, B. Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review. *Oil Gas Sci. Technol.* **2001**, *56* (3), 223–244. <https://doi.org/10.2516/ogst:2001021>.
- (80) Benjelloun-Dabaghi, Z. Analyse de Quelques Modèles de Diffusion 1D Non Linéaire Des Gaz Dans Les Polymères : Identification à Partir de Données Expérimentales. *Oil Gas Sci. Technol.* **2001**, *56* (3), 279–293. <https://doi.org/10.2516/ogst:2001024>.
- (81) Colin, X.; Fayolle, B.; Audouin, L.; Verdu, J. Phénomènes de Transport Des Stabilisants Dans Les Polyoléfines: Partie II : Solubilité. *Matér. Tech.* **2003**, *91* (1–2), 9–14. <https://doi.org/10.1051/mattech/200391010009>.
- (82) Billingham. “Physical Chemistry of Polymer Oxidation and Stabilization” in Atmospheric Oxidation and Antioxidants; Amsterdam, **1993**; Vol. 2, pp 219–278.
- (83) Rapoport, N. Ya.; Shlyapnikov, Yu. A.; Gromov, B. A.; Dubinskii, V. Z. The Influence of the Supermolecular Structure of Isotactic Polypropylene on the Solubility and the Diffusion of Antioxidants. *Polym. Sci. USSR* **1972**, *14* (7), 1727–1733. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(72\)90269-9](https://doi.org/10.1016/0032-3950(72)90269-9).
- (84) Moisan, J. Y. Diffusion des additifs du polyethylene—I. *Eur. Polym. J.* **1980**, *16* (10), 979–987. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(80\)90180-9](https://doi.org/10.1016/0014-3057(80)90180-9).
- (85) Al-Malaika, S. Mechanisms of Antioxidant Action and Stabilisation Technology—The Aston Experience. *Polym. Degrad. Stab.* **1991**, *34* (1–3), 1–36. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(91\)90109-5](https://doi.org/10.1016/0141-3910(91)90109-5).
- (86) Deroiné, M.; Le Duigou, A.; Corre, Y.-M.; Le Gac, P.-Y.; Davies, P.; César, G.; Bruzard, S. Accelerated Ageing and Lifetime Prediction of Poly(3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate) in Distilled Water. *Polym. Test.* **2014**, *39*, 70–78. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.07.018>.
- (87) Barrer, R. M. Measurement of Diffusion and Thermal Conductivity “Constants” in Non-Homogeneous Media, and in Media Where These “Constants” Depend Respectively on Concentration or Temperature. *Proc. Phys. Soc.* **1946**, *58* (3), 321–331. <https://doi.org/10.1088/0959-5309/58/3/313>.

Chapitre I – Synthèse bibliographique

- (88) Aitken, A.; Barrer, R. M. Transport and Solubility of Isomeric Paraffins in Rubber. *Trans. Faraday Soc.* **1955**, *51*, 116. <https://doi.org/10.1039/tf9555100116>.
- (89) Prager, S.; Long, F. A. Diffusion of Hydrocarbons in Polyisobutylene ¹. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73* (9), 4072–4075. <https://doi.org/10.1021/ja01153a004>.
- (90) Clément, R.; Jonquières, A.; Sarti, I.; Sposata, M. F.; Custal Teixidor, M. A.; Lochon, P. Original Structure–Property Relationships Derived from a New Modeling of Diffusion of Pure Solvents through Polymer Membranes. *J. Membr. Sci.* **2004**, *232* (1–2), 141–152. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.12.009>.
- (91) Brun, J. P.; Larchet, C.; Melet, R.; Bulvestre, G. Modelling of the Pervaporation of Binary Mixtures through Moderately Swelling, Non-Reacting Membranes. *J. Membr. Sci.* **1985**, *23* (3), 257–283. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)83146-4](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)83146-4).
- (92) Qian, Y.; Xiao, H.; Nie, M.; Zhao, Y.; Luo, Y.; Gong, S. Lifetime Prediction and Aging Behaviors of Nitrile Butadiene Rubber under Operating Environment of Transformer, **2018**, 10.
- (93) Liu, X.; Zhao, J.; Yang, R.; Iervolino, R.; Barbera, S. Effect of Lubricating Oil on Thermal Aging of Nitrile Rubber. *Polym. Degrad. Stab.* **2018**, *151*, 136–143. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.03.004>.
- (94) Buckley, G. S.; Roland, C. M. Influence of Liquid Media on Lifetime Predictions of Nitrile Rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131* (11), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.40296>.
- (95) Linde, E.; Blomfeldt, T. O. J.; Hedenqvist, M. S.; Gedde, U. W. Long-Term Performance of a DEHP-Containing Carbon-Black-Filled NBR Membrane. *Polym. Test.* **2014**, *34*, 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.12.011>.
- (96) Wise, J.; Gillen, K. T.; Clough, R. L. An Ultrasensitive Technique for Testing the Arrhenius Extrapolation Assumption for Thermally Aged Elastomers. *Polym. Degrad. Stab.* **1995**, *49* (3), 403–418. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(95\)00137-B](https://doi.org/10.1016/0141-3910(95)00137-B).
- (97) Gillen, K. T.; Bernstein, R.; Celina, M. The Challenges of Accelerated Aging Techniques for Elastomer Lifetime Predictions. *12*, **2015**, 17.
- (98) Pazur, R. J.; Cormier, J. G. THE EFFECT OF ACRYLONITRILE CONTENT ON THE THERMO-OXIDATIVE AGING OF NITRILE RUBBER. *Rubber Chem. Technol.* **2014**, *87* (1), 53–69. <https://doi.org/10.5254/rct.13.87937>.
- (99) Audouin, L.; Colin, X.; Fayolle, B.; Verdu, J. Sur l'utilisation de La Loi d'Arrhenius Dans Le Domaine Du Vieillissement Des Polymères. *Matér. Tech.* **2007**, *95* (3), 167–177. <https://doi.org/10.1051/mattech:2008001>.
- (100) Koerner, R. M.; Lord, A. E.; Hsuan, Y. H. Arrhenius Modeling to Predict Geosynthetic Degradation. *Geotext. Geomembr.* **1992**, *11* (2), 151–183. [https://doi.org/10.1016/0266-1144\(92\)90042-9](https://doi.org/10.1016/0266-1144(92)90042-9).

- (101) Colin, X.; Verdu, J. Strategy for Studying Thermal Oxidation of Organic Matrix Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2005**, *65* (3–4), 411–419. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.09.011>.
- (102) Mitchell, M. R.; Link, R. E.; Verdu, J.; Colin, X.; Fayolle, B.; Audouin, L. Methodology of Lifetime Prediction in Polymer Aging. *J. Test. Eval.* **2007**, *35* (3), 100477. <https://doi.org/10.1520/JTE100477>.
- (103) Le Saux, V.; Le Gac, P. Y.; Marco, Y.; Calloch, S. Limits in the Validity of Arrhenius Predictions for Field Ageing of a Silica Filled Polychloroprene in a Marine Environment. *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, *99*, 254–261. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.10.027>.
- (104) Langlois, V.; Audouin, L.; Verdu, J.; Courtois, P. Thermooxidative Aging of Crosslinked Linear Polyethylene: Stabilizer Consumption and Lifetime Prediction. *Polym. Degrad. Stab.* **1993**, *40* (3), 399–409. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(93\)90150-H](https://doi.org/10.1016/0141-3910(93)90150-H).
- (105) Colin, X.; Marais, C.; Verdu, J. Thermal Oxidation Kinetics for a Poly(Bismaleimide). *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82* (14), 3418–3430. <https://doi.org/10.1002/app.2203>.
- (106) Korcek, S.; Chenier, J. H. B.; Howard, J. A.; Ingold, K. U. Absolute Rate Constants for Hydrocarbon Autoxidation. XXI. Activation Energies for Propagation and the Correlation of Propagation Rate Constants with Carbon–Hydrogen Bond Strengths. *Can. J. Chem.* **1972**, *50* (14), 2285–2297. <https://doi.org/10.1139/v72-365>.
- (107) François-Heude, A.; Richaud, E.; Guinault, A.; Desnoux, E.; Colin, X. Impact of Oxygen Transport Properties on Polypropylene Thermal Oxidation, Part 1: Effect of Oxygen Solubility. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132* (5), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.41441>.
- (108) Colin, X.; Audouin, L.; Verdu, J.; Le Huy, M. Kinetic Modelling of the Thermal Oxidation of Polyisoprene Elastomers. Part 2: Effect of Sulfur Vulcanization on Mass Changes and Thickness Distribution of Oxidation Products during Thermal Oxidation. *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, *92* (5), 898–905. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.01.004>.
- (109) Khelidj, N.; Colin, X.; Audouin, L.; Verdu, J.; Monchy-Leroy, C.; Prunier, V. Oxidation of Polyethylene under Irradiation at Low Temperature and Low Dose Rate. Part II. Low Temperature Thermal Oxidation. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91* (7), 1598–1605. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.09.012>.
- (110) Colin, X.; Audouin, L.; Verdu, J. Determination of Thermal Oxidation Rate Constants by an Inverse Method. Application to Polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *86* (2), 309–321. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.04.022>.
- (111) Bevilacqua, E. M. Chain Scission in the Oxidation of Hevea. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77* (20), 5394–5395. <https://doi.org/10.1021/ja01625a057>.
- (112) Bevilacqua, E. M.; English, E. S. The Scission Step in Hevea Oxidation. *J. Polym. Sci.* **1961**, *49* (152), 495–505. <https://doi.org/10.1002/pol.1961.1204915229>.

Chapitre I – Synthèse bibliographique

- (113) Mayo, F. R. Some New Ideas on Oxidation. *Ind. Eng. Chem.* **1960**, 52 (7), 614–618. <https://doi.org/10.1021/ie50607a035>.
- (114) Shelton. Stabilization against Thermal Oxidation, in: *Polymer Stabilization*; **1971**; p 67.
- (115) Saito, O.; Kang, H. Y.; Dole, M. Theory of Gel—Dose Curves for Polymers Undergoing Simultaneous Crosslinking and Scission. *J. Chem. Phys.* **1967**, 46 (9), 3607–3616. <https://doi.org/10.1063/1.1841265>.
- (116) Flory, P. J. Molecular Theory of Rubber Elasticity. **1968**, 12.
- (117) James, H. M.; Guth, E. Theory of the Elastic Properties of Rubber. *J. Chem. Phys.* **1943**, 11 (10), 455–481. <https://doi.org/10.1063/1.1723785>.
- (118) Wu, S. Chain Structure and Entanglement. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1989**, 27 (4), 723–741. <https://doi.org/10.1002/polb.1989.090270401>.
- (119) Colin, X. Modélisation cinétique de la thermo-oxydation de matériaux polymères et composites à hautes performances thermomécaniques. **2000**, 176.
- (120) Colin, X.; Hassine, M. B.; Nait-Abelaziz, M. Chemo-Mechanical Model For Predicting The Lifetime Of EPDM Rubbers. *Rubber Chem. Technol.* **2019**. <https://doi.org/10.5254/rct.19.81469>.

MATERIAUX ET METHODES

I-	Introduction	114
II-	Matériaux, formulations et échantillonnage	115
II.1.	Gomme HNBR	115
II.1.1.	HNBR à fort taux d'acrylonitrile (Taux d'acrylonitrile ≥ 24 wt%).....	115
II.1.2.	HNBR a bas taux d'acrylonitrile (≤ 24 wt%)	116
II.2.	Formulations et échantillonnage	116
II.2.1.	Formulations	116
II.2.2.	Mise en forme et échantillonnage.....	118
II.3.	Conditions d'exposition.....	121
II.3.1.	Vieillessement thermique aérobie	122
II.3.2.	Vieillessement thermique anaérobie	123
III-	Techniques de caractérisation physico-chimique	125
III.1.	Analyse locale de l'oxydation	125
III.1.1.	Echelle moléculaire	126
III.1.2.	Echelle macromoléculaire	134
III.1.3.	Echelle macroscopique.....	142
III.2.	Analyse globale de l'oxydation	143
III.2.1.	Rappel : les trois différents types d'échantillonnage.....	143
III.2.2.	Profils d'oxydation	144
III.2.3.	Essais mécaniques de traction	150
III.2.4.	Gravimétrie sur échantillons épais	152
IV-	Références bibliographiques	153

I- Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les matériaux utilisés dans le cadre de cette thèse, ainsi que de décrire les conditions d'exposition choisies pour réaliser les vieillissements thermiques sous air et dans un fluide hydrocarboné. A la suite de quoi, seront présentées les techniques analytiques permettant la caractérisation physico-chimique et mécanique du HNBR au cours de son vieillissement.

II- Matériaux, formulations et échantillonnage

II.1. Gomme HNBR

II.1.1. HNBR à fort taux d'acrylonitrile (Taux d'acrylonitrile ≥ 24 wt%)

Le HNBR (**H**ydrogenated **N**itrile **B**utadiene **R**ubber) est un copolymère d'acrylonitrile et de butadiène hydrogéné dont la structure chimique est représentée sur la Figure 60. Comme son nom l'indique, il est composé d'une unité butadiène hydrogénée qui lui confère une grande résistance thermique¹ ainsi que d'une unité acrylonitrile qui, du fait de sa polarité, lui permet de résister aux fluides hydrocarbonés¹ tels que les huiles moteurs et les fluides pétroliers. Même si les unités éthyle peuvent casser la cristallisation des chaînes polyéthyléniques à basse température, elles ne sont pas désirées et sont des défauts de synthèse (pendant la polymérisation du NBR) du HNBR.²

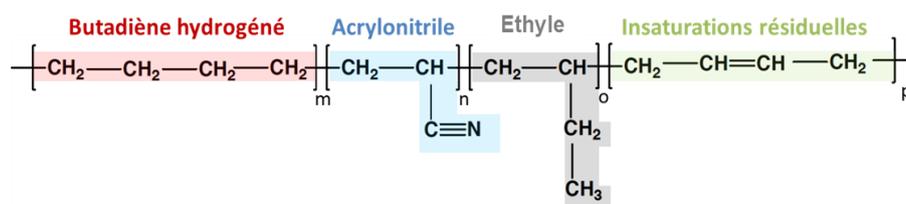


Figure 60: Structure chimique du HNBR

Avec, m: nombre d'unités hydrogénées; n: nombre d'unités acrylonitrile; o: nombre d'unités éthyle et p: nombre d'insaturations **résiduelles**.

II.1.2. HNBR a bas taux d'acrylonitrile (≤ 24 wt%)

A bas taux d'acrylonitrile (≤ 24 wt%), les fournisseurs de gommes crues synthétisent un terpolymère d'HNBR, comprenant une unité de butadiène hydrogénée, une unité acrylonitrile mais également une unité acrylate (Figure 61).³

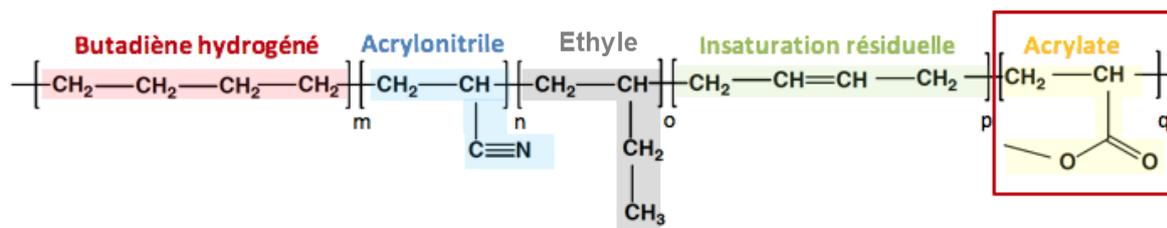


Figure 61: Structure chimique du HNBR a bas taux d'acrylonitrile (≤ 24 wt%)

Avec, m: nombre d'unités hydrogénées; n: nombre d'unités acrylonitrile; o: nombre d'unités éthyle; p: nombre d'insaturations **résiduelles** et q: nombre d'unités acrylate.

Il s'agit d'un grade de HNBR utilisé spécifiquement pour la résistance physico-chimique à basse température.³ En effet, les chaînes polyéthyléniques étant plus nombreuses qu'à plus fort taux d'acrylonitrile, des unités acrylates sont ajoutées au motif butadiène hydrogéné-acrylonitrile afin d'empêcher la cristallisation de ces chaînes. Par ailleurs, les unités éthyle présentées comme des défauts de synthèse, aident elles aussi à mieux résister à basse température, de la même manière que l'unité acrylate, grâce à sa chaîne latérale.²

II.2. Formulations et échantillonnage

II.2.1. Formulations

Les gommes crues de HNBR ont été fournies par la société japonaise ZEON CORPORATION (Zetpol[®]). Les matériaux HNBR formulés à partir de cette gomme crue ont été réalisés au LRCCP. Ils sont tous réticulés au peroxyde.

Tableau 3: Formulations des HNBR Étudiés

pce / wt%	Taux d'ACN	Peroxyde	ZnO	Antioxydant	Plastifiant	Noir de Carbone
Formulation 1	36	8 / 7,4				
Formulation 2	17, 36, 44*	8 / 6,4	3 / 2,7			
Formulation 3	36	8 / 6,3	3 / 2,7	1,5 / 1,3		
Formulation 4	36	8 / 3,75	3 / 1,6	1,5 / 0,8	5 / 2,7	70 / 37,5

*Gomme crue de HNBR à 36 wt% : Zetpol 2000 – Gomme crue de HNBR à 17 wt% : Zetpol 4300 – Gomme crue de HNBR à 44 wt% : Zetpol 1000.

Le Tableau 3 rassemble les quatre formulations des matériaux HNBR étudiés. La première formulation correspond au HNBR réticulé au peroxyde ne contenant aucun additif. Avec ce matériau modèle, il est possible d'identifier avec plus de clarté les mécanismes de vieillissement du HNBR, potentiellement masqués par l'ajout d'additif.

La deuxième formulation contient en plus du HNBR réticulé au peroxyde, de l'oxyde de zinc (ZnO) habituellement utilisé comme aide à la réticulation au soufre⁴⁻⁶, mais les formulateurs industriels l'incluent aussi dans des formulations réticulées au peroxyde dans le but de mieux les stabiliser contre l'oxydation.^{7,8} Cette deuxième formulation permettra de vérifier expérimentalement les hypothèses avancées dans la littérature sur un éventuel effet du ZnO.

Par ailleurs, trois versions de la formulation 2 (a, b, c) ont été réalisées avec trois taux d'acrylonitrile différents (17 wt%, 36 wt% et 44 wt%) afin d'étudier l'impact de cette unité structurale sur le vieillissement du HNBR.

Dans la troisième formulation, un antioxydant a été ajouté. C'est une diphénylamine (4,4'-Bis (α,α-Diméthyl Diphénylamine)) dont la structure est représentée sur la Figure 62. La présence d'antioxydant étant nécessaire dans un matériau industriel, cette formulation permettra de vérifier l'efficacité de la stabilisation.

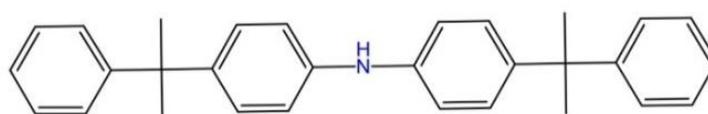


Figure 62: Structure chimique de l'antioxydant (4,4'-BIS (α,α-diméthylbenzyl diphénylamine))

La quatrième formulation est couramment utilisée dans l'industrie. Elle contient de l'oxyde de zinc, de l'antioxydant, mais également du plastifiant (Figure 63) et du noir de carbone (N774). Il était important, dans le cadre de cette étude, de faire vieillir une formulation représentative d'un matériau industriel, afin d'analyser (avec l'appui des données des formulations précédentes) les effets combinés des différents additifs.

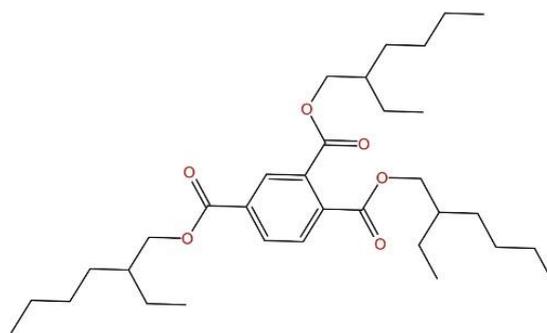


Figure 63: Structure chimique du plastifiant TOTM (Tris (2-ethylhexyl) trimellitate)

II.2.2. Mise en forme et échantillonnage

La mise en forme des matériaux (mélangeage, calandrage et moulage) a été réalisée selon la norme NF ISO 2393 au LRCCP (Laboratoire de Recherches et de Contrôle du Caoutchouc et des Plastiques). L'étape de réticulation étant réalisée pendant le moulage par compression, un essai rhéométrique (MDR2000 à 170 °C, selon la norme ISO 6502) a permis d'établir les conditions de cisaillement optimales des mélanges formulés. Cet essai permet de mesurer le temps nécessaire pour atteindre 98% du couple maximal, également appelé temps de réticulation (t_{98}). Dans le cadre de cette étude, le temps de réticulation optimal (t_{98}) était de 12 min à 170 °C. La pression de moulage était de 210 bars et celle de dégazage de 120 bars. Par ce moulage par compression, ont été obtenues des plaques réticulées au peroxyde avec les dimensions suivantes (identiques pour toutes les formulations) :

II.2.2.1. 300x300x2 mm (échantillons épais)

Essais mécaniques de traction

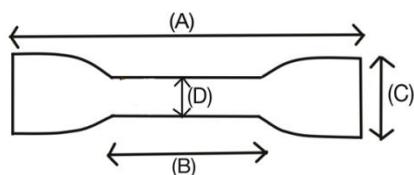


Figure 64: Emporte-pièce pour éprouvette haltère H2

(Longueur totale (A) : 75 mm, longueur utile (B) : 25,4 mm, largeur de tête (C) : 12,5 mm, largeur utile (D) : 4,04 mm, et épaisseur : 2 mm).

Des éprouvettes haltères de type H2 dont le schéma est représenté sur la Figure 64 ont été utilisées pour réaliser des tests de traction, mais aussi pour étudier les profils d'oxydation. La technique d'échantillonnage est expliquée ci-dessous.

Détermination des profils d'oxydation

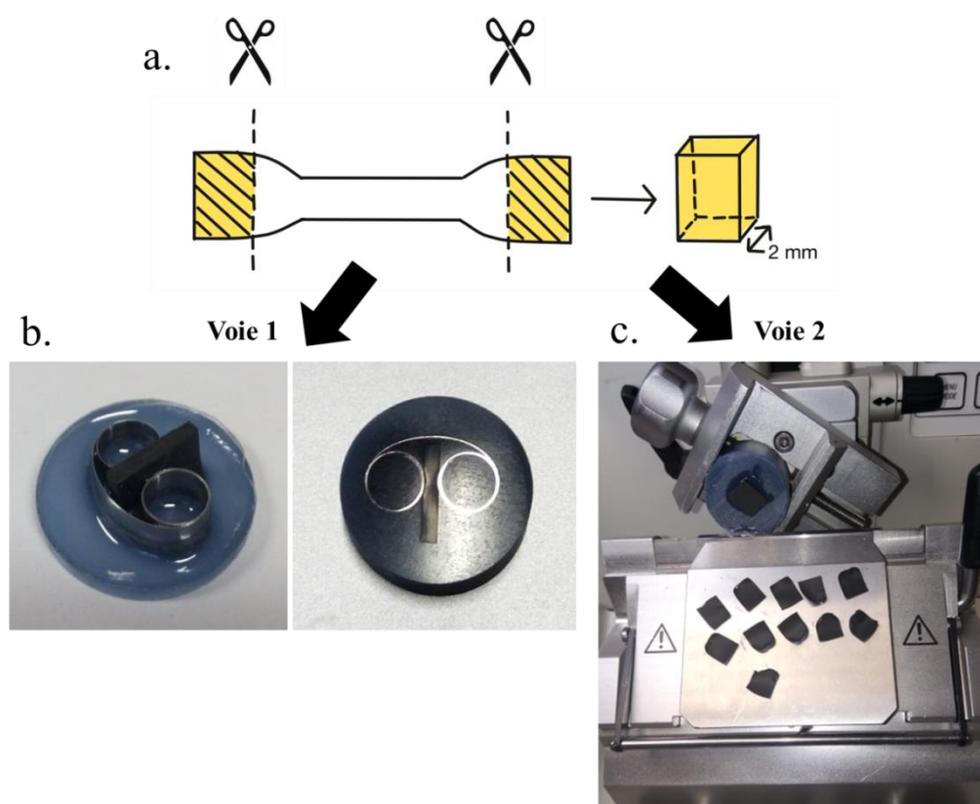


Figure 65: Deux voies d'échantillonnage pour la détermination de profils d'oxydation: a. découpe des chutes d'éprouvettes initiales et vieilles ; b. enrobage de la tranche découpée; c. microtomie de films de 50 µm

La Figure 65 représente la méthode d'échantillonnage utilisée pour analyser les profils d'oxydation générés par l'exposition thermique sous air des mélanges HNBR. Les éprouvettes vieilles en étuve ventilée ne sont pas uniquement utilisées pour faire des essais de traction, mais également pour étudier le couplage diffusion d'oxygène / réaction d'oxydation. Pour ce faire, les chutes d'éprouvettes de 2 mm ont été découpées comme indiqué sur le schéma (Figure 65a). Deux voies de détermination des profils d'oxydation ont ensuite été mises en œuvre :

La Figure 65b montre les sections droites découpées (Figure 65a) qui ont été enrobées à froid dans une résine méthyl méthacrylate KM-V (de chez Presi). Elles ont ensuite été polies à l'aide d'une polisseuse MECAPOL P320 en utilisant des papiers abrasifs de granulométrie décroissante (de 170 μm à 15 μm). Une finition miroir a été réalisée au moyen de pâtes diamantées de taille allant de 6 μm à $\frac{1}{4}$ μm . On obtient aussi la deuxième photographie de la Figure 65b.

La Figure 65c montre certaines sections droites découpées (Figure 65a) qui ont été, quant à elles, découpées en films très minces, d'épaisseur comprise entre 40 et 50 μm au microtome LEICA RM2255.

Etude de l'absorption de fluide

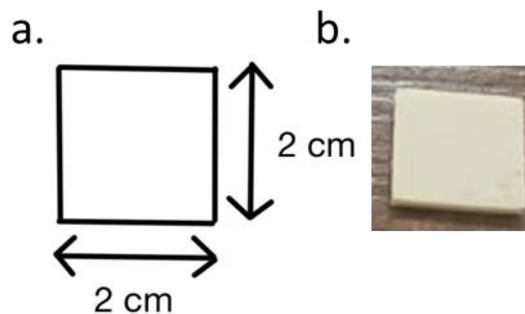


Figure 66: Schéma (a.) et photographie (b.) d'une plaquette de HNBR 36 wt% d'acrylonitrile de 2 mm d'épaisseur [dimensions 2 cm x 2 cm]

Dans le cadre de l'étude sur l'absorption d'un fluide hydrocarboné, certaines plaques de 2 mm d'épaisseur ont été découpées avec un emporte-pièce en échantillons carrés de 2 cm x 2 cm, comme représenté sur la Figure 66.

II.2.2.2. 300x300x200 μm (films)

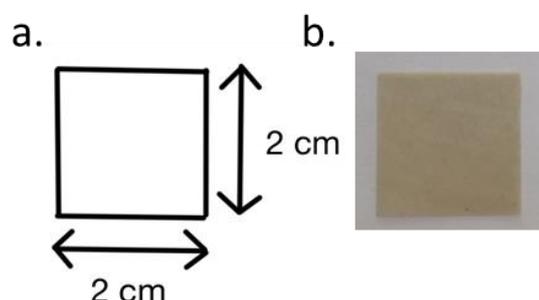


Figure 67: Schéma (a.) et photographie (b.) d'un film de HNBR A 36 wt% d'acrylonitrile de 200 μm d'épaisseur [dimensions : 2 cm x 2 cm]

Des films minces ont aussi été découpés à l'emporte-pièce afin d'obtenir des échantillons carrés de 2 cm x 2 cm (Figure 67). L'objectif de ce dernier échantillonnage de films fins était d'étudier le vieillissement d'échantillons dont l'oxydation est homogène dans toute l'épaisseur.⁹

II.3. Conditions d'exposition

Dans ce chapitre, les conditions d'exposition seront présentées et expliquées: nature de l'environnement (air, azote, fluide) et température d'exposition en fonction des formulations. La structure de ce chapitre est donnée ci-dessous sur la Figure 68.

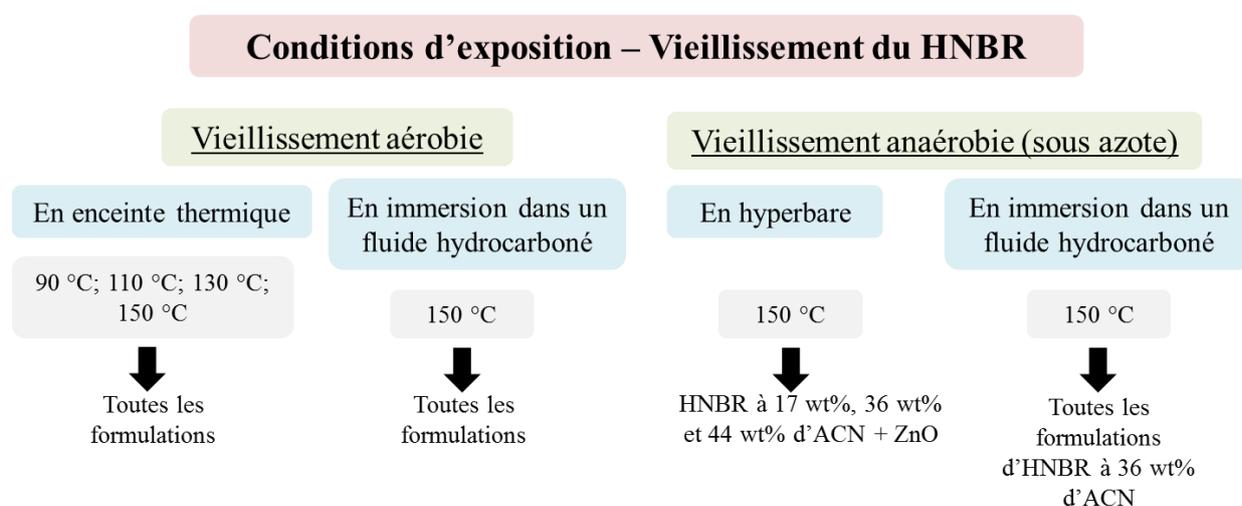


Figure 68: Récapitulatif des conditions d'exposition

II.3.1. Vieillissement thermique aérobie

II.3.1.1. En étuve thermique ventilée

Le vieillissement thermique du HNBR a été réalisé dans l'air dans des étuves thermiques à 90 °C, 110 °C, 130 °C et 150 °C. Chaque enceinte était réglée à ± 1 °C et sa cartographie en température a été établie en 9 points afin de s'assurer de la parfaite stabilité et homogénéité de la température à l'intérieur de l'enceinte.

L'ensemble des formulations présentées dans le Tableau 3 ont été vieilles thermiquement sous air aussi bien sous forme de films minces que d'éprouvettes haltères. Les échantillons étaient suspendus avec des fils en aluminium (inerte) pour garantir une exposition homogène dans les trois dimensions.

II.3.1.2. En immersion dans un fluide hydrocarboné

Le vieillissement au fluide du HNBR a été réalisé dans l'air dans une étuve thermique à 150 °C dans des bocaux en verre. L'ensemble des formulations présentées dans le Tableau 3 ont été immergées aussi bien sous forme de films minces que de plaquettes épaisses.



Figure 69: Bocal d'immersion dans l'IRM 903

L'hydrocarbure utilisé pour cette étude est une huile de référence IRM 903 (Figure 69). C'est une huile à 55 wt% naphénique et 45 wt% paraffinée. Elle est pure à 99,5 wt%. Son point éclair est de 170 °C, sa densité de 0,921 et sa viscosité cinématique de 0,3299 cm²/s.

II.3.2. Vieillissement thermique anaérobie

Un deuxième type de vieillissement thermique a été réalisé sous azote au cours de cette thèse. En effet, afin de s'affranchir de l'effet de l'oxygène et pour identifier l'effet thermique « seul », certains échantillons ont été vieillis en anaérobie.

II.3.2.1. En enceinte hyperbare

Le vieillissement thermique du HNBR a été réalisé sous azote en enceinte hyperbare à 150 °C. Afin de contrôler la stabilité de la température, des mesures ont été réalisées toutes les 30 secondes avec des sondes de température KIMO[®] KISTOCK KTT 310. L'inertage (bullage d'azote) a été réalisé par balayage d'azote pendant 45 min avec un débit de 15 à 20 mL/min. Après prélèvement des échantillons pour analyse et reconditionnement dans l'enceinte hyperbare, l'inertage a été ré-effectué dans les conditions décrites ci-dessus.

Seules les formulations 1 et 2a, 2b et 2c (Tableau 3) ont subi un vieillissement thermique anaérobie. Il s'agit d'échantillons de HNBR non stabilisé (sans antioxydant). L'objectif était de vérifier la stabilité thermique de l'unité acrylonitrile.

II.3.2.2. En immersion dans un fluide hydrocarboné

Le vieillissement au fluide du HNBR a été aussi étudié en absence d'oxygène (sous inertage d'azote) en enceinte hyperbare à 150 °C. Afin de contrôler la stabilité de la température, des mesures ont été réalisées toutes les 30 secondes avec des sondes de température KIMO[®] KISTOCK KTT 310. L'inertage a été réalisé par bullage d'azote dans l'IRM 903 pendant 35 min avec un débit de 15 à 20 mL/min. Après prélèvement des échantillons pour analyse et reconditionnement dans l'enceinte hyperbare, l'inertage a été ré-effectué dans les conditions décrites ci-dessus.

Seules les formulations 1 et 2a, 3 et 4 (Tableau 3) ont subi un vieillissement au fluide anaérobie. Il s'agit d'échantillons de HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile. L'objectif était de déterminer l'influence des additifs sur l'absorption de fluide sans les complications supplémentaires dues à l'oxydation.

NB : Particularité des vieillissements au fluide

Conformément à la norme NF ISO 1817, tout échantillon sorti du bain d'immersion dans un fluide hydrocarboné doit d'abord être placé dans le même hydrocarbure à température ambiante pendant 10 à 30 min avant d'être analysé. Il doit ensuite être séché avec du papier absorbant et être nettoyé à l'éthanol. Toute caractérisation doit être réalisée dans l'heure qui suit ces opérations.

V- Techniques de caractérisation physico-chimique

Les conséquences du vieillissement thermique sous air et sous azote sur les propriétés physico-chimiques de mélanges HNBR réticulés au peroxyde ont été étudiées à différentes échelles structurales (caractérisation multi-échelle). Plusieurs techniques de caractérisation ont donc été utilisées. Pour les présenter, ce chapitre sera divisé en deux parties. La première partie sera consacrée à l'analyse locale du vieillissement du HNBR (sur des échantillons fins). La deuxième partie se focalisera sur l'analyse globale de l'oxydation du HNBR (sur des échantillons épais). La structure de ce chapitre est décrite ci-dessous sur la Figure 70.

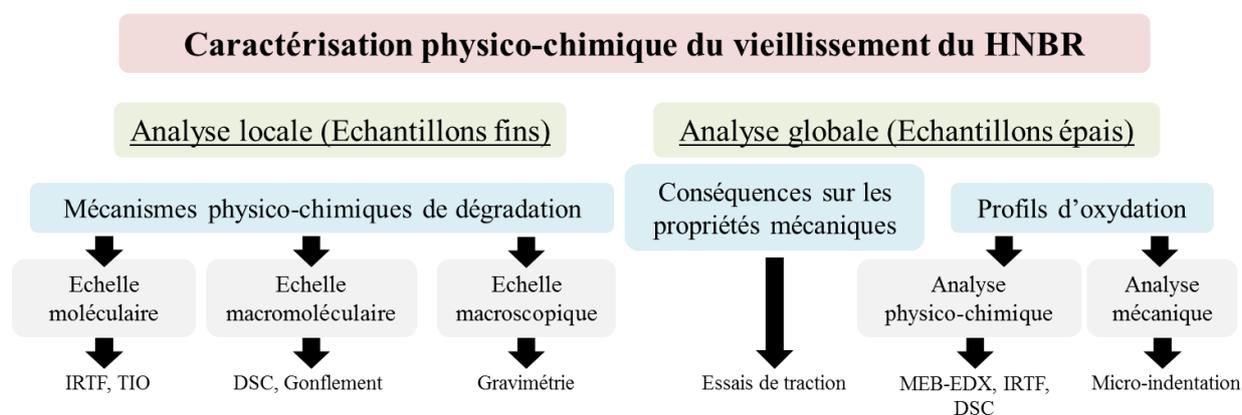


Figure 70: Structuration du chapitre sur les techniques de caractérisation physico-chimique

III.1. Analyse locale de l'oxydation

Cette analyse a été menée sur des films suffisamment minces (200 μm d'épaisseur) pour qu'ils soient oxydés de manière homogène dans l'épaisseur. Dans un premier temps, à l'échelle moléculaire, les techniques de caractérisation du HNBR vieilli seront présentées. Ensuite, il s'agira d'étudier les conséquences de ces modifications chimiques sur la structure macromoléculaire du matériau. L'ensemble de ces données expérimentales permettra aussi de

mieux comprendre les phénomènes responsables des variations de masse du HNBR au cours de son vieillissement à l'échelle macroscopique.

III.1.1. Echelle moléculaire

III.1.1.1. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Dans le cadre de cette étude, cette technique est utilisée pour identifier les principales modifications moléculaires provoquée par l'exposition thermique sous air ou sous azote du HNBR. Elle est également utilisée pour suivre les cinétiques de dégradation chimique. L'ensemble des formulations de HNBR a été analysé par spectrométrie IRTF à toutes les températures d'exposition.

III.1.1.1.1. Principe

La spectrométrie IRTF est une technique d'analyse non destructive qui permet l'identification des liaisons interatomiques présentes au sein d'un matériau. Le principe est d'irradier le matériau par un faisceau infrarouge polychromatique. Il y a absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Il existe deux principaux modes de vibration: les élongations (le long de l'axe de la liaison) et les déformations (qui modifient l'angle de valence entre deux liaisons adjacentes dans le plan ou hors du plan). Ces deux modes de vibration peuvent être symétriques ou asymétriques.

Les radiations absorbées par les groupements fonctionnels présents dans le matériau permettent, via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques. Avec la transformée de Fourier, nous obtenons un spectre infrarouge présentant des bandes d'absorption dont les fréquences sont caractéristiques de la nature chimique du composé. L'identification de ces bandes permet alors de reconstituer la structure chimique du produit. Le spectre infrarouge représente l'absorbance (sans unité) ou la transmittance %T (proportion de lumière transmise à travers l'échantillon) en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}).

Selon l'épaisseur et le niveau de transparence de l'échantillon, il existe deux modes distincts d'obtention de spectres IR:

La spectrométrie IRTF en transmission : Ce mode convient pour des films transparents au rayonnement IR de 10-100 μm d'épaisseur. Il permet, d'une part, d'identifier les groupements fonctionnels présents dans le matériau et, d'autre part, de les quantifier puisque faisceau infrarouge traverse toute l'épaisseur de l'échantillon (Figure 71). Leur concentration est déterminée via la loi de Beer-Lambert :

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

(Équation 40)

Avec, A : l'absorbance; I_0 : l'intensité lumineuse incidente; I: l'intensité lumineuse transmise à travers l'échantillon; ε : le coefficient d'extinction molaire ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$); l: l'épaisseur de l'échantillon (cm) et C: la concentration de l'espèce absorbante ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

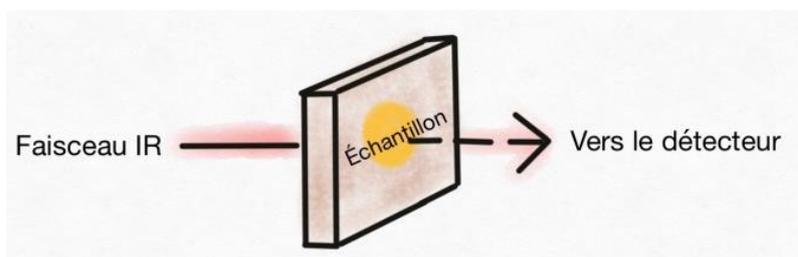


Figure 71: Schéma explicatif de la spectrométrie IRTF en transmission

La spectrométrie IRTF en Réflexion Totale Atténuée (ATR) : Ce mode convient pour des échantillons épais et opaques (saturation du signal infrarouge en transmission). Il permet une analyse qualitative de la surface de l'échantillon. Dans ce cas, le faisceau infrarouge traverse un cristal parallélépipédique transparent aux IR, subit une réflexion totale entre la surface de l'échantillon et le cristal avant d'être redirigé vers le détecteur (Figure 72). En fonction de l'indice de réfraction du cristal utilisé, le faisceau pénètre plus ou moins profondément dans l'échantillon (entre 1 et 4 μm). Le noir de carbone (présent dans la formulation 4, cf Tableau 3), absorbe fortement le rayonnement infrarouge ce qui modifie l'allure du spectre infrarouge (distorsion de ligne de base).¹⁰

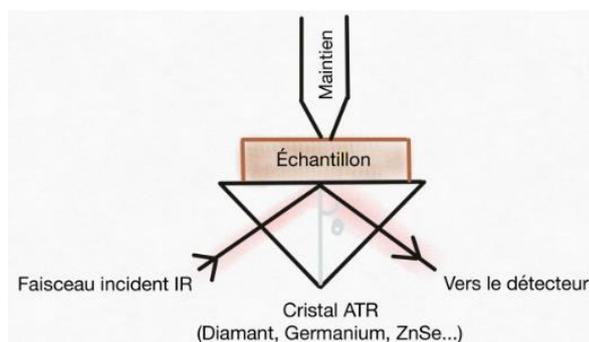


Figure 72: Schéma explicatif de la spectrométrie IRTF en mode réflexion (ATR)

III.1.1.1.2.. Matériel

Toutes les mesures ont été faites sur les films de 200 μm en Réflexion Totale Atténuée (ATR). Les formulations non chargées en noir de carbone (cf Tableau 3) ont été analysées avec un **cristal Diamant**. La formulation 4, chargée en noir de carbone, a été analysée uniquement avec un **cristal en Germanium**, dont l'indice de réfraction est très élevé, afin d'éviter les interactions entre le noir de carbone et le faisceau IR.

Les spectres infrarouges ont été obtenus entre 600 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} avec un spectromètre Frontier de Perkin Elmer, après avoir moyenné les 16 scans enregistrés avec une résolution minimale de 4 cm^{-1} . Ces spectres ont ensuite été analysés avec le logiciel Spectrum[®] et OriginLab[®].

III.1.1.1.3. Protocole

Groupements chimiques analysés au cours du vieillissement

HNBR non vieilli sans unité acrylate (≥ 24 wt% en acrylonitrile)

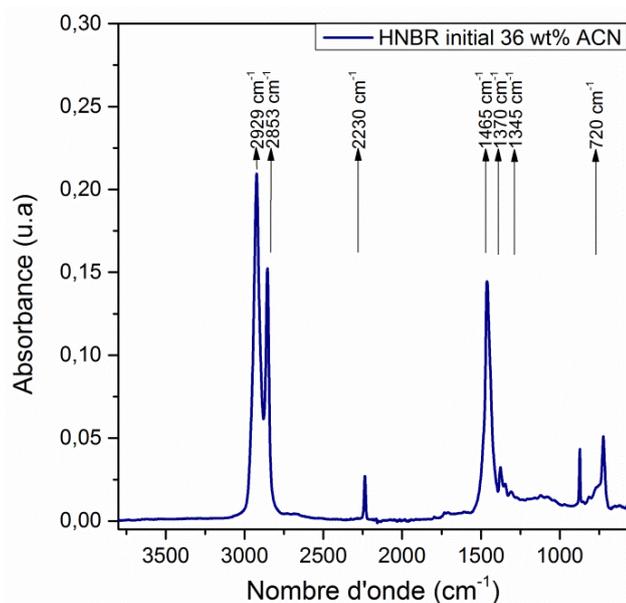


Figure 73: Spectre infrarouge d'un HNBR à 36 wt% d'ACN avant vieillissement

Le spectre infrarouge initial du HNBR contenant 36 wt% d'acrylonitrile est représenté sur la Figure 73. Les longueurs d'onde des bandes d'absorption caractéristiques et leurs attributions sont indiquées dans le Tableau 4.

Tableau 4: Principales bandes d'absorption IR du HNBR et leurs attributions¹¹

Fonction chimique (intensité*)	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Type de vibration
$v_{as}CH$ (f) - $v_{as}CH_2$ (F) - $v_{as}CH_3$ (F)	2929 cm ⁻¹	Elongation asymétrique
v_sCH (f) - v_sCH_2 (m) - v_sCH_3 (F)	2853 cm ⁻¹	Elongation symétrique
Nitrile	2230 cm ⁻¹	Elongation
δ_sCH_2 (m) - δ_sCH_3 (m)	1465 cm ⁻¹	Cisaillement dans le plan
ωCH_2 (m)	1370-1150 cm ⁻¹	Balancement hors du plan
τCH_2 (m)	1370-1150 cm ⁻¹	Torsion hors du plan
ρCH_2 (m)	720 cm ⁻¹	Rotation plane

(* F: forte, m: moyenne, f: faible)

HNBR avec unités acrylate (≤ 24 wt% en acrylonitrile)

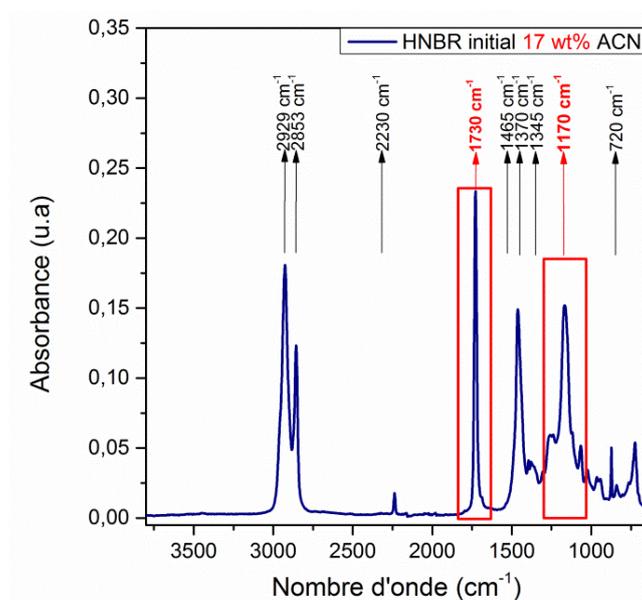


Figure 74 : Spectre infrarouge du HNBR à 17 wt% d'acrylonitrile avant vieillissement

La Figure 74 représente le spectre infrarouge initial du HNBR contenant 17 wt% d'acrylonitrile. Deux bandes supplémentaires, non présentées dans le HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile, sont clairement visibles : une bande à 1730 cm^{-1} (fonction ester) et une bande à 1170 cm^{-1} (fonction éther), toutes deux attribuées à l'unité acrylate.

HNBR **vieilli sans** unité acrylate ($\geq 24\text{ wt}\%$ en acrylonitrile)

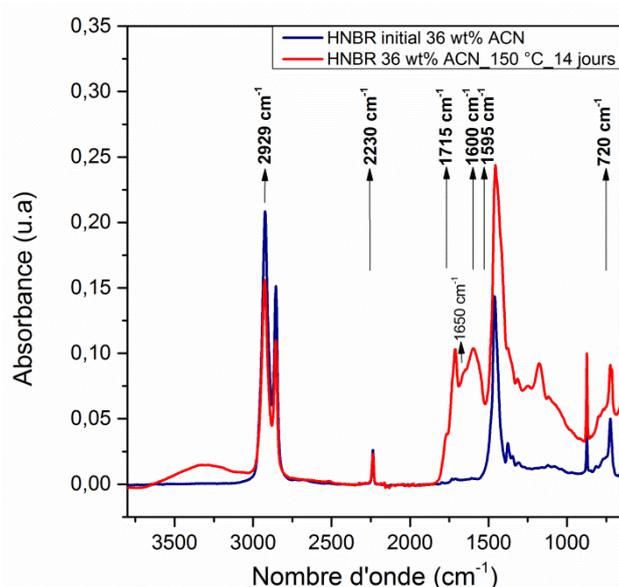


Figure 75: Spectre IR du HNBR a 36 wt% d'acrylonitrile avant (bleu) et après 14 jours de vieillissement sous air à 150 °C (rouge)

La Figure 75 représente les spectres infrarouges du HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile (formulation 2b, HNBR + oxyde de zinc) non vieilli (bleu) et vieilli 14 jours à 150 °C (rouge). Les bandes indiquées **en gras** correspondent aux groupements caractéristiques qui ont été suivis. Leurs attributions sont données dans le Tableau 5. Les deux autres bandes (à 1650 cm⁻¹ et 1600 cm⁻¹) correspondent aux produits de consommation des nitriles qui seront étudiés pour affirmer ou infirmer certaines hypothèses de mécanisme lors de la discussion. L'ensemble des absorbances de ces groupements caractéristiques ont été relevées tout au long du vieillissement du HNBR.

Tableau 5: Groupements suivis en infrarouge au cours du vieillissement thermique du HNBR

Groupements caractéristiques analysés	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
CH₃, CH₂, CH	2929 cm⁻¹
Nitrile	2230 cm⁻¹
C=O	1715 cm⁻¹
Carboxylates	1595 cm⁻¹
CH₂	720 cm⁻¹
Amides, doubles liaisons C=N et C=C	1650 cm ⁻¹
Doubles liaisons C=N conjuguées	1600 cm ⁻¹

Méthode de déconvolution

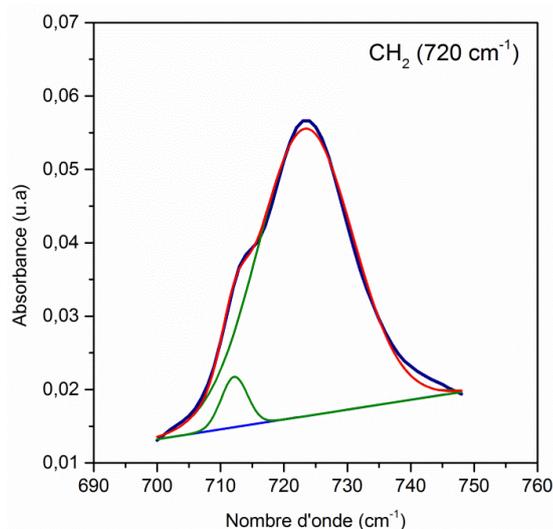


Figure 76: Déconvolution de la bande à 720 cm⁻¹ du CH₂ dans du HNBR après 2 jours de vieillissement sous air à 130 °C

La Figure 76 montre un exemple de déconvolution de la bande à 720 cm^{-1} du groupement CH_2 du HNBR vieilli 2 jours dans l'air à $130\text{ }^\circ\text{C}$. Au cours du vieillissement du HNBR, de nouvelles bandes IR peuvent apparaître au voisinage de la bande CH_2 , se traduisant par des épaulements de cette dernière.

Dans ce cas, une déconvolution mathématique est nécessaire. Elle a été réalisée à l'aide du logiciel OriginLab[®] en utilisant des fonctions Gaussiennes et Laurentziennes (qui sont les plus proches de l'allure des pics IR obtenus).

III.1.1.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

III.1.1.2.1. Principe

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique très utilisée en caractérisation physico-chimique, principalement pour déformuler un matériau, en particulier polymère. En effet, elle donne accès à la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps et/ou d'une température donnée, utile pour identifier et quantifier un additif (qui a une température de dégradation définie), mais également pour évaluer la résistance thermique des différents ingrédients d'une formulation. Il est donc également possible d'identifier la cinétique de dégradation de différents éléments d'une formulation si le matériau analysé a été vieilli au préalable. Ce qui en fait une technique de choix pour étudier la dégradation d'un matériau polymère composite.

Le principe de cette technique est de mesurer en continu, à l'aide d'une microbalance, l'évolution de la masse d'un échantillon solide en fonction du temps à une température donnée. La variation de masse Δm est calculée de la façon suivante :

$$\Delta m (\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100$$

(Équation 41)

Avec : m_0 et m_t correspondant aux masses avant et après traitement thermique de l'échantillon

Avec cette technique, deux types de traitements thermiques peuvent être réalisés :

- Du traitement thermique en conditions isothermes qui permet, sous atmosphère inerte ou oxydante (O_2), le suivi de la perte et/ou prise de masse, mais aussi de la détermination de l'énergie d'activation apparente du processus de dégradation global. Ce type d'analyse ne sera cependant pas réalisé au cours de cette thèse.
- Du traitement thermique en conditions dynamiques (rampe de température) appelé pyrolyse. Ce traitement permet l'identification d'une composition poly-phasique. Il
- peut se faire sous atmosphère inerte ou oxydante. C'est cette méthode qui sera utilisée tout au long de cette étude.

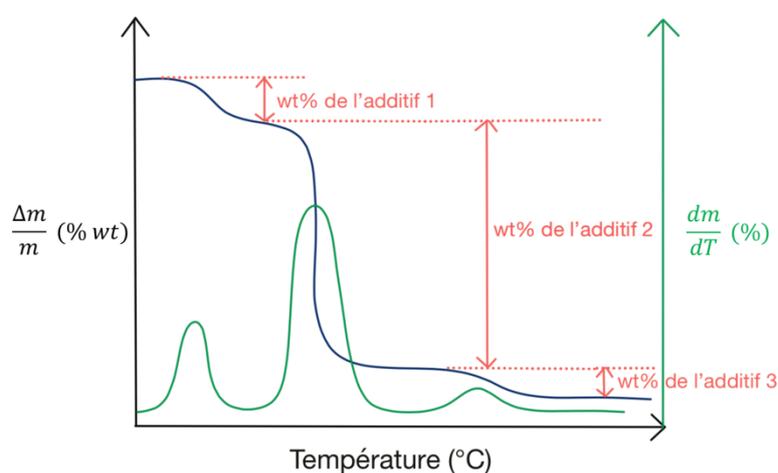


Figure 77 : Exemple de thermogramme ATG, réalisé en rampe de température, d'une composition poly-phasique

La Figure 77 est un schéma représentant l'exemple d'un thermogramme ATG, réalisé en rampe de température, pour une composition poly-phasique.

III.1.1.2.2. Matériel utilisé et protocole

L'ensemble des mesures en ATG ont été réalisées avec un instrument ATG Q500 de chez TA Instruments (Waters). La rampe en température a été effectuée sous atmosphère inerte (N_2) de $30^\circ C$ à $900^\circ C$ à $10^\circ C/min$ pour toutes les formulations de HNBR analysées.

III.1.2. Echelle macromoléculaire

Les conséquences du vieillissement sur la structure macromoléculaire du matériau ont également été suivies. Pour cela, deux techniques ont été utilisées: la DSC et le gonflement à l'équilibre, permettant d'étudier le phénomène de réticulation et/ou de coupures de chaîne lors de la dégradation thermique.

III.1.2.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'intégralité des formulations a été analysée par DSC après vieillissement thermique.

III.1.2.1.1. Principe

La Calorimétrie Différentielle à Balayage, notée communément « DSC » (de l'anglais « Differential Scanning Calorimetry ») est une technique d'analyse thermique des polymères donnant des informations sur leur microstructure. Cette technique consiste en la mesure de la différence des flux de chaleur entre un échantillon (capsule + échantillon) et une référence (capsule vide) lorsqu'ils sont soumis à une rampe de température sous gaz inerte.

Le thermogramme enregistré permet d'étudier les natures et les températures des transitions physiques des polymères. Dans le cas des élastomères, qui sont en général totalement amorphes, la seule transition physique est le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique, qui correspond à la température de transition vitreuse (T_g). Cette transition se manifeste par un changement de ligne de base (saut de capacité calorifique).

III.1.2.1.2. Matériel utilisé

Les essais DSC ont été réalisés sur les films de 200 μm de HNBR avant et après vieillissement à l'aide d'un calorimètre Q1000 de chez TA instruments (Waters).

III.1.2.1.3. Protocole

Une rampe de température a été réalisée de $-80\text{ }^\circ\text{C}$ à $250\text{ }^\circ\text{C}$ avec une vitesse de chauffe de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ sous azote pur. Les thermogrammes DSC ont été analysés à l'aide du logiciel TA Universal Analysis.

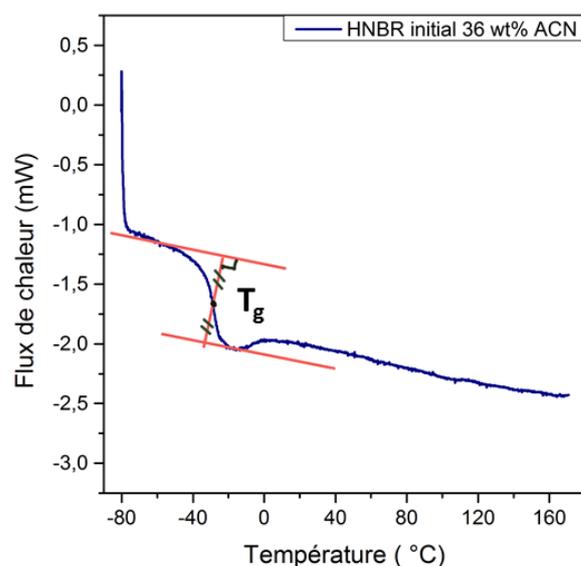


Figure 78: Détermination graphique de la T_g par la méthode dite « des tangentes »

La Figure 78 montre la détermination graphique de la T_g par la méthode dite « des tangentes ». Elle représente le thermogramme DSC d'un échantillon non vieilli de HNBR contenant 36 wt% d'acrylonitrile.

III.1.2.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour la détermination du Temps d'Induction à l'Oxydation(TIO)

Le temps d'induction à l'oxydation (TIO), a été mesuré pour les échantillons stabilisés avant et après vieillissement thermique sous air (formulations 3 et 4).

III.1.2.2.1. Principe

Le TIO correspond au temps nécessaire pour amorcer l'oxydation du polymère. Il est proportionnel à la concentration des antioxydants. Cette technique permet donc de quantifier les antioxydants résiduels, mais également d'évaluer l'efficacité du système de stabilisation dans le matériau. L'essai est réalisé sous oxygène pur dans des conditions isothermes à haute température. Quand le TIO est atteint, les antioxydants ont été entièrement consommés. L'oxydation du polymère se manifeste par l'apparition d'un pic endothermique. La relation qui relie le TIO à la concentration des antioxydants est donnée ci-dessous:

$$TIO = TIO_0 + k[AH]$$

(Équation 42)

Avec, TIO: temps d'induction à l'oxydation mesuré; TIO₀: TIO du polymère pur (non stabilisé); k: constante qui dépend de la nature de l'antioxydant, de sa fonctionnalité et de la température, et [AH]: concentration en antioxydants.

III.1.2.2.2. Matériel

Les appareils utilisés pour la mesure du TIO sont des calorimètres DSC Q10 et Q20 de chez TA Instruments (Waters). La masse de l'échantillon à analyser est placée dans une coupelle ouverte en aluminium.

III.1.2.2.3. Protocole

Le programme thermique est le suivant :

- 1- Rampe de température sous azote jusqu'à 210 °C
- 2- Isotherme pendant 5 min
- 3- Changement de gaz (passage à l'oxygène pur)
- 4- Isotherme jusqu'à apparition du pic d'oxydation (exotherme)

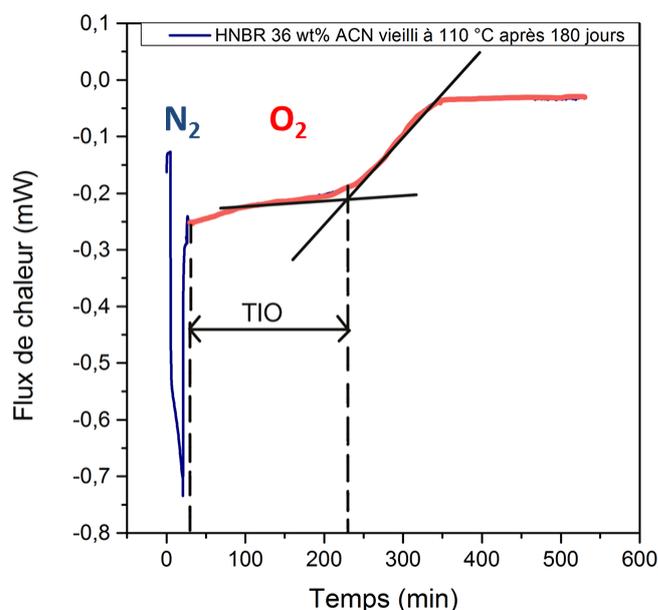


Figure 79: Détermination graphique du TIO par la méthode dite « des tangentes » POUR un HNBR vieilli 180 jours à 110 °C sous air

La Figure 79 montre la détermination graphique du TIO par la méthode dite « des tangentes » d'un échantillon de HNBR stabilisé, vieilli 180 jours à 110 °C sous air. La partie bleue de la courbe correspond à la rampe de température sous azote et la partie rouge correspond à l'exposition isotherme à 110 °C sous oxygène pur. Le TIO est calculé par le logiciel TA Universal Analysis.

III.1.2.3. Gonflement à l'équilibre

Des gonflements à l'équilibre ont été réalisés pour toutes les formulations. Le gonflement des formulations 3 et 4 (HNBR stabilisés et chargés avec du noir de carbone) a été plus approfondi pour identifier l'effet du noir de carbone sur sa densité de réticulation. Une corrélation avec les essais de traction a même été mise en évidence pour ces deux formulations. Ce seront donc principalement les résultats obtenus après vieillissement à 130 °C et 150 °C dans l'air pour ces deux formulations qui seront présentés dans le chapitre résultats et discussions.

III.1.2.3.1. Principe

Le gonflement à l'équilibre permet de déterminer la densité de réticulation d'une matrice élastomérique à l'aide d'un bon solvant, c'est-à-dire un solvant ayant une bonne affinité chimique. En effet, si le solvant choisi est compatible, il s'intercale dans le volume libre des chaînes macromoléculaires et provoque le gonflement du matériau. C'est un phénomène physique réversible après retrait du solvant.

La capacité du solvant à s'intercaler entre les chaînes macromoléculaires dépend de plusieurs paramètres : des interactions entre les chaînes, de la nature du solvant, mais également de la longueur des chaînes de polymère entre les nœuds de réticulation (c'est-à-dire des chaînes dites élastiquement actives). Le phénomène de réticulation diminue le volume libre entre les chaînes élastomériques, ce qui diminue son gonflement, tandis que les coupures de chaînes produisent l'effet inverse. Ces deux phénomènes sont susceptibles d'intervenir séparément ou simultanément lors du vieillissement thermique du matériau.

Afin de choisir le solvant le plus approprié, c'est-à-dire possédant une bonne affinité chimique avec l'élastomère d'étude (HNBR), il faut que les valeurs de leurs paramètres de solubilité δ soient proches. Pour vérifier cela, on peut calculer le paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ comme suit:

$$\chi = \frac{(\delta_s - \delta_p)^2 \cdot V_s}{RT}$$

(Équation 43)

Avec: χ : paramètre d'interaction de Flory-Huggins; δ_s : paramètre de solubilité du solvant ($\text{MPa}^{1/2}$); δ_p : paramètre de solubilité du polymère ($\text{MPa}^{1/2}$); V_s : volume molaire du solvant ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$); R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); T : température absolue (K).

Lors du gonflement, les molécules de solvant s'insèrent dans le volume libre entre les chaînes macromoléculaires. Lorsque le matériau est séché, on note une perte de masse par rapport à la masse initiale avant gonflement, correspondant à l'extraction d'additifs ou de molécules à faible masse molaire non liées au réseau macromoléculaire (fraction soluble).

D'après la loi de **Flory-Rehner**, on peut calculer la densité de réticulation de l'échantillon à partir de son taux de gonflement Q .

Théorie de Flory-Rehner¹²

D'après la théorie de Flory-Rehner, Le taux de gonflement Q s'écrit :

$$Q = 1 + \frac{\rho_{polymère}}{\rho_{solvant}} \cdot \left(\frac{m_g - m_s}{m_s} \right)$$

(Équation 44)

Avec, Q : taux de gonflement; m_s : masse du polymère séché après gonflement (g); m_g : masse du polymère gonflé par le solvant (g); $\rho_{polymère}$ et $\rho_{solvant}$: masses volumiques du polymère et du solvant respectivement (g.cm^{-3}).

La fraction volumique de polymère dans le réseau gonflé (V_{r0} pour un polymère non chargé) est inversement proportionnelle au taux de gonflement Q:

$$V_{r0} = \frac{1}{Q}$$

(Équation 45)

Avec, V_{r0} : fraction volumique de polymère dans le réseau gonflé pour un polymère non chargé; Q : taux de gonflement.

Il vient donc :

$$V_{r0} = \frac{1}{1 + \frac{\left(\frac{m_g}{m_s} - 1 \right) \rho_{polymère}}{\rho_{solvant}}}$$

(Équation 46)

Avec: V_{r0} : fraction volumique de polymère dans le réseau gonflé pour un polymère non chargé; m_s : masse du polymère séché après gonflement (g); m_g : masse du polymère gonflé (g); $\rho_{polymère}$ et $\rho_{solvant}$: masses volumiques du polymère et du solvant respectivement (g.cm^{-3}).

La théorie de Flory-Rehner donne accès à la concentration des chaînes élastiquement actives par la relation suivante:

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

(Équation 47)

Avec: v : concentration des chaînes élastiquement actives (mol.cm^{-3}); χ : paramètre d'interaction de Flory-Huggins (polymère/solvant); V : volume molaire du solvant ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$); V_{r0} : fraction volumique de polymère dans le réseau gonflé.

Les Equations 46 et 47 sont utilisées pour les élastomères non chargés. L'ajout de charges modifiant la microstructure du matériau, Kraus propose la détermination de la densité de réticulation en prenant en compte l'effet des charges. Il apporte donc une correction à l'équation de Flory-Rehner.

Théorie de Kraus:

Le taux de gonflement Q pour un polymère chargé est celui défini par Flory, mais divisé par un facteur correctif : $(1-\epsilon)$. Il est représenté dans l'Equation 48:

$$Q = 1 + \frac{\rho_{polymère}}{\rho_{solvant}} \cdot \left(\frac{m_g - m_s}{m_s} \right) \cdot \frac{1}{(1 - \epsilon)}$$

(Équation 48)

Avec, Q : taux de gonflement; $\rho_{polymère}$ et $\rho_{solvant}$: masses volumiques du polymère et du solvant respectivement (g.cm^{-3}); m_s : masse du polymère séché après gonflement (g); m_g : masse du polymère gonflé (g); et ϵ : fraction massique des charges.

Avec l'hypothèse que les charges n'influent pas sur la densité de réticulation de la matrice élastomérique, la relation déterminant la concentration des chaînes élastiquement actives devient :

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

(Équation 49)

Avec, v : concentration des chaînes élastiquement actives (mol.cm^{-3}); V_r : fraction volumique de polymère dans le réseau gonflé pour le polymère chargé; χ : paramètre d'interaction de Flory-Huggins (polymère/solvant); V : volume molaire du solvant ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$); V_{r0} : fraction volumique de polymère dans le réseau gonflé pour le polymère non chargé.

Si les charges influent sur la densité de réticulation, et donc que le gonflement est réduit à l'interface charge-caoutchouc du fait de leur adhésion, on obtient la relation suivante :²²

$$\frac{V_{r0}}{V_r} = 1 - \frac{[3c \times \left(1 - V_{r0}^{\frac{1}{3}}\right) + V_{r0} - 1] \times \epsilon}{1 - \epsilon}$$

(Équation 50)

Avec, V_r : fraction volumique de polymère dans le réseau gonflé pour le polymère chargé (g.cm^{-3}); V_{r0} : fraction volumique de polymère dans le réseau gonflé pour le polymère non chargé (g.cm^{-3}); ϵ : fraction massique de la charge et c : paramètre dépendant de la charge mais indépendant de toute fraction volumique.

On détermine aussi la fraction de chaînes non liées au réseau macromoléculaire à partir de la masse du matériau sec mesurée avant et après gonflement. Ainsi, la fraction soluble F_s s'écrit:

$$F_s = \frac{m_i - m_s}{m_i} \cdot 100$$

(Équation 51)

Avec, F_s : fraction soluble m_i et m_s : masses de l'échantillon sec avant et après gonflement respectivement (g).

III.1.2.3.2. Matériel

Les pesées ont été réalisées avec une micro-balance Sartorius Lab Instrument MSE225P-100-DA (précision à 6 décimales). Le solvant utilisé était le Methyl-Ethyl-Cétone, couramment appelé avec son abréviation anglophone « MEK », de volume molaire: $91,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Le paramètre de solubilité δ_s de ce solvant est de $19,3 \text{ MPa}^{1/2}$.¹³ et celui du HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile est également estimé à $19,3 \text{ MPa}^{1/2}$.^{13,14}

III.1.2.3.3. Protocole

Les films de $200 \mu\text{m}$ d'épaisseur ont été immergés dans la Méthyl Ethyl Cétone à température ambiante jusqu'à atteindre un état d'équilibre (stabilisation de la masse et du gonflement). Une fois l'équilibre atteint, les échantillons ont été séchés et pesés à nouveau jusqu'à obtenir une masse constante.

Pour chaque temps de vieillissement, la valeur du gonflement correspond à la moyenne mesurée sur 3 échantillons (pour vérifier la bonne reproductibilité des résultats).

III.1.3. Echelle macroscopique

L'échelle macroscopique permet d'étudier les conséquences du vieillissement thermique sur les propriétés d'usage. La gravimétrie est un marqueur macroscopique pour observer les effets de l'exposition thermique à la fois sous air et sous azote.

III.1.3.1. Gravimétrie

L'intégralité des formulations a été pesée tout au long du vieillissement thermique. En ce qui concerne le vieillissement thermique sous azote, seules les formulations 2a, 2b et 2c* ont été analysées à $150 \text{ }^\circ\text{C}$ (cf Tableau 3).

III.1.3.1.1. Principe

L'analyse gravimétrique permet de suivre les variations de masse d'un échantillon au cours de son vieillissement. On pèse l'échantillon avec une microbalance courante de laboratoire avant

et après vieillissement. Les variations de masse sont le bilan entre la prise de masse due à la fixation d'oxygène sur les macromolécules et la perte de masse due à l'émission de produits volatils.

III.1.3.1.2. Matériel et Protocole

Les échantillons ont été prélevés à des intervalles de temps réguliers, pesés (en triplicat) à l'aide d'une micro-balance Sartorius Lab Instrument MSE225P-100-DA avant d'être reconditionnés en étuve pour continuer le vieillissement thermique.

Les variations de masse s'écrivent :

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

(Équation 52)

Avec, m_0 et $m(t)$: les masses de l'échantillon avant et après vieillissement respectivement.

III.2. Analyse globale de l'oxydation

Cette analyse a été menée sur des plaques de 2 mm d'épaisseur présentant des gradients d'oxydation. A l'échelle moléculaire, il s'agira de mettre en évidence ces profils à l'aide de différentes techniques (IRTF, MEB-EDX). A l'échelle macromoléculaire, si les mécanismes de dégradation chimiques sont similaires à ceux des films, on s'attendra à voir les mêmes conséquences sur la mobilité macromoléculaire (DSC), mais cette fois sous forme de profil. Pour finir, les conséquences du vieillissement sur les propriétés mécaniques du matériau seront déterminées par micro-indentation.

Les techniques IRTF et DSC ont déjà été expliquées dans les paragraphes II.1.1.1. et II.1.1.2.

III.2.1. Rappel : les trois différents types d'échantillonnage

Pour rappel, différents échantillonnages ont été réalisés dans le but d'étudier les profils d'oxydation du HNBR : des **films minces de 50 μm** d'épaisseur (Figure 65c) ont été microtomés sur toute l'épaisseur des plaques et des **sections droites** d'éprouvettes de traction

ont été enrobées dans une résine et polies jusqu'au $\frac{1}{4}$ de μm (Figure 65b). Ces méthodes ont déjà été détaillées au paragraphe II.2.B. Le dernier type d'échantillonnage concerne les **éprouvettes de traction**.

III.2.2. Profils d'oxydation

III.2.2.1. Films microtomés : Analyse IRTF et DSC

Les films microtomés de 50 μm d'épaisseur de la **formulation 1** (HNBR modèle réticulé au peroxyde modèle sans additif. Cf Tableau 3) ont été analysés par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier en **ATR** et en **transmission** avant et après vieillissement à 150 °C. Ils ont également été analysés en **DSC**, afin de mesurer leur T_g , et ceci sur toute plaques. Seule la formulation 1 a été microtomée et analysée, dans le but de valider les résultats obtenus avec le deuxième mode d'échantillonnage (enrobage des échantillons et polissage). En effet, si les profils sont similaires à ceux obtenus avec la méthode d'enrobage alors il n'est pas nécessaire de répéter l'essai pour toutes les formulations.

III.2.2.2. Echantillons enrobés : MEB-EDX et Micro-Indentation

III.2.2.2.1. MEB-EDX

L'ensemble des formulations de HNBR vieilles thermiquement sous air a été analysé par microanalyse X au MEB (MEB-EDX).

III.2.2.2.1.1. Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse non destructive permettant d'obtenir des images de surface de tout type de matériaux solides à des échelles allant de l'observation par l'œil humain (x10) à des échelles nanométriques (x500 000, voire

plus). Si les échantillons sont conducteurs, le MEB fonctionne sous vide total (10^{-5} à 10^{-6} mbar). Si les échantillons sont humides ou qu'il n'est pas possible de les métalliser, il est également possible de travailler à pression contrôlée (vide environnemental/low vacuum), c'est-à-dire sous vide partiel. Dans ce cas, le vide peut aller jusqu'à 30 mbar. L'image MEB est une image reconstituée dont le détecteur récupère un signal induit par un faisceau d'électrons qui balaye la surface de l'échantillon. Sous l'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon, plusieurs types d'émissions sont induites : rétrodiffusion d'électrons, émission d'électrons secondaires de faible énergie, émission de rayons X, de photons UV-Visible... Le détecteur de base du MEB récupère un mélange de ces signaux, propres à chaque matériau, qui servent à former une image.¹⁵

Pour cette étude, la microanalyse X a été utilisée dans le but de déterminer la composition atomique de toute l'épaisseur de l'échantillon (particulièrement l'oxygène). En effet, la microanalyse X permet l'analyse élémentaire, par détection des raies X caractéristiques des éléments présents avec une résolution spatiale de l'ordre de 1 cm^{-1} . Le principe est le suivant : le faisceau d'électrons interagit avec l'échantillon à analyser et entre en contact avec les électrons de la couche externe de l'atome. Leur contact provoque l'arrachement des électrons présents dans la couche interne, ce qui forme une lacune dans sa structure électronique (état instable).

La désexcitation de l'atome ionisé (du fait de l'arrachement de plusieurs électrons des niveaux de cœur) doit être faite par la transition d'un électron d'une couche supérieure vers la lacune (retour de l'état fondamental) en émettant un rayonnement X. La longueur d'onde des photons X (en Å ou en nm) émis sont caractéristiques de l'élément atomique concerné. L'indexation des raies se fait généralement en longueur d'onde (en Å ou en nm) ou en énergie (eV).

$$\lambda = \frac{hc}{E}$$

(Équation 53)

Avec, λ : longueur d'onde (en Å ou en nm); h : constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$); c : vitesse de la lumière ($3,0 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$); E : énergie cinétique (eV)

La Figure 80 représente un schéma simplifié du principe de fonctionnement chimique de la microanalyse X expliqué ci-dessus :

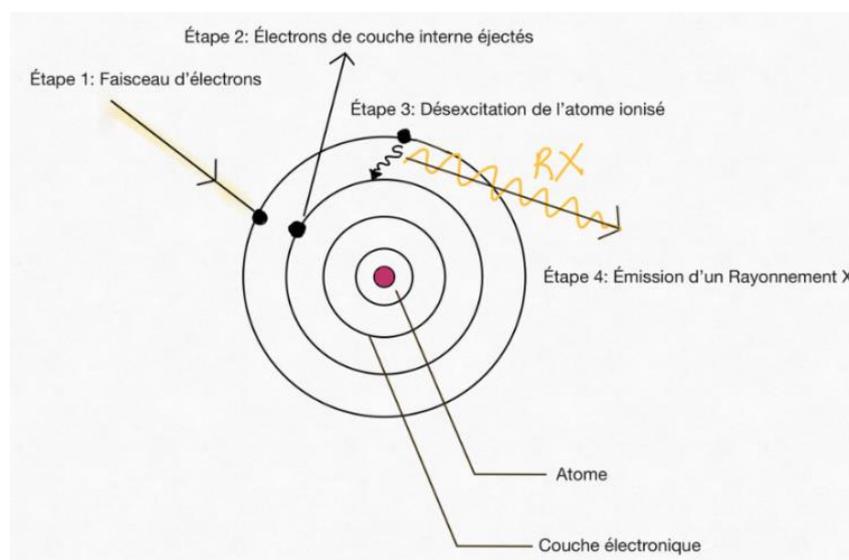


Figure 80: Schéma simplifié du principe de la microanalyse x

III.2.2.2.1.2. Matériel et protocole

L'appareil utilisé est le MEB EVO MA 9703 V2 (figure 5). L'analyseur EDX est un système de microanalyse X INCA de Carl-Zeiss équipé du logiciel d'analyse INCA. Après métallisation de la surface de l'échantillon au carbone, la tension d'accélération (EHT) appliquée était de 20 kV. Les atomes analysés étaient l'oxygène (O), le carbone (C), l'azote (N) et le zinc (Zn). Les profils d'oxydation ont été déterminés en paramétrant le faisceau de sorte qu'il fasse une ligne de points sur toute l'épaisseur de l'échantillon enrobé de 2 mm.

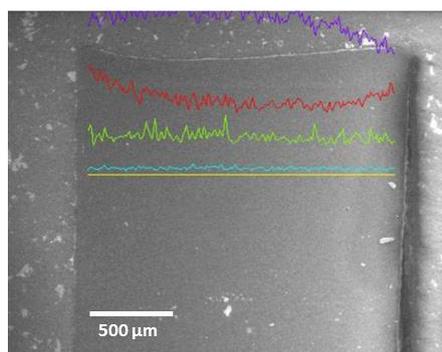


Figure 81: Image MEB d'un échantillon de HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile vieilli 21 jours à 150 °C montrant une microanalyse X en mode « ligne de points » (jaune).

La Figure 81 montre la microanalyse X en mode « ligne de points » d'un échantillon de HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile vieilli 21 jours à 150 °C dans l'air, après avoir été enrobé

dans une résine, poli et métallisé. Les profils d'oxygène obtenus sont normalisés avec le profil du même matériau non vieilli.

III.2.2.2.2. *Micro-indentation*

Les profils de module élastique générés par le vieillissement thermique ont été déterminés à travers un échantillon de 2 mm d'épaisseur par micro-indentation. L'ensemble des échantillons et formulations de HNBR a été analysé.

III.2.2.2.2.1. Principe

L'essai d'indentation constitue l'un des plus anciens tests mécaniques. Les concepts théoriques associés à cet essai concernent la mécanique des contacts. A ce jour, plusieurs géométries d'indenteurs (appelés aussi « pointes ») ont été créées afin d'extraire des informations locales sur la dureté d'un matériau et son module. Chaque pointe est utilisée pour des applications spécifiques :

- **Les pointes Vickers et Berkovich** : utilisées pour extraire des modules et des duretés par le modèle d'Oliver and Pharr¹³¹, pour des matériaux tels que les matériaux massifs, les polymères rigides et les thermoplastiques.
- **Les pointes sphéro-coniques** : utilisées dans le but d'extraire des modules de polymères et de biomatériaux, ainsi que des élastomères, avec la théorie de Hertz. Nous nous servons de ces dernières pointes afin d'étudier les effets du vieillissement sur les propriétés mécaniques des élastomères.

Le principe de mesure de la micro-indentation est d'enfoncer une pointe soumise à une charge dans le matériau. Pendant l'essai, la force appliquée ainsi que le déplacement de la pointe en fonction du temps sont enregistrés, aussi bien en charge qu'en décharge. On obtient ainsi des courbes force-déplacement représentant la force appliquée en fonction de la profondeur de pénétration de la pointe dans le matériau (Figure 82). La courbe de décharge permet de déduire le module élastique.

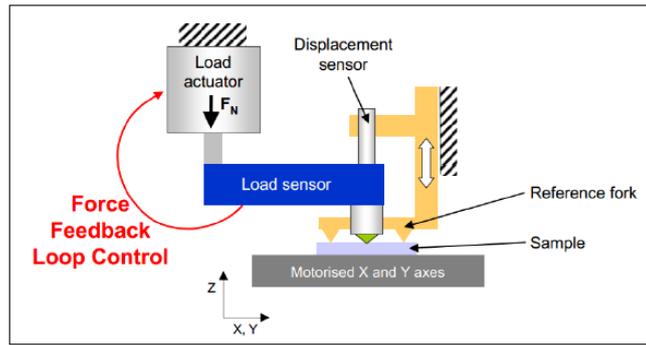


Figure 82: Principe de fonctionnement de la micro-indentation¹³²

La Figure 82 explique et schématise brièvement le principe de fonctionnement de la micro-indentation.

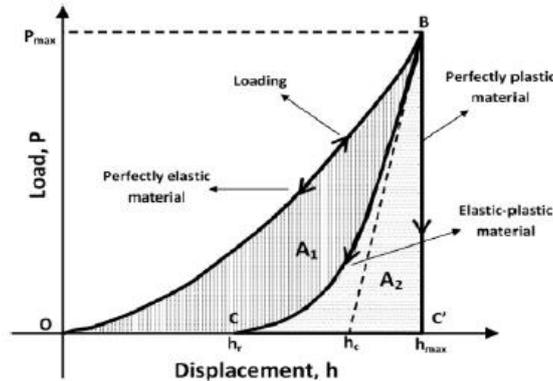


Figure 83: Allure générale d'une courbe force-déplacement au cours d'un essai de micro-indentation¹³³

La Figure 83 détaille toutes les courbes force-déplacement pouvant être rencontrées au cours d'un essai de micro-indentation : si le matériau est totalement élastique, s'il est totalement plastique, ou si, comme c'est le cas pour l'écrasante majorité des polymères, le matériau a un comportement élastoplastique.

III.2.2.2.2. Matériel utilisé et protocole

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un micro-indentateur « MicroHardness Tester (MHT) » de chez Anton-Paar (anciennement CSM instruments). La pointe choisie est en diamant et est de forme sphéro-conique. La force imposée est de 30 mN et les vitesses de charge et de décharge sont de 50 $\mu\text{m}/\text{min}$. Une pause de 10 secondes a été effectuée entre la charge et la décharge pour éliminer la réponse visqueuse du matériau. La profondeur

maximale de la pointe lors des essais doit être de 30 µm pour respecter la théorie des contacts de Hertz.¹³⁴ Pour rappel, l'analyse nécessite au préalable un échantillonnage similaire à celui décrit en MEB-EDX, c'est-à-dire l'enrobage et le polissage de plaques de 2 mm d'épaisseur.

L'analyse des résultats de micro-indentation peut être complexe puisque la corrélation entre les courbes force-déplacement et les paramètres définissant le comportement élastoplastique du matériau n'est pas évidente à trouver. C'est pourquoi des méthodes d'analyse semi-empiriques ont été développées par divers auteurs, par exemple par Oliver et Pharr en 1992.

La théorie du contact élastique étant la base de la procédure d'analyse des indents formés par la **pointe sphéro-conique**, c'est avec les travaux de Hertz au 19^{ème} siècle, qui a analysé le contact élastique entre deux surfaces sphériques de rayons et constantes élastiques différentes, que nous traiterons nos résultats et extrairons le module d'élasticité pour chaque indent.

La loi de Hertz a été établie pour le contact d'une sphère sur un plan semi infini. La surface de contact est supposée plane et le contact se fait sans frottement. Le rayon de la pointe (R) sphéro-conique est donné par la relation suivante :

$$R = \frac{9}{16} \left(\frac{P_{max}}{E_r} \right)^2 \frac{1}{h_{max}^3}$$

(Équation 54)

Avec, P_{max} : charge maximale atteinte lors de l'indentation élastique; h_{max} : profondeur de pénétration correspondante; E_r : module réduit en déformations planes.

Le rayon de la sphère (R) de la pointe sphéro-conique étant connue (50 µm), nous en extrayons le module d'élasticité réduit comme suit:

$$E_r = \frac{P_{max}}{\sqrt{\frac{R \times 16 \times h_{max}^3}{9}}}$$

(Équation 55)

Pour que la loi de Hertz soit respectée, certaines conditions doivent être assurées¹³⁴ :

- Le matériau de contact avec l'indent doit être isotrope et homogène.

- Les charges appliquées doivent être constantes.
- La déformation doit rester dans le domaine élastique.
- Le rayon de courbure de la sphère (50 μm) doit être supérieur à la profondeur de pénétration de l'indent.
- Le matériau doit être largement plus grand que la surface de contact.
- Les déformations doivent être petites (être dans le domaine élastique linéaire).

III.2.3. Essais mécaniques de traction

L'échantillonnage classique concerne toutes les formulations de HNBR vieilles thermiquement sous air. Néanmoins, les analyses des essais de traction ont été plus approfondies pour les formulations stabilisées 3 et 4 (cf. Tableau 3).

III.2.3.1. Principe et développement de la méthode pour extraire les informations concernant le réseau élastomérique

Les essais de traction uniaxiale monotone permettent la caractérisation de la rigidité et de l'allongement à la rupture en étirant un échantillon à une certaine vitesse (courbe contrainte-déformation). On peut alors déterminer le module d'Young (ou le module d'élasticité), correspondant à la partie de la pente de la partie linéaire élastique de la courbe contrainte-déformation (en MPa), ainsi que l'allongement à la rupture (en %).

On peut ensuite essayer de lier le module obtenu pour la matrice élastomère pure avec la densité de chaînes élastiquement actives¹³⁵ ν , comme dans l'équation suivante :

$$E = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\sigma}{\varepsilon} = 3RT \frac{\rho}{M_c} = 3\nu\rho RT$$

(Équation 56)

Avec, E : le module d'Young; σ : la contrainte de traction; ε : la déformation; R : la constante des gaz parfaits, T : la température; ρ : la masse volumique; M_c : la masse molaire entre deux nœuds de réticulation consécutifs et ν : la concentration en chaînes élastiquement actives.

D'après les travaux de Guth & Gold¹³⁶, dérivés de ceux d'Einstein, une correction doit être apportée à ce module pour pouvoir l'appliquer à la matrice chargée avec du noir de carbone:

$$E = E_0 \cdot (1 + 2.5 \epsilon + 14.1 \epsilon^2)$$

(Équation 57)

Avec, ϵ : fraction volumique de charge; E: module d'Young du matériau composite; E_0 : module d'Young de la matrice polymère non renforcée.

III.2.3.2.. Matériel utilisé et protocole

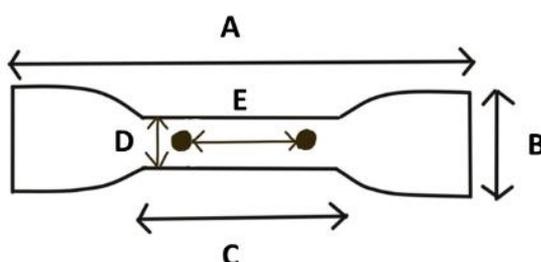


Figure 84: Eprouvette haltère de type H2

La Figure 84 présente les éprouvettes haltères utilisées pour les essais de traction. Leurs dimensions sont données dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Dimensions des éprouvettes de traction selon la norme ISO 527-2

Nom	Correspondance	Longueur (mm)
E	Longueur de référence	20 ± 0.5
C	Longueur utile	25 ± 1
A	Longueur totale	> 75
B	Largeur dans la zone d'épaulement	12.5 ± 1
D	Largeur utile	4 ± 0.1
h	Epaisseur de l'éprouvette	> 2

Les essais ont été effectués sur une machine de traction Instron 5966 avec une vitesse de traverse est de 500 mm/min, une cellule de force de 10 kN, des mâchoires pressurisées à 6 bars et une caméra optique (extensomètre optique). Le logiciel d'acquisition est Bluehill 3.

III.2.4. Gravimétrie sur échantillons épais

Les mêmes échantillons épais ont été prélevés (tout comme les échantillons minces) à des intervalles de temps réguliers, pesés (en triplicat comme pour les essais de gonflement) à l'aide d'une micro-balance Sartorius Lab Instrument MSE225P-100-DA, avant d'être reconditionnés en étuve pour continuer le vieillissement thermique.

Voici la formule de calcul des variations de masse :

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

(Équation 58)

Tous les échantillons analysés ont subi soit un vieillissement thermique (sous air ou sous azote), soit un vieillissement au fluide.

VI- Références bibliographiques

- (1) Tao, Z.; Viriyabanthorn, N.; Ghumman, B.; Barry, C.; Mead, J. Heat Resistant Elastomers. *Rubber Chem. Technol.* **2005**, 78 (3), 489–515. <https://doi.org/10.5254/1.3547893>.
- (2) Rosa, M. L.; Roos, A. Use of High Performance Elastomers in Cables for Offshore Platforms in Arctic Regions, **2007**. 18.
- (3) Kaiser, A.; Lieber, S.; Salem, H.; Frenzel, U.; Hoch, M.; Liu, G. Therban® LT: Recent Developments of Low- Temperature HNBR and a Model for the Design of New Grades, **2017**, 24.
- (4) Brown, H. P. Crosslinking Reactions of Carboxylic Elastomers. *Rubber Chem. Technol.* **1963**, 36 (4), 931–962. <https://doi.org/10.5254/1.3539642>.
- (5) Heideman, G. Reduced Zinc Oxide Levels In Sulphur Vulcanisation Of Rubber Compounds. PhD Thesis, University of Twente, **2004**.
- (6) Harsch, S. Curatives, Accelerators, Retarders & Coagents, Education Symposium Fall **2012** HEXPOL Compounds. 34.
- (7) Chapman, A. Reducing Zinc in Rubber Compounds, Rubber Conference IRC **2005**, Maastricht. 10.
- (8) Liufu, S.-C.; Xiao, H.-N.; Li, Y.-P. Thermal Analysis and Degradation Mechanism of Polyacrylate/ZnO Nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, 87 (1), 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.07.011>.
- (9) Celina, M.; Wise, J.; Ottesen, D. K.; Gillen, K. T.; Clough, R. L. Oxidation Profiles of Thermally Aged Nitrile Rubber. *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, 60 (2–3), 493–504. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00113-4](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00113-4).
- (10) Miljković, M.; Bird, B.; Diem, M. Line Shape Distortion Effects in Infrared Spectroscopy. *The Analyst* **2012**, 137 (17), 3954. <https://doi.org/10.1039/c2an35582e>.
- (11) Robert M. Silverstein Francis X. Webster, David J. Kiemle. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th ed.; Wiley & Sons Inc.: Hoboken, New Jersey, 2005.
- (12) Hassine, M. B. Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid. Thèse de Doctorat, **2013**, 252.
- (13) Liu, G.; Hoch, M.; Wrana, C.; Kulbaba, K.; Qiu, G. A New Way to Determine the Three-Dimensional Solubility Parameters of Hydrogenated Nitrile Rubber and the Predictive Power. *Polym. Test.* **2013**, 32 (6), 1128–1134. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.07.001>.

- (14) Liu, G.; Hoch, M.; Wrana, C.; Kulbaba, K.; Liu, S.; Bi, W.; Zhao, S. Investigation of the Swelling Response and Quantitative Prediction for Hydrogenated Nitrile Rubber. *Polym. Test.* **2014**, *34*, 72–77. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.12.013>.
- (15) Faerber, J. Microscopie électronique à balayage Microanalyse X par sonde électronique, *IPCMS* **2004**, 53.
- (16) Oliver, W. C.; Pharr, G. M. An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments. *J. Mater. Res.* **1992**, *7* (6), 1564–1583. <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>.
- (17) Nguyen, D. L. Nouvelle méthodologie d'identification des propriétés mécaniques locales d'un matériau hétérogène par nanoindentation: application aux matériaux du génie civil. **2017**, 200.
- (18) Iqbal, T.; Briscoe, B. J.; Luckham, P. F. Surface Plasticization of Poly(Ether Ether Ketone). *Eur. Polym. J.* **2011**, *47* (12), 2244–2258. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.09.022>.
- (19) Dintwa, E.; Tijskens, E.; Ramon, H. On the Accuracy of the Hertz Model to Describe the Normal Contact of Soft Elastic Spheres. *Granul. Matter* **2008**, *10* (3), 209–221. <https://doi.org/10.1007/s10035-007-0078-7>.
- (20) Shabani, A. Vieillissement thermique et radiochimique de matrices EPDM pures et chargées d'ATH: mise au point de relations structure/propriétés, **2013**, 281.
- (21) Guth, E. and O. Gold,. On the Hydrodynamical Theory of the Viscosity of Suspensions. *Physical Review.* **1938**, p 322.
- (22) Kraus, G., *Swelling of filler-reinforced vulcanizates*. *Journal of Applied Polymer Science*, **1963**. *7*(3): p. 861-871.

VIEILLISSEMENT THERMIQUE DE MELANGES HNBR

I-	Introduction	156
II-	Analyse à l'échelle moléculaire	157
II.1.	Vers la proposition d'un mécanisme de dégradation du HNBR	158
II.1.1	Evolution des différentes fonctions chimiques présentes au cours du vieillissement du HNBR.....	158
II.1.2.	Etablissement des différentes corrélations entre la formation et la consommation des fonctions chimiques au cours du vieillissement du HNBR	160
II.2.	Effets du noir de carbone et du système de stabilisation	167
II.2.1.	Effet du stabilisant	170
II.2.2.	Effet de la combinaison du stabilisant et du noir de carbone	174
II.3.	Synthèse et discussion à propos des mécanismes de dégradation potentiels du HNBR	176
III-	Analyse à l'échelle macromoléculaire	179
III.1.	Détermination du processus dominant : réticulation versus coupures de chaîne, cyclisation, etc.....	179
III.1.1.	Mise en évidence du processus	179
III.1.2.	Effet du ZnO.....	180
III.1.3.	Effet du taux d'acrylonitrile	182
III.1.4.	Effet du stabilisant et du noir de carbone	184
III.2.	Corrélations entre modifications chimiques et modification de la mobilité macromoléculaire	185
IV-	Conséquences de la dégradation du HNBR sur ses propriétés mécaniques.....	191
IV.1.	Evolution des propriétés mécaniques à l'échelle locale.....	191
IV.2.	Evolution des propriétés mécaniques à l'échelle globale	196
V-	Conclusions	199

I- Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'élucider les principaux mécanismes physico-chimiques de la dégradation des mélanges HNBR pendant une exposition thermo-oxydante. Dans un premier temps, une caractérisation moléculaire du vieillissement sous air de la matrice HNBR sera réalisée dans le but de répertorier les fonctions chimiques formées et consommées. Cette analyse est indispensable pour l'élaboration du schéma mécanistique de dégradation du HNBR. En effet, elle permet d'une part de déterminer quelles fonctions chimiques sont consommées (chaîne hydrocarbonée et fonction nitrile essentiellement), et d'autre part, d'établir des corrélations entre la consommation de fonctions chimiques et l'oxydation de la matrice. La caractérisation permet également de déterminer les sites d'oxydation, sur lesquels le processus d'oxydation est amorcé. A l'issue de la caractérisation moléculaire, des hypothèses de schémas mécanistiques seront établies. Ces hypothèses seront complétées avec la caractérisation macromoléculaire, qui consiste à mesurer le taux de gonflement et à calculer la concentration en chaînes élastiquement actives afin de déterminer le processus de dégradation dominant à l'échelle macromoléculaire (réticulation ou coupure de chaînes). Ces conclusions seront appuyées par le suivi de la température de transition vitreuse. Les phénomènes à l'échelle macromoléculaire seront mis en parallèle avec les différents mécanismes chimiques se produisant à l'échelle moléculaire. La diffusion de l'oxygène dans des matériaux épais sera ensuite étudiée et corrélée aux modifications des propriétés mécaniques du matériau ce qui permettra de confirmer les relations structure-propriétés du HNBR.

II- Analyse à l'échelle moléculaire

L'objectif de ce sous-chapitre est de proposer un schéma mécanistique d'oxydation du HNBR. Pour ce faire, une étude à l'échelle moléculaire sera réalisée afin de répertorier les modifications chimiques du HNBR au cours de son exposition thermique sous air. On tentera d'établir des corrélations entre les consommations et les formations de certaines fonctions chimiques afin de vérifier des mécanismes proposés par la littérature. Dans un premier temps, le mécanisme d'oxydation sera identifié grâce à l'analyse d'échantillons de HNBR modèles à 36 wt% d'acrylonitrile, ne possédant aucun additif. Cependant, dans le but de vérifier certains mécanismes chimiques, les évolutions de la dégradation d'échantillons de HNBR avec différents taux d'acrylonitrile, ainsi que des HNBR formulés avec certains additifs (ZnO, stabilisant, noir de carbone), seront comparées. Ces échantillons permettront par la même occasion, de mieux comprendre l'influence des additifs sur le mécanisme de vieillissement du HNBR. La spectroscopie infrarouge en mode ATR, la DSC et la TIO sont les techniques utilisées à l'échelle moléculaire.

Pour compléter le schéma mécanistique déduit à l'échelle moléculaire, l'étude macromoléculaire du HNBR sera réalisée. En effet, cet ajout permettra d'identifier le processus dominant à l'échelle macromoléculaire : réticulation et/ou coupures de chaîne, mais également de faire le lien avec la partie traitant des conséquences des modifications physico-chimiques sur les propriétés mécaniques. Les essais de gonflement et la DSC sont les techniques utilisées à l'échelle macromoléculaire.

II.1. Vers la proposition d'un mécanisme de dégradation du HNBR

II.1.1 Evolution des différentes fonctions chimiques présentes au cours du vieillissement du HNBR

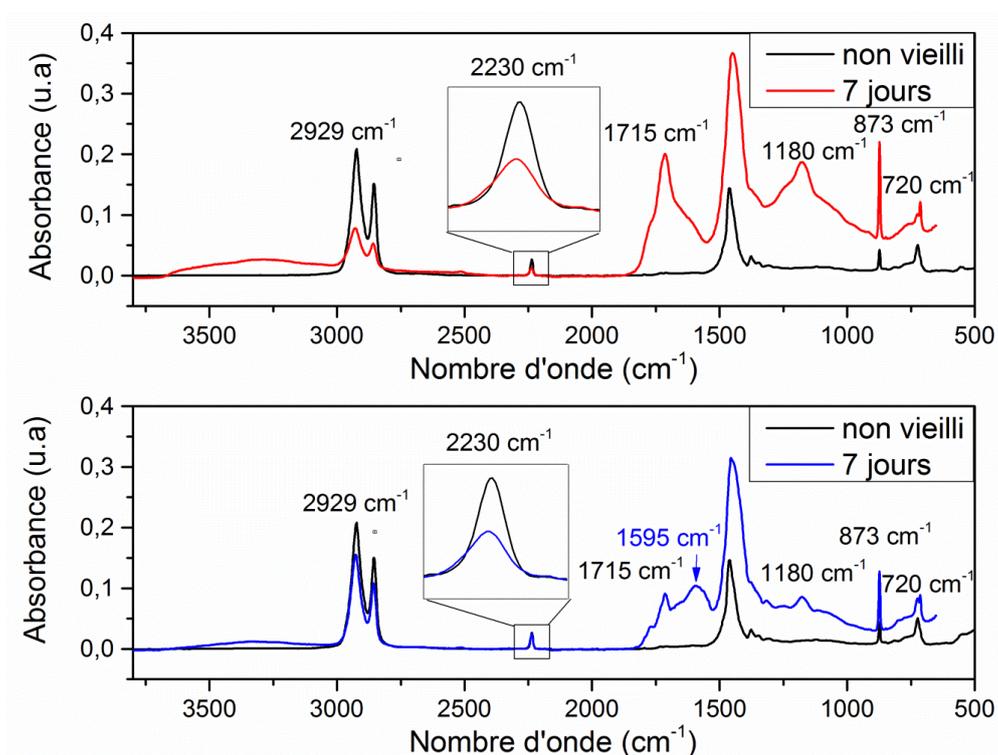


Figure 85: a. Spectres infrarouge en ATR d'un HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile non vieilli (noir) et exposé 7 jours à 150 °C sous air (rouge). b. Spectres infrarouge d'un HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile chargés avec du ZnO non vieilli (noir) et exposé 7 jours à 150 °C sous air (bleu).

La Figure 85 représente des spectres infrarouges de deux HNBR contenant 36 wt% d'acrylonitrile : sur la Figure 85a, un HNBR sans additif non vieilli (noir) et vieilli à 150 °C pendant 7 jours sous air (rouge) et sur la Figure 85b, un HNBR formulé avec du ZnO non vieilli (noir) et vieilli à 150 °C pendant 7 jours sous air (bleu). Cette figure nous permet de relever les différentes modifications chimiques se produisant durant le vieillissement thermo-oxydant du HNBR. Le tableau 1 présente la position des différentes bandes infrarouges concernant les modifications chimiques se produisant au cours du vieillissement (Tableau 5) :

Tableau 7: Groupements suivis en infrarouge au cours du vieillissement thermique du HNBR

Groupements caractéristiques analysés	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
CH₃, CH₂, CH	2929 cm⁻¹ et 2850 cm⁻¹
Nitrile	2230 cm⁻¹
C=O	1715 cm⁻¹
Carboxylates	1595 cm⁻¹
Ethers	1180 cm⁻¹
CH₂	720 cm⁻¹
Amides, doubles liaisons C=N et C=C	1650 cm ⁻¹
Doubles liaisons C=N conjuguées	1600 cm ⁻¹

Aussi bien pour la Figure 85a que la Figure 85b, la consommation de la chaîne hydrocarbonée peut être notée par l'observation de la diminution de la bande d'absorption à 2929 cm⁻¹. Une diminution de la bande d'absorption des nitriles est également observée à 2230 cm⁻¹. Aussi, sur les deux figures, les produits d'oxydation apparaissant à 1715 cm⁻¹ et 1180 cm⁻¹ sont visibles (carbonyles et simples liaisons C-O).

La différence entre les deux figures se résume à une bande d'absorption à 1595 cm⁻¹ sur la Figure 85b qui correspond aux fonctions carboxylates. Comme dit précédemment, les spectres infrarouges de la Figure 85b correspondent à un HNBR contenant de ZnO comme seul additif. Selon plusieurs études, le ZnO convertit les acides en carboxylates, ce qui explique la présence d'une telle bande d'absorption.^{1,2,3} Pour rappel, dans les deux formulations, du CaCO₃ est présent (mêlé avec le peroxyde lors de la formulation). Le carbonate de calcium est susceptible également de se convertir en carboxylate de calcium.⁴ Cependant, si c'était le cas, un pic carboxylate aurait fait son apparition dans l'échantillon de HNBR sans charge et sans additif. Or, ce n'est pas le cas, ce qui nous laisse conclure que la nature des carboxylates présents sur la Figure 1b, n'est autre que du carboxylate de Zinc.

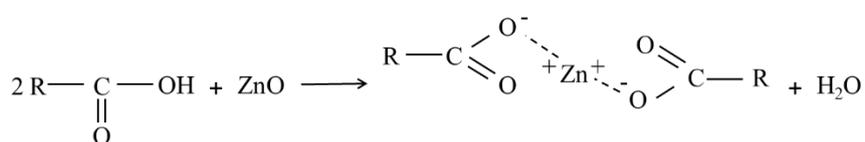


Figure 86: Conversion des acides en carboxylates par le ZnO par chélation

La Figure 86 est une représentation schématique de la réaction de conversion d'acides en carboxylates par phénomène de chélation. La chélation est un phénomène physico-chimique consistant en la formation d'un complexe, le chélate, impliquant un métal cationique (ici le zinc) avec des ligands (ici l'oxygène). La chélation est caractérisée dans de nombreuses études en médecine, en biologie et en chimie.⁵⁻⁷ Par ailleurs, le ZnO, qui est en fait un complexe formé du cation bivalent Zn^{2+} avec un oxygène O^{2-} crée deux liaisons ioniques avec l'oxygène des carbonyles, ce qui se traduit par un second mode de réticulation du HNBR. Le HNBR est réticulé chimiquement par des liaisons covalentes, mais aussi par des liaisons ioniques.

II.1.2. Etablissement des différentes corrélations entre la formation et la consommation des fonctions chimiques au cours du vieillissement du HNBR

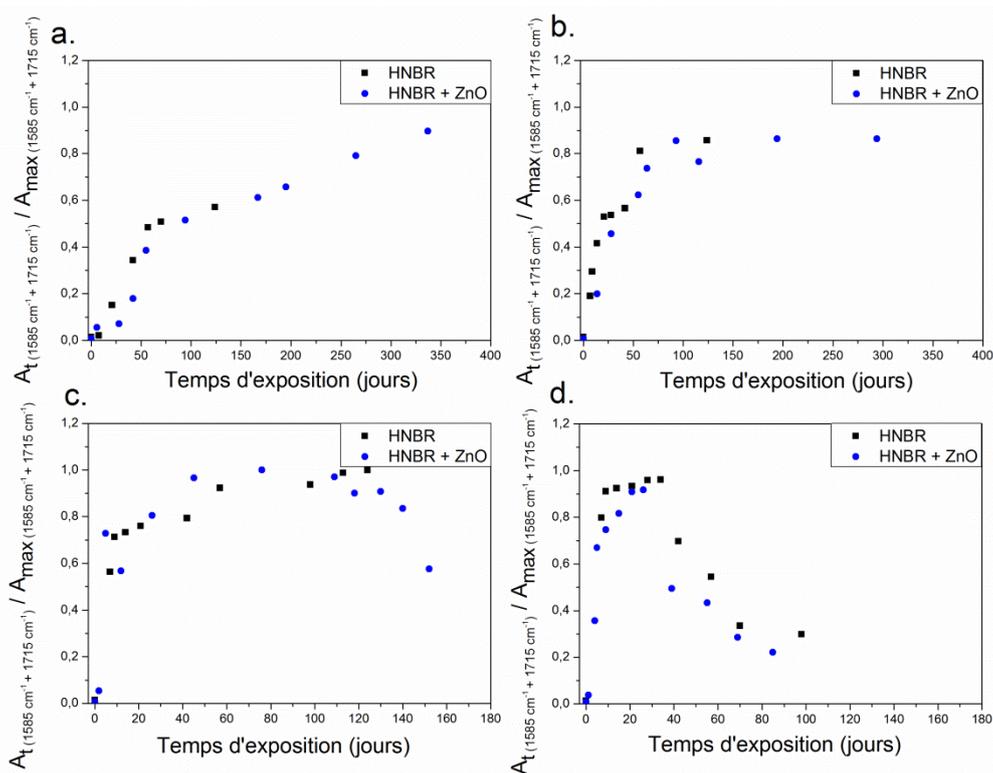


Figure 87: Evolution des produits d'oxydation (carbonyles à 1715 cm^{-1} et carboxylates 1595 cm^{-1}) avec le temps et la température d'exposition sous air (a. 90 °C , b. 110 °C , c. 130 °C , d. 150 °C) pour un HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans ZnO (noir) et avec ZnO (bleu)

La Figure 87 représente l'évolution des différents produits d'oxydation (carbonyles et carboxylates) avec le temps et la température d'exposition sous air aux quatre températures (a.

90 °C, b. 110 °C, c. 130 °C et d. 150 °C) pour deux formulations différentes : le HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans additif (en noir) contenant le ZnO comme seul additif (en bleu). Pour être plus précis, l'ordonnée représente l'addition des carbonyles et des carboxylates. Dans le cas du HNBR avec du ZnO, l'absorbance des bandes des carbonyles et des carboxylates ont été obtenues par déconvolution.

Pour rappel, le HNBR sans additif ne possède pas de ZnO, par conséquent, l'absorbance de la bande des carboxylates est nulle. Ce HNBR possède uniquement une bande d'absorption des carbonyles, à 1715 cm^{-1} , correspondant à la fois aux acides, aux cétones et aux aldéhydes. Le HNBR contenant du ZnO contient quant à eux, du carboxylate, dont la bande d'absorption est située à 1585 cm^{-1} .

Quelle que soit la température d'exposition, les deux courbes (HNBR avec et sans ZnO) se superposent et augmentent jusqu'à atteindre un plateau. Cela signifie que les carboxylates sont bien formés avec les acides des produits d'oxydation du HNBR. On peut également constater que leur quantité semble diminuer, à forte température d'exposition (c. et d.) à partir de 140 jours à 130 °C et à partir de 40 jours à 150 °C. Cette diminution pourrait correspondre à une consommation des acides par condensation. Cependant, en raison d'une modification significative de l'état de surface du matériau aux forts taux de conversion de l'oxydation pouvant modifier l'intensité du signal (la spectroscopie infrarouge s'est faite en ATR), ces points ne seront donc pas pris en compte pour la suite de notre raisonnement.

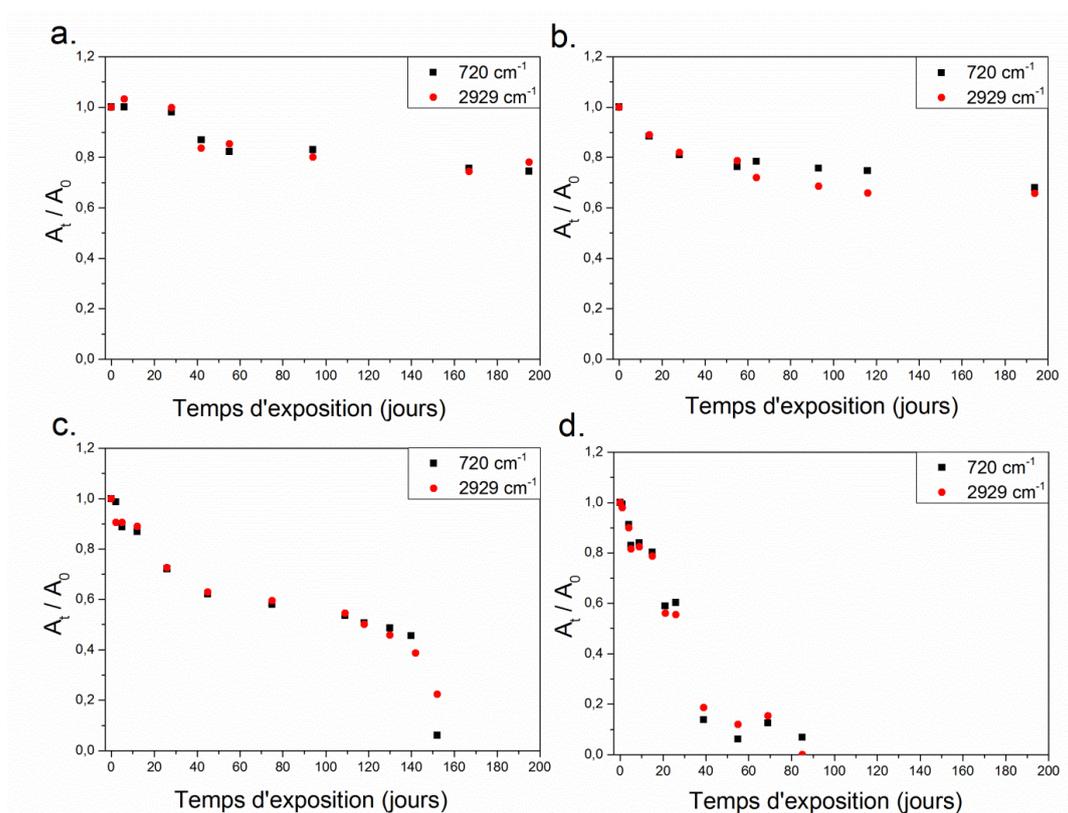


Figure 88: Evolution des CH_3 , CH_2 et CH en noir (bande d'absorption à 2929 cm^{-1}) et des CH_2 en rouge (720 cm^{-1}) en fonction du temps et de la température d'exposition sous air (a. $90\text{ }^\circ\text{C}$, B. $110\text{ }^\circ\text{C}$, C. $130\text{ }^\circ\text{C}$, D. $150\text{ }^\circ\text{C}$) pour un HNBR 36 wt% d'acrylonitrile sans ZnO

La Figure 88 représente l'évolution de deux bandes d'absorption (en IR) : 2929 cm^{-1} , correspondant aux CH_3 , CH_2 et CH , et 720 cm^{-1} , correspondant aux séquences CH_2 en fonction du temps et de la température d'exposition (a. $90\text{ }^\circ\text{C}$, b. $110\text{ }^\circ\text{C}$, c. $130\text{ }^\circ\text{C}$ et d. $150\text{ }^\circ\text{C}$) pour un HNBR sans additif. Les deux courbes semblent se superposer quels que soient le temps et la température d'exposition, ce qui semble signifier que le site d'attaque principal de l'oxydation se trouve au niveau du CH_2 . Ici encore, à $130\text{ }^\circ\text{C}$ et $150\text{ }^\circ\text{C}$ (c. et d.), à partir de 140 jours et 40 jours respectivement, on constate une chute brutale apparente de la détection des deux bandes d'absorption à 2929 cm^{-1} et 720 cm^{-1} , qui pourrait être imputée à la modification significative de l'état de surface aux forts taux de conversion de l'oxydation. Donc ici encore, les points ne sont pas pris en considération. A ce niveau, même si le site d'attaque de l'oxydation semble être le CH_2 , il n'est pas complètement certain que le CH_2 attaqué est celui des chaînes polyéthyléniques ou celui de l'acrylonitrile. En effet, d'après la portion de la bande d'absorption (720 cm^{-1}), l'attaque devrait se produire sur des séquences contenant au moins quatre CH_2 adjacents. Le schéma de la Figure 89 permet d'illustrer cette interrogation :

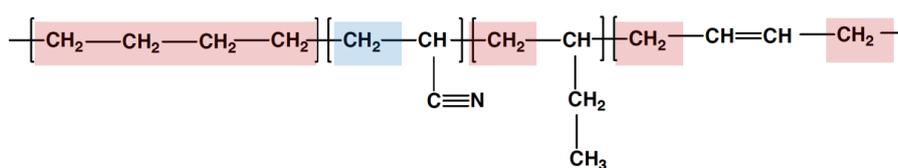


Figure 89: Sites d'attaque potentiels de l'oxydation (encadrés en rouge et bleu)

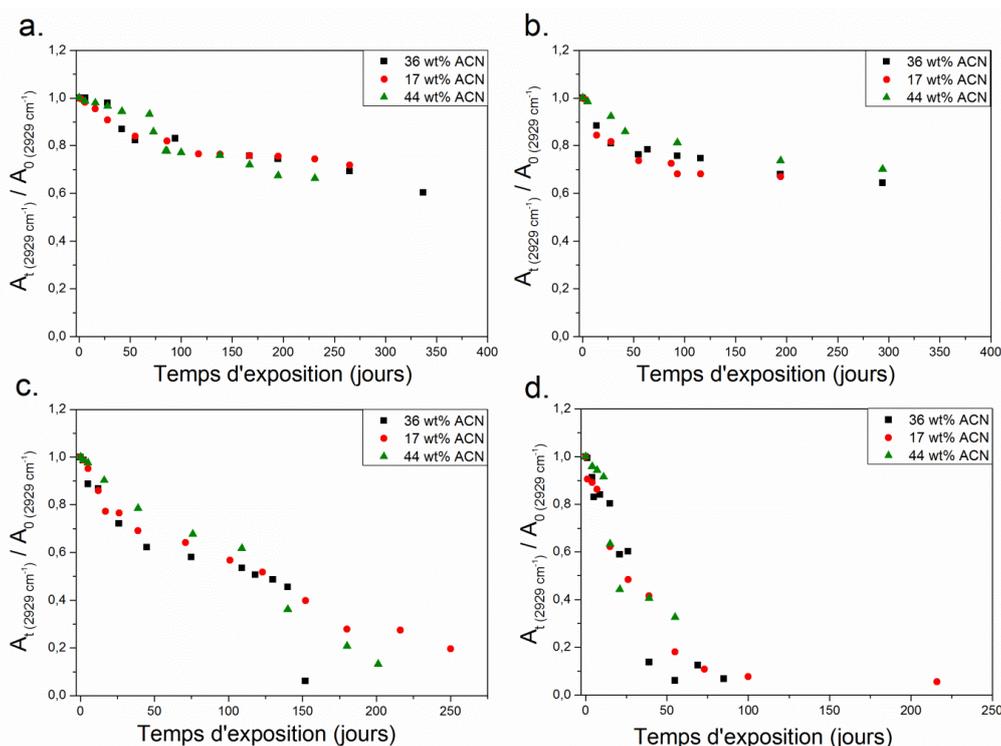


Figure 90: Evolution des CH₃, CH₂ et CH (bande d'absorption à 2929 cm⁻¹) avec le temps et la température d'exposition sous air (a. 90 °C, b. 110 °C, c. 130 °C, d. 150 °C) pour des HNBR à 3 taux d'acrylonitrile: 17 wt% (rouge), 36 wt% (noir) et 44 wt% (vert) et chargés de ZnO

La Figure 90 représente l'évolution de l'absorbance normalisée bande à 2929 cm⁻¹ avec le temps et la température d'exposition sous air (a. 90 °C, b. 110 °C, c. 130 °C et d. 150 °C) pour trois HNBR à trois taux d'acrylonitrile : 17 wt% (rouge), 36 wt% (noir) et 44 wt% (vert) contenant du ZnO. On constate que quel que soit le taux d'acrylonitrile, la cinétique de consommation des CH₂ reste la même. Si la cinétique de consommation des CH₂ n'est pas impactée par l'augmentation du taux d'acrylonitrile, cela signifie que les CH₂ attaqués ne sont pas ceux des unités acrylonitrile, mais plutôt ceux des unités polyéthyléniques.

A ce stade, on peut raisonnablement supposer que l'oxydation se fait principalement sur l'unité polyéthylénique par arrachement d'hydrogène sur le CH₂. Le schéma de la Figure 91 permet d'illustrer cette hypothèse :

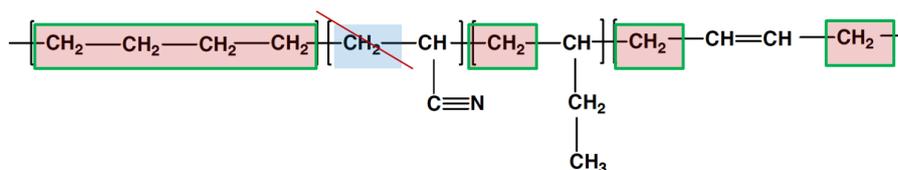


Figure 91: Site d'attaque privilégié de l'oxydation (CH₂) encadré en vert. La possibilité d'attaque l'oxygène sur le CH₂ de l'acrylonitrile est exclue (barré en rouge)

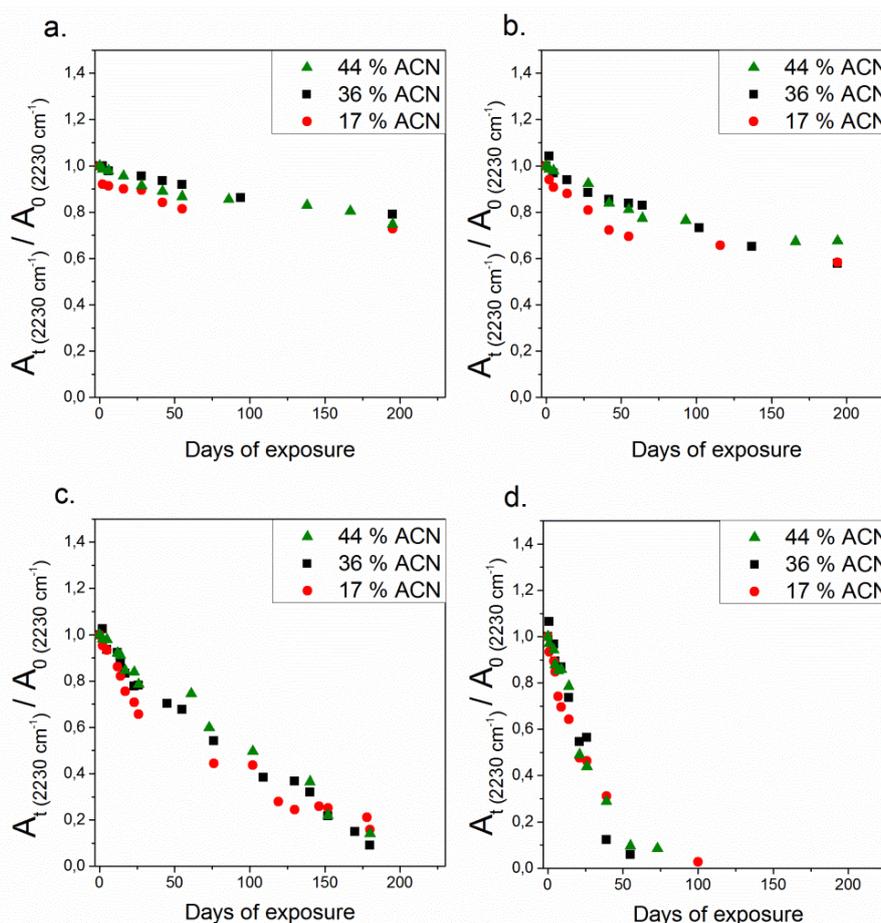


Figure 92: Evolution des nitriles (bande à 2230 cm⁻¹) avec le temps et la température d'exposition sous air (a. 90 °C, B. 110 °C, C. 130 °C, D. 150 °C) pour trois HNBR à trois taux d'acrylonitrile différents : 17 wt% (rouge), 36 wt% (noir) et 44 wt% (vert) et chargés de ZnO

La Figure 92 représente la cinétique de consommation des nitriles (absorbance de la bande normalisée à 2230 cm⁻¹) en fonction du temps et de la température d'exposition sous air (a. 90 °C, b. 110 °C, c. 130 °C, d. 150 °C) pour trois HNBR à trois taux d'acrylonitrile : 17 wt% (rouge), 36 wt% (noir), 44 wt% (vert) contenant du ZnO.

Quelle que soit la température d'exposition, la concentration des fonctions nitrile diminue. De plus, la consommation des nitriles est thermo-activée. En effet, plus la température augmente, plus la consommation des nitriles est rapide. Par ailleurs, on peut aussi observer que le taux initial d'acrylonitrile n'a pas d'influence sur la cinétique de consommation des nitriles.

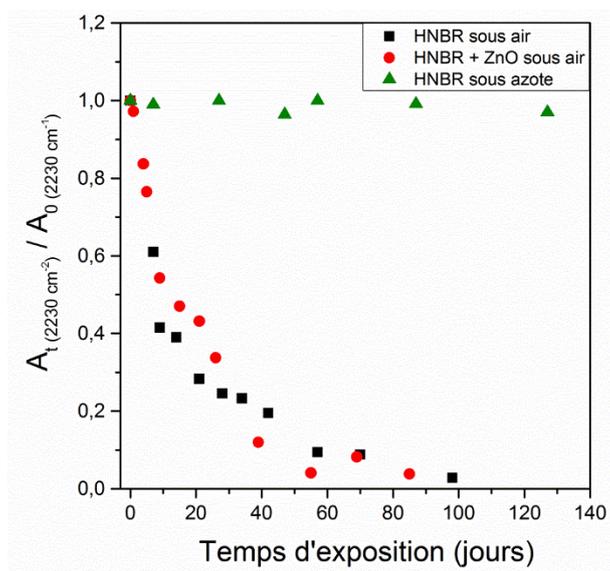


Figure 93: Evolution des nitriles (bande à 2230 cm⁻¹) au cours du temps à 150 °C d'exposition sous air pour un HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans ZnO (noir), avec ZnO (rouge) et sous azote pour ce même HNBR sans ZnO (vert)

La Figure 93 représente l'évolution au cours du temps de l'absorbance de la bande normalisée des nitriles à 2230 cm⁻¹ d'un HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans additif (noir) et contenant du ZnO (rouge) exposé à l'air à 150 °C et du même HNBR sans additif exposé en milieu anaérobie, sous azote (vert) à 150 °C. Premièrement, on constate que le ZnO n'a pas d'effet significatif sur la consommation des nitriles. Deuxièmement, en absence d'oxygène, la consommation des nitriles est quasi-nulle, ce qui signifie que la présence d'oxygène est indispensable à l'amorce de la réaction de consommation des nitriles. On suppose donc que la consommation des nitriles causée par une attaque radicalaire. Les radicaux peuvent provenir de la décomposition des hydroperoxydes (étape d'amorçage) ou bien de l'arrachement d'hydrogène des CH₂ de l'unité polyéthylénique (étape de propagation). La représentation schématique du phénomène d'attaque des nitriles est représentée ci-dessous :

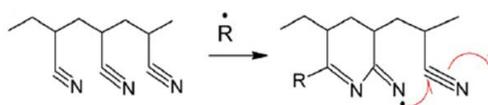


Figure 94: Représentation schématique de la propagation de la réaction en chaîne sur les nitriles provoquant leur consommation

La Figure 94 est une représentation schématique de la propagation de la réaction en chaîne sur les nitriles. Elle peut provoquer ensuite une cyclisation, conformément à plusieurs articles issus de la littérature qui ont été présentés dans le chapitre bibliographique.⁸⁻¹¹ On s'attend donc à retrouver des produits de consommation des nitriles, en particulier des groupements imine, et des liaisons conjuguées C=N.

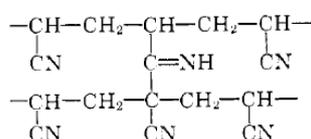


Figure 95: Autre possibilité de produit d'oxydation des nitriles : structure azométhine¹²

La Figure 95 représente une autre possibilité de structure résultante de la consommation des nitriles : la structure azométhine. A priori, si les nitriles sont consommés, ils doivent se transformer en produits de dégradation qui doivent être détectés. L'infrarouge sera encore ici, la technique utilisée pour les détecter par la suite.

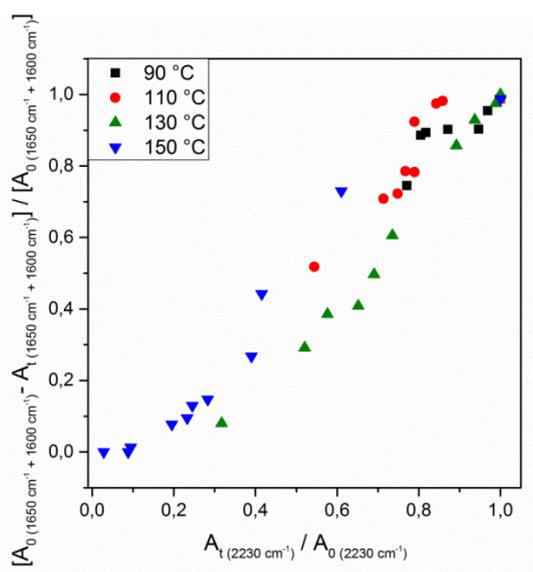


Figure 96: Corrélation entre la formation des produits de dégradation des nitriles et la consommation des nitriles d'un HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans additif exposé sous air à 90 °C (noir), 110 °C (rouge), 130 °C (vert) et 150 °C (bleu)

La Figure 96 représente la corrélation entre l'évolution de l'addition normalisée des bandes à 1600 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} et l'absorbance normalisée de la bande des nitriles à 2230 cm^{-1} d'un échantillon de HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans aucun additif à toutes les températures d'exposition ($90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $150\text{ }^{\circ}\text{C}$). Les absorbances des deux bandes à 1600 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} ont été obtenues par déconvolution. Pour rappel, les bandes d'absorption à 1600 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} correspondent aux liaisons conjuguées C=N et les imines et aux amines et amides respectivement. L'objectif de ce graphe est de montrer la corrélation entre la formation de ces produits de dégradation et la consommation des nitriles. On constate que la corrélation est linéaire, ce qui signifie que quel que soit le temps de vieillissement, la disparition d'un nitrile correspond à l'apparition d'un C=N.

II.2. Effets du noir de carbone et du système de stabilisation

Le HNBR destiné à être utilisé dans l'industrie est obligatoirement formulé avec du noir de carbone et un ou plusieurs stabilisants. De ce fait, il est important de déterminer l'effet de ces différents additifs sur la cinétique de dégradation du HNBR. Pris séparément, le noir de carbone et le stabilisant ont tous les deux un effet protecteur sur la matrice du HNBR.¹³⁻¹⁵ En effet, le noir de carbone a un effet protecteur en photo-oxydation, même si son effet en thermo-oxydation est moins évident à identifier car souvent controversé. Mais comme c'est souvent le cas dans des applications industrielles, le noir de carbone et les stabilisants sont utilisés ensemble pour jouer un rôle synergique. Il est donc important de déterminer si les deux additifs ont réellement un effet synergique ou bien plutôt antagoniste. En effet, en fonction du stabilisant utilisé, de la taille des agrégats et de la dispersion du noir de carbone, les effets peuvent différer fortement. Nous allons donc nous attacher à les déterminer dans ce chapitre.

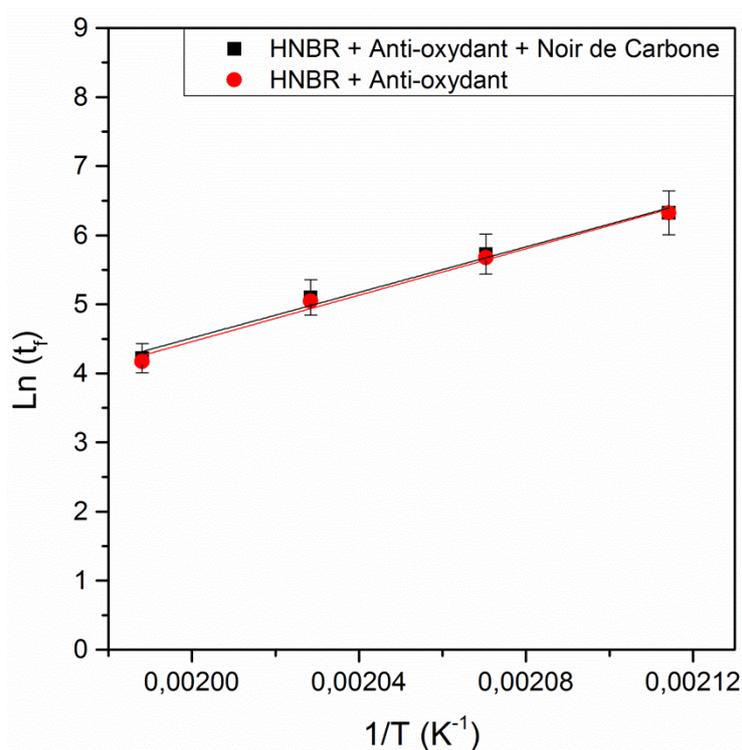


Figure 97: Droite d'Arrhenius du temps d'induction à l'oxydation du HNBR sous oxygène pur à 200 °C, 210 °C, 220 °C et 230 °C du HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile avec ZnO stabilisé et chargé avec noir de carbone (noir) et sans noir de carbone (rouge)

La Figure 97 représente la droite d'Arrhenius du temps d'induction à l'oxydation de deux HNBR stabilisés sous oxygène pur, à 200 °C, 210 °C, 220 °C et 230 °C du HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile avec ZnO, stabilisé et chargé avec noir de carbone (noir) et sans noir de carbone (rouge). Ces droites ont été réalisées en déterminant le temps d'induction à l'oxydation d'échantillons non vieillis à plusieurs températures. Les énergies d'activation sont de 16,5 kJ.mol⁻¹ pour les échantillons de HNBR stabilisés et chargés avec noir de carbone et de 16,8 kJ.mol⁻¹ pour les échantillons de HNBR stabilisés et chargés sans noir de carbone. D'après ces résultats, il n'est pas possible de statuer sur un potentiel effet du noir de carbone. Ces énergies d'activation étant calculées à plus hautes températures comparées aux températures de vieillissement, l'impact du noir de carbone pourrait être plus visible sur les échantillons vieillis à plus faible température sous air. Il est donc nécessaire de suivre l'évolution du temps d'induction à l'oxydation sur des échantillons stabilisés au cours de leur vieillissement.

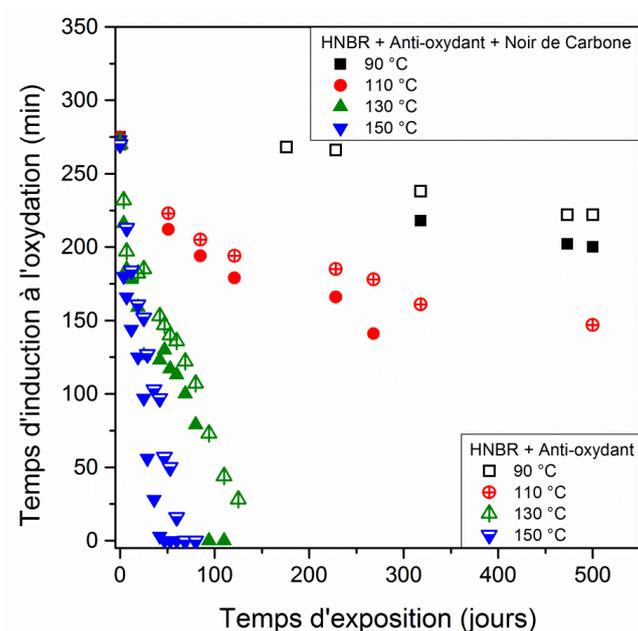


Figure 98: Evolution du temps d'induction à l'oxydation de deux HNBR avec ZnO à 36 wt% d'acrylonitrile stabilisés et chargés en noir de carbone (symboles plein) et sans noir de carbone (symboles vides) en fonction du temps et de la température d'exposition sous oxygène pur: 90 °C (noir), 110 °C, 130 °C (vert) et 150 °C (bleu)

La Figure 98 représente l'évolution du temps d'induction à l'oxydation sous oxygène pur à 210 °C, de deux HNBR avec ZnO contenant 36 wt% d'acrylonitrile, stabilisés et vieillis sous air (a. 90 °C, b. 110 °C, c. 130 °C et d. 150 °C). Les symboles pleins correspondent aux échantillons contenant du noir de carbone, et les symboles vides les échantillons de HNBR stabilisés sans noir de carbone. Sur cette figure, on voit qu'en présence de noir de carbone, le temps d'induction à l'oxydation sous oxygène pur diminue légèrement plus rapidement, ce qui suppose un léger effet antagoniste du noir de carbone. Il empêche certainement la diffusion de l'antioxydant à travers l'échantillon en les piégeant à leur surface (liaison hydrogène). En effet, il a été vu dans la littérature que si le noir de carbone pouvait avoir un effet stabilisant dans le cas d'une exposition d'un polymère aux UV, son effet stabilisant pendant le vieillissement thermique était bien moindre.^{16,17} Il accélérerait même la consommation des antioxydants aminés (présents dans notre matériau), du fait de la présence de fonctions carbonylées sur la structure périphérique des particules de noir de carbone.¹⁸

II.2.1. Effet du stabilisant

L'antioxydant utilisé est une diphenylamine dont la structure est représentée ci-dessous :

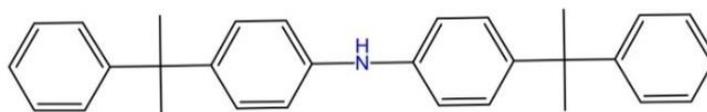


Figure 99: Structure chimique de l'antioxydant (4,4'-BIS (α,α -dimethylbenzyl diphenylamine))

La chimie d'action de cet antioxydant, qui est de la famille des amines secondaires aromatiques, lui permet de capter les radicaux. En effet, l'arrachement de son hydrogène labile par un radical induit la terminaison du radical réactif et la formation d'un radical aminyl stable. Le mécanisme chimique de stabilisation des radicaux par addition de proton est représenté ci-dessus :



(Équation 59)

Le radical A^\bullet est stable et donc peu réactif. Sa stabilité vient du phénomène de résonance avec les cycles aromatiques voisins. C'est la raison pour laquelle, pour obtenir ce mode de stabilisation, il faut utiliser des anti-oxydants de type phénols aromatiques et amines secondaires aromatiques.

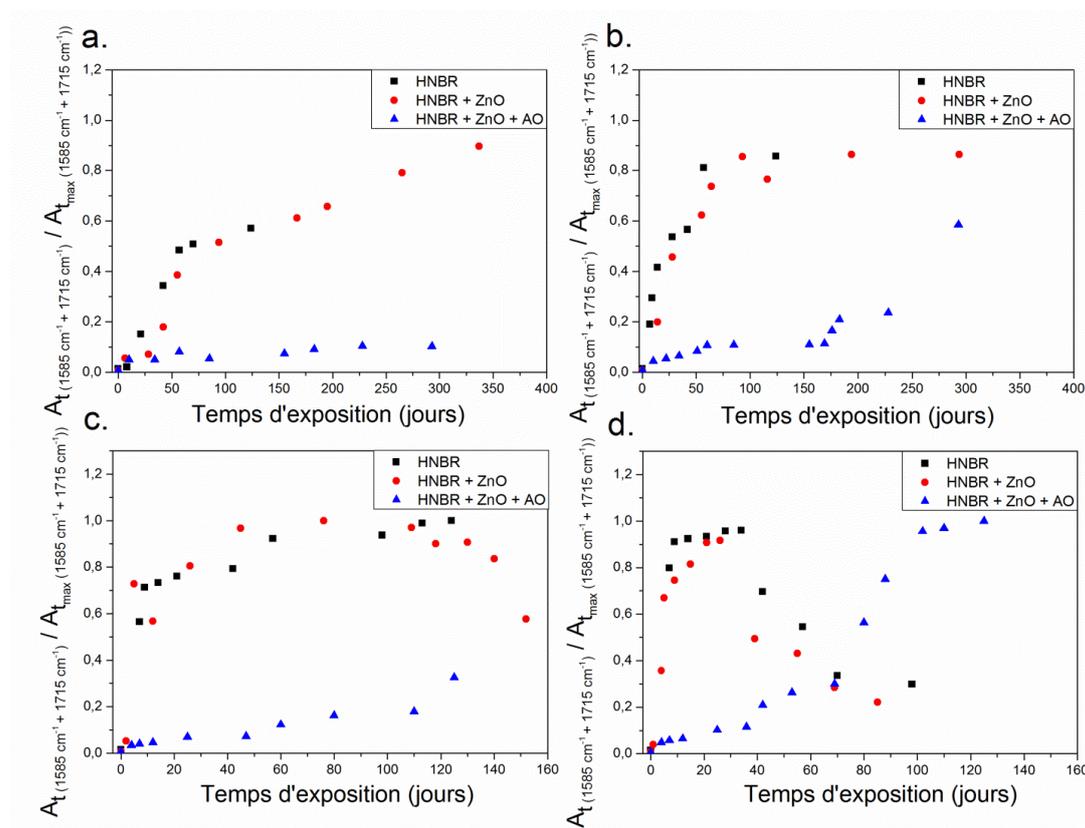


Figure 100: Evolution des produits d'oxydation (bandes d'absorption à 1715 cm^{-1} et 1585 cm^{-1}) en fonction du temps et de la température d'exposition sous air (a. $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, b. $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, c. $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, d. $150\text{ }^{\circ}\text{C}$) pour un HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans aucun additif (noir), avec ZnO (rouge) et avec ZnO et antioxydant (bleu)

La Figure 100 représente l'évolution des produits d'oxydation en fonction du temps et de la température d'exposition sous air (a. $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, b. $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, c. $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, d. $150\text{ }^{\circ}\text{C}$) de trois HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile : HNBR sans aucun additif (noir), HNBR avec ZnO (rouge), HNBR avec ZnO et stabilisant (bleu). Les produits d'oxydation suivis sur cette figure sont les carbonyles à 1715 cm^{-1} et les carboxylates à 1585 cm^{-1} . Leurs contributions peuvent s'ajouter et leur somme est également suivie sur cette figure. On constate que la quantité de produits d'oxydation augmente avec le temps et la température d'exposition, quelle que soit la formulation étudiée. La cinétique de formation ainsi que la quantité de produits d'oxydation sur la chaîne HNBR semble être similaire pour le HNBR sans aucun additif (noir) et le HNBR avec ZnO (rouge). Le temps d'induction à l'oxydation semble être particulièrement retardé en présence de stabilisant (courbe bleue).

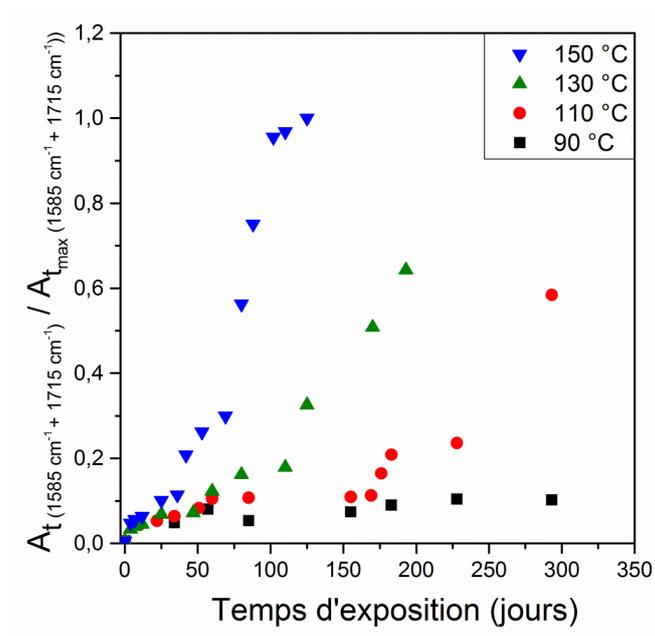


Figure 101: Evolution des produits d'oxydation (bandes d'absorption à 1715 cm⁻¹ et 1585 cm⁻¹) en fonction du temps et de la température d'exposition à 90 °C (noir), 110 °C (rouge), 130 °C (vert) et 150 °C (bleu) pour un échantillon de HNBR avec ZnO et stabilisé

La Figure 101 représente l'évolution des produits d'oxydation (somme des carbonyles à 1715 cm⁻¹ et des carboxylates à 1585 cm⁻¹) d'un échantillon de HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile avec ZnO stabilisé aux quatre températures (a. 90 °C, b. 110 °C, c. 130 °C et d. 150 °C) en fonction du temps d'exposition sous air. Le temps d'induction à l'oxydation sous air à 90 °C n'a pas encore été atteint (courbe noire). A 110 °C, le temps d'induction à l'oxydation se situe vers 175 jours ; à 130 °C vers à 100 jours et à 150 °C vers à 75 jours. La réaction de thermo-oxydation du HNBR est donc thermo-activée (le temps d'induction à l'oxydation dépend de la température).

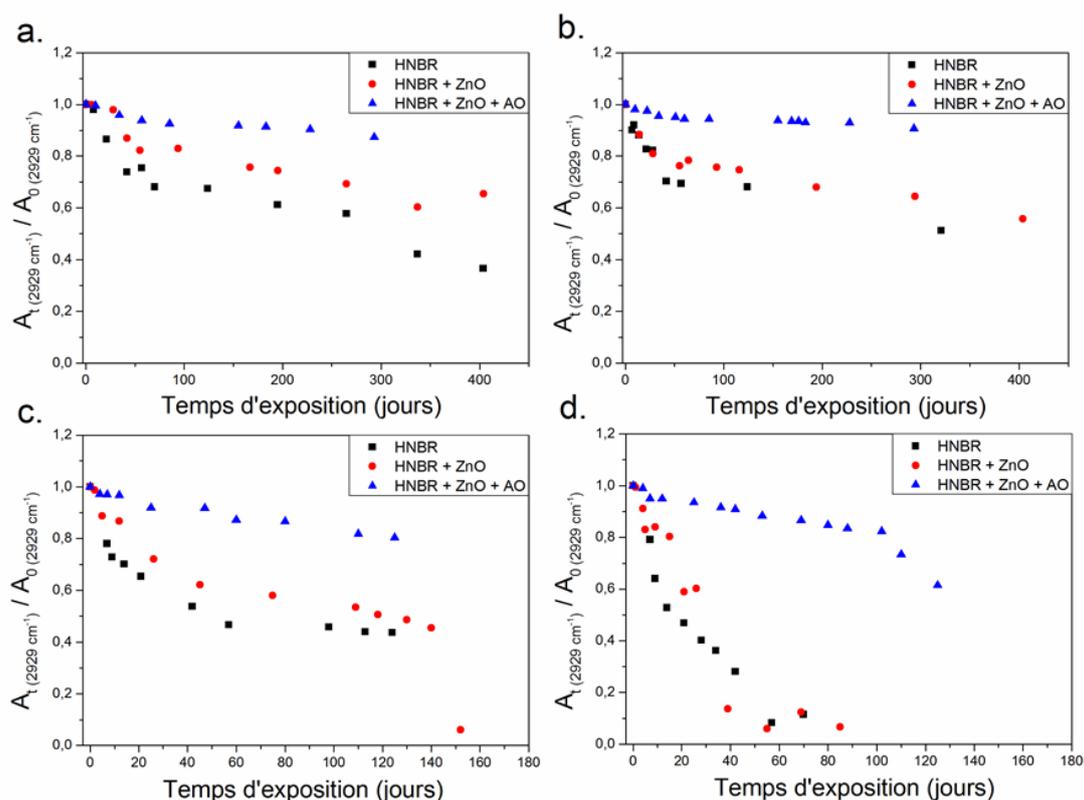


Figure 102: Evolution de la consommation des CH₃, CH₂ et CH en fonction du temps et de la température d'exposition sous air (a. 90 °C, b. 110 °C, c. 130 °C et d. 150 °C) de trois HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans additif (noir), avec ZnO (rouge) et avec ZnO + antioxydant (bleu).

La Figure 102 montre l'évolution de la consommation des CH₃, CH₂ et CH en fonction du temps et de la température d'exposition sous air (a. 90 °C, b. 110 °C, c. 130 °C et d. 150 °C) de trois HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans aucun additif (courbe noire), avec ZnO (courbe rouge) et avec ZnO stabilisé (courbe bleue). Sur cette figure, les CH₃, CH₂ et CH (majoritairement les CH₂ comme montré sur la Figure 88), sont légèrement plus rapidement consommés en absence d'additif (courbe noire) à 90 °C, 110 °C, 130 °C et 150 °C qu'avec du ZnO (courbe rouge). Tout comme sur la Figure 100, la cinétique de dégradation du HNBR avec ZnO et stabilisé est plus lente que les autres. Il peut être noté que sur cette figure, le temps d'induction à l'oxydation n'est atteint qu'à la température la plus élevée (150 °C) après 120 jours d'exposition.

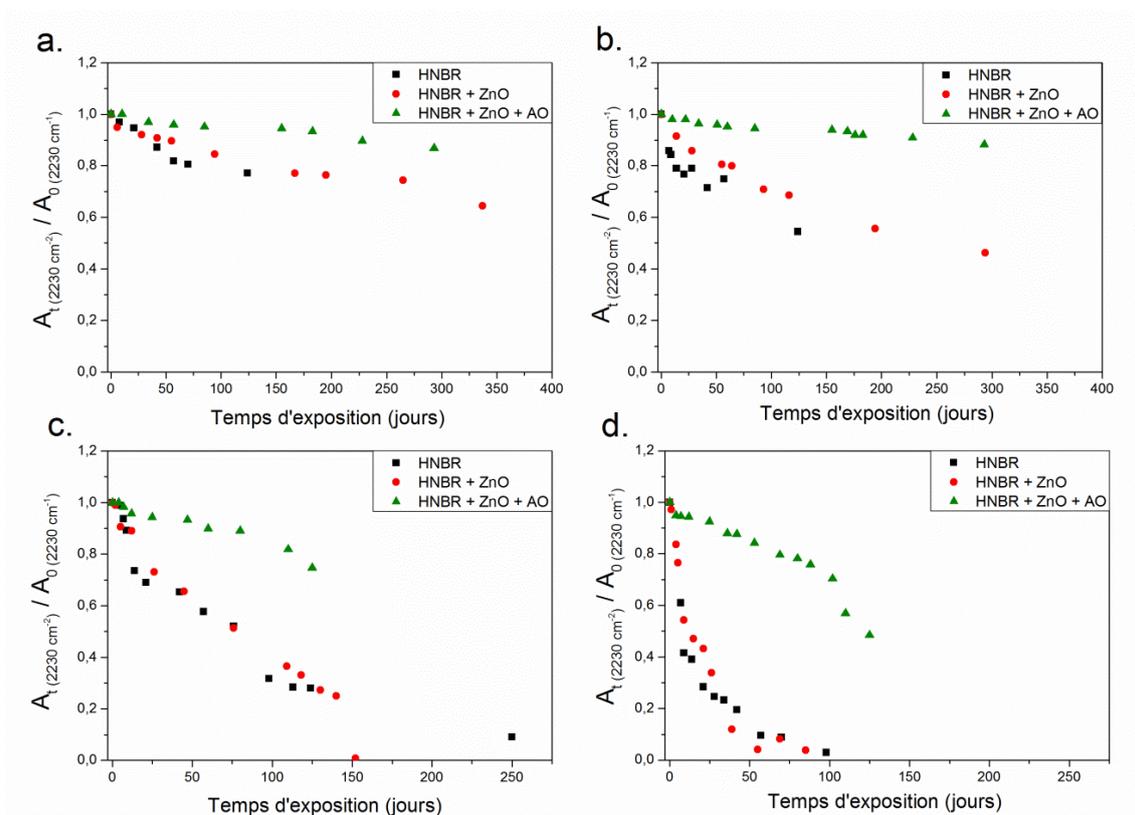


Figure 103: Evolution des nitriles en fonction du temps et de la température d'exposition sous air (a. 90 °C, b. 110 °C, c. 130 °C, d. 150 °C) de trois HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans aucun additif (noir) avec ZnO (rouge) et avec ZnO + antioxydant (vert)

La Figure 103 représente l'évolution de la consommation des nitriles en fonction du temps et de la température d'exposition (a. 90 °C, b. 110 °C, c. 130 °C et d. 150 °C) d'un échantillon HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile avec et sans ZnO (courbe rouge et noire) respectivement. La cinétique de consommation des nitriles reste la même. Quant à la consommation des nitriles de l'échantillon stabilisé, elle reste, tout comme sur la figure précédente, très ralentie.

II.2.2. Effet de la combinaison du stabilisant et du noir de carbone

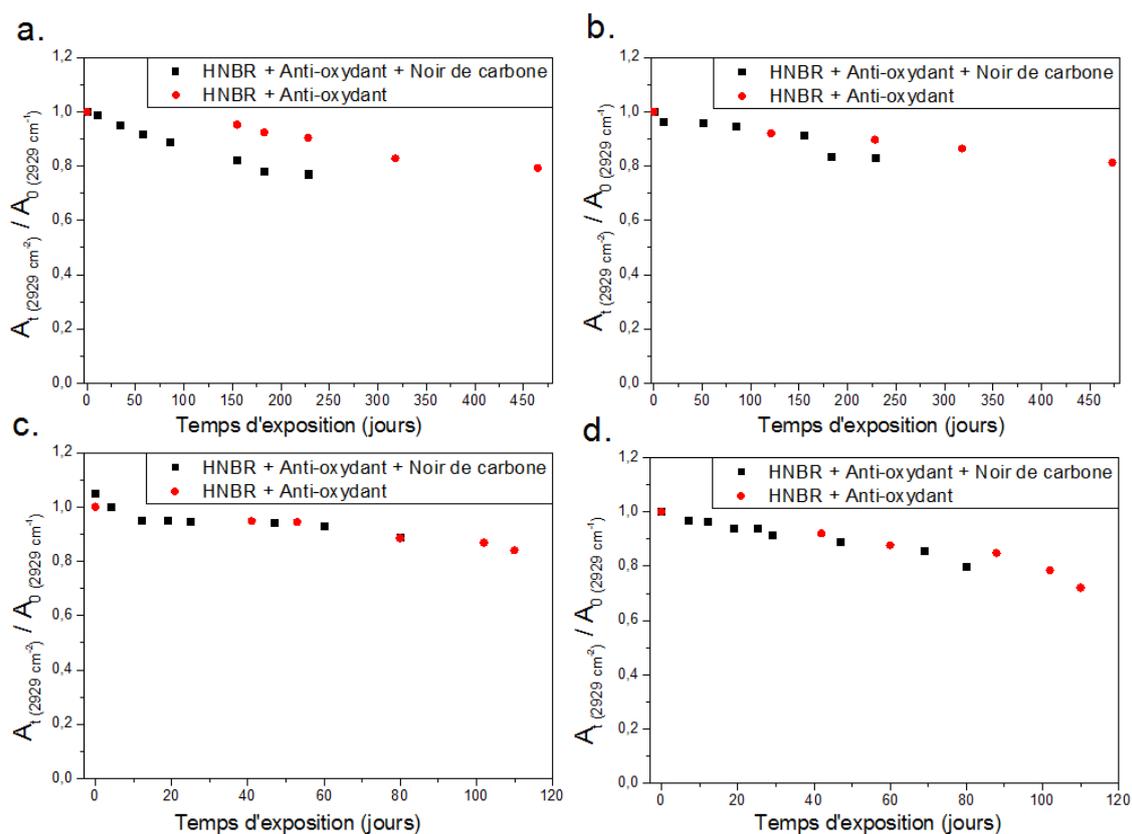


Figure 104: Evolution des CH₃, CH₂ et CH (bande d'absorption à 2929 cm⁻¹) au cours du temps et de la température d'exposition sous air (a. 90 °C, b. 110 °C, c. 130 °C, d. 150 °C) de deux HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile avec ZnO stabilisés et chargés en noir de carbone (noir) et sans noir de carbone (rouge)

La Figure 104 représente l'évolution de la consommation CH₃, CH₂ et CH au cours du temps et de la température d'exposition sous air (a. 90 °C, b. 110 °C, c. 130 °C et d. 150 °C) de deux HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile avec ZnO stabilisés et chargés en noir de carbone (noir) sans noir de carbone (rouge). A 90 °C, la consommation de la chaîne polyéthylénique semble être plus rapide en présence de noir de carbone. Il est possible que la faible température d'exposition permette de mettre en évidence une faible décomposition des hydroperoxydes par le noir de carbone. Ce phénomène a été retrouvé à des températures basses, en dessous de 90 °C, dans plusieurs articles de la littérature.^{148,149} Hormis à 90 °C, où la consommation des -CH₂- semble être accélérée en présence de noir de carbone, pour les trois autres températures et à basse température, le noir de carbone ne semble pas avoir un effet significatif sur leur consommation.

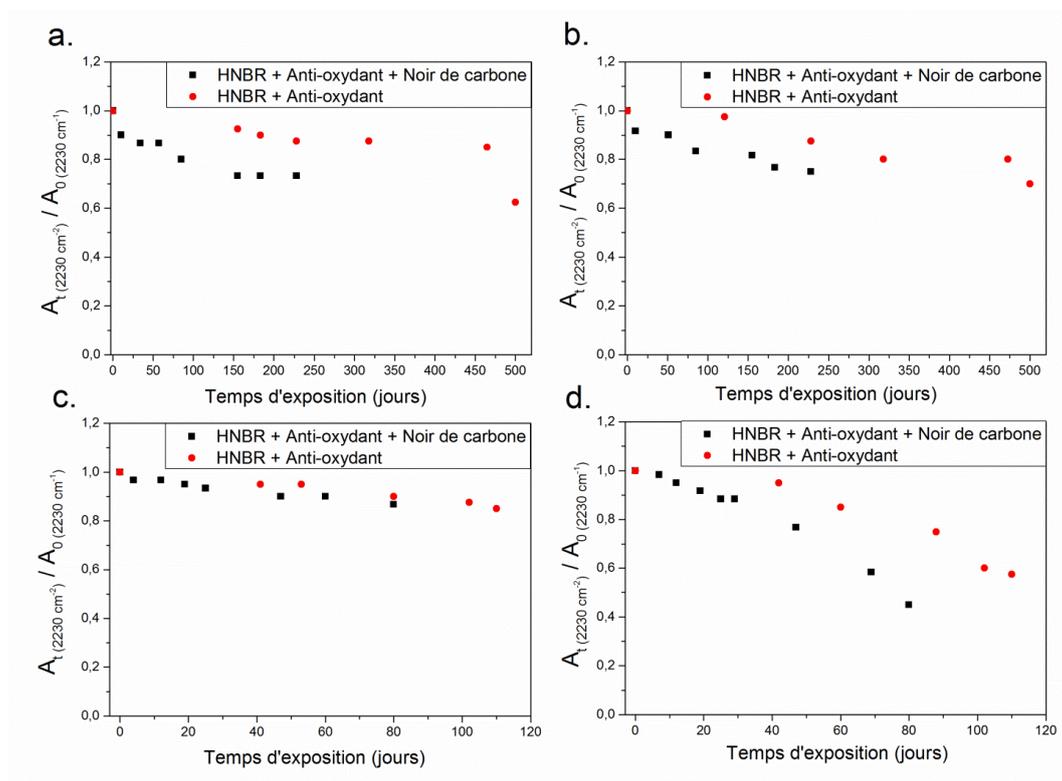


Figure 105: Evolution des nitriles (bande d'absorption à 2230 cm^{-1}) en fonction du temps et de la température d'exposition sous air de deux HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile avec ZnO stabilisés et chargés avec noir de carbone (noir) et sans noir de carbone (rouge)

La Figure 105 représente l'évolution de la consommation des nitriles en fonction du temps et de la température d'exposition sous air (a. 90 °C, b. 110 °C, c. 130 °C et d. 150 °C) de deux HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile avec ZnO stabilisés et chargés en noir de carbone (noir) et sans noir de carbone (rouge).

Sur cette figure, le noir de carbone semble avoir un petit effet antagoniste et empêcher l'action des stabilisants sur la consommation des nitriles. Cette observation permet également de prouver que la consommation des nitriles est une conséquence de l'attaque de la chaîne polyéthylénique par les radicaux issus des étapes d'amorçage et de propagation de l'oxydation. Il suffit donc d'un léger effet antagoniste du stabilisant pour observer une accélération de la consommation des nitriles.

II.3. Synthèse et discussion à propos des mécanismes de dégradation potentiels du HNBR

Pour conclure ce chapitre concernant les mécanismes chimiques de dégradation du HNBR au cours de son exposition sous air, il est important de récapituler l'ensemble des résultats obtenus. Deux principales réactions se produisent lors de l'oxydation du HNBR.

Tout d'abord, il y a décomposition des hydroperoxydes et attaque radicalaire des CH_2 de la chaîne polyéthylénique par arrachement d'un hydrogène. Cet arrachement d'hydrogène se traduit par la diminution de la bande d'absorption en spectroscopie infrarouge à 2929 cm^{-1} . Deux voies sont empruntées. Dans la première voie (1), la chaîne polyéthylénique s'oxyde et plusieurs produits d'oxydation sont formés : aldéhydes, cétones, acides ... Ces produits d'oxydation se traduisent dans le spectre infrarouge par l'apparition d'une bande carbonyle composite centrée à 1715 cm^{-1} . Les acides sont convertis en carboxylates s'il y a du ZnO dans la formulation, les carboxylates sont identifiés à 1585 cm^{-1} par analyse infrarouge. Dans la deuxième voie (2), les radicaux P^\bullet formés attaquent le carbone de la triple liaison du nitrile, ce qui amorce une réaction en chaîne et provoque la formation de ponts imines $\text{C}=\text{N}$. Cette consommation des nitriles se traduit d'une part par la diminution de la bande d'absorption à 2230 cm^{-1} , mais également par la formation et l'accumulation de ses produits de dégradation à 1600 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} .

Une représentation synthétique du schéma mécanistique global de l'oxydation du HNBR est donnée ci-dessous (Figure 106) :

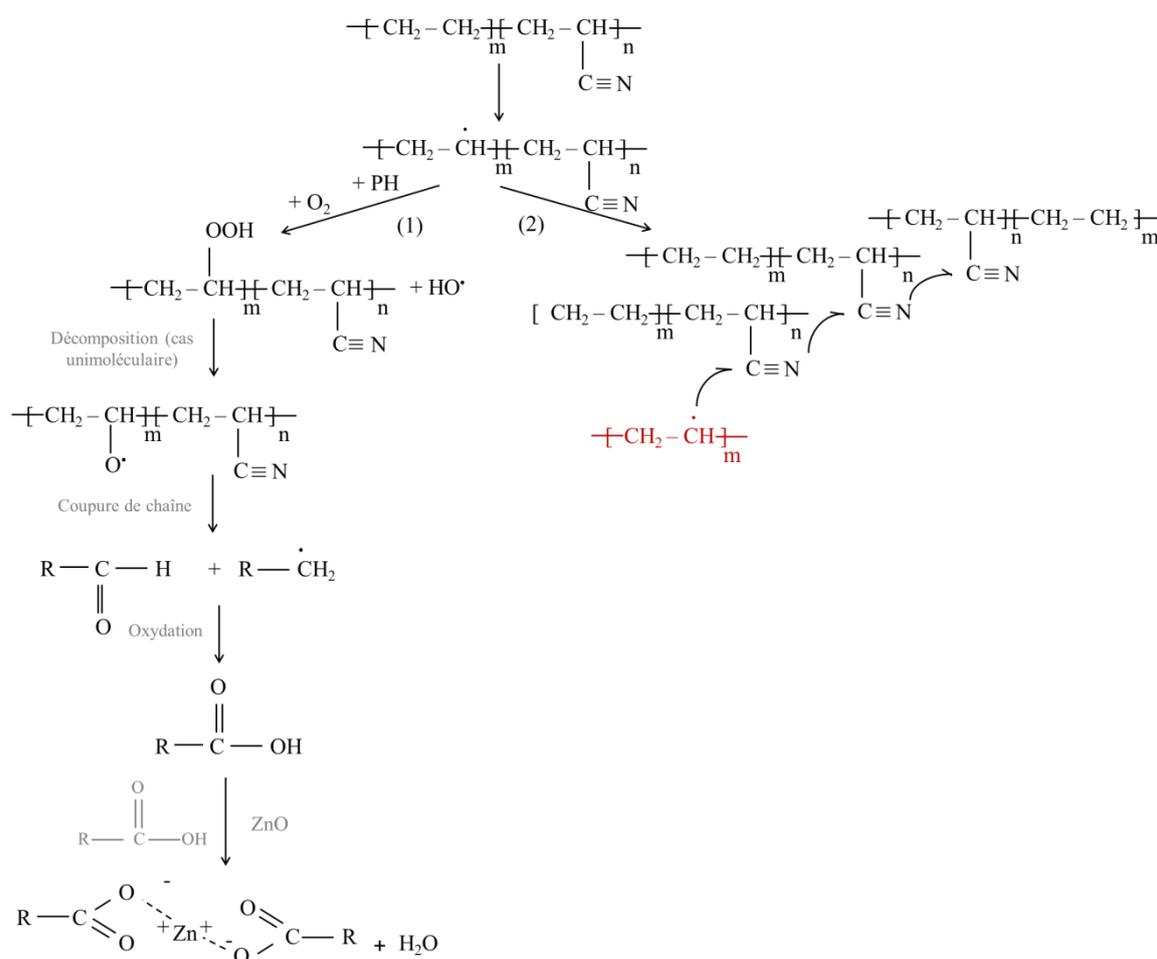


Figure 106: Représentation schématique du mécanisme d'oxydation du HNBR

Malgré la réalisation du schéma mécanistique, plusieurs questions restent en suspens. Par exemple, si le ZnO convertit les acides en carboxylates conformément à la Figure 106, cela signifie qu'il forme des ponts ioniques et que, par conséquent, la T_g , les propriétés élastiques et la dureté du matériau doivent augmenter. Autre question, dans la littérature sur l'oxydation du polyacrylonitrile (PAN), les nitriles cyclisent et/ou créent des ponts.¹⁹⁻²² On peut imaginer que si la cyclisation est dominante, la variation du taux d'acrylonitrile n'aura, à priori, pas d'incidence sur les propriétés thermomécaniques. Dans le cas contraire, nous pourrions conclure que la formation de ponts interchaînes est dominante. Toutes ces interrogations vont être investiguées dans le chapitre suivant, qui traitera des conséquences de l'exposition thermo-oxydante sur la mobilité macromoléculaire du matériau. Quel serait le processus de dégradation dominant ? Réticulation ou coupures de chaînes ? Cyclisation ?

III. Analyse à l'échelle macromoléculaire

III.1. Détermination du processus dominant : réticulation versus coupures de chaîne, cyclisation, etc.

Pour faire le lien entre la partie moléculaire et macromoléculaire, des mesures de gonflement ont été réalisées dans le but d'en extraire des concentrations en chaînes élastiquement actives. Pour confirmer les résultats obtenus après la réalisation des essais de gonflement, le suivi de la température de transition vitreuse a été réalisé par DSC pour l'ensemble des formulations de HNBR. Les objectifs principaux de ce chapitre sont d'identifier les processus de dégradation du HNBR à l'échelle macromoléculaire et de les corrélérer le plus précisément possible avec l'un des mécanismes chimiques décrits au chapitre précédent (c'est-à-dire traitant de l'élaboration du schéma mécanistique global d'oxydation).

III.1.1. Mise en évidence du processus

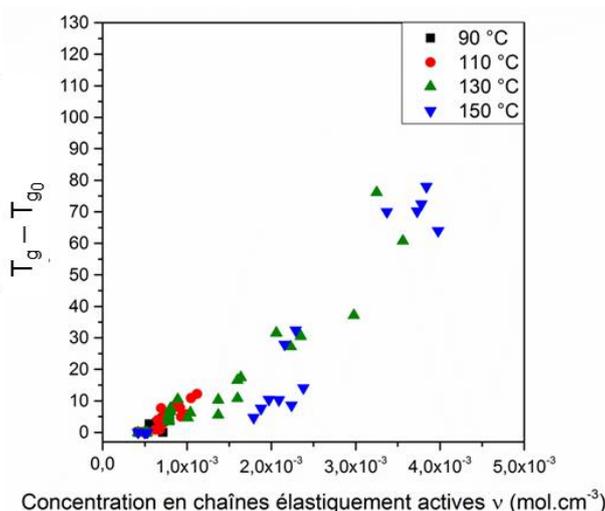


Figure 107: Corrélation entre évolution de T_g et évolution de la concentration en chaînes élastiquement actives d'un HNBR 36 wt% d'acrylonitrile sans additif à au cours de son vieillissement sous air à toutes les températures d'exposition (90 °C, 110 °C, 130 °C et 150 °C)

La Figure 107 représente la corrélation entre l'évolution de la température de transition vitreuse T_g en fonction de l'évolution de la concentration en chaînes élastiquement actives

pour le HNBR à 36 wt% en acrylonitrile sans additif dans l'air et pour toutes les températures d'exposition (90 °C, 110 °C, 130 °C et 150 °C). Ici, $T_g - T_{g0}$ a été représentée pour plus de lisibilité. Les points de la figure sont relativement bien alignés, et montrent que la T_g augmente de manière quasi exponentielle avec la concentration en chaînes élastiquement actives. Le graphe montre également que cette augmentation est similaire quel que soit la température. Cette augmentation de T_g avec la concentration de chaînes élastiquement actives confirme que c'est le processus de réticulation qui prédomine largement sur les coupures de chaîne. On ne peut cependant pas prétendre qu'il n'y a pas de coupures de chaînes, elles sont peut-être présentes et ralentissent le processus de réticulation, sans pour autant être clairement visibles.

III.1.2. Effet du ZnO

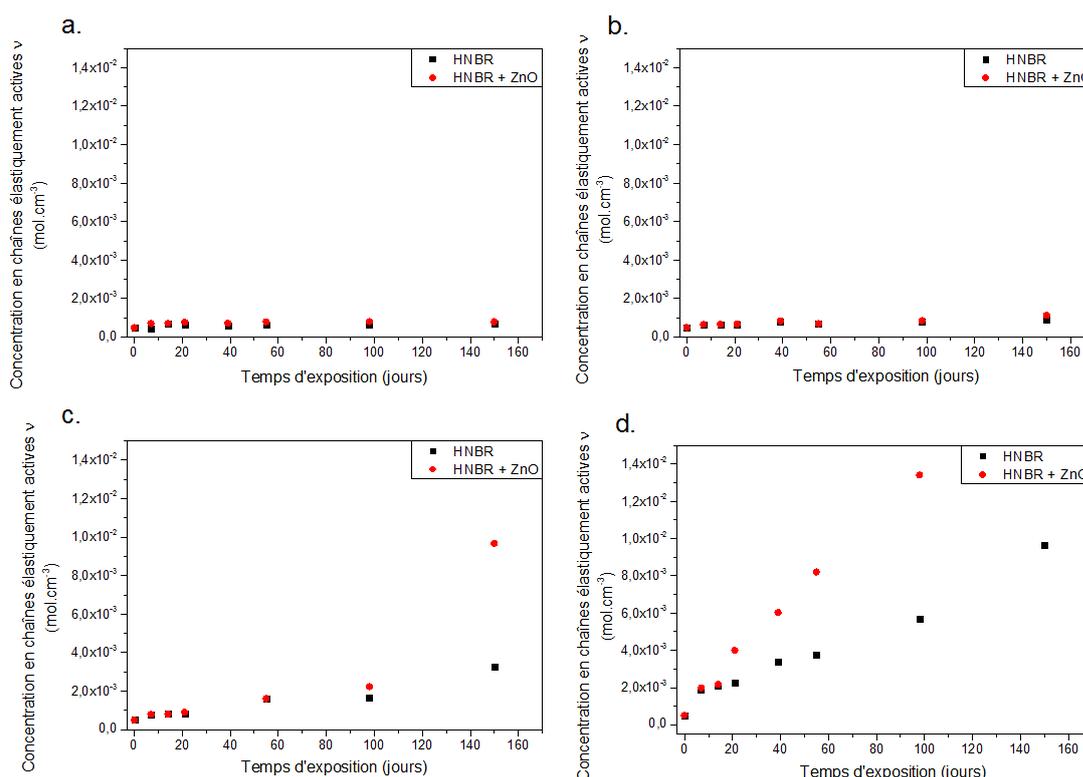


Figure 108: Evolution de la concentration en chaînes élastiquement actives en fonction du temps et de la température d'exposition sous air (a. 90 °C, b. 110 °C, c. 130 °C et d. 150 °C) de deux HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans additif (noir) et avec ZnO (rouge)

La Figure 108 représente l'évolution de la concentration en chaînes élastiquement actives en fonction du temps et de la température d'exposition sous air (a. 90 °C, b. 110 °C, c. 130 °C et d. 150 °C) de deux HNBR à 36 wt% en acrylonitrile : le premier ne contient pas d'additif (courbe noire) et le deuxième contient du ZnO (courbe rouge). Dans les deux cas, la concentration en chaînes élastiquement actives augmente. Ce qui signifie que le processus de réticulation est largement dominant. A 90 °C et 110 °C, l'augmentation de la concentration en chaînes élastiquement actives est plutôt lente. De plus, il ne semble pas y avoir d'influence de ZnO à ces températures pour ces temps de vieillissement (de 0 à 170 jours). Cependant, à plus forte température d'exposition (130 °C et 150 °C), on constate que la concentration en chaînes élastiquement actives augmente plus rapidement pour la formulation avec ZnO (à partir de 100 jours à 130 °C et 20 jours à 150 °C). Ce résultat permet de confirmer que le ZnO a bien un effet réticulant, au-dessus de 120 °C.

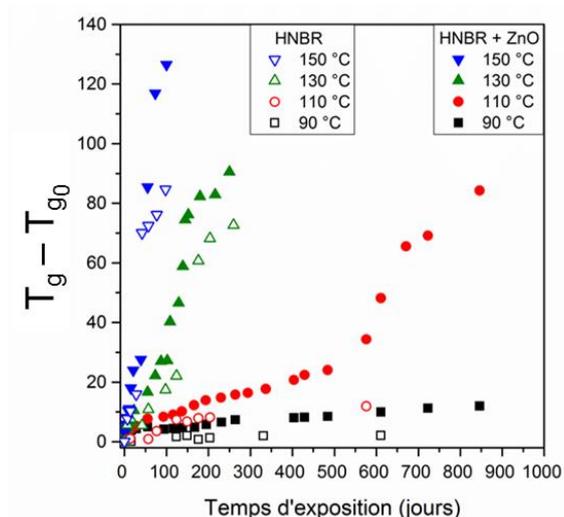


Figure 109: Evolution de la T_g en fonction du temps et de la température d'exposition sous air de deux HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans additif (symboles vides) et avec ZnO (symboles pleins)

La Figure 109 représente l'évolution de la température de transition vitreuse (T_g) en fonction du temps d'exposition à toutes les températures (90 °C (bleu), 110 °C (rouge), 130 °C (vert), 150 °C (bleu)) pour deux échantillons de HNBR : un échantillon sans additif (symboles pleins) et un autre échantillon avec ZnO (symboles vides). Les T_g de ces deux formulations étant un peu différentes, il semblait judicieux de représenter l'évolution de leur T_g en relatif plutôt que de tracer les graphes avec leurs valeurs brutes. Dans ce graphe, la T_g augmente

avec le temps. La T_g augmente plus vite en présence de ZnO, quelle que soit sa température, ce qui confirme l'effet réticulant de ZnO quelle que soit la température d'exposition.

III.1.3. Effet du taux d'acrylonitrile

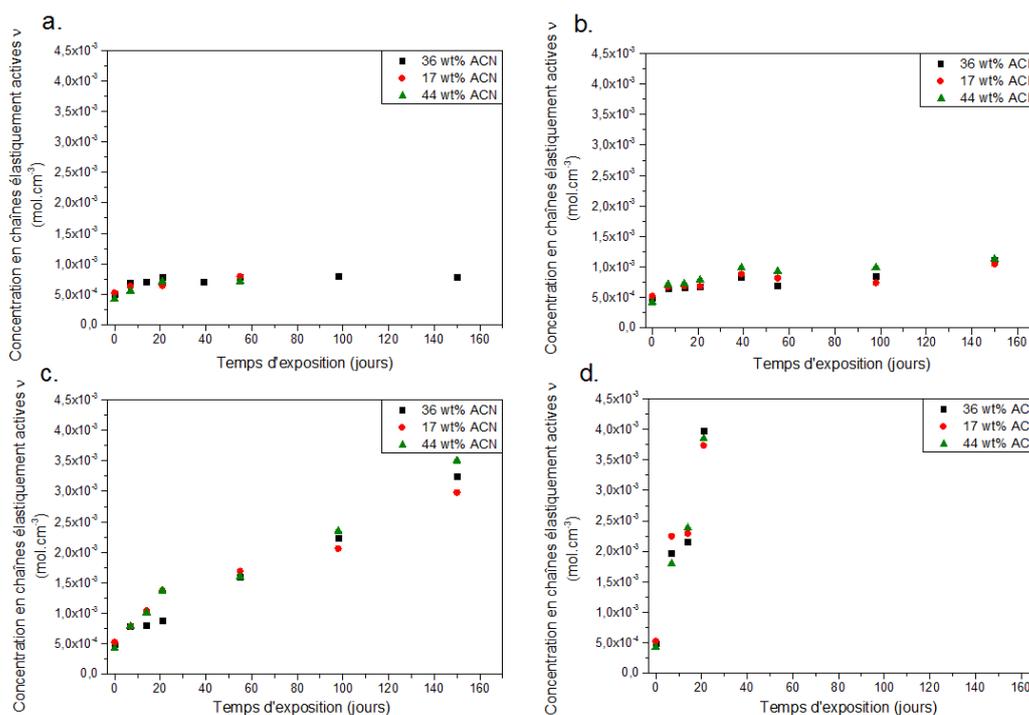


Figure 110: Evolution de la concentration en chaînes élastiquement actives en fonction du temps et de la température d'exposition sous air (a. 90 °C, b. 110 °C, c. 130 °C et d. 150 °C) de trois HNBR à trois taux d'acrylonitrile: 17 wt% (rouge), 36 wt% (noir) et 44 wt% (vert)

La Figure 110 représente l'évolution de la concentration en chaînes élastiquement actives en fonction du temps et de la température d'exposition sous air (a. 90 °C, b. 110 °C, c. 130 °C et d. 150 °C) pour trois HNBR à trois taux d'acrylonitrile : 17 wt% (rouge), 36 wt% (noir) et 44 wt% (vert) avec ZnO. La concentration en chaînes élastiquement actives augmente toujours avec le temps, ce qui confirme une nouvelle fois que le processus de réticulation est largement dominant. De plus, on peut remarquer sur cette figure que le taux d'acrylonitrile ne semble pas avoir d'influence sur cette augmentation, ce qui peut vouloir dire que soit l'addition radicalaire sur les groupements nitrile se fait majoritairement par voie intramoléculaire, c'est-à-dire que la cyclisation est la conséquence majoritaire de la consommation des nitriles entre 0 et 100 jours d'exposition. En fait, quand le radical s'additionne sur un groupement nitrile, il y a réticulation et la cyclisation se produit ensuite dans un second temps. Par conséquent,

toute cyclisation implique à minima un acte de réticulation. Donc, même si on a majoritairement de la cyclisation, la T_g est augmentée. Le mécanisme explicatif est représenté ci-dessous sur la Figure 111 :

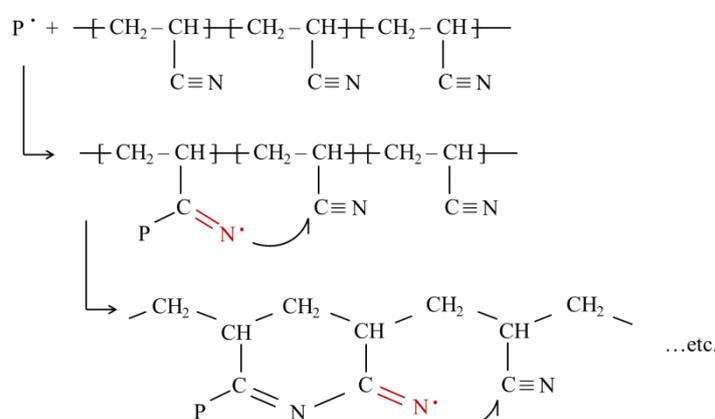


Figure 111: Mécanisme de réticulation puis de cyclisation du HNBR

Pour confirmer ces hypothèses, l'évolution de la température de transition vitreuse pour ces mêmes échantillons a été déterminée par DSC et tracée sur la Figure 112 :

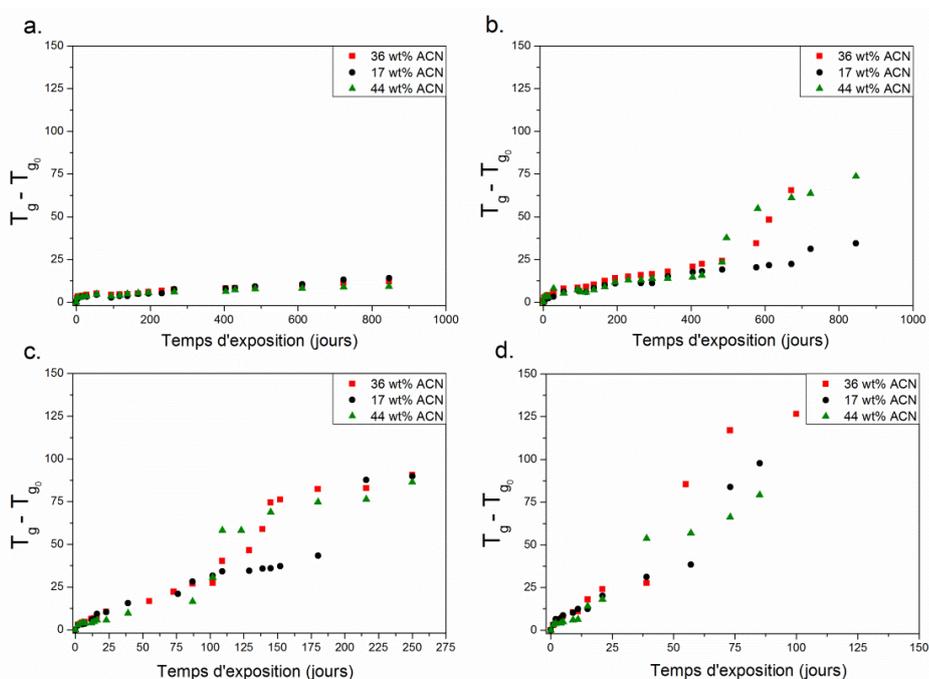


Figure 112: Evolution de la T_g en fonction du temps et de la température d'exposition sous air (a. 90 °C, b. 110 °C, c. 130 °C et d. 150 °C) de trois HNBR à trois taux d'acrylonitrile: 17 wt% (rouge), 36 wt% (noir) et 44 wt% (vert) avec ZnO

La Figure 112 représente la différence ($T_g - T_{g0}$) sous air en fonction du temps et de la température d'exposition (a. 90 °C, b. 110 °C, c. 130 °C, d. 150 °C) pour trois HNBR avec trois taux d'acrylonitrile : 17 wt% (rouge), 36 wt% (noir), 44 wt% (vert) avec ZnO. Sur ces trois figures, à chacune des températures, nous pouvons distinguer deux périodes. Au cours de la première, la T_g semble augmenter indépendamment du taux d'acrylonitrile. Elle correspond aux temps courts d'exposition. La seconde période qui commence avec une rupture de pente et l'augmentation brutale de T_g (à partir de 400 jours à 110 °C, 100 jours à 130 °C et 50 jours à 150 °C) semble dépendre du taux d'acrylonitrile. En effet, cette rupture de pente semble se produire plus tôt et de manière plus brutale à fort taux d'acrylonitrile, ce qui signifie que le taux d'acrylonitrile joue un rôle clé dans la réticulation du HNBR. Etant donné que toute cyclisation implique un acte de réticulation, on peut donc imaginer et conclure que le mécanisme de consommation des nitriles consiste majoritairement en la formation de cycles au cours du vieillissement thermo-oxydant du HNBR.

La première période semble confirmer les résultats obtenus par gonflement aux temps courts d'exposition (Figure 27). On peut même noter qu'à 130 °C, les temps d'exposition étudiés permettent de distinguer un effet du taux d'acrylonitrile sur l'évolution de la concentration des chaînes élastiquement actives et que cette induction concorde parfaitement avec celle de T_g .

III.1.4. Effet du stabilisant et du noir de carbone

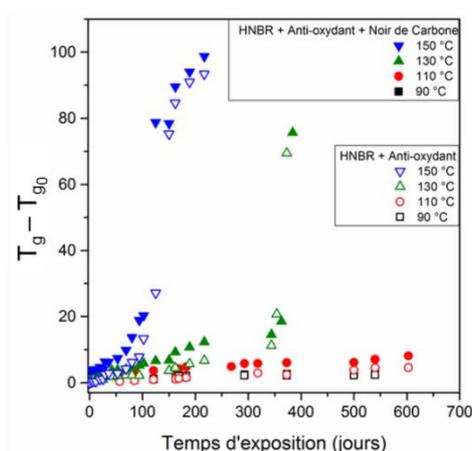


Figure 113: Evolution de la T_g en fonction du temps et de la température d'exposition sous air de deux HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile stabilisés chargés en noir de carbone (symboles vides) et avec noir de carbone (symboles pleins)

La Figure 113 représente l'évolution de la T_g au cours du temps et de la température d'exposition sous air (90 °C (noir), 110 °C (rouge), 130 °C (vert) et 150 °C (bleu)) d'échantillons de HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile avec ZnO stabilisés sans noir de carbone (symboles vides) et chargés en noir de carbone (symboles pleins). Tout comme pour les résultats obtenus à l'échelle moléculaire, on constate que le noir de carbone a aussi un léger effet antagoniste et bloque l'action des stabilisants qui sont probablement adsorbés à sa surface. Ainsi, les radicaux P^\bullet et PO_2^\bullet peuvent plus facilement s'additionner aux groupements nitrile pour former un nœud de réticulation et initier un processus de cyclisation intramoléculaire. La conséquence ici est la valeur de la T_g , qui est légèrement plus élevée en présence de noir de carbone.

Dans cette partie, il a été vu que c'est le processus de réticulation qui est largement prédominant sur les coupures de chaîne mais que chaque acte de réticulation entraîne ensuite une cyclisation. Il a également été souligné que le ZnO avait un effet réticulant et que le taux d'acrylonitrile jouait un rôle clé dans la réticulation du HNBR pendant son exposition thermo-oxydante. L'effet antagoniste du noir de carbone sur l'action des stabilisants est également confirmé du fait des valeurs un peu plus élevées des T_g en présence de noir de carbone que noir de carbone. On peut donc imaginer que lors de la consommation des nitriles, quelques ponts inter-chaînes et de nombreux cycles sont formés en plus du phénomène de réticulation « classique » dus au pontage de chaînes hydrocarbonées impliquant les radicaux $\bullet CH$. A présent, il est temps d'établir des corrélations entre les modifications chimiques et les conséquences sur les propriétés macromoléculaires.

III.2. Corrélations entre modifications chimiques et modification de la mobilité macromoléculaire

Dans le chapitre précédent, il était question d'identifier le processus dominant se produisant lors de la réaction de dégradation du HNBR. Le processus de réticulation suivi d'une cyclisation était largement prédominant sur les coupures de chaîne et a été identifié aussi bien

dans le cadre d'essais de gonflement, que lors du suivi de l'évolution de la température de transition vitreuse (T_g). Des hypothèses de mécanismes chimiques expliquant ce processus ont été émises. L'objectif de ce chapitre est donc de confirmer ou d'infirmer ces hypothèses (consommation des CH_2 ? des nitriles ? réticulation ? cyclisation ?) par l'établissement de corrélations entre évolution des T_g et consommation des fonctions chimiques d'intérêt dans le HNBR (CH_2 et nitriles). Ce chapitre permettra également d'établir une chronologie des différents mécanismes chimiques se produisant lors de la dégradation du HNBR, et également de déterminer si certains phénomènes de dégradation sont majoritaires par rapport à d'autres.

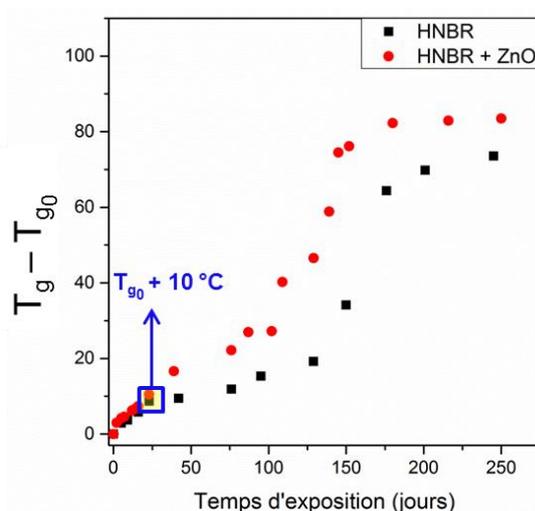


Figure 114: Evolution de la T_g en fonction du temps et de la température d'exposition sous air à 130 °C pour deux HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans additif (noir) et avec ZnO (rouge)

La Figure 114 représente l'évolution de la T_g en fonction du temps d'exposition sous air à 130 °C de deux HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile : un HNBR sans aucun additif (noir) et un HNBR avec ZnO (rouge). Entre 0 et 25 jours d'exposition, l'évolution de la T_g semble similaire et les courbes se superposent. Après 25 jours, il semble que l'augmentation de la T_g des échantillons de HNBR contenant du ZnO soit plus rapide. Ce graphe montre deux choses : d'une part il confirme dans un premier temps que le ZnO a un effet réticulant. Les liaisons ioniques formées par chélation du ZnO avec les groupements oxydés acides du HNBR peuvent donc être considérées comme assez fortes pour participer à la réticulation (Figure 115).³ D'autre part, entre 0 et 25 jours d'exposition, le ZnO ne contribue pas à l'augmentation de la T_g . Cela signifie qu'il faut d'abord oxyder le matériau à des taux de conversion suffisamment fort pour pouvoir ensuite former des carboxylates et ainsi, des liaisons ioniques. On peut

également se poser la question si une partie des liaisons inter-chaînes ne seraient pas dues à la condensation des acides qui est aussi un mécanisme généralement visible à fort taux de conversion de l'oxydation. En effet, la vitesse de ce mécanisme est proportionnelle à la concentration au carré des acides :

$$v_9 = k_9[HO - P = O]^2$$

(Équation 60)

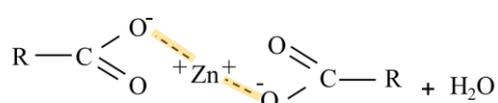


Figure 115: Représentation schématique de liaisons ioniques (surlignées en jaune) obtenues par conversion des acides en carboxylates

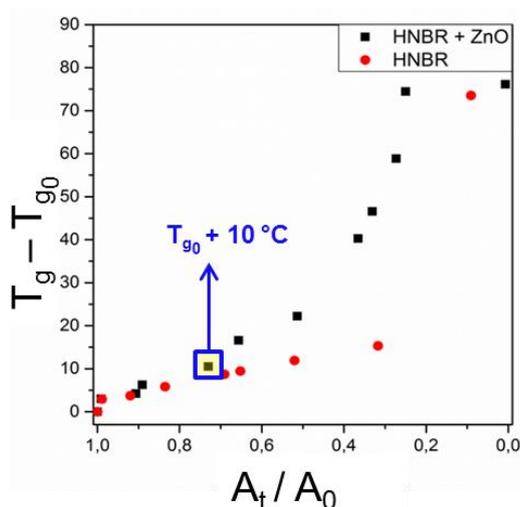


Figure 116: Corrélation entre évolution de T_g et évolution du taux d'acrylonitrile pour deux HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans additif (rouge) et avec ZnO (noir) au cours de leur vieillissement à 130 °C sous air

La Figure 116 représente la corrélation entre l'évolution de la température de transition vitreuse (T_g) et la consommation des nitriles pendant une exposition sous air à 130 °C pour deux types d'échantillon : un HNBR sans additif (rouge) et un HNBR avec ZnO (noir).

A faible taux de conversion, c'est-à-dire en dessous de 30 % de nitriles consommés, on constate que les points des deux formulations se superposent.

Ce qui signifie qu'à faible taux de conversion, l'augmentation de la T_g est majoritairement due à la consommation des nitriles et des méthylènes CH_2 . En effet ici, à faible taux de conversion, rien ne prouve que l'augmentation de la T_g ne soit due qu'à la consommation des nitriles.

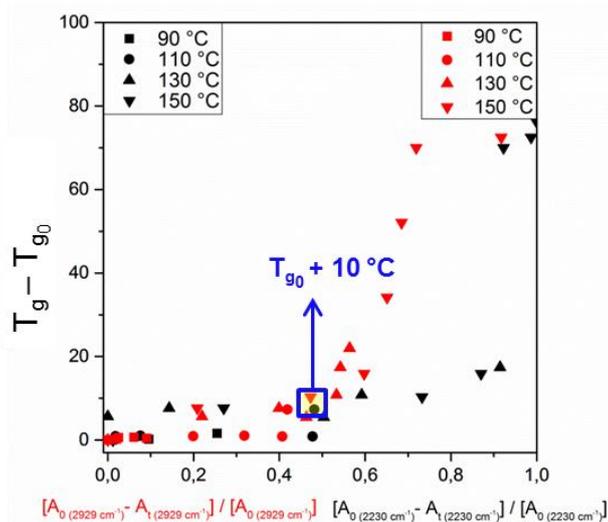


Figure 117: Corrélation entre T_g et consommation des CH_3 , CH_2 , CH (rouge) et les nitriles (noir) pour un HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans additif à toutes les températures d'exposition (90 °C, 110 °C, 130 °C et 150 °C) sous air

La Figure 117 représente la corrélation entre l'évolution de la T_g et la consommation des CH_3 , CH_2 et CH (rouge) et la consommation des nitriles (noir), à toutes les températures d'exposition sous air (90 °C, 110 °C, 130 °C et 150 °C) pour un HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans aucun additif. Si la T_g augmente avec la consommation d'une fonction chimique, cela signifie implicitement que cette fonction est consommée en réticulant. A bas taux de conversion, aussi bien pour la chaîne hydrocarbonée que pour les nitriles (< 50 % de consommation en abscisse) la faible augmentation de T_g semble être due aussi bien à la consommation des nitriles qu'à la consommation des CH_2 . Passé ce taux de consommation, il semble que le processus de réticulation est majoritairement dû au pontage des chaînes hydrocarbonées par couplage des radicaux $\cdot\text{CH}$.

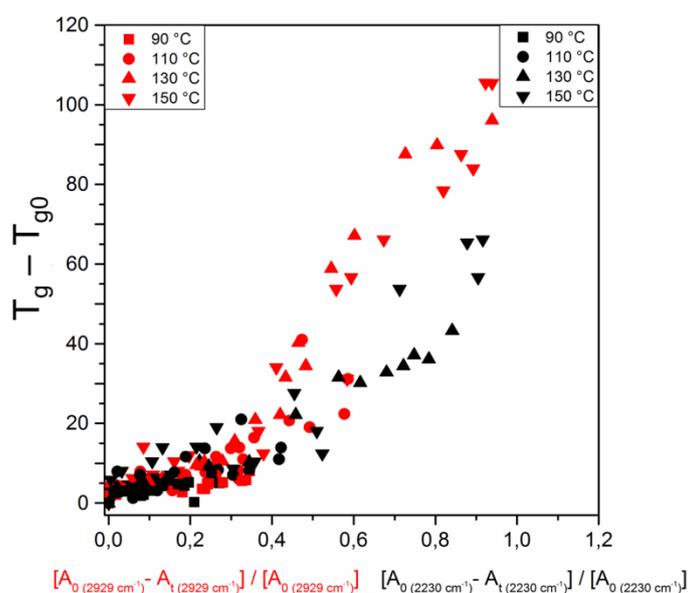


Figure 118: Corrélation de l'évolution de la T_g avec la consommation des nitriles (noir) et des CH_2 (rouge) pour les HNBR à trois taux d'acrylonitrile: 17 wt%, 36 wt% et 44 wt% à toutes les températures d'exposition sous air (90 °C, 110 °C, 130 °C et 150 °C)

La Figure 118 représente la corrélation entre l'évolution de la T_g et la consommation des nitriles (noir) et des CH_2 (rouge) à toutes les températures d'exposition (90 °C, 110 °C, 130 °C et 150 °C) sous air pour les trois HNBR à 17 wt%, 36 wt% et 44 wt% en acrylonitrile contenant du ZnO et non stabilisés. L'objectif de cette figure est de confirmer l'hypothèse de la Figure 117. Premièrement, à faible taux de conversion (< 50 %), on confirme que l'augmentation de T_g est due aussi bien à la consommation des nitriles qu'à la consommation des CH_2 . Dans un second temps, après cette valeur critique du taux de conversion qui se trouve à partir de 10 °C d'augmentation de T_g , l'augmentation plus drastique T_g est essentiellement due à la consommation des CH_2 . Cette hypothèse est confirmée pour l'intégralité des formulations non stabilisées.

Pour conclure ce chapitre, nous pouvons dire que les essais de gonflement et le suivi de la température de transition vitreuse ont permis de compléter le schéma mécanistique global de l'oxydation du HNBR lors de son exposition sous air. Ces essais ont permis d'identifier deux processus de réticulation différents : celui impliquant le ZnO (Figure 114 – (1)), les nitriles (Figure 116 – (2)) et celui impliquant les CH_2 (Figure 117 – (3)). On peut également ajouter la condensation des acides en tant que processus de réticulation secondaire (Figure 120) A bas taux de conversion (inférieur à 50 % de consommation), c'est-à-dire pour des $T_g \leq T_{g0} + 10$ °C, seuls les mécanismes de réticulation autour du nitrile et du CH_2 sont impliqués. Quand T_g

$\geq T_{g0} + 10 \text{ }^\circ\text{C}$, même si le ZnO provoque une réticulation supplémentaire, le mécanisme de réticulation autour des CH_2 est favorisé.

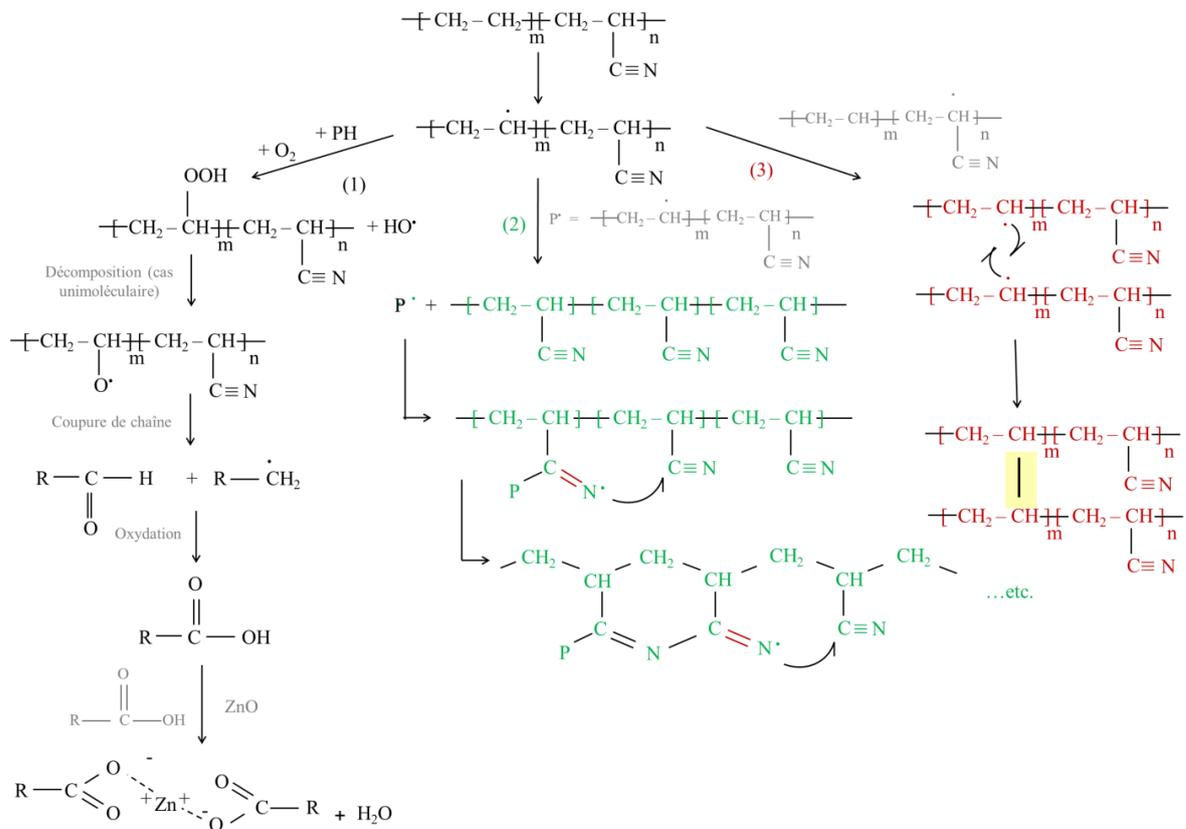


Figure 119: Représentation chimique synthétique des trois processus de réticulation du HNBR: (1) Transformation des acides en carboxylates par ZnO (2) Couplage des radicaux CH issus des unités polyéthyléniques (3) Addition radicalaire sur les groupements nitrile suivie d'une cyclisation

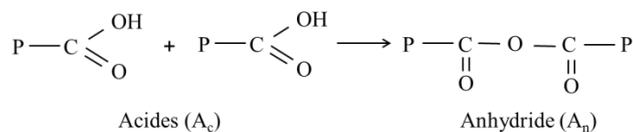


Figure 120: Schéma représentatif de la condensation des acides

Toutes ces modifications nous permettent d'expliquer comment le HNBR se dégrade, mais aussi de pouvoir détailler les processus macromoléculaires responsables de la modification du comportement mécanique du HNBR lors de son exposition sous air. Il reste maintenant à montrer l'évolution des propriétés mécaniques du HNBR au cours de son vieillissement thermo-oxydant.

IV- Conséquences de la dégradation du HNBR sur ses propriétés mécaniques

Le dernier sous-chapitre de la partie expérimentale consiste à étudier les conséquences des modifications physico-chimiques sur les propriétés mécaniques. Dans un premier temps, dans le but de montrer le lien entre les modifications physico-chimiques et l'évolution des propriétés mécaniques, on décrira les profils d'oxydation (évolution des produits carbonyles, de la T_g et du module) dans les éprouvettes épaisses utilisées pour les essais mécaniques. L'influence des additifs de la formulation sur la forme des profils d'oxydation sera également étudiée. Dans un second temps, on montrera les modifications des propriétés mécaniques à l'échelle locale (essais de micro-indentation) et à l'échelle globale (essais de traction uniaxiale).

IV.1. Evolution des propriétés mécaniques à l'échelle locale

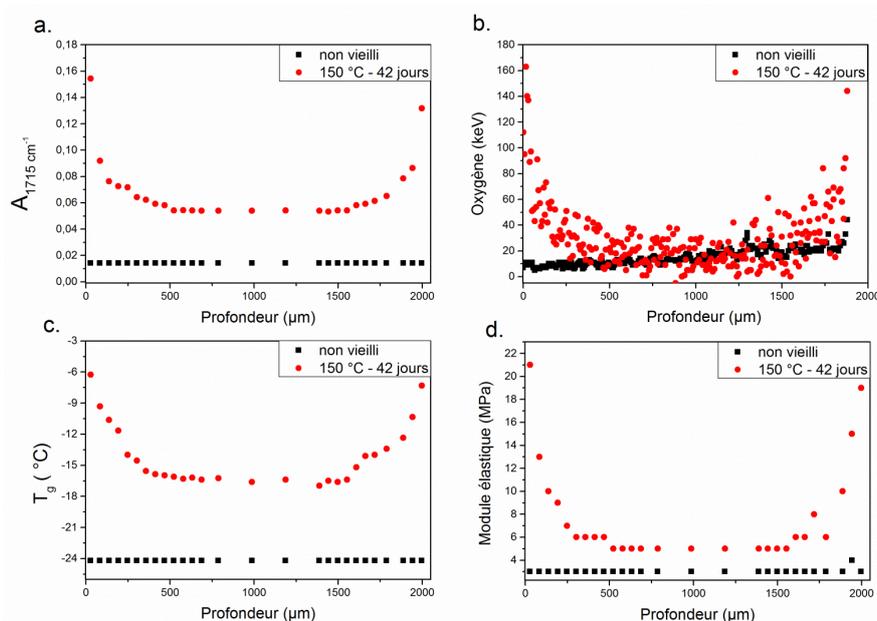


Figure 121: Profils de dégradation d'un HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans additif non vieilli (noir) et après 42 jours sous air (rouge) : a. Profil de l'absorbance des carbonyles à 1715 cm⁻¹, b. Profil de consommation d'oxygène par MEB-EDX, c. Profil de T_g , par DSC. d. Profils de module d'élasticité par micro-indentation

La Figure 121 représente quatre différents profils de dégradation d'un échantillon de HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans additif non vieilli (noir) après 42 jours d'exposition à 150 °C sous air. La Figure 121a. représente les profils d'absorbance des carbonyles de l'échantillon de HNBR microtomé (chaque tranche à une épaisseur de 50 μm d'épaisseur) avant (noir) et après vieillissement (rouge). La Figure 121b. représente les profils de consommation d'oxygène mesurée par MEB-EDX sur une section droite préalablement polie avant (noir) et après vieillissement (rouge). La Figure 121c. représente les profils de T_g mesurés par DSC de l'échantillon de HNBR microtomé avant (noir) et après vieillissement (rouge). La Figure 121d. représente les profils de module élastique mesurés par micro-indentation, avant (noir) et après vieillissement (rouge).

Dans un premier temps, nous pouvons remarquer un très bon accord entre les mesurées d'oxydation par MEB-EDX et spectrométrie IRTF. Le seuil de détection plus faible de la technique microscopique ne permet pas de détecter l'oxydation au cœur de l'échantillon où la concentration en carbonyles est plus faible que sur les bords mais bien visible. On constate que la modification du module d'élasticité mesuré par micro-indentation est complètement corrélée avec les concentrations des produits carbonylés (Figure 121a) et donc à la quantité d'oxygène fixée au matériau (Figure 121b). Comme dit précédemment, le HNBR réticule avec une augmentation progressive de la T_g (Figure 121c). Ceci a pour conséquence d'augmenter le module d'élasticité (Figure 121d). L'effet DLO est observé pour les quatre caractérisations. La Figure 121 permet de corréler les modifications chimiques avec les modifications macromoléculaires qui ont des conséquences directes sur les propriétés élastiques du matériau à l'échelle macroscopique. L'effet DLO est visiblement mis en évidence et permet d'estimer une épaisseur de couche dégradée, similaire pour les quatre techniques d'analyse, qui est d'environ 500 μm .

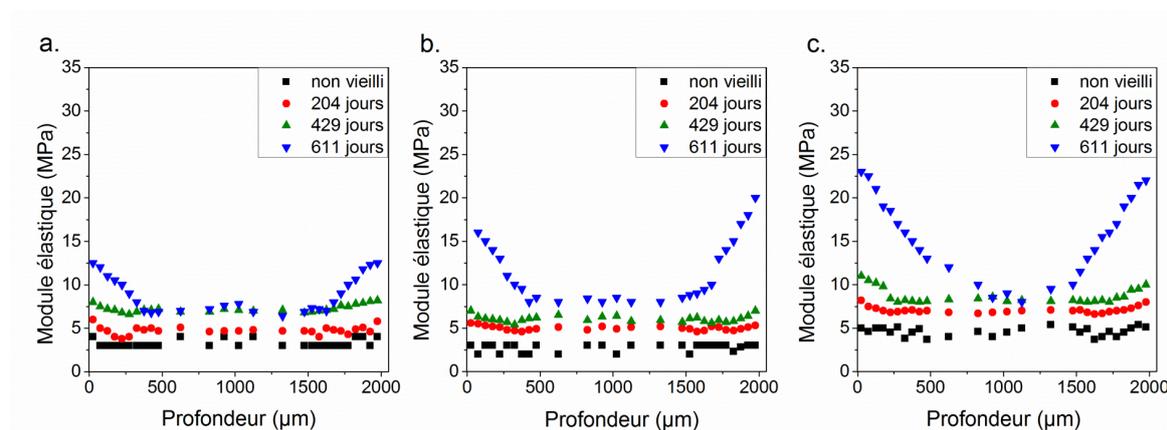


Figure 122: Profils de module élastique mesurés par micro-indentation trois HNBR à trois taux d'acrylonitrile différents : a. 17 wt%, b. 36 wt%, c. 44 wt% avec ZnO: non vieillis (noir), vieillis à 204 jours (rouge), 429 jours (vert) et 611 jours (bleu) à 110 °C sous air

La Figure 122 représente les profils de module élastique de trois HNBR à trois taux d'acrylonitrile : a. 17 wt%, b. 36 wt% et c. 44 wt%, vieillis à 110 °C sous air pendant 204 jours (rouge), 429 jours (vert) et 611 jours (bleu). La valeur du module élastique d'un échantillon non vieilli semble augmenter légèrement avec le taux d'acrylonitrile (3 à 4 MPa pour deux HNBR à 17 wt% et 36 wt% contre 5 à 44 wt% d'acrylonitrile). Mais cette augmentation n'est pas significative.

Les valeurs locales du module élastique semblent également augmenter plus rapidement lors de l'exposition sous air plus le taux d'acrylonitrile est élevé. En effet, à 611 jours de vieillissement, la valeur de module élastique en surface de l'échantillon est de 25 MPa celui à 44 wt%, 16 MPa pour celui à 36 wt% et 13 MPa pour celui à 17 wt% d'acrylonitrile. L'effet réticulant dû à la consommation des nitriles a été mis en évidence lors de la précédente partie et permet d'expliquer cet écart de valeurs locales. Même si cette augmentation reste peu significative, elle permet de confirmer l'impact du taux d'acrylonitrile sur la cinétique de réticulation observé dans les parties précédentes.

Il semble aussi que la DLO est aussi impactée par le taux d'acrylonitrile. A durée d'exposition égale (611 jours), l'épaisseur de couche oxydée évolue d'environ 500 µm à environ 750 µm lorsque le taux d'acrylonitrile augmente de 17 wt% à 44 wt%. En d'autres termes, plus le taux d'acrylonitrile est élevé, plus l'épaisseur de couche oxydée est importante. On a vu dans les parties précédentes (cf Figure 90 et Figure 92 par exemple) que le taux d'acrylonitrile ne modifiait pas la vitesse d'oxydation. En revanche, il semblerait que les HNBR soient plus

perméables à l'oxygène plus le taux d'acrylonitrile est élevé. Cette hypothèse mériterait d'être vérifiée par des mesures de perméabilité d'oxygène.

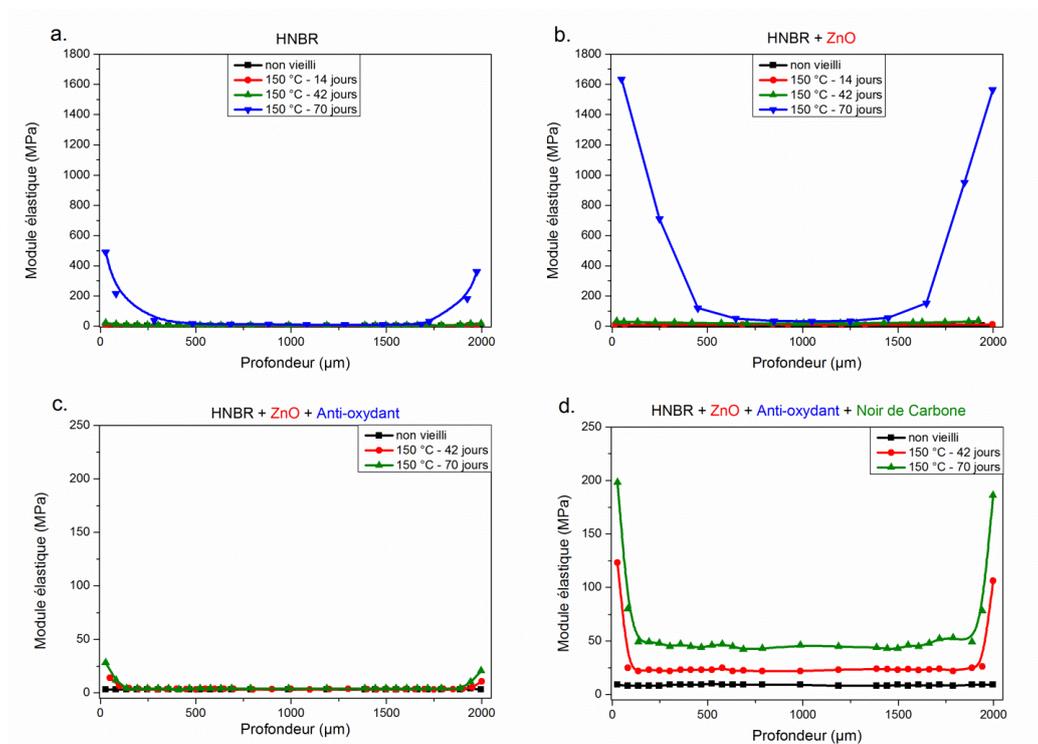


Figure 123: Profils de module élastique de mesurés par micro-indentation 4 HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile: a. sans additif, b. avec ZnO, c. avec ZnO et stabilisant, d. HNBR avec ZnO, stabilisant et noir de carbone : non vieillis (noir), vieillis à 150 °C après 14 jours (rouge), 42 jours (vert) et 70 jours sous air à 150 °C (bleu)

La Figure 123 représente les profils de module élastique de quatre HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile : a. sans additifs, b. avec ZnO, c. avec ZnO et stabilisant et d. avec ZnO, antioxydant et noir de carbone non vieillis (noir) et après 14 jours (rouge), 42 jours (rouge), 42 jours (vert) et 70 jours de vieillissement à 150 °C sous air (bleu). Après 70 jours d'exposition, les valeurs de module en surface de l'échantillon avec ZnO dépassent 1 GPa alors que celle pour le HNBR sans additif, ne dépassent pas les 400 MPa. Les épaisseurs des couches oxydées sont aussi très différentes. En absence de ZnO, elles sont d'environ 300 µm alors qu'en présence de ZnO, elles sont d'environ 600 µm. Malgré le fait que le ZnO ne modifie pas la vitesse d'oxydation (Figures 87 et 93) semblerait que les HNBR avec ZnO contiennent plus d'oxygène (qui forment des liaisons ioniques avec le ZnO). Concernant la Figure 123c, c'est-à-dire les profils de module élastique des échantillons de HNBR stabilisés,

on constate que l'antioxydant bloque complètement l'oxydation sauf dans les couches les plus superficielles.

L'effet renforçant et antagoniste du noir de carbone est très visible sur la Figure 123d.

En effet, les valeurs de module élastiques, en surface et au cœur de l'échantillon sont nettement plus élevées que sur la Figure 123c. Les épaisseurs de couche oxydées sont cependant du même ordre de grandeur (environ 100 μm).

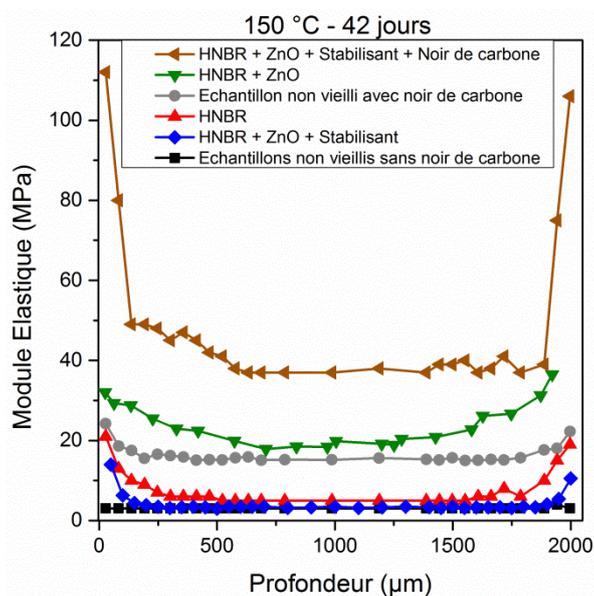


Figure 124: Profils de module élastique mesurés par micro-indentation après 42 jours d'exposition à 150 °C sous air: non vieilli de cinq HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile de toutes les formulations sans noir de carbone (noir), non vieilli avec noir de carbone (gris), HNBR sans additifs (rouge), HNBR avec ZnO (vert), HNBR avec ZnO et stabilisant (bleu) et HNBR avec ZnO, Stabilisant et noir de carbone (marron)

La Figure 124 compare les profils de module élastique de différentes formulations de HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile avant et après 42 jours d'exposition sous air à 150 °C : Echantillons sans noir de carbone non vieillis non stabilisés (noir), HNBR sans aucun additif vieilli (rouge), HNBR avec stabilisant et ZnO vieilli (bleu), HNBR avec ZnO, stabilisé et chargé avec du noir de carbone non vieilli (vert) et HNBR avec ZnO, stabilisé et chargé avec du noir de carbone vieilli (marron). Sur cette figure, on se concentre sur un temps de vieillissement pour analyser plus précisément les profils d'oxydation.

Les profils de module d'élasticité des HNBR sans noir de carbone (noir) et avec ZnO et stabilisants (bleu) montrent une faible augmentation du module d'élasticité par rapport à l'échantillon non vieilli. L'oxygène restant bloqué à la surface de l'échantillon, l'augmentation du module ne s'effectue pas à coeur. L'échantillon de HNBR formulé avec du ZnO confirme, quant à lui, l'effet réticulant du ZnO.

Quant au noir de carbone, il est connu qu'il possède des propriétés de renfort mécanique et est très largement utilisé dans le monde industriel.¹³⁻¹⁸ Par conséquent il est normal de voir des valeurs locales du module d'élasticité plus élevées que celles des autres échantillons (16 MPa en moyenne pour le HNBR avec noir de carbone non vieilli contre 3 MPa pour les échantillons sans noir de carbone non vieillis). Après 42 jours de vieillissement à 150 °C, le module d'élasticité augmente bien plus fortement en surface pour les échantillons sans noir de carbone (plus de 100 MPa) que pour les échantillons sans noir de carbone (35 MPa pour le HNBR avec ZnO et 20 MPa pour le HNBR sans additif). Il est possible qu'on améliore l'interface charge / matrice tout simplement au cours de l'oxydation car le noir de carbone stabilise en réagissant avec les radicaux au niveau de sa surface, donc on crée de nouvelles liaisons covalentes entre le noir et la matrice HNBR. C'est la raison pour laquelle les valeurs de modules d'élasticité sont plus fortes que pour les autres échantillons.

IV.2. Evolution des propriétés mécaniques à l'échelle globale

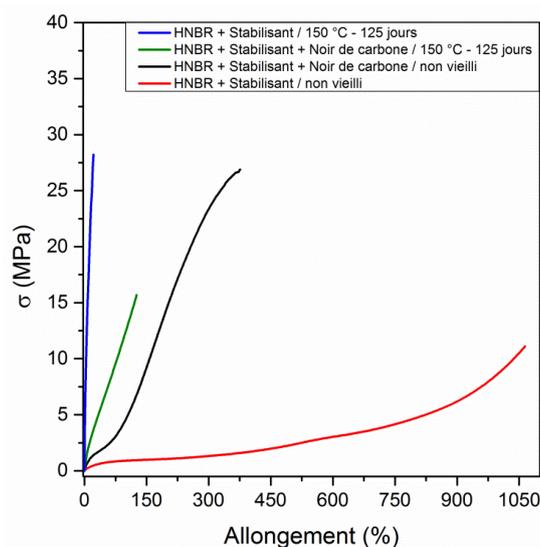


Figure 125: Courbes contrainte - déformation de deux formulations non vieilles avec stabilisant sans (rouge) et avec noir de carbone (noir), et deux formulations vieilles 125 jours à 150 °C sous air avec stabilisant sans (vert) et avec noir de carbone (bleu)

La Figure 125 représente des courbes de traction contrainte-déformation de deux formulations non vieilles avec stabilisant sans (rouge) et avec noir de carbone (noir), et deux formulations vieillis pendant 125 jours à 150 °C sous air avec stabilisant sans (vert) et avec noir de carbone (bleu). On constate le caractère non-linéaire du comportement mécanique du HNBR dans les deux formulations à l'état non vieilli (courbes noire et rouge), typique d'un élastomère. A l'état non vieilli, nous pouvons distinguer trois domaines : le premier domaine correspond aux faibles déformations et à la rupture de liaisons faibles entre les chaînes polymériques. Dans le deuxième domaine, les chaînes élastiquement actives s'orientent dans la direction de la déformation (cette deuxième phase est fortement réduite en présence de noir de carbone). La dernière phase correspond, quant à elle, au domaine des grandes déformations, pour lesquels l'allongement et la contrainte augmentent beaucoup. Ici, les chaînes de l'élastomère atteignent leur limite plastique et finissent par rompre. Après 125 jours de vieillissement sous air à 150 °C, les échantillons passent à l'état vitreux (la contrainte augmente fortement et l'allongement à la rupture est quasi nul) et l'allure de leur courbe ressemble à celle d'un matériau dur et fragile (i.e. un solide élastique).

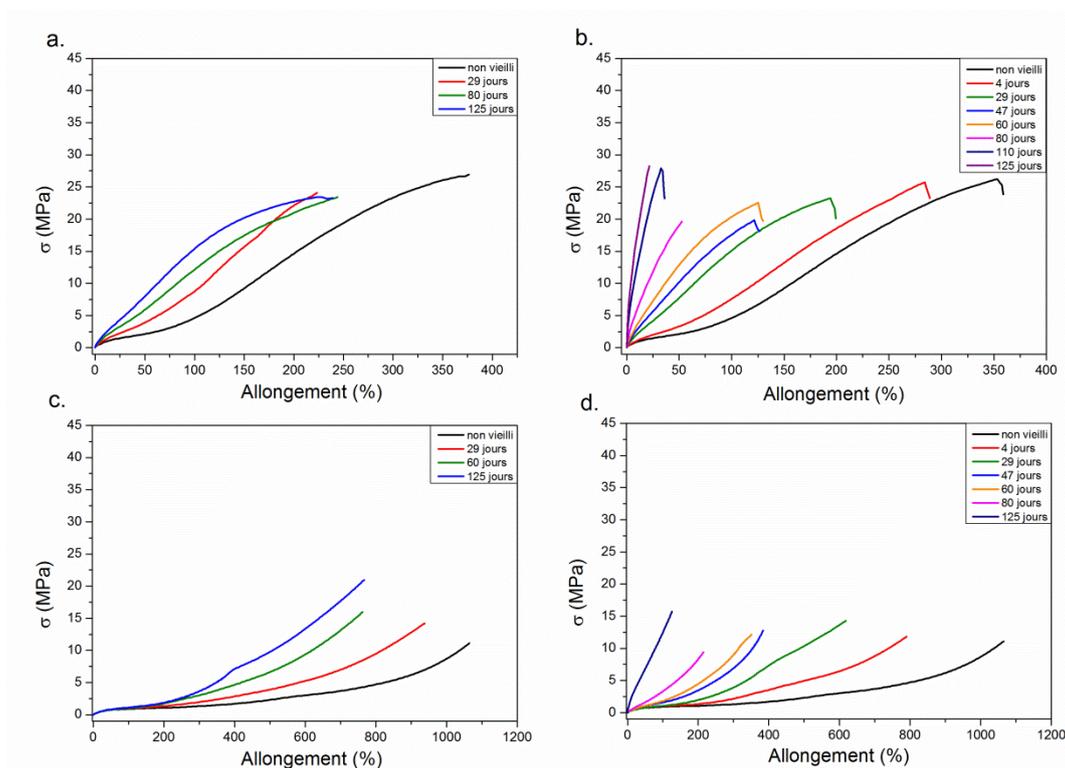


Figure 126: Courbes de traction contrainte - déformation d'échantillons de HNBR stabilisés avec noir de carbone vieillis sous air à a. 130 °C et b. 150 °C) et sans noir de carbone vieillis sous air à c. 130 °C, d. 150 °C

La Figure 126 représente des courbes de contrainte-déformation des échantillons de HNBR stabilisés avec noir de carbone vieillis sous air à a. 130 °C et b. 150 °C et sans noir de carbone vieillis sous air à c. 130 °C et d. 150 °C. Avec le vieillissement, quel que soit la formulation, la contrainte augmente et l'allongement à la rupture diminue, ce qui est en total accord avec un processus de réticulation dominant. De plus, avec du vieillissement à 150 °C (Figure 126 courbes b et d), on constate que l'allure des courbes changent. Petit à petit, la courbe, qui représentait une allure non-linéaire, devient de plus en plus linéaire comme pour un matériau vitreux (la T_g passe de -24 °C à 50 °C). L'effet renforçant du noir de carbone est ici clairement visible.

V- Conclusions

Avant d'élaborer un modèle cinétique prédictif de la durée de vie d'un HNBR réticulé au peroxyde, il est essentiel d'effectuer une caractérisation multi-échelle de son vieillissement thermique sous air. L'objectif de cette caractérisation est de pouvoir identifier les principales modifications moléculaires. Une fois identifiées, des corrélations entre les modifications aux différentes échelles d'analyse doivent être recherchées. Le but final de cette démarche est d'élaborer un schéma mécanistique général d'oxydation du HNBR. Pour enrichir ce schéma d'oxydation, il faut identifier la nature des interactions entre chaînes, provoquées par les modifications chimiques induites par le vieillissement thermo-oxydant (coupures de chaînes et/ou réticulation). Toutes ces données nous permettent par la suite d'expliquer la dégradation des propriétés mécaniques du matériau, mais également de réaliser le modèle cinétique.

Dans le cas du HNBR, durant son vieillissement, trois principales modifications chimiques se produisent : consommation des chaînes polyéthyléniques, consommation des nitriles et oxydation de la structure. Pour préciser, après arrachement d'un hydrogène du CH₂ (majoritairement attaqué à 90 °C, 110 °C, 130 °C et 150 °C), deux voies sont possibles : l'oxydation de la chaîne polyéthylénique, et l'attaque radicalaire de la fonction nitrile, provoquant une réticulation et une cyclisation intra-moléculaire. Cette formation de ponts s'ajoute à la réticulation des CH₂ au cours de l'oxydation. Même si à faible taux de conversion (< 50 %), la consommation des nitriles et des CH₂ sont tous deux responsables de l'augmentation de la T_g, à partir de 50 % de consommation, c'est le processus de réticulation des CH₂ qui devient largement majoritaire.

Le HNBR étant utilisé en industrie avec de nombreux additifs, il est aussi important d'en déterminer les effets. Le ZnO est une charge non renforçante permettant d'aider à la vulcanisation au soufre.¹²⁹ Etant donné que dans notre cas, le HNBR est réticulé au peroxyde, son utilité est tout autre. Il est très souvent utilisé comme stabilisant apparent, parce qu'il capte les acides et les convertit en carboxylates. Dans le cadre de notre étude, le ZnO n'a pas montré de propriétés de stabilisation, mais plutôt un effet réticulant. En effet, en convertissant

les acides en carboxylates, il forme des ponts ioniques, considérés comme assez forts pour être considérés comme des nœuds de réticulation. Le noir de carbone quant à lui, a des propriétés renforçantes indéniables, mais peut réduire l'effet du stabilisant en le piégeant à sa surface (liaisons hydrogène) et aussi montrer un effet antagoniste.

L'intégralité de ces effets permet de mieux comprendre les modifications des propriétés mécaniques du matériau HNBR. En effet, avec le vieillissement, son allongement à la rupture diminue et son module d'élasticité augmente jusqu'à atteindre le module d'un matériau vitreux. Aussi, l'interface noir de carbone-matrice HNBR s'améliore pendant le vieillissement thermique car le module élastique augmente beaucoup plus dans les HNBR chargés de noir de carbone que sans noir de carbone. Avec le vieillissement, le HNBR chargé de noir de carbone adopte un comportement de solide élastique fragile.

Le prochain chapitre sur le vieillissement thermique du HNBR concerne l'analyse cinétique de sa dégradation, dans le but d'établir un modèle cinétique. Toutes les données accumulées dans la partie expérimentale nous seront précieuses pour la détermination de constantes de réactions élémentaires constituant le schéma mécanistique d'oxydation du HNBR.

VI- Références bibliographiques

- (1) Clegg, W.; Little, I. R.; Straughan, B. P. Zinc Carboxylate Complexes: Structural Characterization of the Mixed-Metal Linear Trinuclear Complexes. *Inorg. Chem.* **1988**, 27 (11), 1916–1923. <https://doi.org/10.1021/ic00284a020>.
- (2) Fockaert, L. I.; Pletincx, S.; Boelen, B.; Hauffman, T.; Terryn, H.; Mol, J. M. C. Effect of Zirconium-Based Conversion Treatments of Zinc, Aluminium and Magnesium on the Chemisorption of Ester-Functionalized Molecules. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, 508, 145199. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145199>.
- (3) Brown, H. P. Crosslinking Reactions of Carboxylic Elastomers. *Rubber Chem. Technol.* **1963**, 36 (4), 931–962. <https://doi.org/10.5254/1.3539642>.
- (4) Cannan, R. K.; Kibrick, A. Complex Formation between Carboxylic Acids and Divalent Metal Cations. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60 (10), 2314–2320. <https://doi.org/10.1021/ja01277a012>.
- (5) Preedia Babu, E.; Subastri, A.; Suyavaran, A.; Lokeshwara Rao, P.; Suresh Kumar, M.; Jeevaratnam, K.; Thirunavukkarasu, C. Extracellularly Synthesized ZnO Nanoparticles Interact with DNA and Augment Gamma Radiation Induced DNA Damage through Reactive Oxygen Species. *RSC Adv.* **2015**, 5 (76), 62067–62077. <https://doi.org/10.1039/C5RA09935H>.
- (6) Azizi, S.; Mahdavi Shahri, M.; Mohamad, R. Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles for Enhanced Adsorption of Lead Ions from Aqueous Solutions: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Molecules* **2017**, 22 (6), 831. <https://doi.org/10.3390/molecules22060831>.
- (7) López-Rayó, S.; Correas, C.; Lucena, J. J. Novel Chelating Agents as Manganese and Zinc Fertilisers: Characterisation, Theoretical Speciation and Stability in Solution. *Chem. Speciat. Bioavailab.* **2012**, 24 (3), 147–158. <https://doi.org/10.3184/095422912X13409631969915>.
- (8) Grassie, N.; McGuchan, R. Pyrolysis of Polyacrylonitrile and Related Polymers—V. Thermal Analysis of α -Substituted Acrylonitrile Polymers. *Eur. Polym. J.* **1972**, 8 (2), 243–255. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(72\)90031-6](https://doi.org/10.1016/0014-3057(72)90031-6).
- (9) Brandrup, J.; Peebles, L. H. On the Chromophore of Polyacrylonitrile. IV. Thermal Oxidation of Polyacrylonitrile and Other Nitrile-Containing Compounds. *Macromolecules* **1968**, 1 (1), 64–72. <https://doi.org/10.1021/ma60001a012>.
- (10) Watt, W.; Johnson W. Mechanism of Oxidisation of Polyacrylonitrile Fibres. *Nature* **1975**, 257 (5523), 210–212. <https://doi.org/10.1038/257210a0>.
- (11) Shin, H. K.; Park, M.; Kim, H.-Y.; Park, S.-J. An Overview of New Oxidation Methods for Polyacrylonitrile-Based Carbon Fibers. *Carbon Lett.* **2015**, 16 (1), 11–18. <https://doi.org/10.5714/CL.2015.16.1.011>.

- (12) Schurz, J. Discoloration Effects in Acrylonitrile Polymers. *J. Polym. Sci.* **1958**, 28 (117), 438–439. <https://doi.org/10.1002/pol.1958.1202811724>.
- (13) Peña, J. M.; Allen, N. S.; Edge, M.; Liauw, C. M.; Valange, B. Studies of Synergism between Carbon Black and Stabilisers in LDPE Photodegradation. *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, 72 (2), 259–270. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00033-7](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00033-7).
- (14) Verdu, J. *Oxidative Ageing of Polymers: Verdu/Oxidative Ageing of Polymers*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, **2012**. <https://doi.org/10.1002/9781118562598>.
- (15) Bannouf, W. Analyse et modélisation cinétique de la perte physique et de la consommation chimique d'un mélange phénol/HALS au cours du vieillissement radio-thermique d'une matrice EPDM, **2014**. 239.
- (16) Crompton, T. R. The Effect of Carbon Black on Thermal Antioxidants for Polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci.* **1962**, 6 (23), 558–560. <https://doi.org/10.1002/app.1962.070062310>.
- (17) Puri, B. R.; Kalra, K. C. The Decomposition of Hydrogen Peroxide in the Presence of Carbon Blacks. *Carbon* **1971**, 9 (3), 313–320. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(71\)90050-9](https://doi.org/10.1016/0008-6223(71)90050-9).
- (18) Institute of Hydrocarbons Processing, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, Self-decomposition of hydrogen peroxide on the surface of disperse carbon black. *Radioelectron. Nanosyst. Inf. Technol.* **2015**, 7 (2), 180–190. <https://doi.org/10.17725/rensit.2015.07.180>.
- (19) Grassie, N.; McGuchan, R. Pyrolysis of Polyacrylonitrile and Related Polymers—IV. Thermal Analysis of Polyacrylonitrile in the Presence of Additives. *Eur. Polym. J.* **1971**, 7 (11), 1503–1514. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(71\)90019-X](https://doi.org/10.1016/0014-3057(71)90019-X).
- (20) Mailhot, B.; Gardette, J.-L. Mechanism of Thermolysis, Thermooxidation and Photooxidation of Polyacrylonitrile. *Polym. Degrad. Stab.* **1994**, 44 (2), 223–235. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(94\)90167-8](https://doi.org/10.1016/0141-3910(94)90167-8).
- (21) Hamed, G. R.; Hua, K.-C. Effect of ZnO Particle Size on the Curing of Carboxylated NBR and Carboxylated SBR. *Rubber Chem. Technol.* **2004**, 77 (2), 214–226. <https://doi.org/10.5254/1.3547818>.
- (22) Hassine, M. B. Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid. **2013**, 252.

MODELISATION CINETIQUE DU VIEILLISSEMENT THERMO-OXYDANT DE MELANGES HNBR

I-	Introduction	205
II-	Prérequis à la réalisation du modèle cinétique du HNBR	207
	II.1. Schéma mécanistique.....	207
	II.2. Explication du schéma mécanistique proposé : mécanismes réactionnels	209
	II.2.1. Etape d'amorçage	209
	II.2.2. Etape de propagation	210
	II.2.3. Etape de terminaison.....	214
	II.2.4. Mécanisme de stabilisation par l'antioxydant	215
	II.3. Système d'équations différentielles (SED).....	217
	II.3.1 Système d'équations différentielles sans antioxydant	217
	II.3.2. Système d'équations différentielles avec un antioxydant de type amine aromatique	219
	II.3.3. Prise en compte du changement de fonctionnalité des nœuds de réticulation et calcul de la température de transition vitreuse (T_g).....	220
	II.3.4. Conséquences sur les propriétés mécaniques	223
III-	Détermination des concentrations initiales des fonctions chimiques consommées ...	225
	III.2. Transformation des absorbances mesurées par ATR en concentrations	225
	III.2.1. Choix de la bande d'absorption IR de référence	225
	III.2.2. Calcul de la concentration théorique de craie présente dans chacune des formulations	227
	III.2.3. Vérification des concentrations théoriques de craie par ATG	231
	III.2.4. Calcul des concentrations initiales théoriques en méthylènes et nitriles dans chacune des formulations	233
	III.2.5. Vérification des concentrations initiales théoriques en méthylènes et nitriles par ATG.....	236

Chapitre IV – Modélisation cinétique du vieillissement thermo-oxydant du HNBR

IV-	Utilisation du modèle en méthode inverse et détermination des constantes de vitesse et des rendements	239
IV.1.	Valeurs des concentrations, constantes de vitesse et rendements utilisés pour la réalisation du modèle cinétique	240
IV.2.	Discussions et commentaires sur les paramètres retrouvés.....	242
V-	Conclusion.....	248
VI-	Références bibliographiques	250

I- Introduction

L'objectif de ce chapitre est de réaliser une modélisation cinétique du vieillissement thermique des mélanges HNBR réticulés au peroxyde pour pouvoir ensuite prédire leur durée de vie. Pour vérifier la validité de la modélisation cinétique, nous avons besoin de connaître l'évolution au cours du temps, des concentrations des fonctions chimiques mesurables expérimentalement par spectroscopie infrarouge, en particulier : méthylènes, nitriles, carbonyles et carboxylates.

Malheureusement, la mise en forme des élastomères réticulés au peroxyde n'a pas permis pas d'obtenir des échantillons assez minces et transparents pour pouvoir réaliser des essais de spectroscopie infrarouge en transmission. Au LRCCP, il a été possible, exceptionnellement, d'obtenir de faibles épaisseurs d'échantillon pouvant atteindre 200 μm , mais ce n'était pas suffisant pour pouvoir analyser les échantillons en transmission. Par conséquent, dans le chapitre précédent, seule l'analyse par spectroscopie infrarouge en ATR a pu être réalisée. C'est pour cela que seules les concentrations normalisées en produits de dégradation seront modélisées car elles permettent de s'affranchir de l'emploi d'une bande IR de référence.

L'organisation de ce chapitre sera donc le suivant. La première partie de ce chapitre est consacrée à la description du modèle cinétique élaboré (schéma mécanistique, système d'équations différentielles et relations structures-propriétés). Pour résoudre numériquement ce modèle, on a besoin de connaître les concentrations initiales en fonctions chimiques consommées pendant le vieillissement thermique du HNBR, c'est-à-dire en méthylènes et nitriles. Ainsi, dans une seconde partie, ces concentrations seront déterminées grâce à une déformulation des différents mélanges HNBR par spectrométrie IRTF et ATG.

Enfin, le modèle cinétique sera utilisé en méthode inverse pour déterminer les constantes de vitesse des réactions et les rendements de formation / disparition de certains produits importants (carbonyles, méthylènes, nitriles, etc.) quand plusieurs actes élémentaires composent ces réactions.

Chapitre IV – Modélisation cinétique du vieillissement thermo-oxydant du HNBR

Les valeurs de ces différents paramètres seront identifiées en ajustant au mieux plusieurs données expérimentales à la fois : courbes cinétiques de consommation des méthylènes et nitriles, de formation des carbonyles et carboxylates, d'augmentation de la T_g , etc.) Elles seront commentées et critiquées.

II- Prérequis à la réalisation du modèle cinétique du HNBR

II.1. Schéma mécanistique

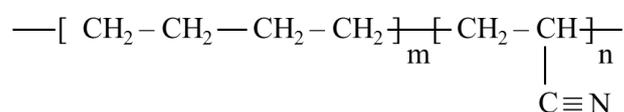
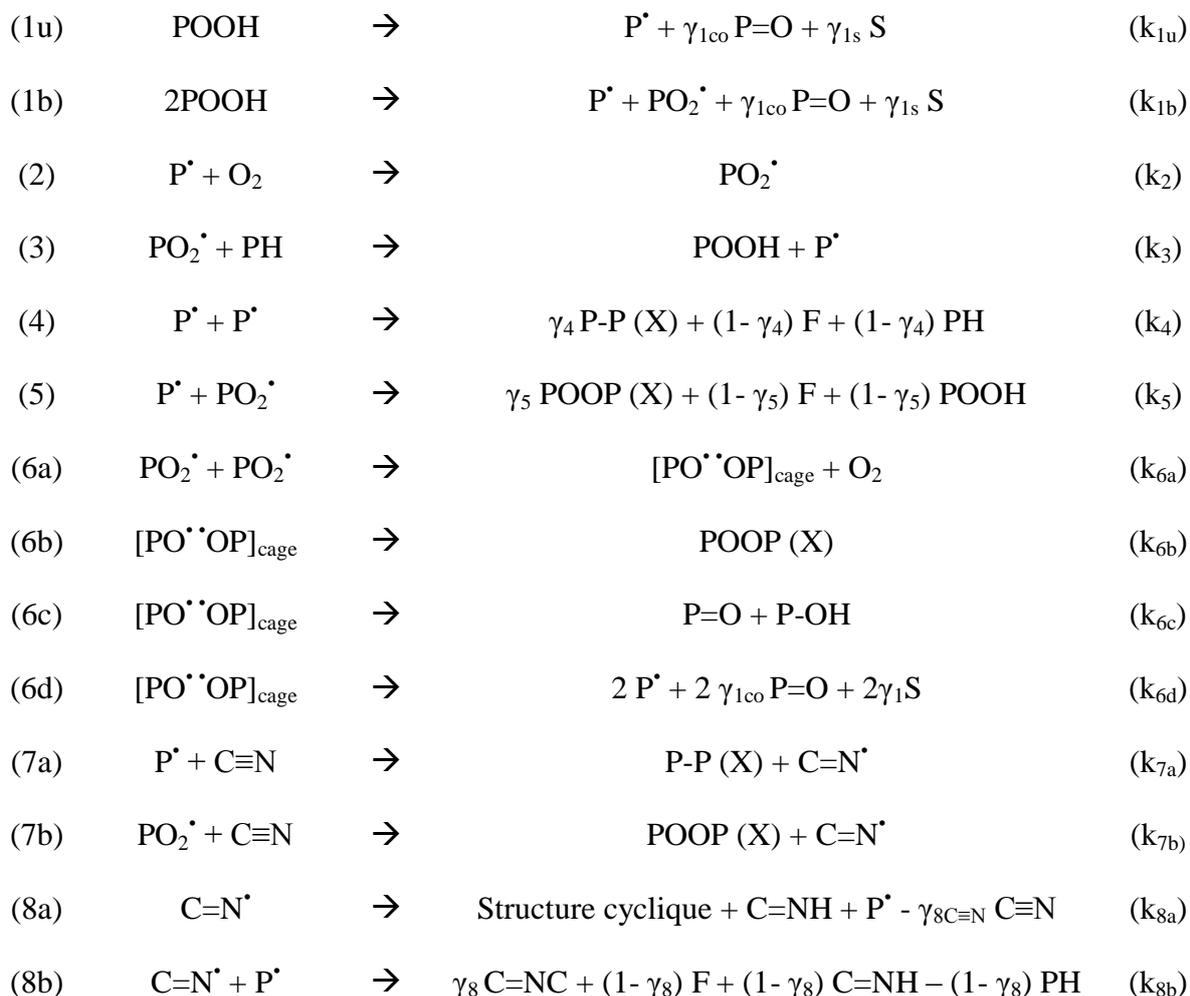


Figure 127: Structure chimique simplifiée du HNBR

La Figure 127 représente la structure chimique simplifiée du HNBR. Sur la base des résultats expérimentaux du chapitre III précédent, on considèrera que l'oxydation se produit préférentiellement sur les unités polyéthyléniques provoquant la formation de radicaux P[•] et PO₂[•] qui vont conduire à une réticulation et la formation de radicaux iminyles C=N[•] qui peuvent se réarranger selon deux voies compétitives :

- L'addition intramoléculaire sur les nitriles : la cyclisation s'arrête quand on arrache un hydrogène sur le carbone tertiaire portant le groupe nitrile.
- La terminaison bimoléculaire avec un radical P[•] ne provoquant pas une nouvelle réticulation mais une augmentation de la fonctionnalité du nœud de réticulation.

Ainsi, le schéma mécanistique d'oxydation du HNBR décrivant l'ensemble des actes chimiques élémentaires se produisant lors du vieillissement thermique du HNBR proposé est le suivant :



Avec condensation des acides :



Avec un antioxydant de type amine aromatique :



(Équation 61)

Avec : PH, POOH, P[•], PO₂[•], PO[•]OP, P=O, P-P, POOP ; CN, C=N[•], C=NC et C=NH ; HO-P=O et O=P-O-P=O ; S et X ; AH, A et B désignent respectivement: un méthylène dans une chaîne macromoléculaire, un hydroperoxyde, des radicaux alkyle et peroxyde, deux radicaux alcoyles dans une cage, un carbonyle, des ponts dialkyl et peroxydes ; la fonction nitrile, le radical iminyle, une imine primaire et une imine secondaire ; un acide et un anhydride ; une coupure de chaîne et un nœud de réticulation ; l'antioxydant aminé, sa forme radicalaire et sa forme mésomérisée radicalaire. De plus, k_i et γ_i représentent respectivement les constantes de vitesse des réactions et les rendements de formation – disparition des différents produits importants quand les réactions sont composées de plusieurs actes élémentaires (réaction bilan).

II.2. Explication du schéma mécanistique proposé : mécanismes réactionnels

II.2.1. Etape d'amorçage



(Équation 62)

Pour le matériau HNBR et dans le domaine de température étudié (90 °C à 150 °C), l'étape d'amorçage se fait selon deux modes : par décomposition unimoléculaire et bimoléculaire ((**1u**) et (**1b**)) des hydroperoxydes, ce qui engendre la formation de radicaux et de produits d'oxydation carbonylés, en particulier des aldéhydes. On considèrera que ces aldéhydes s'oxydent quasi-instantanément en acides carboxyliques.

II.2.2. Etape de propagation

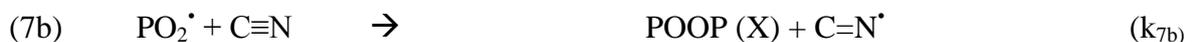
II.2.2.1. Sur l'unité polyéthylénique



(Équation 63)

La propagation se fait en deux étapes : le radical alkyle P^\bullet réagit rapidement avec l'oxygène pour former un radical peroxyde (PO_2^\bullet) (2). Puis dans un deuxième temps, le radical peroxyde arrache un hydrogène sur un méthyle de la chaîne de polymère (PH), provoquant la formation d'un nouveau radical alkyle P^\bullet et d'un hydroperoxyde (3).

II.2.2.2. Sur l'unité acrylonitrile



(Équation 64)

Après arrachement d'un hydrogène sur l'unité polyéthylénique, les radicaux PO_2^\bullet et P^\bullet s'additionnent sur la fonction nitrile :

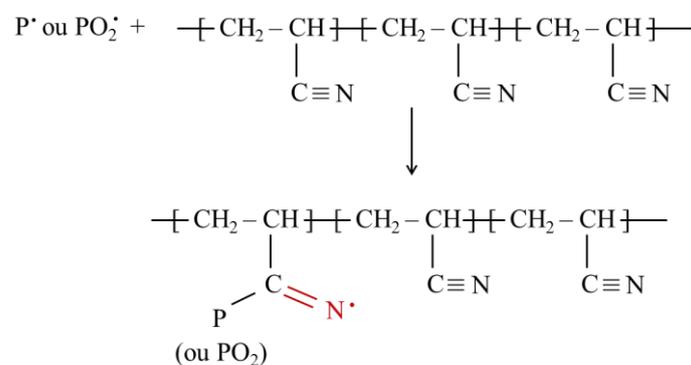
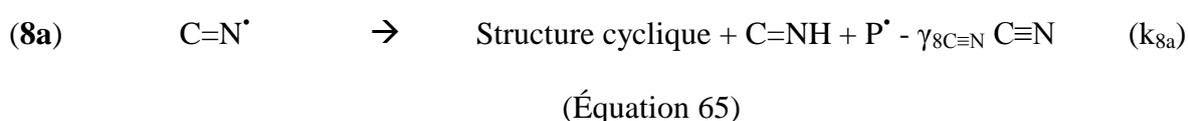


Figure 128: Mécanisme chimique d'attaque de la fonction nitrile

Cette attaque permet non seulement de propager la réaction en chaîne par transfert du radical sur la fonction nitrile ($C=N^{\bullet}$), mais également de former un nœud de réticulation (pont dialcyle) entre les deux chaînes macromoléculaires qui est symbolisée par (P-P (X)).

Les radicaux iminyles $C=N^{\bullet}$ peuvent se réarranger selon deux voies compétitives :

Voie 1 : Par addition intramoléculaire sur les nitriles, ce qui conduit à une cyclisation qui s'arrête quand on arrache un hydrogène sur le carbone tertiaire portant le groupe nitrile (**8a**).



Ce mécanisme est directement tiré de la littérature traitant de l'oxydation du polyacrylonitrile (PAN).^{1-3,3-6}

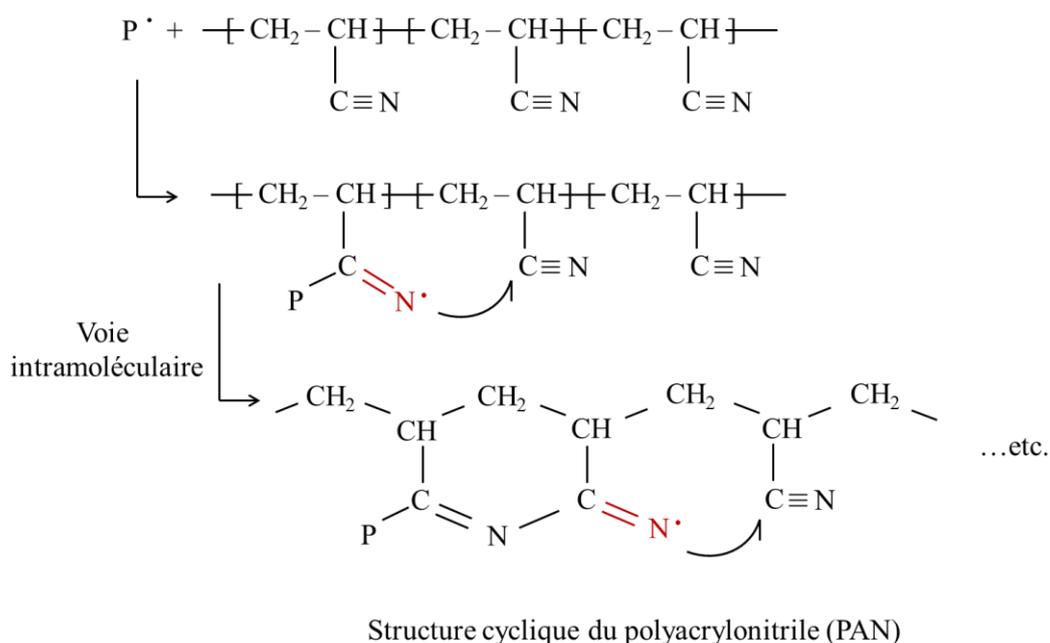


Figure 129: Mécanisme de formation de cycles par réaction en chaîne après attaque radicalaire de la fonction nitrile

Une autre voie intramoléculaire a également proposée par Grassie⁴ :

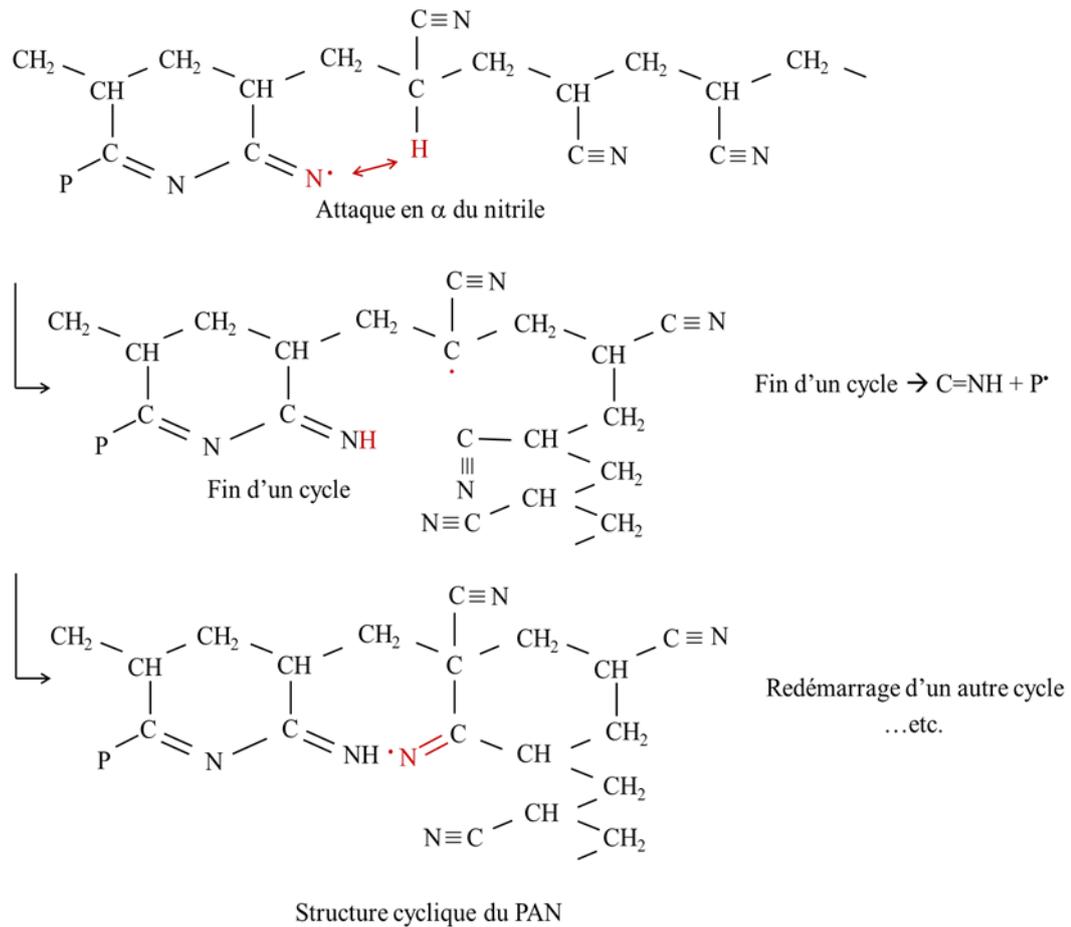
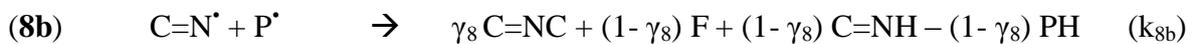


Figure 130: Autre proposition de mécanisme de formation de cycles par attaque radicalaire en alpha du nitrile

Voie 2 : Par terminaison bimoléculaire avec un radical P \cdot , qui conduit à l'augmentation de la fonctionnalité du nœud de réticulation. **(8b)**.



(Équation 66)

Comme dit précédemment, l'attaque radicalaire sur la fonction nitrile induit deux types de réactions différentes : par **voie intramoléculaire** et par **voie intermoléculaire**. Les deux voies peuvent induire une terminaison. Voici la représentation de la **voie intramoléculaire** :

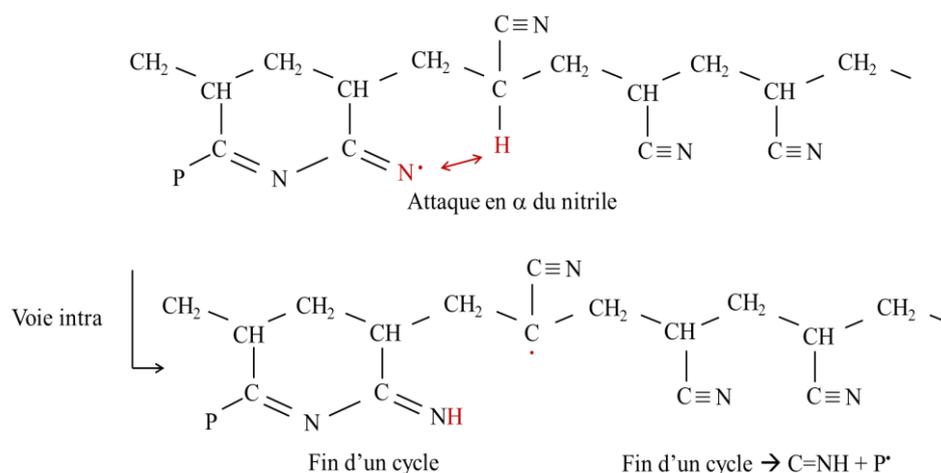


Figure 131: Mécanisme de terminaison de la cyclisation en chaîne induite par l'attaque radicalaire de la fonction nitrile : voie intramoléculaire

Le mécanisme par **voie intramoléculaire** est issu d'un des mécanismes d'oxydation et de cyclisation du polyacrylonitrile (PAN) et consiste en la fin de formation d'un cycle par attaque du C=N \cdot sur l'hydrogène en alpha du nitrile.

La **voie intermoléculaire** est quant à elle représentée par ceci :

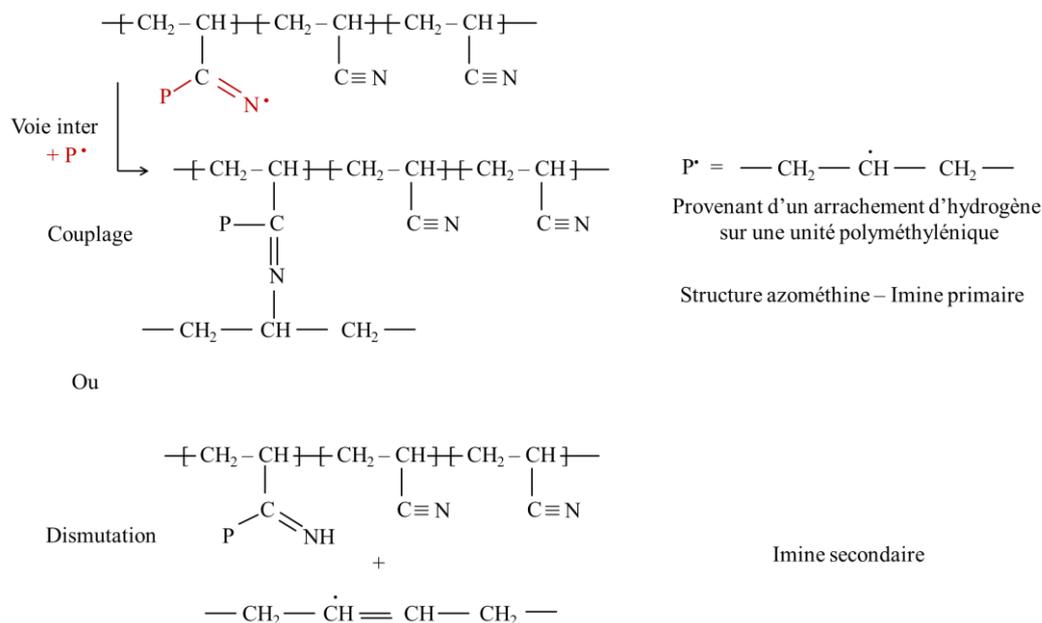


Figure 132: Mécanismes de terminaison entre radicaux aminyle et alkyle par couplage et dismutation

La voie intermoléculaire par couplage conduit à une augmentation de la fonctionnalité du nœud de réticulation.

II.2.3. Etape de terminaison

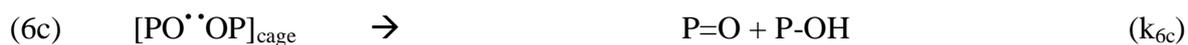
Le mécanisme de terminaison de l'oxydation du HNBR est identique à celui du polyéthylène

II.2.3.1. Unité polyéthylénique



(Équation 67)

Ces deux réactions conduisent à des nœuds de réticulation dialkyl et peroxyde, notés P-P et POOP respectivement.



(Équation 68)

Le mécanisme de terminaison entre deux radicaux peroxydes se décompose en quatre modes de recombinaison bimoléculaire: la formation d'une cage ($[PO^\bullet \bullet OP]_{cage}$), le couplage (POOP (X)), la dismutation (P=O + P-OH) et la diffusion hors de la cage qui va ensuite propager de nouvelles chaînes d'oxydation sur les unités polyméthyléniques ($2 P^\bullet$).

II.2.3.2. Condensation des acides



L'accumulation des acides dans le matériau HNBR peut induire une condensation des acides, dont voici le mécanisme :

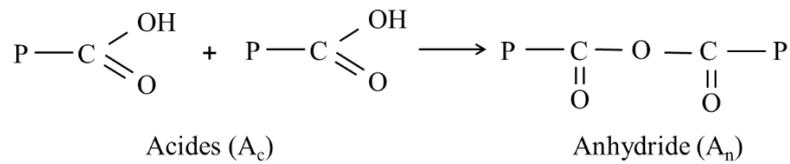


Figure 133: Mécanisme schématique de condensation des acides

Avec : Acides (A_c) et Anhydride (A_n).

II.2.4. Mécanisme de stabilisation par l'antioxydant



(Équation 69)

L'antioxydant utilisé (AH) est un antioxydant aminé (une diphenylamine) dont la structure est représentée ci-dessous :

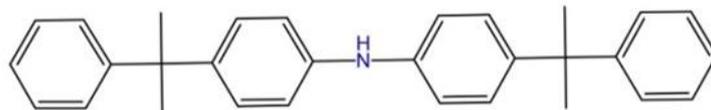


Figure 134: Structure chimique de l'antioxydant (4,4'-BIS (α,α-diméthylbenzyl diphenylamine))

Par souci de simplification, seule la partie amine autour de deux phényles sera représentée. On notera A[•] le radical formé par arrachement d'hydrogène de l'antioxydant aminé dont la formule est représentée ci-dessous :

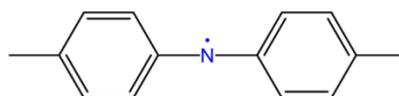


Figure 135: Structure chimique simplifiée de l'antioxydant après arrachement de son hydrogène (radical A[•])

Il est possible d'obtenir une autre formule par résonance, elle sera nommée B' et est représentée ci-dessous :

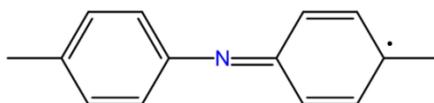


Figure 136: Autre possibilité de structure chimique (B') obtenue par résonance (mésomère) du radical A'

Le radical B' peut participer à un autre acte de stabilisation en se liant à un radical P• ou PO₂• comme ceci (POOB) :

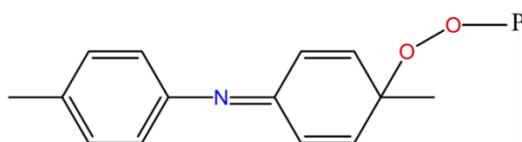


Figure 137: Structure chimique simplifiée de l'antioxydant après son action de stabilisation d'une chaîne macromoléculaire PO₂'

On peut également imaginer que POOB se réarrange ensuite de la manière suivante pour continuer à réagir avec d'autres radicaux :

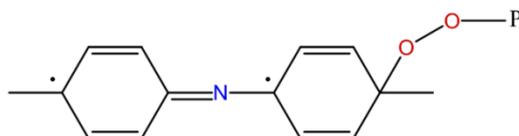


Figure 138: Réarrangement du produit de réaction (POOB) de l'antioxydant en vue de continuer son action de stabilisation au cours du vieillissement thermique.

Cette structure suppose donc qu'il y aurait deux sites réactifs supplémentaires qui pourraient expliquer l'efficacité inattendue (montrée dans le chapitre précédent) de ce type d'antioxydant.

Un mécanisme détaillé de dégradation après exposition thermo-oxydante du HNBR a été proposé et expliqué ci-dessus. Ce mécanisme nous permet d'une part de mieux expliquer les observations issues des caractérisations physico-chimiques, et d'autre part de tenter de les modéliser. C'est l'objet de la partie suivante, qui consiste en la présentation du système d'équations différentielles (SED) dérivé du schéma mécanistique et qui constitue le modèle cinétique.

II.3. Système d'équations différentielles (SED)

Un système de sept équations différentielles (SED) a été dérivé du schéma mécanistique ci-dessus en utilisant les concepts théoriques classiques de la cinétique chimique. Sa résolution numérique nous permet d'accéder aux variations des concentrations de l'ensemble des produits réactifs.

II.3.1 Système d'équations différentielles sans antioxydant

- $$\frac{d[\text{POOH}]}{dt} = -k_{1u}[\text{POOH}] - 2k_{1b}[\text{POOH}]^2 + k_3[\text{PO}_2^\bullet][\text{PH}] + (1-\gamma_5)k_5[\text{P}^\bullet][\text{PO}_2^\bullet]$$

(Équation 70)

- $$\frac{d[\text{P}^\bullet]}{dt} = 2k_{1u}[\text{POOH}] + 2k_{1b}[\text{POOH}]^2 - k_2[\text{O}_2][\text{P}^\bullet] + k_3[\text{PO}_2^\bullet][\text{PH}] - 2k_4[\text{P}^\bullet]^2 - k_5[\text{P}^\bullet][\text{PO}_2^\bullet] + 2k_{6d}[\text{PO}^\bullet \cdot \text{OP}]_{\text{cage}} - k_{7a}[\text{P}^\bullet][\text{C}\equiv\text{N}] + k_{8a}[\text{C}=\text{N}^\bullet] - k_{8b}[\text{P}^\bullet][\text{C}=\text{N}^\bullet]$$

(Équation 71)

- $$\frac{d[\text{PO}_2^\bullet]}{dt} = k_{1b}[\text{POOH}]^2 + k_2[\text{O}_2][\text{P}^\bullet] - k_3[\text{PO}_2^\bullet][\text{PH}] - k_5[\text{P}^\bullet][\text{PO}_2^\bullet] - 2k_{6a}[\text{PO}_2^\bullet]^2 - k_{7b}[\text{PO}_2^\bullet][\text{C}=\text{N}]$$

(Équation 72)

- $$\frac{d[\text{PO}^\bullet \cdot \text{OP}]_{\text{cage}}}{dt} = k_{6a}[\text{PO}_2^\bullet]^2 - (k_{6b} + k_{6c} + k_{6d})[\text{PO}^\bullet \cdot \text{OP}]_{\text{cage}}$$

(Équation 73)

- $$\frac{d[\text{PH}]}{dt} = -(2+\gamma_{1s})k_{1u}[\text{POOH}] + (2+\gamma_{1s})k_{1b}[\text{POOH}]^2 - k_3[\text{PO}_2^\bullet][\text{PH}] - (2+\gamma_5)k_5[\text{P}^\bullet][\text{PO}_2^\bullet] - 2(1+\gamma_{1s})k_{6d}[\text{PO}^\bullet \cdot \text{OP}]_{\text{cage}} - (1-\gamma_8)k_{8b}[\text{P}^\bullet][\text{C}=\text{N}^\bullet]$$

(Équation 74)

- $$\frac{d[\text{C}\equiv\text{N}]}{dt} = -k_{7a}[\text{P}^\bullet][\text{C}\equiv\text{N}] - k_{7b}[\text{PO}_2^\bullet][\text{C}\equiv\text{N}] - \gamma_{8\text{CN}}k_{8a}[\text{C}=\text{N}^\bullet]$$

(Équation 75)

$$\bullet \quad \frac{d[C=N^*]}{dt} = -k_{8b}[P^*][C=N^*] + k_{7a}[P^*][C\equiv N] + k_{7b}[PO_2^*][C=N]$$

(Équation 76)

Les conditions initiales sont les suivantes :

- $[POOH] = [POOH]_0$
- $[P^*] = [PO_2^*] = [PO^* \cdot OP]_{cage} = 0$
- $[PH] = [PH]_0$
- $[C\equiv N] = [C\equiv N]_0$
- $[C=N^*] = 0$

A partir des concentrations des produits réactifs, il est possible de calculer les concentrations des produits inactifs :

$$\bullet \quad \frac{d[Cycle]}{dt} = k_{8a}[C=N^*]$$

(Équation 77)

$$\bullet \quad \frac{d[C=NC]}{dt} = \gamma_8 k_{8b} [P^*][C=N^*]$$

(Équation 78)

$$\bullet \quad \frac{d[C=NH]}{dt} = (1-\gamma_8)k_{8b} [P^*][C=N^*]$$

(Équation 79)

$$\bullet \quad \frac{d[A_c]}{dt} = \gamma_{1CO} k_{1u} [POOH] + \gamma_{1CO} k_{1b} [POOH]^2 + 2 \gamma_{1c} k_{6d} [PO^* \cdot OP]_{cage}$$

(Équation 80)

$$\bullet \quad \frac{d[Cétones]}{dt} = k_{6c} [PO^* \cdot OP]_{cage}$$

(Équation 81)

Sachant que : $[P=O] = [A_c] + [Cétones]$:

- $$\frac{d[P=O]}{dt} = \frac{d[A_c]}{dt} + \frac{d[Cétones]}{dt}$$
 (Équation 82)

- $$\frac{d[A_n]}{dt} = k_9[A_c]^2$$
 (Équation 83)

Et les coupures de chaîne et actes de réticulation :

- $$\frac{dS}{dt} = \gamma_{1CO} k_{1u} [POOH] + \gamma_{1S} k_{1b} [POOH]^2 + 2 \gamma_{1s} k_{6d} [PO\cdot \cdot OP]_{cage} - k_9[A_c]^2$$
 (Équation 84)

Concernant la condensation des acides, elle conduit à un allongement de chaîne : on supprime donc une coupure de chaîne.

- $$\frac{dX}{dt} = \gamma_4 k_4 [P\cdot]^2 + \gamma_5 k_5 [P\cdot][PO_2\cdot] + k_{6b} [PO\cdot \cdot OP]_{cage} + k_{7a} [P\cdot][C\equiv N] + k_{7b} [PO_2\cdot][C\equiv N]$$
 (Équation 85)

II.3.2. Système d'équations différentielles avec un antioxydant de type amine aromatique

D'un point de vue cinétique, la stabilisation par le Naugard 445 pourrait s'écrire :

- $$\frac{d[AH]}{dt} = -k_{10} [AH][PO_2\cdot]$$
 (Équation 86)

- $$\frac{d[B\cdot]}{dt} = \gamma_b k_{10} [AH][PO_2\cdot] - k_{11} [B\cdot][PO_2\cdot] \text{ avec } \gamma_b = 3$$
 (Équation 87)

Il faut alors rajouter la formation de nouveaux hydroperoxydes POOH et la désactivation de radicaux $PO_2\cdot$ dans les équations différentielles correspondantes:

$$\bullet \quad \frac{d[\text{POOH}]}{dt} = -k_{1a}[\text{POOH}] - 2k_{1b}[\text{POOH}]^2 + k_3[\text{PO}_2^\bullet][\text{PH}] + (1-\gamma_5)k_5[\text{P}^\bullet][\text{PO}_2^\bullet] + k_{10}[\text{AH}][\text{PO}_2^\bullet]$$

(Équation 88)

$$\bullet \quad \frac{d[\text{PO}_2^\bullet]}{dt} = k_{1b}[\text{POOH}]^2 + k_2[\text{O}_2][\text{P}^\bullet] - k_3[\text{PO}_2^\bullet][\text{PH}] - k_5[\text{P}^\bullet][\text{PO}_2^\bullet] - 2k_{6a}[\text{PO}_2^\bullet]^2 - k_{7b}[\text{PO}_2^\bullet][\text{C=N}] - k_{10}[\text{AH}][\text{PO}_2^\bullet] - k_{11}[\text{B}^\bullet][\text{PO}_2^\bullet]$$

(Équation 89)

II.3.3. Prise en compte du changement de fonctionnalité des nœuds de réticulation et calcul de la température de transition vitreuse (T_g)

II.3.3.1. Fonctionnalité des nœuds

Le réseau tridimensionnel du HNBR est soumis à un processus de réticulation dominant. Pour un réseau presque parfait, la concentration en chaînes élastiquement actives peut-être représentée comme ci-dessous :

$$\nu = \frac{f}{2}n$$

(Équation 90)

Avec : ν , f et n , la concentration en chaînes élastiquement actives, la fonctionnalité des nœuds et la concentration en nœud de réticulation, respectivement. Par ailleurs, $n = n_0 + X$. Donc on devrait avoir :

$$\nu = \nu_0 - S + 2X$$

(Équation 91)

Avec : S et X , coupure de chaîne et acte de réticulation.

Initialement, on n'a que des nœuds de fonctionnalité $f=4$ et quand on réticule, on forme des nœuds de fonctionnalité $f=4$.

Mais, quand on forme des imines primaires C=NC dans la réaction (8b), on augmente la fonctionnalité des nœuds à $f'=6$. Appelons n' ces nouveaux nœuds de plus forte fonctionnalité, $f'=6$. Si dans un premier temps, on néglige les coupures de chaîne

:

$$\nu = \frac{f}{2}(n - n') + \frac{f'}{2}n' = \frac{f}{2}(n_0 + X - [CNC]) + \frac{f'}{2}[CNC]$$

(Équation 92)

$$\nu = 2(n_0 + X - [CNC]) + 3[CNC]$$

(Équation 93)

Si l'on considère maintenant la relation générale prenant en plus en compte les coupures de chaîne S :

$$\nu = \nu_0 + 2(X - [CNC]) + 3[CNC]$$

(Équation 94)

II.3.3.2. Température de transition vitreuse (T_g)

L'évolution de la température de transition vitreuse T_g est mesurée expérimentalement par DSC et est calculée par la relation de Di Marzio rappelée ci-dessous :

$$T_g = \frac{T_{gl}}{1 - K_{DM}Fn}$$

(Équation 95)

Avec $K_{DM} = 6$ pour les nœuds tétrafonctionnels. T_{gl} est la température de transition vitreuse du polymère linéaire composé des mêmes unités structurales que le réseau élastomère sauf les nœuds de réticulation. Et F est le paramètre de flexibilité des chaînes élastiquement actives.

$$T_g = \frac{T_{gl}}{1 - \frac{K_{DM}}{2}F\nu}$$

(Équation 96)

$$\frac{1}{T_g} = \frac{1 - \frac{K_{DM}}{2} F v}{T_g l}$$

(Équation 97)

$$\frac{1}{T_g} = \frac{1}{T_g l} - \frac{K_{DM}}{2 T_g l} F v$$

(Équation 98)

$$\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_{g0}} = \frac{-K_{DM} F}{2 T_g l} (v - v_0)$$

(Équation 99)

$$\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_{g0}} = \frac{K_{DM} F}{2 T_g l} (S - 2X)$$

(Équation 100)

Pour conclure ce sous-chapitre consacré à l'étude de l'échelle macromoléculaire pour la modélisation cinétique, le Tableau 8 résume l'ensemble des valeurs initiales des différentes caractérisations macromoléculaires (concentration en chaînes élastiquement actives, T_g , concentration en nœuds, masse molaire entre deux nœuds de réticulation consécutifs et K_{DM}).

Tableau 8 : Valeurs initiales des caractérisations macromoléculaires des HNBR à trois taux d'acrylonitrile différents (17 wt%, 36 wt% et 44 wt%) avec ZnO

HNBR	17 wt% ACN	36 wt% ACN	44 wt% ACN
T_{g0} (°C)	-42,3	-27,9	-21,1
v_0 (mol.L ⁻¹)	$4,3 \cdot 10^{-1}$	$4,9 \cdot 10^{-1}$	$5,2 \cdot 10^{-1}$
n_0 (mol.L ⁻¹)	$2,2 \cdot 10^{-1}$	$2,4 \cdot 10^{-1} n$	$2,4 \cdot 10^{-1}$
Mc_0 (g.mol ⁻¹)	2336	2047	1960
K_{DM}	6	6	6
$T_g l$ (°C)	-55	-37,4	-29,1
F (g.mol ⁻¹)	17	17,4	18,1

II.3.4. Conséquences sur les propriétés mécaniques

La masse molaire moyenne entre deux nœuds de réticulation consécutifs permet de calculer le module élastique correspondant à la pente de la partie linéaire de la courbe de traction contrainte-déformation d'un élastomère (relation de Flory). Pour un processus de réticulation largement prédominant sur les coupures de chaînes, voici la relation liant la concentration en chaînes élastiquement actives ν à la masse molaire moyenne entre nœuds M_c :

$$M_c = \frac{1}{\nu}$$

(Équation 101)

La théorie de la mécanique statistique permet de relier M_c à la contrainte et la déformation vraies des élastomères. Voici sa représentation mathématique :

$$\sigma = \frac{\rho RT}{M_c} \left(1 - \frac{2}{f} \right) \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) F(M_c)$$

(Équation 102)

Avec : σ : la contrainte, ρ : la densité de l'élastomère, T : la température, R : la constante des gaz parfaits, M_c : la masse molaire moyenne des chaîne entre deux noeuds de réticulation consécutifs, λ : le taux d'étirage de l'éprouvette, c'est-à-dire le rapport de la longueur de l'éprouvette étirée sur sa longueur initiale (λ est le taux d'étirage : $\lambda = \frac{L}{L_0}$).

La réponse mécanique en traction peut donc être déterminée en ajoutant une fonction sigmoïde F avec $F = 1$ si $\lambda < \lambda_b$, et $F = 0$ si $\lambda \geq \lambda_b$

En d'autres termes, la rupture intervient quand le matériau atteint les coordonnées (σ_b, λ_b) avec σ_b liée à λ_b par la relation précédente et λ_b est le critère de rupture obéissant à la relation suivante :

$$\frac{\lambda_b - 1}{\lambda_{b0} - 1} = \frac{M_c - M_{c\infty}}{M_{c0} - M_{c\infty}}$$

(Équation 103)

Avec, λ_{b0} et λ_b : les allongements à la rupture, M_{c0} et M_c la masse molaire moyenne entre deux noeuds de réticulation consécutifs avant et après exposition thermique. M_{CY} serait la

Chapitre IV – Modélisation cinétique du vieillissement thermo-oxydant du HNBR

masse molaire moyenne du réseau complètement dégradé. Les indices 0 et ∞ font référence à l'état initial et au réseau complètement dégradé.

III- Détermination des concentrations initiales des fonctions chimiques consommées

C'est par la résolution du système d'équations différentielles (SED) présenté ci-dessus que le modèle cinétique peut être utilisé. Pour ce faire, il est nécessaire de connaître les concentrations initiales des produits, ainsi que les constantes utilisées pour résoudre le système. Par conséquent, dans un premier temps, l'objectif de ce chapitre sera de présenter la détermination des concentrations initiales des fonctions chimiques qui vont être consommées pendant le vieillissement (méthylènes et nitriles). Les deux méthodes utilisées sont la spectrométrie IRTF et l'ATG.

III.2. Transformation des absorbances mesurées par ATR en concentrations

III.2.1. Choix de la bande d'absorption IR de référence

Pour rendre la spectroscopie infrarouge quantitative, il est courant de normaliser les résultats obtenus par ATR par une bande de référence. Pour choisir cette bande de référence, il est important qu'elle corresponde à une fonction chimique et/ou un composé inerte, donc qui n'évolue pas chimiquement avec le temps et la température d'exposition. Dans le cas du HNBR réticulé au peroxyde, toutes les unités monomères de la matrice HNBR évoluent : la chaîne polyéthylénique s'oxyde, les nitriles sont consommés (pour former des nœuds de réticulation et des cycles) ainsi que les doubles liaisons résiduelles. Il a donc été question de chercher les bandes d'absorption d'un additif ajouté dans toutes les formulations des HNBR étudiées. Seul un additif se retrouve dans toutes les formulations, il s'agit de la craie (CaCO_3). En effet, pour sécuriser sa manipulation et son stockage, le peroxyde utilisé pour réaliser la réticulation de la matrice HNBR est dispersé dans de la craie.^{7,8} Donc, même pour la formulation sans aucun autre additif, on peut regarder si l'une de ses bandes d'absorption IR

ne pourrait pas être utilisée comme bande de référence (c'est-à-dire comme étalon interne) dans cette étude.

Dans un premier temps, il faut prouver l'existence de la craie dans le matériau. D'après la littérature, les principales bandes d'absorption IR de la craie se trouvent à 1795, 1405, 873 et 713 cm^{-1} .⁹⁻¹⁴

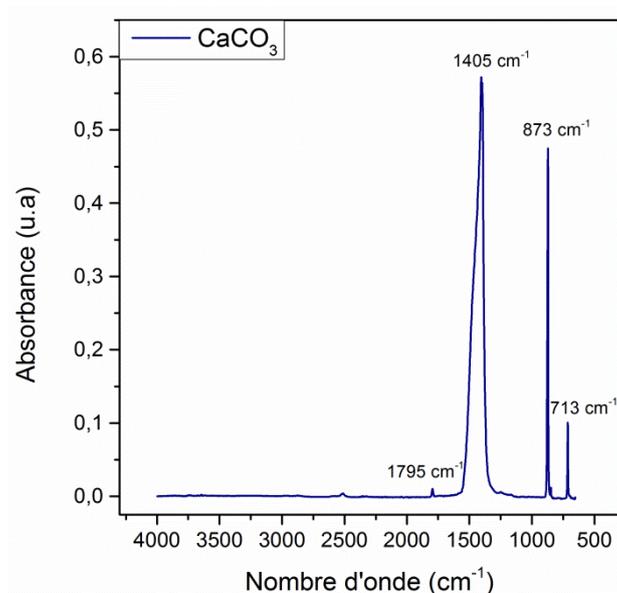


Figure 139: Spectre infrarouge du CaCO_3

La Figure 139 représente le spectre infrarouge de la craie seule, Micronic O[®], fournie par la société IMERYS. Ce spectre regroupe des principales bandes d'absorption IR citées dans la littérature (à 1795, 1405, 873 et 713 cm^{-1}). Nous attendons donc à retrouver ces bandes aussi bien dans le système peroxyde utilisé au LRCCP, le Luperox DC 40[®], fourni par la société Arkema, que dans nos différents échantillons de HNBR.

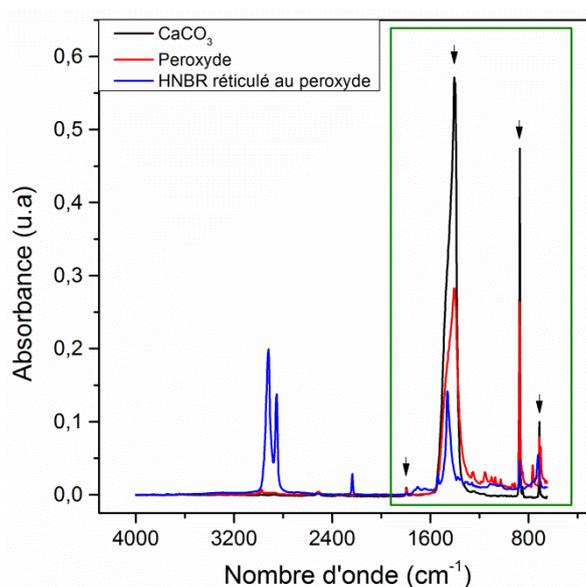


Figure 140: Mise en évidence de la présence de craie dans le système peroxyde et la matrice HNBR réticulée

La Figure 140 représente les spectres infrarouges de trois composés chimiques : la craie (CaCO₃) (en noir), le système peroxyde utilisé au LRCCP (rouge) et la matrice HNBR réticulée au peroxyde sans aucun autre additif (bleu). Ce résultat nous permet de confirmer la présence de craie dans toutes nos formulations HNBR.

III.2.2. Calcul de la concentration théorique de craie présente dans chacune des formulations

Il est à présent question de déterminer la proportion de craie dans le système peroxyde utilisé pour réticuler notre matrice HNBR. Pour cela, on a effectué une analyse thermogravimétrique (ATG) sous azote entre 30 et 900 °C avec une vitesse de chauffage de 10 °C.min⁻¹. Le thermogramme ATG est donné ci-dessous :

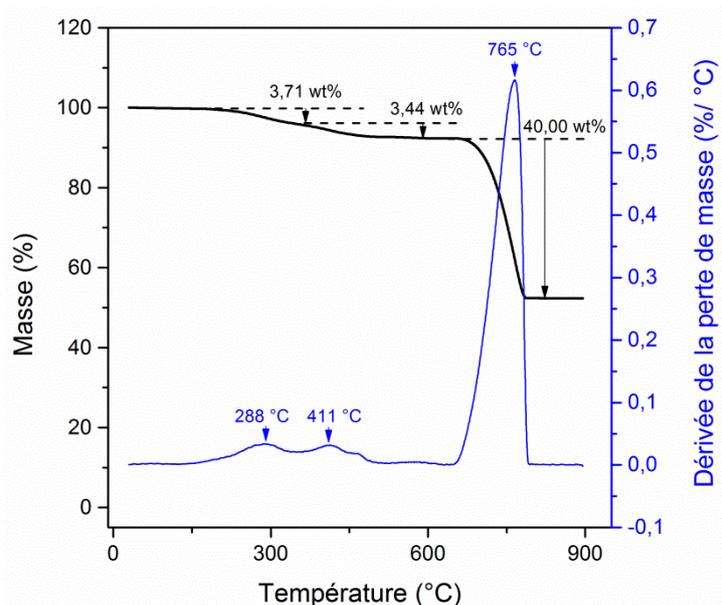
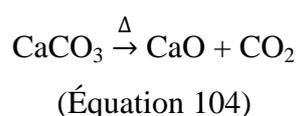


Figure 141: Thermogramme ATG sous azote entre 30 °C et 900 °C avec une vitesse de chauffage de 10°C.min⁻¹ du système peroxyde

La Figure 141 donne le thermogramme ATG du système peroxyde. Ce thermogramme se décompose en quatre étapes principales. Les deux pertes de masse entre 200 et 400 °C correspondent à la décomposition du peroxyde par rupture de la liaison O-O, mais aussi des liaisons C-C au niveau du squelette carboné. La troisième perte de masse se produisant à 765 °C correspond à la transformation de la charge CaCO₃ en CaO avec dégagement de CO₂. Les 40 wt% de perte de masse correspondent donc au dégagement de CO₂ d'après la réaction suivante :¹⁵⁻¹⁸



D'après ces résultats ATG, dans le système peroxyde utilisé au LRCCP pour réticuler les mélanges HNBR, il y a 7,15 wt% de peroxyde et 92,85 wt% de craie.

Considérons maintenant les six mélanges HNBR que nous avons étudiés et dont les principales caractéristiques ont déjà été présentées dans la partie matériaux et méthodes (chapitre 2). Le Tableau 9 rappelle leur formulation.

Tableau 9: Rappel de la formulation des différents mélanges HNBR

pce / wt%	Taux d'ACN	Peroxyde	ZnO	Antioxydant	Plastifiant	Noir de Carbone
Formulation 1	36	8 / 7,4				
Formulation 2	36	8 / 6,4	3 / 2,7			
Formulation 3	17, 36, 44*	8 / 6,3	3 / 2,7	1,5 / 1,3		
Formulation 4	36	8 / 3,75	3 / 1,6	1,5 / 0,8	5 / 2,7	70 / 37,3

A partir de ce tableau, il est possible de faire une estimation de la proportion de CaCO_3 et de peroxyde dans chaque mélange HNBR étudié. A titre d'exemple, pour la formulation 1, il y a 7,4 wt% de peroxyde. Comme dans le système peroxyde il y a 92,85 wt% de CaCO_3 et 7,15 wt% de peroxyde, dans la formulation 1 on a :

$$wt_{\text{CaCO}_3 \text{ dans formul } 1}(\%) = wt_{\text{CaCO}_3 \text{ dans syst perox}} \times wt_{\text{syst perox dans formul } 1}(\%)$$

(Équation 105)

Et :

$$wt_{\text{perox dans formulation } 1}(\%) = wt_{\text{perox dans syst perox}} \times wt_{\text{syst perox dans formul } 1}(\%)$$

(Équation 106)

C'est-à-dire :

$$wt_{\text{CaCO}_3 \text{ dans formul } 1}(\%) = 0,93 \times 7,4 \text{ wt}\%$$

(Équation 107)

Et :

$$wt_{\text{perox dans formulation } 1}(\%) = 0,072 \times 7,4 \text{ wt}\%$$

(Équation 108)

Donc au final :

$$wt_{\text{CaCO}_3 \text{ dans formul } 1}(\%) = \mathbf{6,88 \text{ wt}\%}$$

(Équation 109)

Et :

$$wt_{perox} \text{ dans formulation 1} (\%) = 0,53 \text{ wt}\%$$

(Équation 110)

Ce calcul a été réalisé pour les 4 formulations de HNBR. Les proportions théoriques de CaCO₃ et de peroxyde dans chaque mélange HNBR réticulé sont listées au Tableau 10.

Tableau 10: Proportions théoriques en CaCO₃ et peroxyde dans les mélanges HNBR

	Formulation 1	Formulation 2	Formulation 3	Formulation 4
wt (CaCO ₃) (%)	6,9	6,0	5,9	3,5
wt (peroxyde) (%)	0,53	0,45	0,44	0,26

Ces résultats nous permettent ensuite de déduire la concentration théorique de CaCO₃ dans chaque mélange HNBR, comme suit :

$$[CaCO_3] = \frac{wt_{CaCO_3} \text{ dans syst perox}}{M_{CaCO_3}} \times \rho_{HNBR \text{ réticulé au perox}}$$

(Équation 111)

Où $M_{CaCO_3} = 100,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ est la masse molaire de CaCO₃.

La masse volumique des 4 mélanges HNBR a été mesurée par pesée hydrostatique, c'est-dire en utilisant le principe de la poussée d'Archimède. Les valeurs de masse volumique et de concentration en CaCO₃ ainsi déterminées dans les 4 mélanges HNBR sont regroupées dans le Tableau 11.

Tableau 11: Masses volumiques et concentrations théoriques de CaCO₃ dans les mélanges HNBR déterminés à partir de (Équation 111)

	Formulation 1	Formulation 2			Formulation 3	Formulation 4
wt (ACN) (%)	36	17	36	44	36	36
ρ_{HNBR} (g/L)	975	1013	999	1022	999	1211
[CaCO ₃] (mol.L ⁻¹)	0,67	0,60	0,59	0,61	0,58	0,42

III.2.3. Vérification des concentrations théoriques de craie par ATG

L'ATG a été choisie pour vérifier les concentrations théoriques de craie déterminées au paragraphe précédent. Une rampe de température sous azote entre 30 °C à 900 °C avec une vitesse de chauffage de 10°C.min⁻¹ a donc été réalisée sur les 4 différentes formulations de HNBR.

Le thermogramme ATG du système peroxyde utilisé au LRCCP (cf Figure 141) a permis de connaître les températures de dégradation du peroxyde et du CaCO₃, ainsi que les pertes de masse engendrées par ces dégradations. Une étude bibliographique^{19,20} a ensuite permis d'identifier les températures de dégradation de la matrice HNBR et des autres additifs présents dans les formulations, ainsi que les pertes de masse associées. L'ensemble de ces données sont regroupées dans le Tableau 12.

Tableau 12: Températures de dégradation des différents additifs des formulations de HNBR

	Peroxyde	HNBR ¹⁵	Stabilisant ¹³	Plastifiant	Craie ^{9,15,16}	ZnO	Noir de Carbone
T _{dégradation} (°C)	Autour de 200 °C et à 400 °C	A partir de 350 °C	Vers 350 °C	258 °C et 414 °C	750 °C	Entre 950 °C et 1975 °C	Vers 3550 °C

On note que certains additifs se dégradent dans les mêmes plages de température, ce qui rend difficile toute étude quantitative par ATG. Cette difficulté est illustrée sur la Figure 152 :

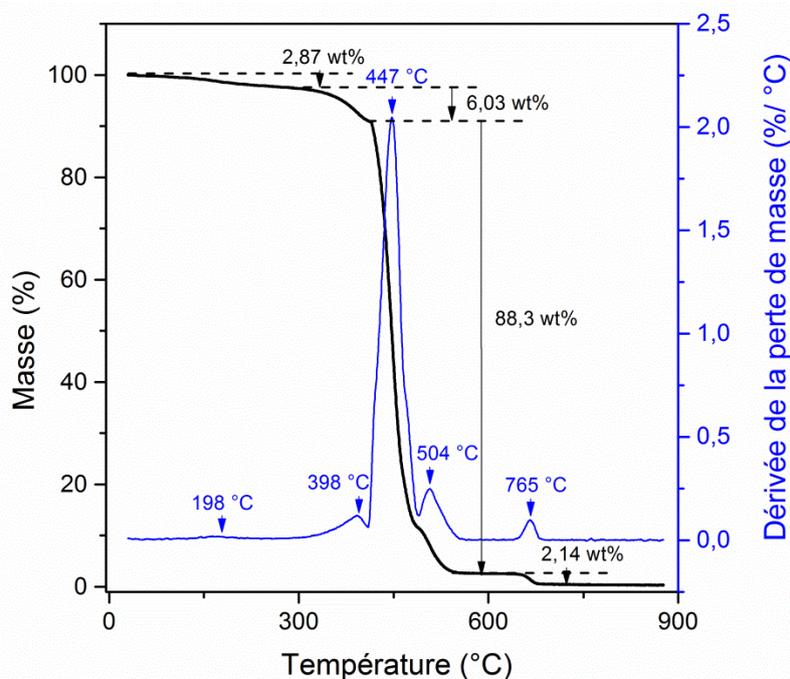


Figure 142: Thermogramme ATG sous azote entre 30 °C et 900 °C avec une vitesse de chauffage de 10°C.min⁻¹ du HNBR réticulé au peroxyde sans aucun autre additif

La Figure 142 présente le thermogramme ATG sous azote du HNBR réticulé au peroxyde sans aucun autre additif. La température de chaque étape de dégradation, correspondant à une perte de masse significative du matériau, a été relevée et reportée sur la courbe dérivée par rapport à la température (en bleu). Dans le cas du HNBR réticulé sans aucun autre additif, les différentes étapes de dégradation sont les suivantes. Tout d'abord, à 198 °C une première faible perte de masse de 2,87 wt%, pouvant correspondre à la décomposition du peroxyde. Ensuite, à 398 °C, une seconde perte de masse de 6,03 wt%, pouvant aussi bien correspondre au début de la dégradation de la matrice HNBR qu'à la dégradation de la partie hydrocarbonée du peroxyde. Les troisième et quatrième pertes de masse se produisent à 447 °C et 504 °C. Elles représentent un total de 88,3 wt% et correspondent à la dégradation de la matrice HNBR. Enfin, à 765 °C, la cinquième et dernière perte de masse de 2,14 wt% correspond vraisemblablement à la dégradation du CaCO₃ en CaO. C'est cette dernière étape de dégradation qui va nous permettre de doser la proportion (et la concentration) de CaCO₃ dans la matrice HNBR réticulée.

Rappelons que, à 763 °C, la charge CaCO₃ se transforme en CaO avec dégagement de CO₂. Le thermogramme ATG du système peroxyde (Figure 141) a montré que cette dégradation conduit à une perte de masse 40 wt%. En comparant ce résultat avec les 2,14 wt% trouvés pour la matrice HNBR réticulée sans aucun autre additif, on en déduit que cette dernière contient 5,35 wt% de craie. On peut donc en déduire la concentration expérimentale de craie dans la matrice HNBR réticulée sans aucun autre additif. Le Tableau 13 regroupe ces deux valeurs.

Tableau 13: Comparaison des Concentrations théoriques (données du formulateur au LRCCP) et expérimentales (mesurées par ATG) de CaCO₃ dans le HNBR sans aucun autre additif

	Théorique	Expérimentale
wt (CaCO ₃) (%)	6,9	5,4
[CaCO ₃] (mol.L ⁻¹)	0,67	0,53

Les mêmes thermogrammes ATG et les calculs ont été réalisés pour les 4 formulations de HNBR. Pour toutes les formulations, les valeurs théoriques et expérimentales sont le même ordre de grandeur (voir Tableaux 9 et 14). Par conséquent, les valeurs de concentrations théoriques en CaCO₃ pourront être utilisées pour la détermination des concentrations initiales en méthylènes et nitriles à partir des résultats de spectroscopie ATR dans les 4 mélanges HNBR réticulés au peroxyde.

Tableau 14: Proportions et concentrations expérimentales en CaCO₃ dans les mélanges HNBR mesurées par ATG

	Formulation 1	Formulation 2			Formulation 3	Formulation 4
wt (ACN) (%)	36	17	36	44	36	36
wt (CaCO ₃) (%)	5,4	5,3	6,6	5,3	7,9	5,1
[CaCO ₃] (mol.L ⁻¹)	0,52	0,53	0,66	0,54	0,79	0,51

III.2.4. Calcul des concentrations initiales théoriques en méthylènes et nitriles dans chacune des formulations

Comme expliqué précédemment, en utilisant la loi de Beer-Lambert et la bande IR de la craie (à 873 cm^{-1}) comme étalon interne, il est possible de déterminer concentrations initiales des fonctions chimiques qui vont être consommés pendant le vieillissement thermique du HNBR, en particulier : méthylènes et nitriles :

$$\frac{A_{CH_2}}{A_{CaCO_3}} = \frac{[CH_2] \times \varepsilon_{CH_2} \times \text{épaisseur}}{[CaCO_3] \times \varepsilon_{CaCO_3} \times \text{épaisseur}}$$

(Équation 112)

$$\frac{A_{Nitrile}}{A_{CaCO_3}} = \frac{[Nitrile] \times \varepsilon_{Nitrile} \times \text{épaisseur}}{[CaCO_3] \times \varepsilon_{CaCO_3} \times \text{épaisseur}}$$

(Équation 113)

Ce qui conduit finalement à :

$$[CH_2] = \frac{A_{CH_2}}{A_{CaCO_3}} \times [CaCO_3] \times \frac{\varepsilon_{CaCO_3}}{\varepsilon_{CH_2}}$$

(Équation 114)

$$[Nitrile] = \frac{A_{Nitrile}}{A_{CaCO_3}} \times [CaCO_3] \times \frac{\varepsilon_{CaCO_3}}{\varepsilon_{Nitrile}}$$

(Équation 115)

L'écriture de rapports d'absorbances permet de s'affranchir de la profondeur d'analyse (ou de l'épaisseur de l'échantillon), ce qui est pratique, étant donné qu'en ATR, la profondeur de pénétration du rayonnement infrarouge n'est pas connue avec exactitude. Des formules analogues à celles des Equations 114 et 115 pourraient être utilisées pour déterminer les évolutions des concentrations en carbonyles et carboxylates, au cours du vieillissement thermique du HNBR.

Les coefficients d'extinction molaires ont été retrouvés dans la littérature les méthylènes à 2929 cm^{-1} , nitriles à 2230 cm^{-1} , carbonyles à 1715 cm^{-1} et carboxylates à 1595 cm^{-1} sont :²²⁻²⁴

$$\varepsilon_{CH_2} \approx 20\text{ L. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

$$\varepsilon_{Nitriles} \approx 7,5\text{ L. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

$$\varepsilon_{Carbonyles} \approx 405\text{ L. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

$$\varepsilon_{Carboxylates} \approx 370\text{ L. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

En revanche, le coefficient d'extinction molaire de CaCO_3 à 873 cm^{-1} n'est pas connu. Il a donc été déterminé par spectroscopie IR en transmission sur des pastilles de KBr de fraction massique (ou concentration) connue en particules de CaCO_3 , dispersées de manière homogène dans la matrice KBr. La valeur du coefficient d'extinction molaire correspond à la droite d'étalonnage de Figure 5. Il vaut :

$$\varepsilon_{\text{CaCO}_3} \approx 101 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

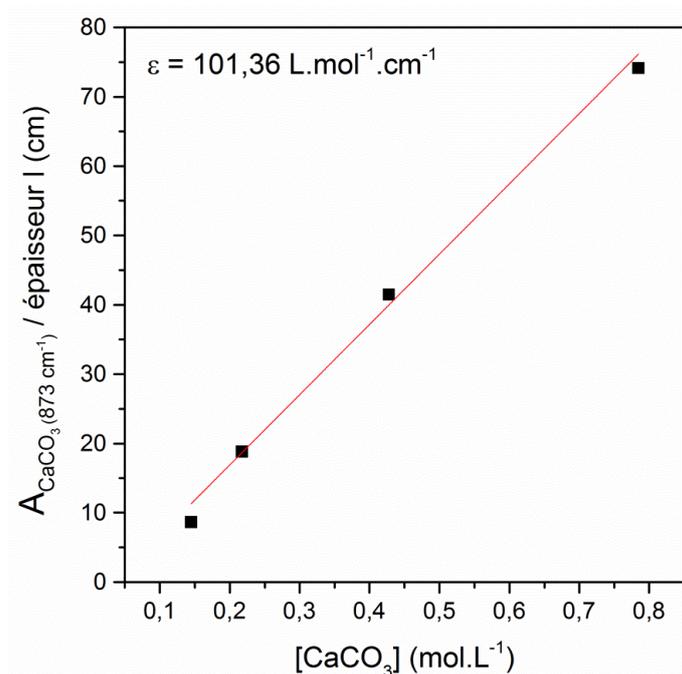


Figure 143: Absorbance à 873 cm^{-1} normalisée (par l'épaisseur) en fonction de la concentration en CaCO_3 dans des pastilles KBr

Ainsi, connaissant ces coefficients d'extinction molaire et la concentration en craie (voir Tableau 10), il est possible de déterminer, à l'aide des (Équation 116(Équation 117, l'évolution des concentrations des espèces chimiques d'intérêt (méthylènes, nitriles, carbonyles et carboxylates) au cours du vieillissement thermique. Les concentrations initiales en méthylènes et nitriles ainsi calculées pour les 4 mélanges HNBR réticulés sont regroupées dans le Tableau 15.

Tableau 15: Concentrations théoriques en méthylènes et nitriles dans les mélanges HNBR déterminées à partir des (Équation 114) et (Équation 115)

	Formulation 1	Formulation 2			Formulation 3	Formulation 4
wt (ACN) (%)	36	17	36	44	36	36
[CH ₂] (mol.L ⁻¹)	12,2	13,7	12,9	9,8	12,1	5,7
[Nitrile] (mol.L ⁻¹)	5,7	3,23	6,2	7,2	6,1	3,4

III.2.5. Vérification des concentrations initiales théoriques en méthylènes et nitriles par ATG

L'ATG a aussi été choisie pour vérifier les concentrations initiales théoriques de méthylènes et nitriles déterminées au paragraphe précédent. Les thermogrammes ATG obtenus sous azote pour les 4 mélanges HNBR réticulés ont permis d'accéder à la fraction massique de matrice HNBR dans chaque mélange, à partir de laquelle ont été calculées les concentrations initiales de méthylènes et nitriles comme suit :

$$[CH_2] = \frac{wt_{\text{Butadiène hydrogéné}} \times wt_{\text{matrice HNBR}}}{M_{CH_2}} \times \rho_{\text{HNBR réticulé au perox}}$$

(Équation 116)

$$[Nitrile] = \frac{wt_{\text{acrylonitrile}} \times wt_{\text{matrice HNBR}}}{M_{\text{acrylonitrile}}} \times \rho_{\text{HNBR réticulé au perox}}$$

(Équation 117)

Où M_i et w_i sont les masses molaires et fraction massiques dans la matrice HNBR de chaque unité ou espèce considérée. Rappelons que les masses molaires d'un méthylène et de l'acrylonitrile sont respectivement : $M_{CH_2} = 14 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_{\text{acrylonitrile}} = 53 \text{ g.mol}^{-1}$.

Les fractions massiques de matrice HNBR (mesurées par ATG) et d'unité monomère (fiches techniques du fournisseur ZEON[®] Corporation) sont regroupées au Tableau 16.

Tableau 16: Fractions massiques en matrice HNBR dans les mélanges HNBR (mesurées par ATG) et fractions massiques en unité monomère dans les matrices HNBR de départ (fiches techniques du fournisseur ZEON[®] corporation)

	Formulation 1	Formulation 2			Formulation 3	Formulation 4
wt (ACN) (%)	36	17	36	44	36	36
wt (expérimental (ATG)) (%)	92,4	84,9	89,2	91,3	87,3	52,1
wt (Butadiène hydrogéné) (%)	63,5	71,5	63,5	55,0	63,5	63,5
wt (acrylonitrile) (%)	36,0	17,0	36,0	44,0	36,0	36,0

Pour information, seuls les méthylènes de l'unité butadiène hydrogéné ont été considérés dans le calcul de la concentration en méthylènes. En effet, les méthylènes des défauts structuraux (unités éthyle et insaturations résiduelles qui représentent en majorité à moins d'1% dans la chaîne HNBR) ont été négligés. Les fractions massiques de butadiène hydrogéné ont donc été déterminées en soustrayant à 100% le pourcentage d'acrylonitrile donné dans les fiches techniques du fournisseur ZEON[®] Corporation. Dans le cas exceptionnel de la matrice HNBR à 17 wt% d'acrylonitrile, il a aussi été nécessaire de soustraire le pourcentage d'acrylate qui est d'environ 10 wt%.¹⁹

L'ensemble de ces informations ont permis de calculer les concentrations expérimentales en méthylènes et nitriles de chaque formulation de HNBR. Les valeurs déterminées par les expressions des Equations 116 et 117 sont reportées au Tableau 17.

Tableau 17: Concentrations initiales expérimentales en méthylènes et nitriles dans les mélanges HNBR mesurées par ATG

	Formulation 1	Formulation 2			Formulation 3	Formulation 4
wt (ACN) (%)	36	17	36	44	36	36
[CH ₂] (mol.L ⁻¹)	10,2	10,9	10,1	9,2	9,9	6,0
[Nitrile] (mol.L ⁻¹)	6,1	2,8	6,1	7,8	5,9	3,6

Pour toutes les formulations, les valeurs théoriques et expérimentales sont du même ordre de grandeur (voir Tableaux 15 et 17) Ce qui montre le bon pouvoir prédictif des Equations 116 et 117. Des formules analogues à ces équations pourraient être utilisées pour déterminer les évolutions des concentrations en carbonyles et carboxylates au cours du vieillissement thermique du HNBR.

NB : Concentration en oxygène utilisée pour la réalisation du modèle cinétique

La concentration en oxygène utilisée pour faire les simulations a été calculée avec la loi de Henry à partir du coefficient de solubilité d'O₂ (S_{O_2}) donné par Van Krevelen pour le NBR. La valeur pour le HNBR n'ayant pas été calculée, c'est celle du NBR, l'élastomère dont la structure chimique est la plus proche, qui a été utilisée ($S_{O_2} = 3,0 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$).²⁶

IV- Utilisation du modèle en méthode inverse et détermination des constantes de vitesse et des rendements

Les valeurs des différents paramètres permettant de réaliser la modélisation de toutes les modifications physico-chimiques du HNBR au cours de son vieillissement thermo-oxydant ont été reportées ci-dessous. Il s'agit des concentrations initiales en hydroperoxydes, en nitriles, en chaîne polyéthyléniques et en anti-oxydant (s'il y en a dans la formulation considérée). Il s'agit également des constantes des vitesses des réactions ainsi que des rendements chimiques explicités dans le schéma mécanistique d'oxydation du HNBR

Avant de les dévoiler, il est important d'apporter quelques précisions importantes. Dans ce modèle, on considère que la décomposition des POOH est la principale source d'amorçage de l'oxydation du HNBR. En outre, pour l'ensemble des formulations, les constantes k_{1a} , k_{1b} , k_2 , k_3 , k_4 , k_5 , k_{6a} , k_{6b} , k_{6c} et k_{6d} sont celles déjà utilisées pour le polyéthylène.²⁷⁻²⁹ En effet, plus de la moitié de la chaîne de HNBR est constituée de méthylènes et il a été démontré dans le chapitre précédent que le mécanisme de dégradation de ses unités polyéthyléniques est très similaire à de celui du PE. Il n'y a donc pas de raison que ces constantes soient différentes dans le HNBR.

La modélisation de la cinétique d'oxydation de toutes les formulations de HNBR étudiées a été réalisée, sauf pour la formulation industrielle, chargée de noir de carbone car l'influence du noir de carbone n'a pas pu être précisément expliquée au cours de cette thèse. En effet, le noir de carbone est une charge solide insoluble donc non nuisible, qui ne stabilise contre l'oxydation qu'au voisinage immédiat de sa surface (par capture des radicaux). Il s'agit donc d'un processus de stabilisation hétérogène dont la modélisation nécessite des outils numériques spécifiques (3D) qui n'existent pas encore, et dont l'élaboration nécessiterait un travail de thèse en soi. Cette étude sort donc du cadre de cette thèse. De plus, la modélisation

cinétique n'a pas pu être réalisée à 90 °C, étant donné la très faible évolution structurale du HNBR à cette température d'exposition.

Ce chapitre aura donc pour but de présenter les valeurs des différents paramètres ayant permis la modélisation du comportement thermo-oxydant du HNBR, de les commenter et de les critiquer.

IV.1. Valeurs des concentrations, constantes de vitesse et rendements utilisés pour la réalisation du modèle cinétique

Tableau 18: Valeurs des concentrations expérimentales initiales, des constantes de vitesse et des rendements utilisés pour la modélisation cinétique de la thermo-oxydation propres à chaque formulation de HNBR à 110 °C, 130 °C et 150 °C d'exposition sous air

	HNBR 36 wt% ACN	HNBR 36 wt% ACN + ZnO			HNBR 36 wt% ACN + ZnO + Stabilisant			HNBR 17 wt% ACN + ZnO			HNBR 44 wt% ACN + ZnO		
		110	130	150	110	130	150	110	130	150	110	130	150
$[CN]_0$ (mol.L ⁻¹)	5,6	6,3			6,3			3,3			7,3		
$[PH]_0$ (mol.L ⁻¹)	12	13			13			14			10		
$[AH]_0$ (mol.L ⁻¹)	0	0			$3,2 \cdot 10^{-2}$			0			0		
γ_{CN} (%)	1,2	1,5	1,7	1,1	1,5	1,6	1,2	1,1	0,4	0,3	1,6	2,3	2,6
γ_b (%)	0	0			110	130	150	0			0		
					2,0	2,2	3,0						
k_{10} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	0	0			110	130	150	0			0		
					$7,0 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$						
k_{11} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	0	0			$1,0 \cdot 10^9$			0			0		

Avec :

110	130	150
-----	-----	-----

= 110 °C, 130 °C et 150 °C correspondant aux températures d'exposition

Le Tableau 19 représente les valeurs des concentrations expérimentales initiales, des constantes de vitesse et des rendements utilisés pour la modélisation cinétique de la thermo-oxydation propres à chaque formulation de HNBR à 110 °C, 130 °C et 150 °C d'exposition sous air.

Tableau 20: Valeurs des constantes de vitesse et des rendements utilisés pour la modélisation cinétique de la thermo-oxydation pour toutes les formulations de HNBR à 110 °C, 130 °C et 150 °C

	110 °C	130 °C	150 °C
C _s dans l'air	6,2.10 ⁻⁴	6,2.10 ⁻⁴	6,2.10 ⁻⁴
[POOH] ₀ (mol.L ⁻¹)	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻²
k _{1u} (s ⁻¹)	8,0.10 ⁻¹²	8,0.10 ⁻¹²	8,0.10 ⁻¹²
k _{1b} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	2,8.10 ⁹	2,8.10 ⁹	2,8.10 ⁹
k ₂ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	10 ⁻⁸	10 ⁻⁸	10 ⁻⁸
k ₃ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	1,4 ± 0,3	2,9 ± 0,6	5,4 ± 1,0
k ₄ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	8,0.10 ¹¹	8,0.10 ¹¹	8,0.10 ¹¹
k ₅ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	2,3.10 ¹¹	2,3.10 ¹¹	2,3.10 ¹¹
k _{6a} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	4,9.10 ¹⁹	4,9.10 ¹⁹	4,9.10 ¹⁹
k _{6b} (s ⁻¹)	2,0.10 ⁶	2,0.10 ⁶	2,0.10 ⁶
k _{6c} (s ⁻¹)	1,2.10 ⁶	1,2.10 ⁶	1,2.10 ⁶
k _{6d} (s ⁻¹)	8,0.10 ¹²	8,0.10 ¹²	8,0.10 ¹²
k _{7a} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	(2,4 ± 2,4).10 ³	(2,4 ± 1,4).10 ³	(6,3 ± 1,9).10 ³
k _{7b} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	0,4 ± 0,2	2,3 ± 0,8	4,8 ± 2,0
k _{8a} (s ⁻¹)	(6,6 ± 1,9).10 ⁻⁸	(1,3 ± 2,8).10 ⁻⁷	(4,4 ± 1,2).10 ⁻⁷
k _{8b} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	50	50	50
k ₉ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	(1,1 ± 0,1).10 ⁻⁹	(8,2 ± 1,4).10 ⁻⁸	(2,4 ± 1,2).10 ⁻⁷
γ _{1S} (%)	1,0	1,0	1,0
γ _{1CO} (%)	1,0	1,0	1,0
γ ₄ (%)	0,1	0,1	0,1
γ ₅ (%)	0,1	0,1	0,1
γ ₈ (%)	0,7	0,7	0,7

IV.2. Discussions et commentaires sur les paramètres retrouvés

Les valeurs des différents paramètres amènent les commentaires suivants : les constantes faisant intervenir un radical alkyle P^{\bullet} sont indépendantes de la température d'exposition (k_2 , k_4 , k_5 , k_{6a} , k_{6b} , k_{6c} et k_{6d}). Il a été démontré dans de nombreuses publications que ce phénomène est dû à la grande réactivité de ce radical.^{27,30} La cyclisation autour de la fonction nitrile (k_{8a}) semble elle aussi indépendante de la température. La démonstration expérimentale de ce phénomène sera en partie l'objet du dernier chapitre de cette thèse.

Cependant, les constantes k_3 , k_{7a} , k_{7b} , k_{8a} , k_9 et k_{10} sont thermo-activées entre 110 °C et 130 °C. Bien qu'il soit très difficile de l'affirmer avec trois points seulement, on peut constater sur les graphes que ces constantes semblent suivre une loi d'Arrhenius.

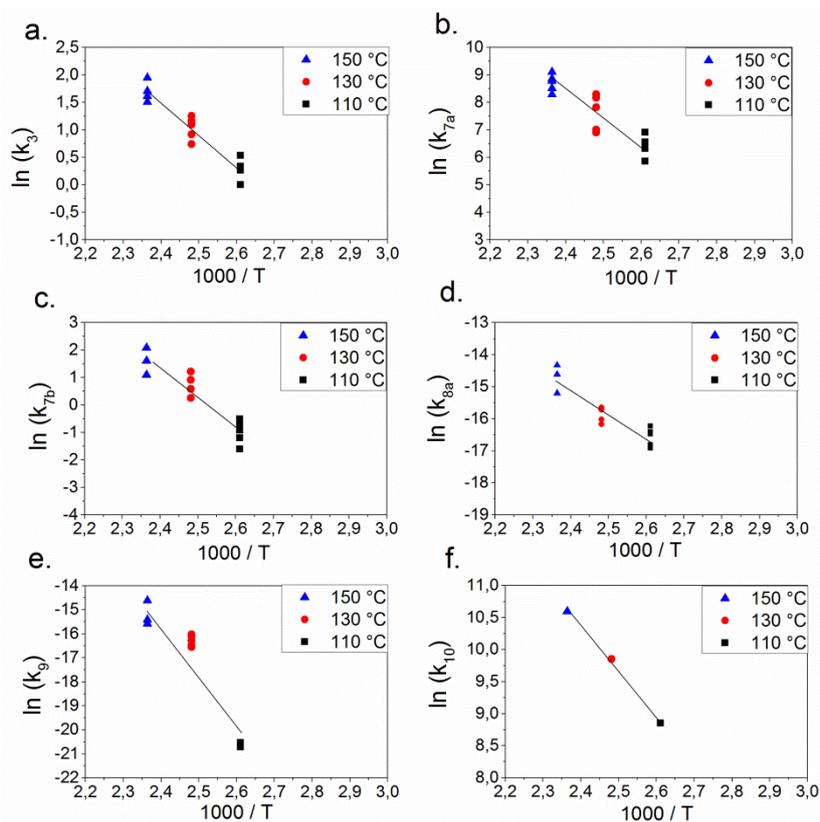


Figure 144: Graphes d'Arrhenius des constantes de vitesse k_3 (a), k_{7a} (b), k_{7b} , (c), k_{8a} (d), k_9 (e) et k_{10} (f) du HNBR à 110 °C (noir), 130 °C (rouge) et 150 °C (bleu)

La Figure 144 représente les différents graphes d'Arrhenius des différentes constantes de vitesse k_3 , k_{7a} , k_{7b} , k_{8a} , k_9 , k_{10} et k_{11} graphes a, b, c, d, e et f respectivement, aux trois

températures modélisées : 110 °C (noir), 130 °C (rouge) et 150 °C (bleu). L'ensemble de ces graphes nous permet donc d'extraire deux informations intéressantes : l'énergie d'activation E_a et le facteur pré-exponentiel k_0 de chacune des constantes. Les valeurs de ces deux paramètres sont données dans le Tableau 21:

Tableau 21: Valeurs des paramètres d'Arrhenius des constantes de vitesse k_3 , k_{7a} , k_{7b} , k_{8a} , k_{8b} , k_9 , k_{10} et k_{11} du HNBR à 110 °C, 130 °C et 150 °C

	k_3	k_{7a}	k_{7b}	k_{8a}	k_{8b}	k_9	k_{10}	k_{11}
E_a (kJ.mol ⁻¹)	46,6	77,7	84,3	63,4	0	174,4	58,8	0
k_0	$3,0.10^6$	$2,4.10^{13}$	$1,3.10^{11}$	$2,5.10^1$	$5,0.10^1$	$1,1.10^{15}$	$7,5.10^{11}$	$1,0.10^9$

La constante de vitesse k_3 est environ 2 à 3 fois plus faible que celle du PE à 130 °C et 150 °C. En revanche, k_3 est identique à celle du PE à 110 °C. Cet écart de comportement du HNBR par rapport au PE à haute température reste, à l'heure actuelle, encore inexpliqué.

Le rapport entre les vitesses des réactions (8a) et (8b) permet d'identifier la voie privilégiée de réarrangement des radicaux aminyles.

$$\frac{v_{8a}}{v_{8b}} = \frac{k_{8a}[C = N\cdot]}{k_{8b}[C = N\cdot] \times [P\cdot]} = \frac{k_{8a}}{k_{8b} \times [P\cdot]}$$

(Équation 118)

Sachant que $[P\cdot] < 10^{-10}$ mol.L⁻¹ à 150 °C et $[P\cdot] \leq 10^{-11}$ mol.L⁻¹ à 110 °C et 130 °C, il vient au final : $\frac{v_{8a}}{v_{8b}} \geq 100$.

Ce qui montre que la voie de réarrangement intramoléculaire (par cyclisation) prédomine largement sur la voie de réarrangement intermoléculaire (par addition sur un radical $P\cdot$ d'une autre chaîne macromoléculaire).

Les rendements γ_{1S} , γ_{1CO} , γ_4 , γ_5 et γ_8 sont identiques pour tous les HNBR et ne varient pas avec la température, ce qui montre bien l'universalité du mécanisme d'oxydation proposé pour le HNBR. Seul le rendement γ_{CN} correspondant au nombre de cycles (en moyenne) formés par acte de cyclisation augmente fortement avec le taux d'acrylonitrile dans le HNBR. Ce résultat

semble tout à fait logique car on s'attend à ce que les unités acrylonitriles soient isolées dans les HNBR à bas taux d'acrylonitrile, et donc, que la cyclisation se fasse difficilement.

En revanche, on s'attend à ce que la cyclisation soit favorisée dans les HNBR à fort taux d'acrylonitrile, qui comportent de plus longues séquences en unités acrylonitrile.

La constante de vitesse k_{10} est presque identique à celle d'un autre type d'antioxydants primaires : les phénols encombrés dans les matrices PE et EPDM.^{31,32}

Rappelons que la constante de vitesse k_{11} a été fixée à $10^9 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ comme rapporté dans la littérature.^{33,34} En effet, cette constante de vitesse est très rapide et donc indépendante de la température.^{33,34}

Concernant l'efficacité de la stabilisation de l'amine aromatique secondaire étudiée, il apparaît que le nombre de sites radicalaires réactifs augmente avec la température: $\gamma_b = 2$ à $110 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\gamma_b = 3$ à $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

L'ensemble de ces paramètres permettent de simuler les données expérimentales du manuscrit. Un exemple de cette simulation sera donné sur les Figures 146, 147, 148, 149 et 150.

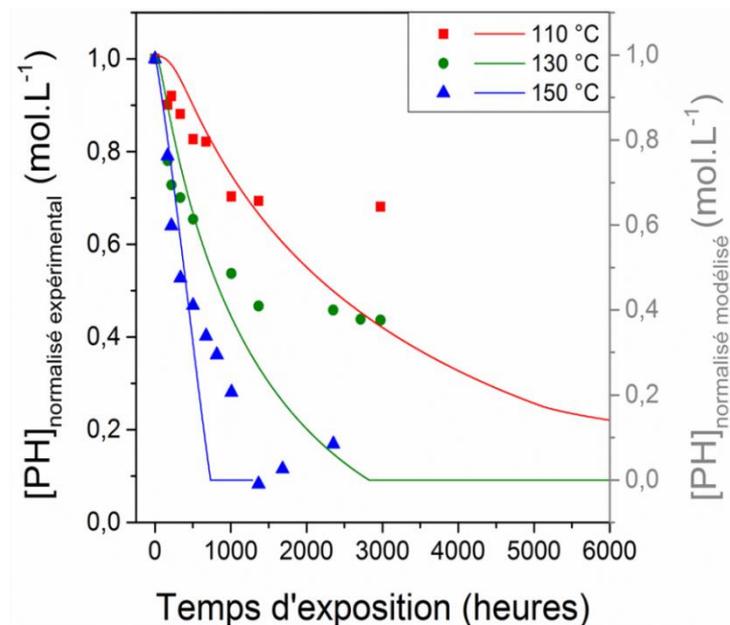


Figure 145: Modélisation cinétique de l'évolution des concentrations relatives en méthylène pour le HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans aucun additif en fonction du temps et de la température d'exposition sous air

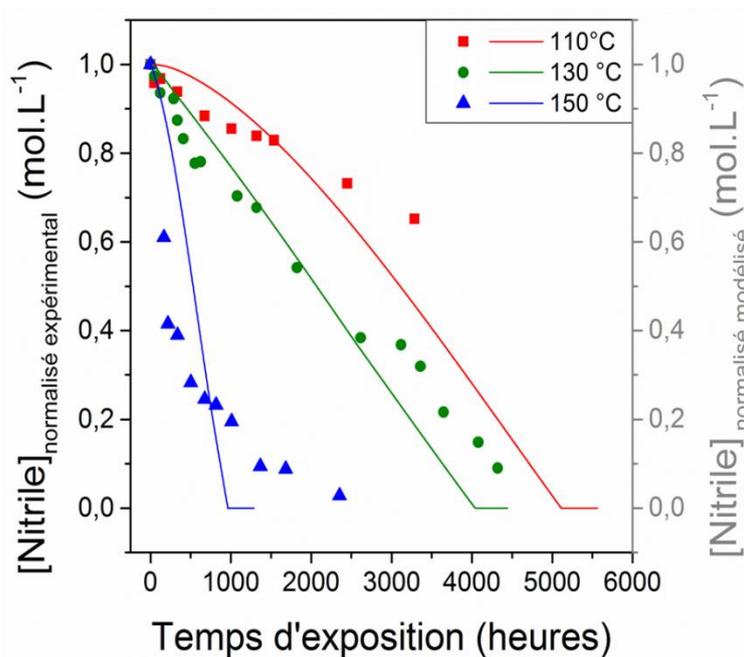


Figure 146: Modélisation cinétique de l'évolution des concentrations relatives en nitrile pour le HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans aucun additif en fonction du temps et de la température d'exposition sous air

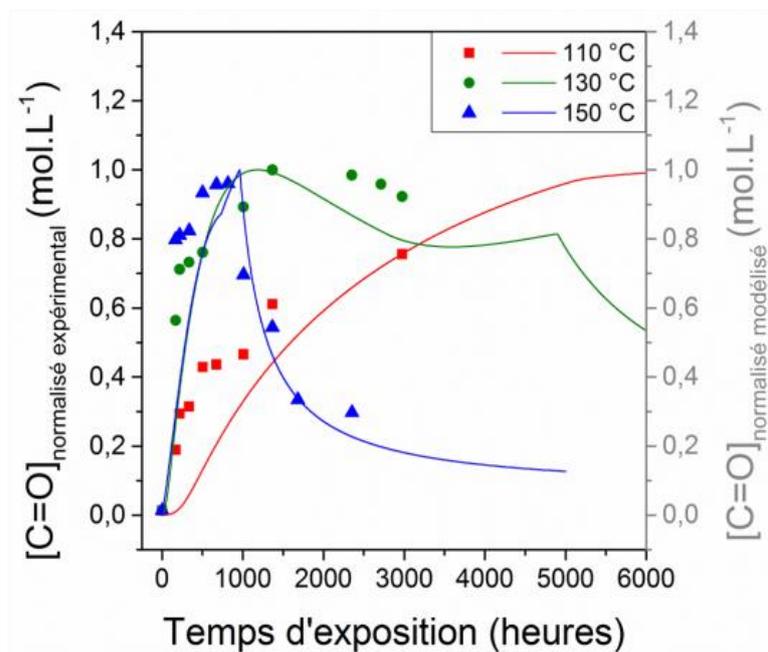


Figure 147: Modélisation cinétique de l'évolution des concentrations relatives en carbonyles + carboxylates pour le HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans aucun additif en fonction du temps et de la température d'exposition sous air

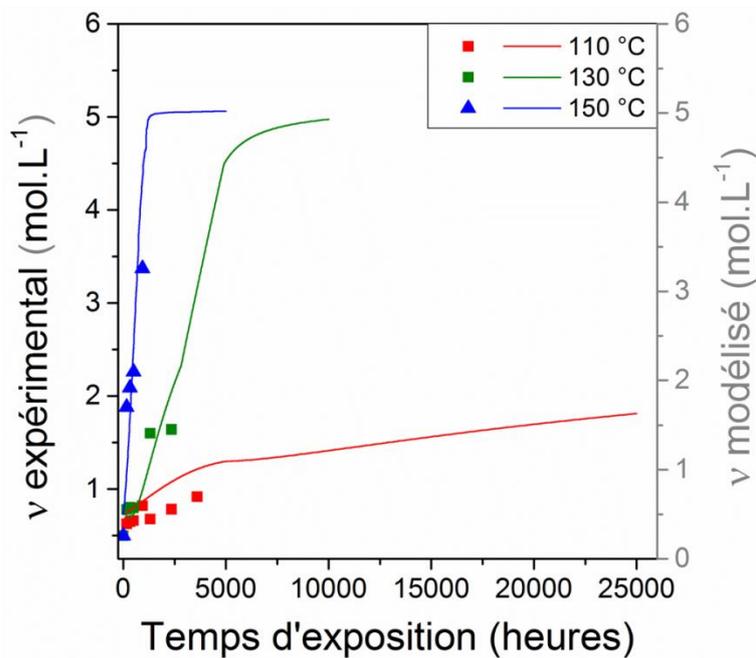


Figure 148: Modélisation cinétique de l'évolution de la concentration en chaînes élastiquement actives pour le HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans aucun additif en fonction du temps et de la température d'exposition sous air

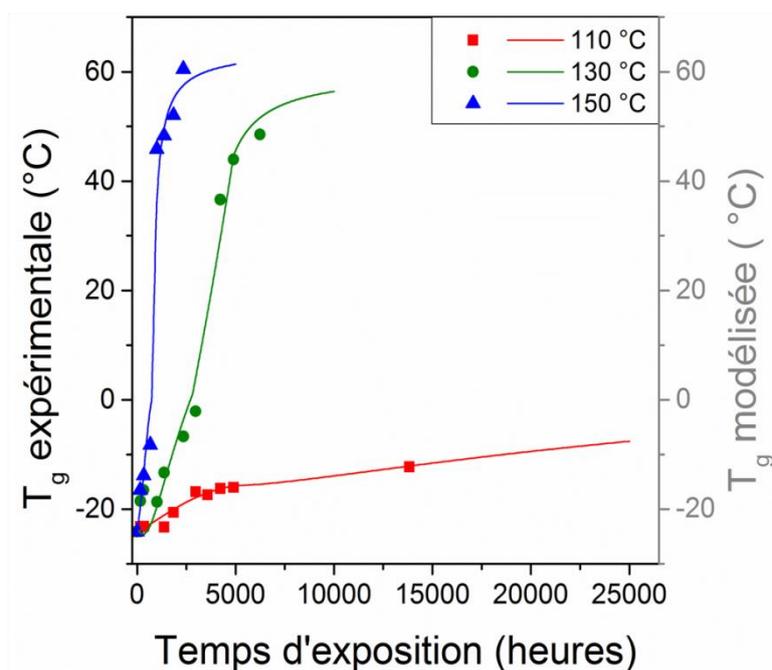


Figure 149: Modélisation cinétique de l'évolution de la température de transition vitreuse pour le HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans aucun additif en fonction du temps et de la température d'exposition sous air

Les Figures 145, 146, 147, 148 et 149 représentent un exemple de modélisation cinétique de l'évolution des concentrations relatives en méthylène (Figure 145), en nitrile (Figure 146) et en carbonyles + carboxylates (Figure 147), ainsi que de la concentration en chaînes élastiquement actives (Figure 148) et de la température de transition vitreuse T_g (Figure 149) en fonction du temps et de la température d'exposition sous air (110 °C, 130 °C et 150 °C) pour le HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans aucun additif.

Les points correspondent aux valeurs trouvées expérimentalement (ordonnée à gauche en noir), tandis que les droites représentent les valeurs retrouvées par le modèle cinétique réalisé numériquement (ordonnée à droite en gris).

Rappelons que la modélisation n'a pas été réalisée à 90 °C car les évolutions de concentration sont faibles à cette température. On constate que le modèle rend bien compte de l'évolution chimique du matériau HNBR, ainsi que des conséquences de ces modifications chimiques à l'échelle macromoléculaire au cours de son vieillissement sous air.

V- Conclusion

Pour conclure, ce chapitre a été dédié à la présentation du modèle cinétique permettant la simulation des courbes expérimentales d'évolution du HNBR pendant son vieillissement thermo-oxydant. Pour réaliser ce modèle, il a fallu dans un premier temps réaliser un schéma mécanistique le plus détaillé possible. Ce schéma mécanistique a été déterminé grâce aux résultats expérimentaux trouvés au chapitre 3, ainsi qu'à de nombreuses références bibliographiques.

Ensuite, les résultats obtenus à l'échelle moléculaire étant issus de la spectroscopie infrarouge en ATR (donc non quantitatifs), il a fallu trouver une méthode de détermination des concentrations initiales des fonctions chimiques consommées au cours du vieillissement du HNBR : les chaînes polyéthyléniques et les nitriles. La méthode qui a été retenue consiste à se servir d'un étalon interne, la craie dont l'une des bandes d'absorption caractéristique était très visible et désolidarisée de toutes les autres à 873 cm^{-1} . La comparaison des résultats obtenus expérimentalement (donc avec la méthode de spectroscopie infrarouge en ATR) avec les concentrations théoriques du méthylène et du nitrile a donné des résultats très satisfaisants. En effet, les valeurs théoriques et expérimentales sont très proches.

Le schéma mécanistique, le système d'équations différentielles et les concentrations expérimentales initiales des fonctions chimiques d'intérêt ayant été déterminés, il a été possible de vérifier la validité du modèle cinétique. Le HNBR étant majoritairement constitué de chaînes polyéthyléniques, les valeurs de certaines de ses constantes de vitesse ont donc été directement extraites des constantes de réaction du PE. Par ailleurs, si les chaînes polyéthyléniques du HNBR semblent réagir comme celles du polyéthylène, il est important de prendre en compte l'effet de l'unité acrylonitrile. La cyclisation induite par l'exposition thermique du HNBR est thermo-activée, contrairement à la formation de jonction intermoléculaire qui semble indépendante de la température.

Chapitre IV – Modélisation cinétique du vieillissement thermo-oxydant du HNBR

Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus expérimentalement. Les énergies d'activation E_a et les facteurs pré-exponentiels des constantes de vitesse ont été déterminés avec succès. Après simulation des évolutions en fonction du temps aux échelles moléculaires (IR) et macromoléculaires (T_g et gonflement), le modèle cinétique du HNBR peut être considéré comme très satisfaisant.

Dans le chapitre suivant (et dernier chapitre), le vieillissement sous air et sous azote du HNBR sera étudié en immersion dans un fluide hydrocarboné, une huile modèle.

VI- Références bibliographiques

- (1) Grassie, N.; Hay, J. N. Thermal Coloration and Insolubilization in Polyacrylonitrile. *J. Polym. Sci.* **1962**, *56* (163), 189–202. <https://doi.org/10.1002/pol.1962.1205616316>.
- (2) Grassie, N.; McGuchan, R. Pyrolysis of Polyacrylonitrile and Related Polymers—V. Thermal Analysis of α -Substituted Acrylonitrile Polymers. *Eur. Polym. J.* **1972**, *8* (2), 243–255. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(72\)90031-6](https://doi.org/10.1016/0014-3057(72)90031-6).
- (3) Grassie, N.; McGuchan, R. Pyrolysis of Polyacrylonitrile and Related Polymers—VI. Acrylonitrile Copolymers Containing Carboxylic Acid and Amide Structures. *Eur. Polym. J.* **1972**, *8* (2), 257–269. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(72\)90032-8](https://doi.org/10.1016/0014-3057(72)90032-8).
- (4) Grassie, N.; McGuchan, R. Pyrolysis of Polyacrylonitrile and Related Polymers—IV. Thermal Analysis of Polyacrylonitrile in the Presence of Additives. *Eur. Polym. J.* **1971**, *7* (11), 1503–1514. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(71\)90019-X](https://doi.org/10.1016/0014-3057(71)90019-X).
- (5) Park, O.-K.; Lee, S.; Joh, H.-I.; Kim, J. K.; Kang, P.-H.; Lee, J. H.; Ku, B.-C. Effect of Functional Groups of Carbon Nanotubes on the Cyclization Mechanism of Polyacrylonitrile (PAN). *Polymer* **2012**, *53* (11), 2168–2174. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.03.031>.
- (6) Potter, W. D.; Scott, G. Initiation of Low Temperature Degradation of Polyacrylonitrile. *Nat. Phys. Sci.* **1972**, *236* (63), 30–32. <https://doi.org/10.1038/physci236030a0>.
- (7) Luperox By Arkema - Organic Peroxides / Polymer Crosslinking., Document, **2013**.
- (8) J.Lemarquand, J. T. Les Peroxydes et Leur Utilisation. *Hygiène Sécurité Trav.* **2002**, No. 186.
- (9) Otero, V.; Sanches, D.; Montagner, C.; Vilarigues, M.; Carlyle, L.; Lopes, J. A.; Melo, M. J. Characterisation of Metal Carboxylates by Raman and Infrared Spectroscopy in Works of Art. *J. Raman Spectrosc.* **2014**, *45* (11–12), 1197–1206. <https://doi.org/10.1002/jrs.4520>.
- (10) Brusentsova, T. N.; Peale, R. E.; Maukonen, D.; Harlow, G. E.; Boesenberg, J. S.; Ebel, D. Far Infrared Spectroscopy of Carbonate Minerals. *Am. Mineral.* **2010**, *95* (10), 1515–1522. <https://doi.org/10.2138/am.2010.3380>.
- (11) Reig, F. FTIR Quantitative Analysis of Calcium Carbonate (Calcite) and Silica (Quartz) Mixtures Using the Constant Ratio Method. Application to Geological Samples. *Talanta* **2002**, *58* (4), 811–821. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00372-7](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00372-7).
- (12) Vagenas, N. Quantitative Analysis of Synthetic Calcium Carbonate Polymorphs Using FT-IR Spectroscopy. *Talanta* **2003**, *59* (4), 831–836. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00638-0](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00638-0).
- (13) Bény, C.; Crouzet, C. Rédigé sous la responsabilité de F. Bodéan, P. Piantone. **2000**, 52.

- (14) Sharp, J. D.; Byrne, R. H.; Liu, X.; Feely, R. A.; Cuyler, E. E.; Wanninkhof, R.; Alin, S. R. Spectrophotometric Determination of Carbonate Ion Concentrations: Elimination of Instrument-Dependent Offsets and Calculation of In Situ Saturation States. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51* (16), 9127–9136. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02266>.
- (15) Ramezani, M.; Tremain, P.; Doroodchi, E.; Moghtaderi, B. Determination of Carbonation/Calcination Reaction Kinetics of a Limestone Sorbent in Low CO₂ Partial Pressures Using TGA Experiments. *Energy Procedia* **2017**, *114*, 259–270. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1168>.
- (16) Bilton, M.; Brown, A. P.; Milne, S. J. Investigating the Optimum Conditions for the Formation of Calcium Oxide, Used for CO₂ Sequestration, by Thermal Decomposition of Calcium Acetate. *J. Phys. Conf. Ser.* **2012**, *371*, 012075. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/371/1/012075>.
- (17) Kim, T.; Olek, J. Effects of Sample Preparation and Interpretation of Thermogravimetric Curves on Calcium Hydroxide in Hydrated Pastes and Mortars. *Transp. Res. Rec. J. Transp. Res. Board* **2012**, *2290* (1), 10–18. <https://doi.org/10.3141/2290-02>.
- (18) Mohamad, S. F. S.; Mohamad, S.; Jemaat, Z. Study Of Calcination Condition On Decomposition Of Calcium Carbonate In Waste Cockle Shell To Calcium Oxide Using Thermal Gravimetric Analysis, **2016**, *11* (16), 6.
- (19) Vagenas, N.V., Gatsouli, A., Kontoyannis, C.G., Quantitative Analysis Of Synthetic Calcium Carbonate Polymorphs Using FT-IR Spectroscopy - *Talanta*, *59*, **2003**, 831-836.
- (20) Naugard 445 Stabilizer - Solid Aromatic Amine Antioxidant, Technical Information, Addivant™ USA, LLC, **2013**.
- (21) Munsch, J.-N. Etude d'adsorption HNBRs par microcalorimétrie à écoulement sur des noirs de carbones ou des silices modifiées ou non et son influence sur les propriétés du polymère chargé, Thèse de Doctorat, **2015**, 273.
- (22) Da Cruz, M.; Van Schoors, L.; Benzarti, K.; Colin, X. Thermo-Oxidative Degradation of Additive Free Polyethylene. Part I. Analysis of Chemical Modifications at Molecular and Macromolecular Scales. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133* (18). <https://doi.org/10.1002/app.43287>.
- (23) Cross, L. H.; Rolfe, A. C. Molar Extinction Coefficients of Certain Functional Groupings with Special Reference to Compounds Containing Carbonyl. *Trans. Faraday Soc.* **1951**, *47*, 354. <https://doi.org/10.1039/tf9514700354>.
- (24) McMurry. Molar Extinction Coefficient Of Hydrocarbon Chain, *Analytical Chemistry*, Vol. *24*, N°2, **1952**.
- (25) Kaiser, A.; Lieber, S.; Salem, H.; Frenzel, U.; Hoch, M.; Liu, G. Therban® LT: Recent Developments of Low- Temperature HNBR and a Model for the Design of New Grades, **2017** 24.
- (26) Krevelen, D. W. van; Nijenhuis, K. te. *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure: Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, 4th, completely rev. ed ed.; Elsevier: Amsterdam, **2009**.

- (27) Colin, X.; Fayolle, B.; Audouin, L.; Verdu, J. About a Quasi-Universal Character of Unstabilised Polyethylene Thermal Oxidation Kinetics. *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *80* (1), 67–74. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00384-1](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00384-1).
- (28) Khelidj, N.; Colin, X.; Audouin, L.; Verdu, J.; Monchy-Leroy, C.; Prunier, V. Oxidation of Polyethylene under Irradiation at Low Temperature and Low Dose Rate. Part II. Low Temperature Thermal Oxidation. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91* (7), 1598–1605. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.09.012>.
- (29) Colin, X.; Hassine, M. B.; Nait-Abelaziz, M. Chemo-Mechanical Model For Predicting The Lifetime Of EPDM Rubbers. *Rubber Chem. Technol.* **2019**. <https://doi.org/10.5254/rct.19.81469>.
- (30) Khelidj, N. Vieillissement d'isolants de câbles en polyéthylène en ambiance nucléaire, Thèse de Doctorat, **2006**. 280.
- (31) Bannouf, W. Analyse et modélisation cinétique de la perte physique et de la consommation chimique d'un mélange phénol/HALS au cours du vieillissement radio-thermique d'une matrice EPDM, **2014**, 239.
- (32) Mkacher, I. Vieillissement thermique des gaines PE et PVC de câbles électriques, **2012** 235.
- (33) *Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers*; Jellinek, H. H. G., Ed.; Elsevier Scientific Pub. Co. ; distributors for the U.S. and Canada, Elsevier/North Holland: Amsterdam ; New York : New York, **1978**.
- (34) Ingold, K. U. *Advanced Chemistry Science*, **1968**; Vol. 75, p 296.

ETUDE DE L'ABSORPTION D'UNE HUILE MODELE (IRM 903) ET DE SON IMPACT SUR LE VIEILLISSEMENT THERMIQUE DE MELANGES HNBR

I-	Introduction	254
II-	Etude de l'absorption de l'IRM 903 sous inertage d'azote et influence des additifs. 255	
	II.1. Détermination de la loi de sorption et du coefficient de diffusion	255
	II.1.1. Sorption de l'IRM 903 : comportement fickien	255
	II.1.2. Diffusion de l'IRM 903 : détermination et explication des valeurs du coefficient de diffusion.....	257
	II.2. Influence de l'exposition thermique sous bullage d'azote et de l'absorption d'huile sur la dégradation chimique du HNBR	260
III-	Vieillissement en immersion dans l'IRM 903 sous air du HNBR	262
	III.1. Etude de la cinétique de sorption d'huile sous air et de la dégradation chimique HNBR au cours du temps.....	263
	III.1.1. Etude de la sorption de l'IRM 903 sous air.....	263
	III.1.2. Dégradation chimique de l'IRM 903 ? Ou bien du HNBR ?.....	267
	III.2. Corrélation entre courbes de sorption d'huile et modifications chimiques du HNBR	269
	III.3. Comparaison entre vieillissement thermique et vieillissement en immersion dans l'IRM 903 sous air.....	271
	III.4. Mécanismes de dégradation du HNBR en immersion dans l'IRM 903 sous air.....	273
IV-	Conclusion.....	276
V-	Références bibliographiques	278

I- Introduction

Dans les chapitres précédents, l'influence de l'exposition thermique aérobie et anaérobie sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques du HNBR a été étudiée. Cette étude a permis de mettre en évidence des mécanismes d'oxydation de sa structure et de modéliser son comportement physico-chimique et thermo-mécanique à long terme après exposition sous air. Or, en conditions d'utilisation réelles, si le HNBR est exposé sous air à forte température, il est bon de rappeler qu'il est majoritairement utilisé en tant que joint d'étanchéité, c'est-à-dire en contact avec des fluides hydrocarbonés. C'est pourquoi, cette partie se concentre sur l'étude de l'absorption par le HNBR d'une huile hydrocarbonée modèle, l'IRM 903, ainsi que sur son potentiel impact sur le vieillissement thermique du HNBR.

Ce chapitre comportera deux sous-chapitres. Le premier sous-chapitre, dont les expériences auront été faites uniquement en anaérobie (c'est-à-dire sous inertage d'azote), permettra d'étudier l'absorption (solubilité et diffusion) de l'huile pour différentes formulations d'HNBR en l'absence d'oxygène. L'objectif est double parce qu'il permet de s'intéresser à l'impact des additifs des formulations du HNBR sur la diffusion de l'huile, mais également de confirmer ou d'infirmer la dégradation physico-chimique du HNBR en milieu anaérobie. Le deuxième sous-chapitre se focalisera quant à lui sur l'étude de la dégradation physico-chimique du HNBR en immersion dans l'IRM 903 en milieu aérobie, c'est-à-dire sous air. Pour ce faire, des tentatives de corrélation entre modification de la cinétique d'absorption d'huile (variations de prise de masse) et modifications chimiques de la matrice HNBR (suivi de fonctions chimiques d'intérêt en IR et DSC) seront faites. A l'issue de ce sous-chapitre, une hypothèse de mécanisme de dégradation du HNBR en immersion dans l'IRM 903 sous air sera proposée.

II- Étude de l'absorption de l'IRM 903 sous inertage d'azote et influence des additifs

Avant de pouvoir déterminer les effets de l'absorption d'huile dans le matériau sur le vieillissement thermo-oxydant du HNBR, il est important et essentiel de découpler et étudier ces deux processus. Le vieillissement thermo-oxydant a longuement été analysé et modélisé au cours des deux chapitres précédents. L'étude de l'absorption de l'huile est donc l'étape suivante. Dans ce premier sous-chapitre, quatre formulations de HNBR sont analysées à 150 °C en anaérobie, c'est-à-dire en milieu très appauvri en oxygène et riche en azote (bullage d'azote). Les quatre formulations sont composées de 36 wt% d'acrylonitrile, sans additifs (formulation 1), avec ZnO (formulation 2), avec ZnO et stabilisant (formulation 3) et avec ZnO, stabilisant, plastifiant et noir de carbone (formulation 4, la formulation dite « industrielle »). Les objectifs sont de déterminer la solubilité et la diffusion de l'huile dans le HNBR, de déterminer l'influence des différents additifs dans le processus de diffusion, ainsi que d'évaluer le potentiel impact de l'exposition thermique et de l'absorption de l'huile au cours du temps sur la structure chimique du HNBR.

II.1. Détermination de la loi de sorption et du coefficient de diffusion

II.1.1. Sorption de l'IRM 903 : comportement fickien

Le modèle de Fick est un modèle de référence pour décrire la sorption d'un gaz ou d'une vapeur dans un polymère. Lorsque les deux faces de l'échantillon mince de polymère sont exposées au gaz ou à la vapeur, la seconde loi de Fick admet une solution analytique.¹ Elle est rapportée ci-dessous :

Chapitre V – Étude de l'absorption d'une huile (IRM 903) et de son impact sur le vieillissement du HNBR

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

(Équation 119)

Avec : Δm_t : masse de molécule de gaz ou vapeur absorbées à l'instant t, Δm_∞ : masse à l'équilibre, D : coefficient de diffusion (en $\text{mm}^2.\text{sec}^{-1}$) et e : l'épaisseur de l'échantillon (en mm).

Pour déterminer la loi de sorption et le coefficient de diffusion, la loi de Crank a été superposée avec les pourcentages massiques de prise de masse relevés au cours de l'exposition thermique à 150 °C dans l'IRM 903 sous bullage d'azote pour toutes les formulations. Cette loi permet d'une part de valider le comportement Fickien de l'absorption de l'huile à travers le matériau, et d'autre part d'en déduire le coefficient de diffusion.

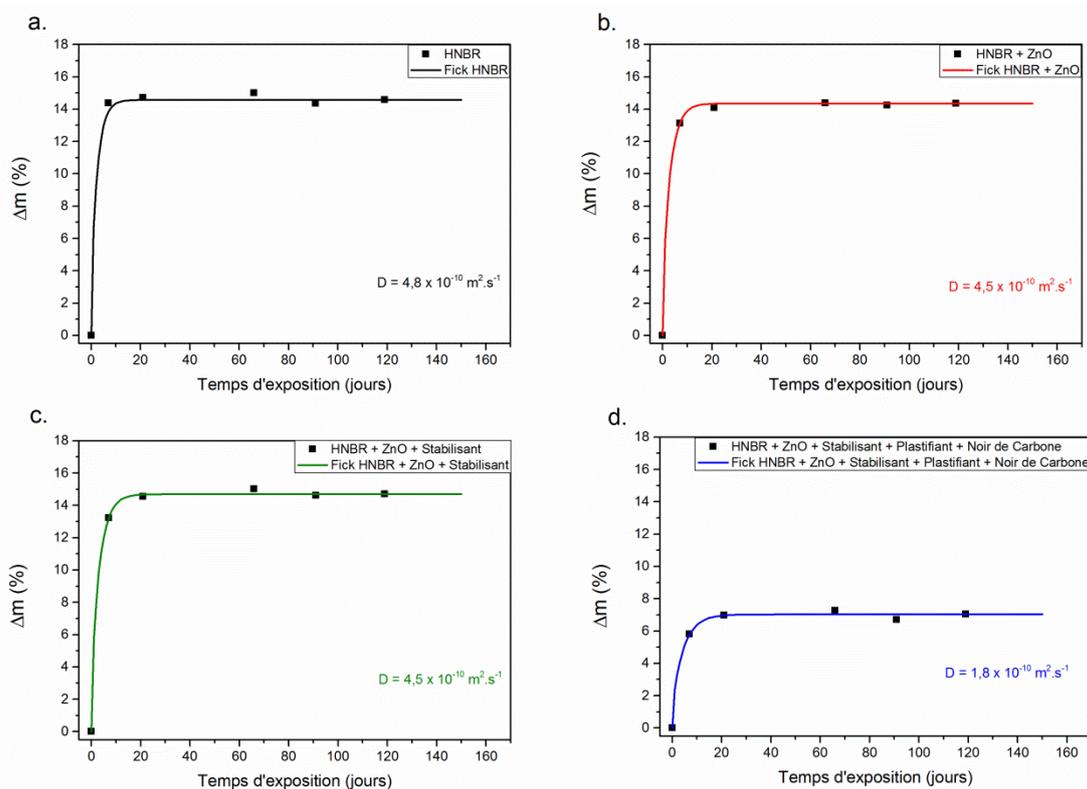


Figure 150: Courbes de sorption de l'IRM 903 sous bullage d'azote à 150 °C dans quatre formulations de HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile : (a) HNBR, (B) HNBR + ZnO, (C) HNBR + ZnO + Stabilisant, (D) HNBR + ZnO + Stabilisant + Plastifiant + Noir de carbone (formulation dite industrielle). Modélisation par la loi de Fick

Chapitre V – Étude de l'absorption d'une huile (IRM 903) et de son impact sur le vieillissement du HNBR

La Figure 150 représente les courbes de sorption de l'huile IRM 903 sous bullage d'azote à 150 °C dans les quatre formulations de HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile : (a) HNBR sans aucun additif, (b) HNBR avec ZnO, (c) HNBR avec ZnO et stabilisant et (d) HNBR avec ZnO, stabilisant, plastifiant et noir de carbone.

Pour les quatre graphes, le comportement Fickien est confirmé parce que les évolutions de prise de masse suivent bien la loi de Fick. Les prises de masse effectives maximales (solubilité de l'huile) sont de (a) 14,5 wt%, (b) et (c) 14,3 wt%, et (d) 7,1 wt%. La solubilité de l'huile est peu affectée par la présence de ZnO car la fraction massique est très faible (2,7 wt% en ZnO). On peut noter une prise de masse significativement plus faible pour la formule industrielle, du fait de la présence d'une grande quantité de noir de carbone (37,3 wt%). Ce résultat a été déjà retrouvé dans la littérature.²

En effet, on peut écrire :

$$\Delta m_{\infty}(\text{matrice}) = \frac{\Delta m_{\infty}(\text{effective})}{1 - w_{\text{charge}}}$$

(Équation 120)

Avec 2,7 wt% de ZnO on retrouve une prise de masse théorique de la matrice de 14,5 wt% contre 14,1 wt% mesuré expérimentalement. Ces valeurs sont donc très proches.

Avec 37,3 wt% de noir de carbone, on retrouve une prise de masse théorique de la matrice de 14,3 wt%, qui est donc plus élevée que celle mesurée expérimentalement (7,1 wt%). On peut soupçonner la présence d'une interphase forte (vitreuse) entre la particule de noir de carbone et la matrice HNBR.

II.1.2. Diffusion de l'IRM 903 : détermination et explication des valeurs du coefficient de diffusion

Chapitre V – Étude de l'absorption d'une huile (IRM 903) et de son impact sur le vieillissement du HNBR

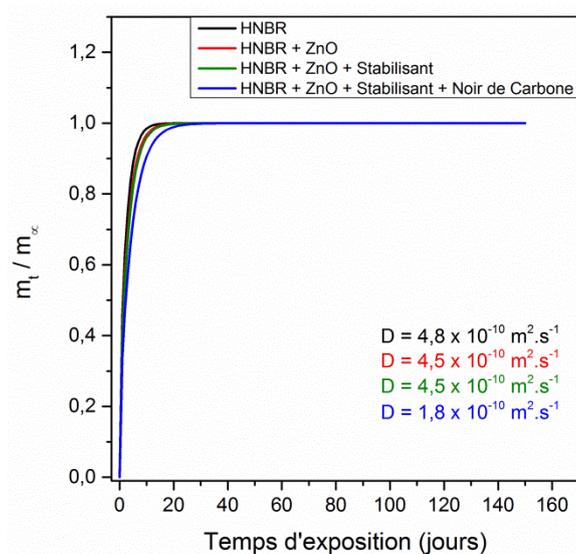


Figure 151: Comparaison des différentes courbes de sorption à 150 °C sans bullage d'azote et valeurs correspondantes des coefficients de diffusion des différentes formulations de HNBR: sans additifs (noir), avec ZnO (rouge), avec ZnO + Stabilisant (vert) et ZnO + Stabilisant + Plastifiant + Noir de carbone (bleu)

La Figure 151 représente la superposition des courbes de sorption fickiennes simulées par la loi de Crank à 150 °C sous bullage d'azote pour les différentes formulations de HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile : HNBR sans additifs (noir), HNBR avec ZnO (rouge), HNBR avec ZnO et stabilisant (vert) et HNBR avec ZnO, stabilisant, plastifiant et noir de carbone (bleu). Ces quatre courbes permettent de déterminer les valeurs du coefficient de diffusion. Pour le HNBR sans additif, le coefficient de diffusion est de $4,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, pour les HNBR avec ZnO et ZnO + stabilisant, le coefficient de diffusion est, dans les deux cas, de $4,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, et quant à la formulation industrielle, le coefficient de diffusion est de $1,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. On constate que la présence de ZnO et du noir de carbone fait diminuer le coefficient de diffusion.

Pour rappel, le pourcentage massique de noir de carbone dans la formulation 4 est de 37,3 wt%. Par conséquent, sa proportion est très forte et sa contribution dans le processus de diffusion de l'huile ne peut pas être quantifiée et déterminée avec une simple loi des mélanges. La tortuosité induite par le noir de carbone rend les mécanismes de diffusion plus complexes. Cependant, dans le cas du ZnO, présent seulement à 2,7 wt%, il est peut-être possible d'assimiler cette charge à une phase imperméable et donc d'utiliser la loi des

Chapitre V – Étude de l'absorption d'une huile (IRM 903) et de son impact sur le vieillissement du HNBR

mélanges pour savoir si la différence de valeur du coefficient de diffusion entre le HNBR sans additif et le HNBR avec ZnO est uniquement due à la présence de cette charge. Pour déterminer cette contribution, le raisonnement et le calcul sont les suivants :

La diffusion effective du HNBR avec ZnO peut-être décrite par :

$$D_{\text{effectif}} = (D_{\text{matrice}} \times w_{\text{matrice}}) + (D_{\text{charge}} \times w_{\text{charge}})$$

(Équation 121)

Avec D_{effectif} , la diffusion effective dans le matériau formulé ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), D_{matrice} , la diffusion dans la matrice seule ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), w_{matrice} , la fraction massique de matrice, D_{charge} , la diffusion globale dans la charge ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et w_{charge} , la fraction massique de charge.

Sachant que diffusion dans la charge D_{charge} est nulle (charge imperméable), la diffusion dans la matrice D_{matrice} peut donc s'écrire de la façon suivante :

$$D_{\text{matrice}} = \frac{D_{\text{effectif}}}{1 - w_{\text{charge}}}$$

(Équation 122)

Par conséquent, la diffusion dans la matrice D_{matrice} du HNBR de la formulation avec ZnO, serait de $4,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Pour rappel, la diffusion dans le HNBR sans aucun additif est de $4,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Ces résultats signifient que la loi des mélanges ne suffit pas à quantifier précisément la contribution de la charge dans la valeur du coefficient de diffusion. En effet, le coefficient de diffusion du HNBR + ZnO augmente et se rapproche de la valeur du coefficient de diffusion du HNBR sans additif, mais elle n'explique pas complètement la différence de valeur.

Pour mieux décrire la diffusion d'huile dans la matrice HNBR de la formulation industrielle, il faudrait prendre en compte la tortuosité des chemins de diffusion due à la présence de charge.

II.2. Influence de l'exposition thermique sous bullage d'azote et de l'absorption d'huile sur la dégradation chimique du HNBR

Il a donc été montré que les courbes de sorption adoptent un comportement fickien. Les prises de masse d'huile à l'équilibre (solubilité) et les coefficients de diffusion ont également été déterminées. Pour terminer l'étude sur l'absorption de l'huile dans le matériau, il est à présent temps d'évaluer de potentielles dégradations de la structure chimique du HNBR qui seraient induites par l'exposition thermique sous bullage d'azote et l'absorption d'huile (réactions chimiques).

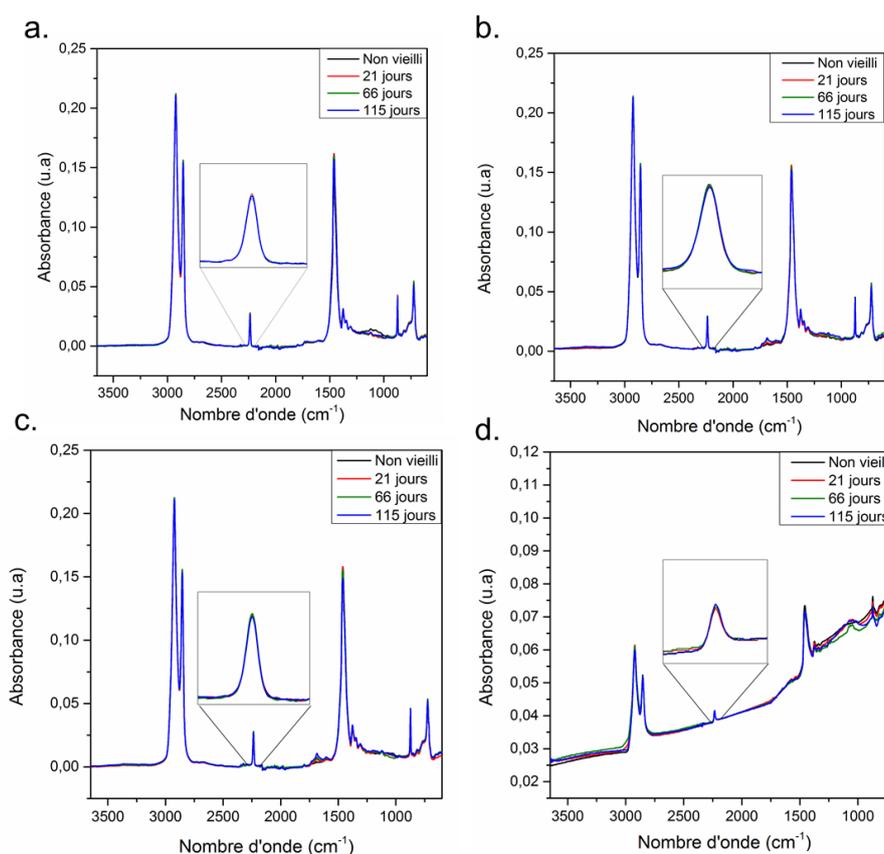


Figure 152: Evolution des spectres infrarouges en ATR des quatre formulations de HNBR à 36 wt% au cours du vieillissement thermique dans l'huile IRM 903 sous azote à 150 °C (a) HNBR sans additifs, (B) HNBR avec ZnO, (c) HNBR avec ZnO et stabilisant et (d) formulation industrielle.

Chapitre V – Étude de l'absorption d'une huile (IRM 903) et de son impact sur le vieillissement du HNBR

La Figure 152 représente l'évolution des spectres infrarouges des quatre formulations de HNBR à 36 wt% après 0, 21, 66 et 115 jours d'immersion dans l'huile IRM 903 à 150 °C sous azote : (a) HNBR sans additif, (b) HNBR avec ZnO, (c) HNBR avec ZnO et stabilisant et (d) formulation industrielle. La bande d'absorption à 2230 cm^{-1} correspondant aux nitriles, a été mise en évidence pour chacune des formulations. On constate que pour les quatre formulations, il n'y a aucune modification chimique majeure, aussi bien dans la zone des carbonyles (entre 1550 cm^{-1} et 1770 cm^{-1}) et des chaînes polyéthyléniques (à 2929 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} et à 720 cm^{-1} essentiellement), que dans la zone des nitriles. On peut toutefois noter une très légère augmentation de la bande d'absorption à 1685 cm^{-1} (a) et (b), attribuée aux doubles liaisons C=C, provient très certainement de l'huile qui a été absorbée par la matrice HNBR. Il s'agirait donc de doubles liaisons de l'huile IRM 903.

Pour rappel, lors de l'exposition thermique sous air du HNBR, à 150 °C, à partir de 39 jours d'exposition, le matériau changeait d'état physique (il devenait vitreux), il n'y avait quasiment plus de nitriles, ni de CH_2 et l'oxydation du matériau était maximale. Ici, il semble que soit l'exposition dans l'huile à 150 °C sous bullage d'azote empêche la dégradation chimique du matériau, ou alors que l'amorce de la réaction de dégradation soit nettement plus lente sous azote. La deuxième hypothèse a été validée dans plusieurs articles de l'équipe du Pr. Grassie, traitant du vieillissement thermique du polyacrylonitrile (PAN).^{3,4}

On peut donc déduire que l'exposition en immersion dans l'huile IRM 903 sous bullage d'azote n'a pas d'incidence sur la dégradation chimique du HNBR entre 0 et 120 jours d'exposition. Maintenant qu'il a été démontré que l'absorption d'huile à 150 °C sous bullage d'azote n'affecte pas la structure chimique du HNBR, il est à présent possible d'étudier l'influence de l'absorption d'huile sur le vieillissement thermique sous air du HNBR.

III- Vieillessement en immersion dans l'IRM 903 sous air du HNBR

Comme dit précédemment, le HNBR est principalement utilisé en tant que joint d'étanchéité et en tant que tuyau moteur, donc en contact avec différents types de fluides hydrocarbonés et sous forte température sous air. Le sous-chapitre précédent a permis de confirmer le comportement fickien l'absorption d'huile dans le matériau, ainsi que de déterminer les prises de masse d'huile à l'équilibre (solubilité) et les coefficients de diffusion de quatre formulations de HNBR réticulés à 36 wt% en acrylonitrile (un HNBR sans additif, un HNBR avec ZnO, un HNBR avec ZnO et stabilisant, et la formulation industrielle complète contenant du noir de carbone). Il a également permis de voir que sous azote, aucune modification chimique majeure n'était observée à 150 °C jusqu'à 120 jours d'exposition en immersion dans l'IRM 903. A présent, il est temps de déterminer l'impact de l'oxygénation (sous air), c'est-à-dire au plus proche des conditions réelles d'exposition. Les mêmes formulations que dans le sous-chapitre précédent ont été vieilles.

Ce sous-chapitre sera organisé de la façon suivante : dans un premier temps, les courbes de sorption seront analysées, ensuite les principaux spectres infrarouges mesurés avec le temps d'exposition seront étudiés dans le but de savoir s'il y a dégradation chimique ou non. La troisième partie permettra de d'établir une corrélation entre les potentielles modifications chimiques induites par le vieillissement oxydant et les courbes de sorption. Dans la quatrième et dernière partie, des hypothèses de mécanismes de vieillissement oxydant du HNBR en immersion dans l'IRM 903 sous air seront élaborées grâce aux données de la spectrométrie infrarouge et de l'analyse DSC réalisées en parallèle des courbes de sorption.

III.1. Étude de la cinétique de sorption d'huile sous air et de la dégradation chimique HNBR au cours du temps

III.1.1. Étude de la sorption de l'IRM 903 sous air

Dans la littérature,^{1,4} il a été démontré que plus le taux d'acrylonitrile augmente, moins il y a d'affinités entre la matrice HNBR et l'huile et donc, moins la prise de masse est importante :

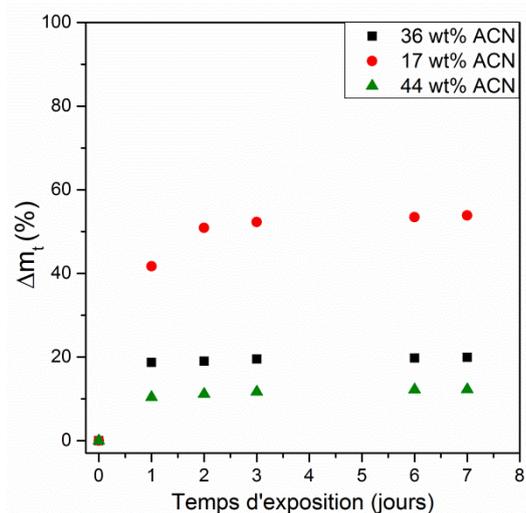


Figure 153 : Influence du taux d'acrylonitrile sur la cinétique de sorption d'huile IRM 903 dans le HNBR sous air à 150 °C

La Figure 153 représente l'influence du taux d'acrylonitrile sur la cinétique de sorption d'huile IRM 903 dans le HNBR sous air à 150 °C. Pour 17 wt% d'acrylonitrile, le plateau est atteint pour 54 wt% de prise de masse. Pour 36 wt% d'acrylonitrile, on atteint au maximum 20 wt% de prise de masse et pour 44 wt% d'acrylonitrile, la valeur du plateau est de 13 wt%. On constate, comme dit précédemment et dans la littérature, que le plus le taux d'acrylonitrile augmente, moins la prise en masse est importante. D'ailleurs, pour l'IRM 903, le paramètre de solubilité de Hansen δ_t est d'environ $17,0 \text{ MPa}^{1/2}$.^{2,5} Pour les HNBR à 20 wt%, 36 wt% et 43 wt% d'acrylonitrile, Liu et al trouvent des paramètres de solubilité δ_t de 19,6, 20,7 et 21,4

Chapitre V – Étude de l'absorption d'une huile (IRM 903) et de son impact sur le vieillissement du HNBR

MPa^{1/2} respectivement.² Il serait donc intéressant d'analyser l'évolution de la structure chimique de l'huile et du HNBR pour savoir laquelle des deux (ou les deux) évolue au point d'impacter la valeur de la prise en masse d'huile au cours du temps du HNBR.

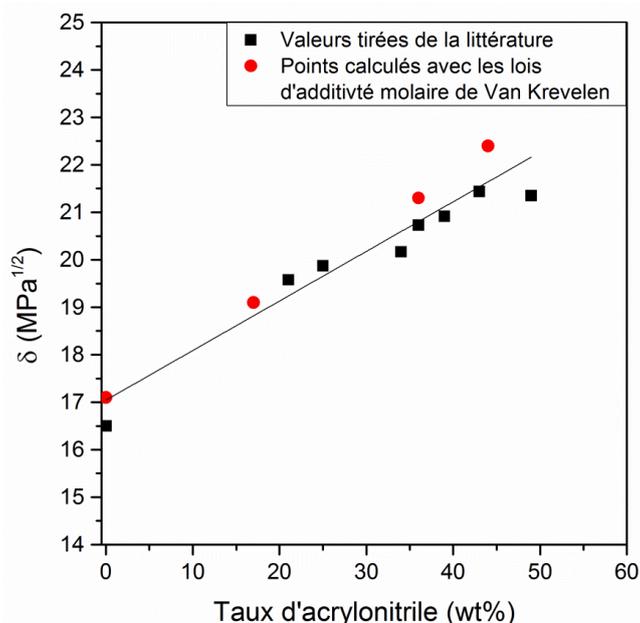


Figure 154: Superposition des paramètres de solubilité retrouvés dans la littérature (noir)² et ceux calculés grâce aux lois d'additivité molaire de Van Krevelen (rouge) en fonction du taux d'acrylonitrile

La Figure 154 représente la superposition des paramètres de solubilité retrouvés dans la littérature (noir)² et ceux calculés par les lois d'additivité molaire de Van Krevelen (rouge) en fonction du taux d'acrylonitrile. Pour calculer nos paramètres de solubilité, les lois d'additivité molaire de Van Krevelen⁶ ont été utilisées. En effet, les valeurs de la constante d'attraction molaire F et les valeurs de volume molaire V (données dans le « Propriétés Of Polymers » de Van Krevelen) ont été utilisés pour calculer δ selon la formule classique :

$$\delta = \frac{\sum F_i}{\sum V_i}$$

(Équation 123)

Chapitre V – Étude de l'absorption d'une huile (IRM 903) et de son impact sur le vieillissement du HNBR

Avec : δ le paramètre de solubilité en $\text{MPa}^{1/2}$, V le volume molaire en cm^3/mol et F la constante d'attraction molaire, issue de l'énergie cohésive molaire E_{CO} avec $F = (E_{\text{CO}} \cdot V_{25})^{0.5}$ (E_{CO} en J/mol et V en cm^3/mol).

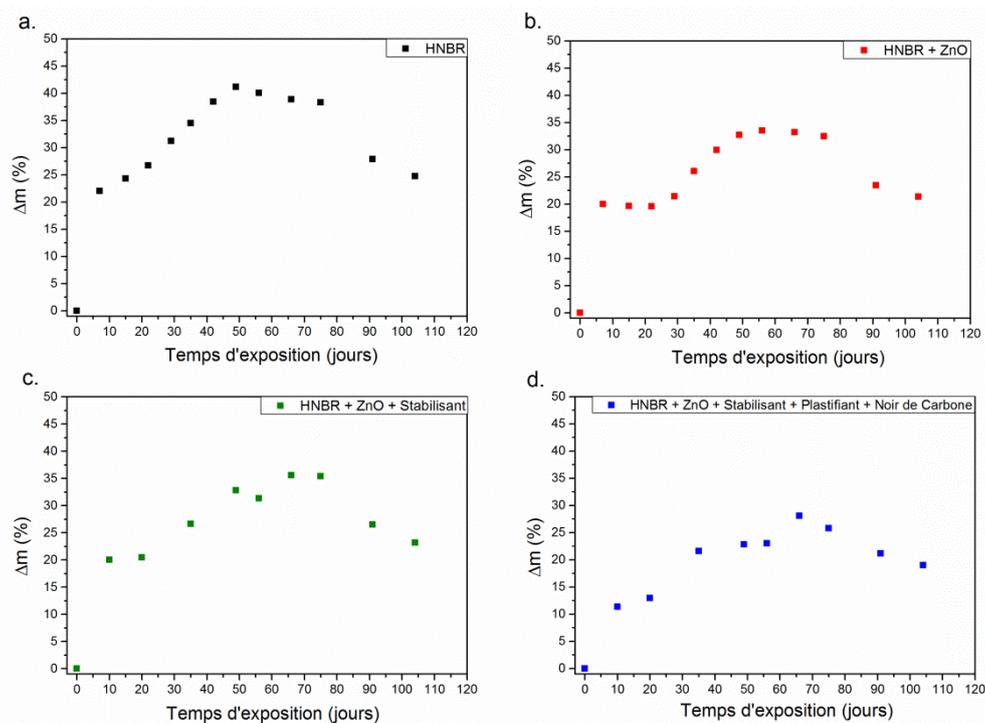


Figure 155: Courbes de sorption de l'huile IRM 903 sous air à 150 °C dans quatre HNBR : a. HNBR, b. HNBR + ZnO, c. HNBR + ZnO + Stabilisant, d. HNBR + ZnO + Stabilisant + Plastifiant + Noir de carbone (formulation industrielle).

La Figure 155 représente les courbes de sorption de l'huile IRM 903 sous air à 150 °C dans les quatre formulations de HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile (a. HNBR, b. HNBR + ZnO, c. HNBR + ZnO + Stabilisant, d. Formulation industrielle (HNBR + ZnO + Stabilisant + Plastifiant + Noir de carbone)).

On constate que les courbes de sorption obtenues ici sous air sont fortement différentes de celles présentées sur la Figure 150. En effet, les courbes de sorption obtenues n'ont vraisemblablement pas un comportement fickien tout au long de l'exposition sous air (0 à 100 jours), contrairement aux courbes obtenues sous bullage d'azote, pour lesquelles on atteint un plateau qui n'évolue plus dès 7 jours de vieillissement.

Chapitre V – Étude de l'absorption d'une huile (IRM 903) et de son impact sur le vieillissement du HNBR

Tableau 22 : Valeurs de prise de masse à l'équilibre mesurées sous bullage d'azote et sous air

Taux d'acrylonitrile (wt%)	Prise de masse maximale	
	Sous N ₂	Sous air
17	-	54
36	20	20
44	-	13

Il semble y avoir différentes phases d'absorption, qui surviennent aux mêmes temps d'exposition pour les quatre formulations (Figure 155 et Tableau 21). La première phase correspondrait aux premiers jours d'exposition (jusqu'à moins de 10 jours pour le HNBR sans additifs et jusqu'à ≈ 30 jours pour les trois autres formulations) et au cours de laquelle la prise en huile est très rapide : ≈ 20 wt% pour les HNBR sans noir de carbone (a, b. et c.) et $\approx 12,5$ wt% pour le HNBR avec noir de carbone (d.). Ensuite, la prise en masse augmente de façon monotone jusqu'à atteindre un maximum à environ 50 – 70 jours d'exposition pour toutes les formulations avant d'observer une lente décroissance de la prise en masse.

La prise de masse maximale est significativement plus faible pour le HNBR avec noir de carbone (formulation industrielle), qui est de 25 wt% (d.) contre plus de 40 wt% pour le HNBR sans additif (a.) et 35 wt% pour le HNBR avec ZnO + Stabilisant (b. et c.).

Au cours de cette seconde phase, l'augmentation de prise en masse traduit une affinité croissante entre les chaînes élastomériques et l'huile (ici l'IRM 903). En effet, le gonflement d'un matériau dans une solution est directement corrélé à ses paramètres de solubilité et de Flory-Huggins. Le HNBR, initialement polaire grâce à sa fonction acrylonitrile, est connu et utilisé pour sa grande résistance aux fluides hydrocarbonés apolaires. Autrement dit, on peut imaginer que l'augmentation de la prise de masse peut être due à la disparition de fonctions polaires durant le vieillissement, comme montré sur par la Figure 153, où l'affinité du HNBR pour l'huile IRM 903 est directement corrélée au taux d'acrylonitrile. Cependant, une oxydation de l'huile IRM 903 au cours de son exposition à 150 °C sous air ne peut être aussi exclue.

Le paragraphe suivant essaie de trancher entre ces deux hypothèses.

III.1.2. Dégradation chimique de l'IRM 903 ? Ou bien du HNBR ?

L'analyse de l'évolution des structures chimiques de l'huile et de la matrice HNBR au cours du temps d'exposition a été effectuée par spectroscopie infrarouge. Pour rappel, la Figure 155 montrait une augmentation en deux étapes de la prise de masse avec le temps d'exposition sous air à 150 °C, la première correspondant à l'étape de sorption déjà identifiée et analysée sous bullage d'azote. Cela pouvait supposer que, soit le HNBR perd en polarité avec le temps d'exposition sous air, soit l'huile gagne en polarité et s'oxyde lentement sous air. L'huile ayant été changée et donc renouvelée avec une fréquence de 10 jours au maximum, une analyse en spectroscopie infrarouge de l'huile non vieillie et vieillie après 10 jours d'exposition a été réalisée :

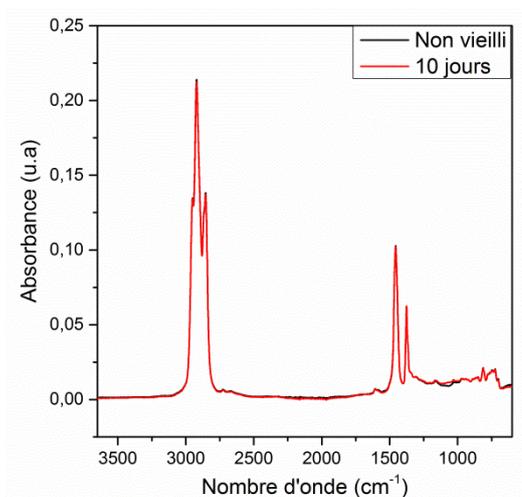


Figure 156: Comparaison des spectres infrarouges de l'IRM 903 non vieillie (noir) et vieillie sous air à 150 °C pendant 10 jours (rouge)

La Figure 156 représente les spectres infrarouges de l'IRM 903 avant (noir) et après vieillissement sous air à 150 °C pendant 10 jours (rouge). Aucune modification de la structure chimique de l'IRM 903 n'est observée durant ces 10 jours d'exposition, ce qui signifie que l'huile est stable chimiquement et donc que l'on peut raisonnablement supposer que les modifications de prise de masse observées sur la Figure 155 en comparaison de la Figure 150,

Chapitre V – Étude de l'absorption d'une huile (IRM 903) et de son impact sur le vieillissement du HNBR

sont la conséquence de modifications chimiques au niveau des chaînes élastomériques du HNBR. Afin de vérifier cette hypothèse, des essais de spectroscopie infrarouge ont été réalisés pour les quatre formulations, tout au long de leur immersion dans l'IRM 903 sous air à 150 °C. Pour un souci de lisibilité, seuls les principaux spectres infrarouges seront représentés.

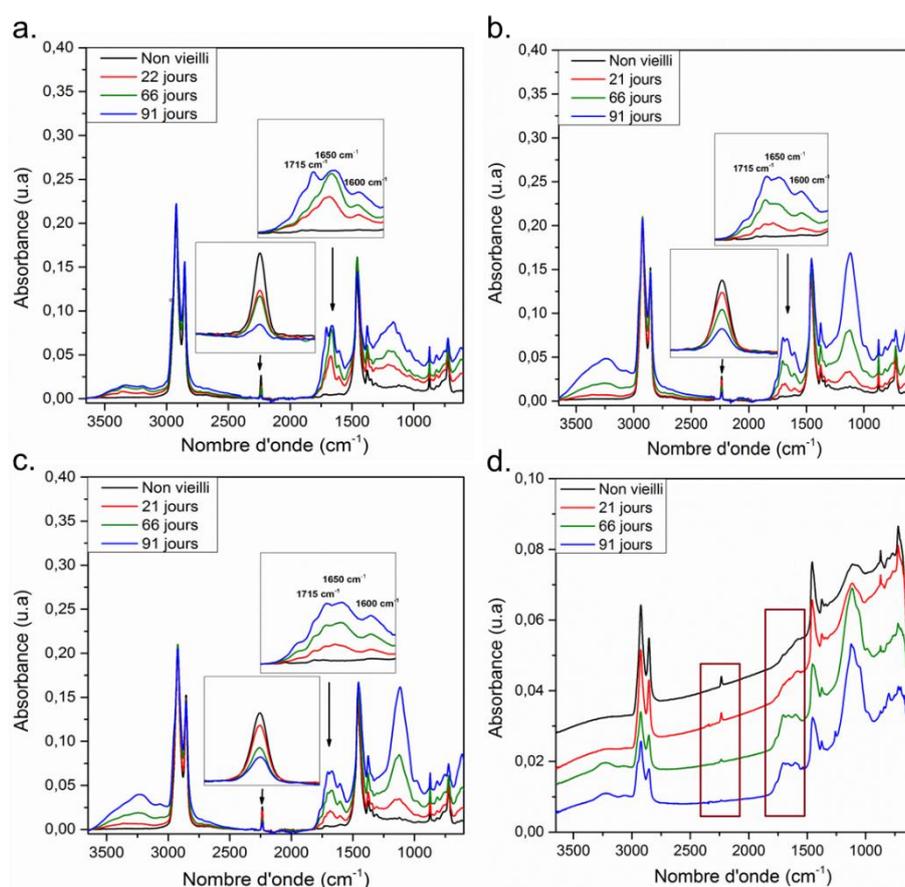


Figure 157: Evolution des spectres infrarouge des quatre formulations de HNBR à 36 wt% réalisés au cours de leur immersion dans l'huile IRM 903 sous air à 150 °C. a. HNBR sans additif, b. HNBR avec ZnO, c. HNBR avec ZnO et stabilisant et d. formulation industrielle.

La Figure 157 représente les différents spectres infrarouges au cours du temps d'exposition sans l'IRM 903 sous air à 150 °C des quatre formulations de HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile analysées (a. HNBR, b. HNBR + ZnO, c. HNBR + ZnO + Stabilisant et d. Formulation industrielle).

Contrairement à la Figure 152 qui correspondait à la représentation des spectres infrarouges des différents HNBR vieillis dans l'IRM sous bullage azote à 150 °C, on voit très clairement qu'il y a ici d'importantes modifications spectrales, similaires pour toutes les formulations.

En effet, on peut observer des modifications dans la zone des –OH et –NH entre 3000 et 3500 cm^{-1} . On observe également une consommation significative des nitriles à 2230 cm^{-1} qui semble reliée à la formation de groupes amides et C=N (à 1650 cm^{-1} et 1600 cm^{-1}) et des produits carbonyles à 1715 cm^{-1} .

Par conséquent, l'augmentation de la prise de masse en immersion dans l'IRM 903 à 150 °C sous air est due à la dégradation chimique du HNBR et très certainement à la consommation de ses fonctions nitriles (qui se transforment en amides et en liaisons C=N) par oxydation.

III.2. Corrélation entre courbes de sorption d'huile et modifications chimiques du HNBR

L'allure des courbes de sorption (ou le comportement en sorption) étant quasiment similaire pour les quatre formulations, par souci de lisibilité, seule la corrélation entre la courbe de sorption et les modifications chimiques du HNBR sans additif a été analysée et expliquée.

Chapitre V – Étude de l’absorption d’une huile (IRM 903) et de son impact sur le vieillissement du HNBR

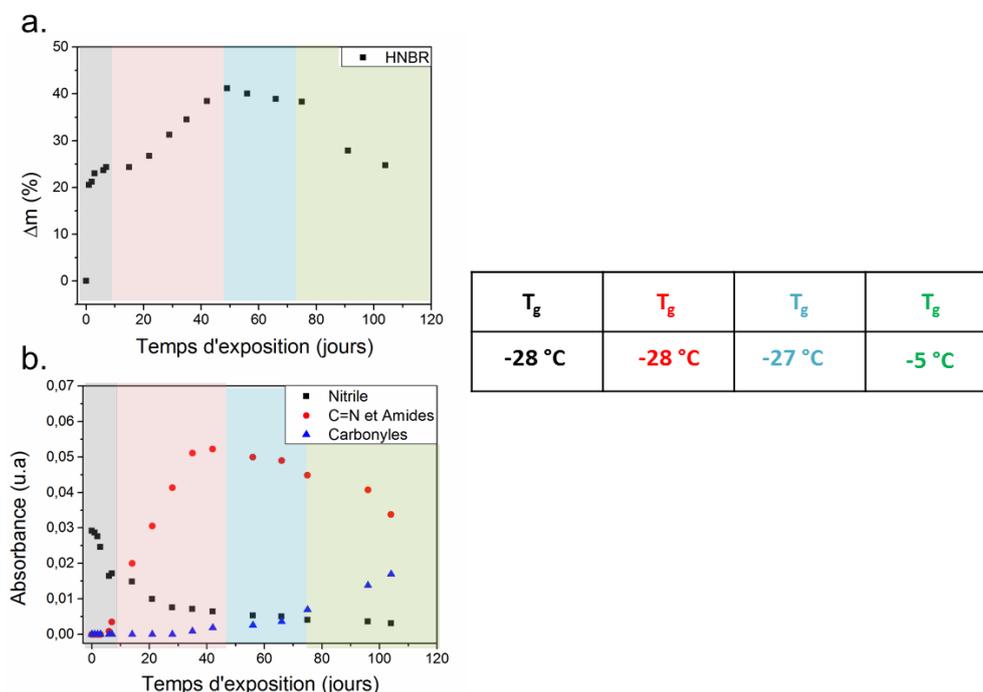


Figure 158: Corrélation entre courbes de sorption (a.) et modifications chimiques du HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans additif (b.) au cours de son immersion dans l'IRM 903 à 150 °C. Les valeurs de T_g relevées ont été déterminées par DSC.

La Figure 158 représente la corrélation entre la courbe de sorption (a.) et les modifications chimiques du HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans additif (b.) au cours de son exposition dans l'IRM 903 sous air à 150 °C. La mise en parallèle de ces deux analyses permet d'expliquer l'étroite corrélation les variations de l'absorption d'huile et les différents stades de la dégradation chimique du HNBR.

Les deux graphes (a.) et (b.) ont été partagés en 4 couleurs, chacune correspondant à une étape de la dégradation chimique du HNBR.

La première étape en **gris** correspond à l'absorption d'huile par le matériau dans son état « neuf » comme sous bullage d'azote, qui ne semble presque pas être impacté par la consommation des nitriles qui commence pourtant dès le début de l'exposition. Toutefois, par rapport aux trois autres formulations, on a bien une légère augmentation de la prise de masse

Chapitre V – Étude de l'absorption d'une huile (IRM 903) et de son impact sur le vieillissement du HNBR

de 3 wt%. En effet, dans les HNBR avec ZnO et HNBR avec ZnO + Stabilisant, on retrouve bien les 20 wt% observés sous bullage d'azote.

La seconde étape en **rouge** correspond quant à elle à l'apparition significative des produits de consommation des nitriles. Elle commence quand environ 50 wt% des nitriles ont été consommés. La conséquence directe de cette consommation significative est la diminution de la polarité du matériau et donc l'augmentation de l'affinité du HNBR avec l'huile, qui se traduit par une augmentation de l'absorption d'huile par la matrice HNBR.

La troisième étape en **bleue**, est la phase stationnaire, à partir de laquelle tous les nitriles ont été convertis en amides et en liaisons C=N. Cette étape marque aussi l'apparition des produits carbonyles, encore discrets. A cette étape, la prise en masse n'évolue quasiment plus.

Pour ces trois premières étapes, la T_g n'a pas toujours été impactée et reste égale à sa valeur initiale.

Enfin, la dernière étape en **vert** marque l'apparition d'une grande quantité de produits carbonyles, c'est-à-dire une brusque accélération de la cinétique d'oxydation, ce qui se traduit par une importante modification de la polarité du HNBR. La conséquence de cette nouvelle polarisation est la diminution de son affinité pour l'huile et donc une diminution de la prise en masse. Couplée à ce phénomène, on détecte un début de réticulation du HNBR, illustré par l'augmentation de sa T_g (de -28 °C à -5 °C).

III.3. Comparaison entre vieillissement thermique et vieillissement en immersion dans l'IRM 903 sous air

Il est important de rappeler qu'en immersion dans un fluide hydrocarboné, le milieu est nécessairement appauvri en oxygène, même s'il en contient. Pour le prouver et pour rappel, la Figure 159 compare des spectres infrarouges enregistrés tous les deux après 7 jours de vieillissement à 150 °C en immersion dans l'IRM 903 sous air (noir) et en étuve ventilée d'air (rouge).

Chapitre V – Étude de l'absorption d'une huile (IRM 903) et de son impact sur le vieillissement du HNBR

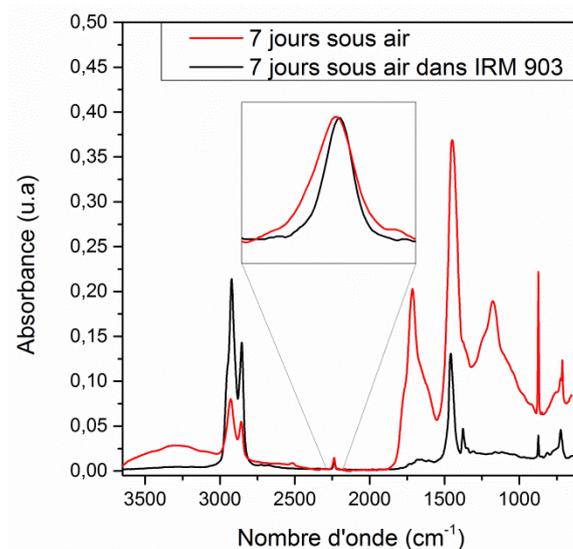


Figure 159: Comparaison des spectres infrarouges d'un HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans additif vieilli pendant 7 jours à 150 °C en immersion dans l'IRM 903 sous air (noir) et en étuve ventilée d'air (rouge)

L'objectif de la Figure 159 est de prouver que le milieu de vieillissement du HNBR en immersion dans l'IRM 903 est clairement appauvri en oxygène. En effet, l'augmentation de la bande d'absorption carbonyle est significativement plus élevée pour une exposition en étuve ventilée d'air que pour une exposition en immersion dans l'IRM 903 sous air. Par ailleurs, avec ce graphe, on remontre et prouve que les carbonyles sont majoritairement formés sur la chaîne polyéthylénique. Il est intéressant de noter le nombre d'onde de la bande d'absorption des nitriles du HNBR est légèrement plus bas en immersion dans l'IRM 903 que sous atmosphère d'air. Il s'agit là très certainement d'un effet plastifiant de l'huile IRM 903. Cependant, la consommation des nitriles semble évoluer à la même vitesse quelle que soit l'environnement d'exposition (en immersion dans l'IRM 903 ou en atmosphère d'air).

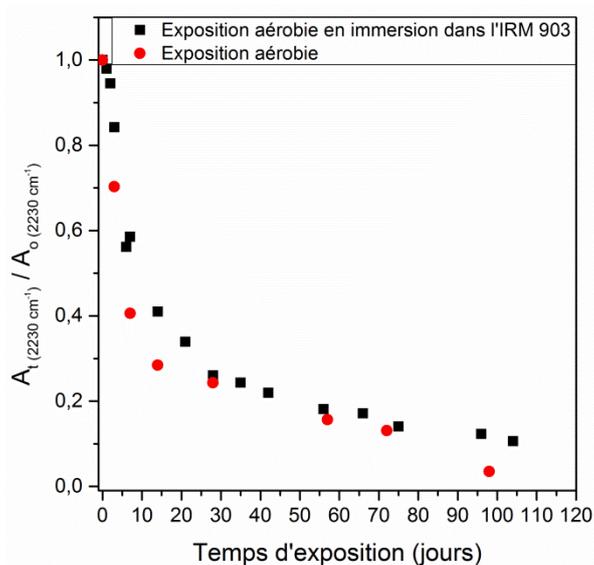


Figure 160: Comparaison des cinétiques de consommation des nitriles sous air (rouge) et sous atmosphère d'air (rouge) en immersion dans l'IRM 903 sous air (noir) à 150 °C d'un HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile sans additif

En effet, la Figure 160 compare les cinétiques de consommation des nitriles en atmosphère d'air (rouge) et en immersion dans l'IRM 903 sous air (noir) à 150 °C d'un HNBR à 36 wt% d'acrylonitrile ne contenant pas d'additif. Ce graphe permet de confirmer l'hypothèse émise précédemment avec la Figure 159 : la cinétique de consommation des nitriles en présence d'oxygène est indépendante de l'environnement d'exposition. Cela signifie que, bien que l'oxydation soit nettement plus lente lors d'une exposition en immersion dans l'IRM 903 sous air, la cinétique de consommation des nitriles n'est pas impactée. On peut donc dire que la concentration en oxygène semble être d'ores et déjà en excès quand le HNBR est en immersion dans l'IRM 903 sous air. En d'autres termes, on peut affirmer que même en milieu appauvri en oxygène, une faible concentration d'oxygène est suffisante pour amorcer la réaction de consommation des nitriles par cyclisation.

III.4. Mécanismes de dégradation du HNBR en immersion dans l'IRM 903 sous air

Chapitre V – Étude de l'absorption d'une huile (IRM 903) et de son impact sur le vieillissement du HNBR

Toutes les caractérisations réalisées précédemment avaient pour but d'accumuler assez d'information pour élaborer une hypothèse de mécanisme de dégradation du HNBR, quand il est exposé sous air en immersion dans l'IRM 903. Le milieu d'exposition du HNBR étant appauvri en oxygène, nous avons pu constater qu'il y avait une consommation négligeable des méthylènes. Par contre, la cinétique de consommation des nitriles est quant à elle restée similaire au vieillissement thermo-oxydant en étuve ventilée sous air. On peut donc supposer qu'après amorce de la réaction d'oxydation par décomposition des hydroperoxydes et propagation par les peroxydes par arrachement d'hydrogène d'un méthylène, les radicaux P' ainsi formés attaquent prioritairement la fonction nitrile, ce qui propage une nouvelle chaîne d'oxydation et conduit à une réticulation.

Dans le chapitre sur le vieillissement thermo-oxydant, deux types de de la réaction de consommation des nitriles avaient été abordés : la terminaison du radical aminyl C=N' avec un radical P' d'une autre chaîne HNBR conduisant à une augmentation de la fonctionnalité du nœud de réticulation. L'augmentation de la T_g était alors instantanée (dès le début de l'exposition) à 150 °C quel que soit le taux d'acrylonitrile du HNBR.

En revanche, dans le cas d'un vieillissement immersion dans l'huile sous air, la température de transition vitreuse (T_g) ne varie pas ou très peu (on a noté une légère augmentation après 80 jours d'exposition). Or l'effet plastifiant de l'huile ne peut pas tout expliquer. En présence d'huile, les chaînes sont écartées et que par conséquent, l'attaque des nitriles ne peut pas se faire par voie intermoléculaire mais uniquement par voie intramoléculaire, ce qui expliquerait non seulement la cyclisation, mais aussi pourquoi le processus de réticulation n'est pas dominant en immersion dans l'IRM 903 à 150 °C sous air. La question qui se pose est donc : d'où proviennent les radicaux qui s'additionnent sur les nitriles ? S'agit-il de produits de dégradation de l'huile (pourtant non détectés) ? D'un radical P' porté par la même chaîne HNBR ? Ou de l'oxygène dissous ? Rappelons que dans son état fondamental, l'oxygène est un biradical (Figure 161).



Figure 161: Représentation chimique d'un biradical oxygène

Chapitre V – Étude de l'absorption d'une huile (IRM 903) et de son impact sur le vieillissement du HNBR

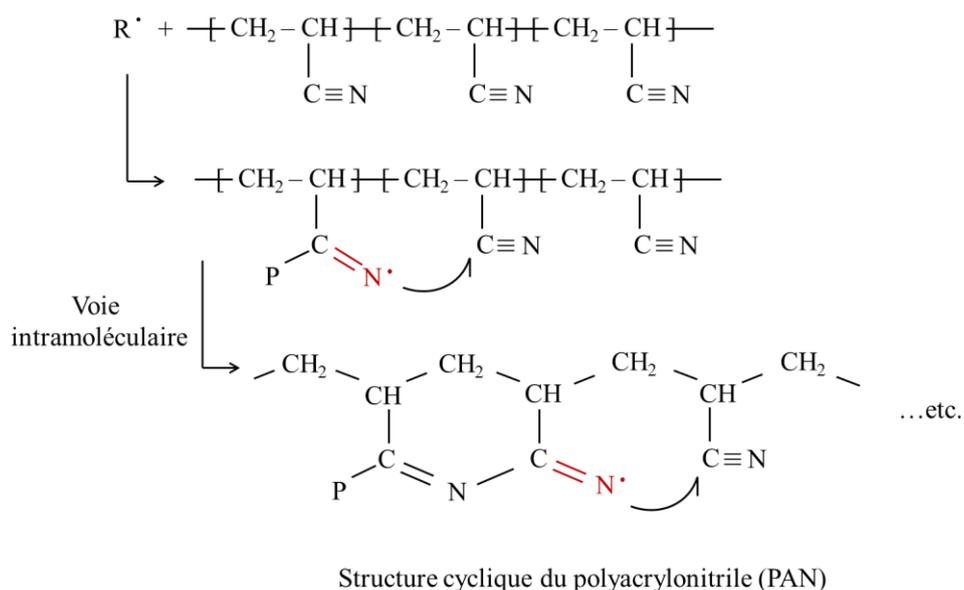


Figure 162: Réaction de consommation des nitriles par cyclisation déclenchée par une attaque radicalaire

La Figure 162 représente la réaction de consommation des nitriles par cyclisation. Ce mode de consommation des nitriles est très largement retrouvé dans le cadre de l'oxydation du polyacrylonitrile.^{3,6-8}

IV- Conclusion

Pour conclure cette partie sur le vieillissement en immersion dans une huile modèle (l'IRM 903), on peut dire que le milieu anaérobie (bullage d'azote) nous a permis de déduire que dans une huile, les additifs de formulation du HNBR ne jouent plus aucun rôle sur le vieillissement de la matrice HNBR, mais peuvent potentiellement diminuer la diffusion d'huile et en particulier le noir de carbone. De même, l'exposition thermique seule (anaérobie) ne suffit pas à amorcer une réaction de dégradation en chaîne, même à forte température d'exposition (150 °C était la température d'utilisation maximale du HNBR). La question qui reste en suspens est si l'amorce de la réaction de dégradation en chaîne du HNBR est impossible en l'absence d'oxygène ou bien très lente, comme indiqué dans la littérature sur le vieillissement thermique du polyacrylonitrile.² Quoi qu'il en soit, la sorption d'huile sous azote dans le HNBR suit une loi de Fick.

Les résultats sont complètement différents en immersion dans l'IRM 903 sous air. En effet, il suffit d'une faible concentration en oxygène pour amorcer la réaction de consommation des nitriles. La cinétique de consommation des nitriles en immersion dans l'huile et en étuve ventilée dans l'air se superposent. Dans l'huile, la consommation des nitriles donne majoritairement des liaisons C=N conjuguées (bandes d'absorption à 1650 et 1600 cm^{-1}) et des amides. Par contre, l'oxydation des chaînes polyéthyléniques est très lente et leur concentration n'évolue pas ou très peu. Etant donné que l'huile plastifie et écarte les chaînes de HNBR entre elles, le processus de réticulation est fortement ralenti voire bloqué, et la voie de cyclisation par attaque des nitriles par un radical à identifier semble favorisée. Cette hypothèse est confirmée par le fait que la T_g évolue peu pendant toute la durée d'exposition en immersion dans l'IRM 903 sous air.

La conséquence principale de la consommation des nitriles est bien évidemment l'augmentation de l'affinité du matériau HNBR pour l'huile modèle. L'huile étant chargée et

Chapitre V – Etude de l'absorption d'une huile (IRM 903) et de son impact sur le vieillissement du HNBR

donc renouvelée avec une fréquence de 10 jours au maximum, elle ne montre aucun signe d'oxydation ou de dégradation après 10 jours d'utilisation et reste donc apolaire. C'est donc le HNBR qui perd en polarité et donc voit son paramètre de solubilité diminuer pour se rapprocher un peu plus du paramètre de solubilité de l'IRM 903. Une fois l'intégralité des nitriles consommés, la quantité de produits carbonyles augmente significativement, provoquant une nouvelle polarisation de la matrice HNBR et donc une nouvelle diminution de l'affinité entre le HNBR et l'IRM 903. Cependant, la diminution de T_g induite par l'apparition des carbonyles laisse penser qu'il y a un début de processus de réticulation qui se met en place expliquant ainsi la diminution de la masse d'huile sorbée dans le HNBR.

V- Références bibliographiques

- (1) Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*, 2d ed.; Clarendon Press: Oxford, **1975**.
- (2) Liu, G.; Hoch, M.; Liu, S.; Kulbaba, K.; Qiu, G. Quantitative Exploration of the Swelling Response for Carbon Black Filled Hydrogenated Nitrile Rubber with Three-Dimensional Solubility Parameters. *Polym. Bull.* **2015**, *72* (8), 1961–1974. <https://doi.org/10.1007/s00289-015-1383-7>.
- (3) Grassie, N.; McGuchan, R. Pyrolysis of Polyacrylonitrile and Related Polymers—IV. Thermal Analysis of Polyacrylonitrile in the Presence of Additives. *Eur. Polym. J.* **1971**, *7* (11), 1503–1514. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(71\)90019-X](https://doi.org/10.1016/0014-3057(71)90019-X).
- (4) Grassie, N.; McGuchan, R. Pyrolysis of Polyacrylonitrile and Related Polymers—VI. Acrylonitrile Copolymers Containing Carboxylic Acid and Amide Structures. *Eur. Polym. J.* **1972**, *8* (2), 257–269. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(72\)90032-8](https://doi.org/10.1016/0014-3057(72)90032-8).
- (5) Bellili, A.; David, N.; Vandame, B.; Wang, Q.; Goutille, Y.; Richaud, E. Diffusion and Solubility of Mineral Oils through Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer. *Polym. Test.* **2012**, *31* (2), 236–247. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.11.003>.
- (6) Krevelen, D. W. van; Nijenhuis, K. te. *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure: Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, 4th, completely rev. ed ed.; Elsevier: Amsterdam, **2009**.
- (7) Robert M. Silverstein Francis X. Webster, David J. Kiemle. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th ed.; Wiley & Sons Inc.: Hoboken, New Jersey, **2005**.
- (8) Grassie, N.; McGuchan, R. Pyrolysis of Polyacrylonitrile and Related Polymers—V. Thermal Analysis of α -Substituted Acrylonitrile Polymers. *Eur. Polym. J.* **1972**, *8* (2), 243–255. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(72\)90031-6](https://doi.org/10.1016/0014-3057(72)90031-6).
- (9) Brandrup, J.; Peebles, L. H. On the Chromophore of Polyacrylonitrile. IV. Thermal Oxidation of Polyacrylonitrile and Other Nitrile-Containing Compounds. *Macromolecules* **1968**, *1* (1), 64–72. <https://doi.org/10.1021/ma60001a012>.
- (10) Potter, W. D.; Scott, G. Initiation of Low Temperature Degradation of Polyacrylonitrile. *Nat. Phys. Sci.* **1972**, *236* (63), 30–32. <https://doi.org/10.1038/physci236030a0>.
- (11) Watt, W.; Johnson, W. Mechanism of Oxidisation of Polyacrylonitrile Fibres. *Nature* **1975**, *257* (5523), 210–212. <https://doi.org/10.1038/257210a0>.

CONCLUSION GENERALE

Vieillessement thermo-oxydant sous air

Ce travail de thèse a permis de s'intéresser au vieillissement thermo-oxydant du HNBR, matériau très utilisé dans le monde industriel dont le vieillissement a paradoxalement été très peu étudié. En effet, il a permis d'une part de réaliser un état de l'art complet sur sa synthèse, ses propriétés physico-chimiques et son comportement mécanique au cours de son vieillissement, mais également de réaliser un état de l'art sur le vieillissement d'autres polymères dont la structure chimique présente des similitudes importantes : le PE (polyéthylène) et le PAN (polyacrylonitrile) dont les monomères méthylénique et acrylonitrile sont les principales unités constitutives du HNBR. L'étude du vieillissement thermique du PE et du PAN a permis de poser les bases des hypothèses de mécanismes de dégradation du HNBR.

Pour étudier le vieillissement thermique du HNBR sous air, six formulations ont été élaborées : un HNBR modèle à 36 wt% d'acrylonitrile, sans aucun additif (formulation 1), trois HNBR à trois taux d'acrylonitrile différents ; 17 wt%, 36 wt% et 44 wt% non stabilisés, auxquels on a ajouté du ZnO, (formulations 2a, 2b et 2c), le HNBR modèle stabilisé, contenant du ZnO (formulation 3) et enfin une formulation complète dite « industrielle » contenant le HNBR modèle stabilisé avec du ZnO, du plastifiant et du noir de carbone (formulation 4). Cette dernière se rapproche le plus de la formulation de HNBR utilisée en service. Par ailleurs, des films de 200 µm d'épaisseur ont été élaborés afin de réaliser une analyse locale du vieillissement, et des plaques de 2 mm d'épaisseur ont quant à elles été fabriquées dans le but de faire une analyse plus globale du vieillissement. Le HNBR pouvant être utilisé entre -30 °C et 150 °C, quatre températures d'exposition ont été choisies : 90 °C, 110 °C, 130 °C et 150 °C. Pour confirmer ou infirmer certaines hypothèses, les vieillissements thermiques ont été réalisés en absence (sous azote) et présence d'oxygène (sous air).

Conclusion générale

La méthode utilisée par le laboratoire PIMM consiste en la réalisation d'une caractérisation multi-échelle et multi-techniques du vieillissement de chaque matériau. Par conséquent diverses techniques de caractérisation ont été utilisées : de l'échelle moléculaire (spectroscopie IRTF, mesure de TIO, ATG, analyse MEB-EDX) à l'échelle macroscopique (micro-indentation et essais de traction uniaxiale) en passant par l'échelle macromoléculaire (analyse DSC, mesures du gonflement).

La spectroscopie IRTF, réalisée en mode ATR a permis de déterminer quelles fonctions chimiques étaient consommées au cours de l'exposition sous air, mais aussi quels produits de dégradation étaient formés. Dans le cas du HNBR, les méthylènes et les nitriles sont les fonctions chimiques consommées totalement, et leur cinétique de consommation est thermo-activée. Il y a également apparition des produits carbonylés tels que les cétones, les aldéhydes, les acides carboxyliques et les anhydrides.

A toutes ces modifications chimiques s'ajoute un processus de réticulation et cyclisation largement prédominant sur les coupures de chaîne, qui se traduit par une augmentation de la T_g qui se répercute sur les propriétés mécaniques du HNBR. En effet, on observe une augmentation de la densité de réticulation et du module d'élasticité, ainsi qu'une diminution de l'allongement à rupture. A un état de dégradation très avancé et à forte température d'exposition, le HNBR, voit sa T_g passer de températures négatives à des températures largement positives et donc passer d'un état caoutchoutique à vitreux en surface, se traduisant par une augmentation de module de 3 MPa à 1 GPa. Par ailleurs, une corrélation directe entre oxydation et augmentation de module a été trouvée en corrélant les profils d'oxydation aux profils de module et d'élasticité de la matrice HNBR.

Toutes ces données issues de la caractérisation physico-chimique et mécanique ont permis d'élaborer des hypothèses de mécanismes et des relations structure-propriété. En effet, il a été trouvé que pendant le vieillissement thermo-oxydant du HNBR, deux réactions se produisent simultanément : l'oxydation de la chaîne polyéthylénique et l'attaque radicalaire de la fonction nitrile, amenant la formation de ponts imines, diazotés et de cycles. Cette formation de ponts s'apparente à une réticulation et s'ajoute au processus de réticulation des CH_2 au cours de son oxydation. Par ailleurs, la consommation des nitriles et des CH_2 sont tous deux responsables de l'augmentation initiale de T_g , mais à partir de 40 % de consommation des deux fonctions, c'est le processus de réticulation des CH_2 qui devient largement majoritaire.

Conclusion générale

Tout élastomère étant utilisé formulé dans le monde industriel, l'influence de certains additifs fréquemment ajoutés dans les formulations a été étudiée : le ZnO et le noir de carbone. Le ZnO est une charge non renforçante permettant d'aider à la vulcanisation au soufre. Certains parlent même d'un effet stabilisant des formulations, ce qui amène les formulateurs à en ajouter même dans le cas d'élastomères réticulés au peroxyde. Dans le cadre de cette étude, il a été démontré que le ZnO convertissait les acides carboxyliques en carboxylates, mais n'a pas montré de propriété véritable de stabilisation. Cependant, un effet réticulant potentiel par formation de ponts ioniques a été détecté. Quant au noir de carbone, c'est une charge fréquemment utilisée en tant que charge renforçante, qui semble avoir un petit effet antagoniste et empêcher l'action des antioxydants diaminés pendant l'exposition thermique du HNBR.

L'ensemble des résultats issus de la caractérisation physico-chimique et mécanique semblent pertinents mais ont dû nécessairement être confirmés par l'élaboration d'un modèle cinétique. Ce modèle cinétique a dérivé d'un schéma mécanistique général d'oxydation du HNBR, issus des hypothèses de la littérature et des résultats expérimentaux de cette étude, et dont les paramètres ont été déterminés par une méthode bien spécifique. En effet, pour pouvoir utiliser un modèle cinétique, il est nécessaire de connaître au préalable les concentrations initiales des fonctions chimiques qui sont consommées au cours du vieillissement du matériau. Or, du fait de l'épaisseur importante des échantillons et de leur opacité, il n'a pas été possible de les analyser par spectroscopie infrarouge en transmission (qui aurait permis la quantification directe des fonctions chimiques d'intérêt). Seule la spectroscopie infrarouge en ATR a donc pu être utilisée. Par conséquent, il était nécessaire de proposer une méthode de dosage des fonctions méthylènes et nitriles. Pour ce faire, une normalisation a été réalisée avec la bande d'absorption d'une charge inerte présente dans toutes les formulations de HNBR : la craie. Cette méthode a donné des résultats très satisfaisants, avec très peu de différences entre les valeurs des concentrations théoriques et expérimentales.

La résolution du système d'équations différentielles nécessite aussi la connaissance des constantes de vitesse. Le HNBR étant majoritairement constitué de chaînes polyéthyléniques, les valeurs d'une grande partie des constantes de vitesse ont été tirées d'une étude précédente sur la thermo-oxydation du PE. Les constantes de vitesse inconnues ont été déterminées en utilisant le modèle cinétique en méthode inverse. Le bon accord entre le modèle cinétique et les données expérimentales obtenues aux échelles moléculaire et macromoléculaire a permis

de valider définitivement les hypothèses de mécanisme. L'attaque radicalaire des nitriles conduit à une réticulation et à un radical aminyl qui peut se recombinaison selon deux voies compétitives. Son couplage avec un radical P^{*} d'une autre chaîne conduit à une augmentation de la fonctionnalité du nœud de réticulation. Son addition intramoléculaire sur une fonction nitrile conduit à une cyclisation. La cyclisation s'arrête quand le radical aminyl arrache un hydrogène sur un carbone portant le groupe nitrile. Tous ces mécanismes sont thermo-activés (sauf apparemment, le couplage du radical aminyl avec un radical P^{*})

Vieillessement thermique en immersion dans un fluide (IRM 903)

Après l'étude complète du vieillissement thermo-oxydant sous air, une étude de vieillissement en immersion dans un fluide hydrocarboné a également été réalisée. Au préalable, un état de l'art concernant le comportement du HNBR dans les huiles industrielles et les huiles modèles, la théorie de la sorption d'un fluide et de l'impact de l'absorption d'huile sur le vieillissement des caoutchoucs à base de nitrile a été réalisé. L'étude du vieillissement en immersion dans un fluide hydrocarboné s'est faite pour toutes les formulations uniquement à 150 °C, sous bullage d'azote et sous air.

Aussi bien dans la littérature qu'au cours du chapitre dédié au vieillissement en immersion dans une huile modèle, le HNBR est présenté comme un matériau saturé et polaire. Sa polarité varie en fonction de son taux d'acrylonitrile. Il est donc envisagé pour des applications en contact avec les fluides hydrocarbonés type huile moteur. Par ailleurs, la diffusion de l'huile dans la matrice HNBR a été étudiée en conditions anaérobies (sous azote), et nous avons pu voir que l'absorption de l'IRM 903 obéit à la loi de Fick, quelle que soit la formulation. Par contre, le noir de carbone diminue l'absorption de fluide et cela s'est traduit par une diminution significative des coefficients de diffusion et de solubilité de l'huile. Une analyse par spectroscopie infrarouge a été réalisée en parallèle et aucune modification chimique n'a été observée à 150 °C sous azote pour une durée maximale d'exposition de 115 jours.

Cependant, en présence d'air, les résultats obtenus sont totalement différents. En effet, la cinétique de consommation des nitriles était similaire à celle observée dans le cas d'une exposition thermique sous air, alors qu'aucune consommation des méthylènes, ni d'apparition significative de carbonyles n'ont été observées. Il a donc été conclu que, d'une part, on est

bien en milieu appauvri en oxygène, et d'autre part, qu'une faible concentration d'oxygène est nécessaire pour amorcer la consommation des nitriles. Etant donné que l'huile plastifie et écarte les chaînes de HNBR, le processus de réticulation est fortement ralenti voire bloqué, et la voie de cyclisation des nitriles semble favorisée, mais elle résulte de l'addition radicalaire d'espèces qu'il reste encore à identifier à ce stade des investigations. Cette hypothèse est confirmée par le fait que la T_g n'évolue pas ou très peu pendant l'exposition en immersion dans l'IRM 903 sous air. La conséquence principale de la consommation des nitriles est bien évidemment l'augmentation de l'affinité du matériau HNBR (c'est-à-dire de sa polarité) pour l'huile modèle.

Perspectives

La base de données expérimentale de cette thèse a permis d'avancer grandement sur l'analyse et la compréhension des modifications structurales se produisant sur la chaîne HNBR durant son vieillissement. Elle permet également d'ouvrir de nombreuses perspectives de recherche.

Si le mécanisme de dégradation de la chaîne polyéthylénique semble être similaire à celui du PE, le mécanisme de dégradation des nitriles pourrait gagner en précision. Par exemple, il serait intéressant de faire des vieillissements sous différentes pressions partielles d'oxygène pour déterminer plus précisément la concentration en oxygène critique à partir de laquelle on détecte la consommation des nitriles. Aussi, déterminer la concentration d'équilibre en oxygène de différentes huiles moteur pourrait renseigner sur la cinétique de consommation des nitriles dans chaque type d'huile. Par ailleurs, une étude plus développée en immersion dans un fluide hydrocarboné à l'image de l'étude sur le vieillissement thermo-oxydant réalisée à plusieurs températures, pourrait également être capitale pour coupler les influences du fluide et de l'oxygène dans un même modèle cinétique.

De plus, l'effet antagoniste du noir de carbone et le stabilisant aminé n'a pas été assez étudié, aussi bien pendant cette thèse que dans la littérature. Il serait intéressant d'étudier le mécanisme d'action du noir de carbone sur le vieillissement du HNBR non chargé, puis en couplage avec des antioxydants aminés. La détermination d'un mécanisme chimique d'action permettrait de mieux comprendre l'influence d'un additif très largement utilisé, mais également de l'ajouter dans le modèle cinétique de prédiction de la durée de vie du HNBR. En

Conclusion générale

effet, le HNBR étant utilisé avec du noir de carbone dans l'industrie, cela permettrait de complexifier le modèle cinétique et de le généraliser aux formulations industrielles.

Pour continuer ces travaux de thèse, il serait intéressant de réaliser des essais mécaniques et des essais de gonflement plus poussés afin d'établir des relations structure-propriété entre les échelles moléculaire et macromoléculaire. En effet, si un modèle cinétique satisfaisant a pu être élaboré, l'établissement d'un critère de fin de vie structural pertinent n'a toujours pas été trouvé dans le cadre de cette étude. Un tel critère de fin de vie structural permettrait de calculer la durée de vie du matériau.

Vieillessement thermique de mélanges HNBR réticulés au peroxyde – Modélisation cinétique – Influence d'un hydrocarbure

Résumé : Le copolymère butadiène-acrylonitrile hydrogéné (HNBR) est un élastomère synthétique de spécialité très utilisé dans des secteurs de pointe tels que l'aéronautique, l'automobile et l'off-shore en tant que joint d'étanchéité et durites. Cet élastomère est souvent exposé à des environnements sévères dans une large gamme de températures, typiquement en immersion dans des huiles moteur entre -30 °C et 150 °C . Malgré son importante utilisation, sa durabilité n'a fait l'objet que de très peu d'études. C'est pourquoi l'objectif de cette thèse était d'élucider son vieillissement thermique entre 90 °C et 150 °C , et son vieillissement en immersion dans une huile modèle (IRM 903) à 150 °C , à la fois en absence (sous azote) et en présence d'oxygène (sous air). Six formulations de HNBR ont été vieilles : un HNBR modèle sans aucun additif, trois HNBR à différents taux d'acrylonitrile (17, 36 et 44 wt%) ne contenant que du ZnO, le HNBR modèle stabilisé avec ZnO, et le HNBR modèle stabilisé avec ZnO et noir de carbone. Une approche à la fois multi-échelle et multi-techniques a été développée pour déterminer les fonctions chimiques consommées et les principaux produits de dégradation du HNBR (spectroscopie IRTF), mais aussi les conséquences de cette dégradation sur la structure macromoléculaire du HNBR (mesures du gonflement et analyse DSC) et ses propriétés mécaniques (essais de micro-indentation et de traction uniaxiale). Cette approche a débouché sur l'élaboration d'un schéma mécanistique général d'oxydation du HNBR, duquel a été dérivé un modèle cinétique, ainsi que l'établissement de plusieurs relations structure-propriété. Enfin, les effets réciproques de l'absorption d'huile et du vieillissement thermique ont été analysés.

Mots-clés : HNBR, thermo-oxydation, sorption et diffusion d'huile, relations structure-propriété, modélisation cinétique.

Resume: Hydrogenated acrylonitrile-butadiene copolymer (HNBR) is a synthetic elastomer commonly used in advanced sectors such as aeronautic, automotive and off-shore industry for seals and hoses. This elastomer is often exposed to severe environments in a large temperature range, typically in immersion in oils between -30 °C to 150 °C . Despite its wide use, its durability has been the subject of only a few studies. This is why the aim of this PhD work was to elucidate its thermal aging between 90 °C and 150 °C , and its aging in immersion in a model hydrocarbon oil (IRM 903), in both absence (under nitrogen) and presence of oxygen (under air). Six HNBR formulations were aged: a model HNBR without any additive, three HNBR with different contents of acrylonitrile (17, 36 and 44 wt%) only containing ZnO, the stabilized model HNBR with ZnO, and the stabilized model HNBR with ZnO and carbon black. A both multiscale and multi-techniques approach has been developed to determine the chemical functions consumed and the main degradation products of HNBR (FTIR spectroscopy), but also the consequences of this degradation on the macromolecular structure of HNBR (swelling measurements and DSC analysis) and its mechanical properties (micro-indentation and uniaxial tensile experiments). This approach leads to the elaboration of a general mechanistic scheme for HNBR oxidation, from which has been derived a kinetic model, as well as the establishment of several structure-property relationships. Finally, the reciprocal effects of oil absorption and HNBR thermal ageing have been analyzed.

Keywords: HNBR, thermal oxidation, oil sorption and diffusion, structure-property relationships, kinetic modeling.