



HAL
open science

Comportement mécanique et propriétés à rupture d'un EPDM vieilli par radio-thermo-oxydation : développement d'un outil prédictif basé sur un couplage chemo-mécanique

Réda Kadri

► **To cite this version:**

Réda Kadri. Comportement mécanique et propriétés à rupture d'un EPDM vieilli par radio-thermo-oxydation : développement d'un outil prédictif basé sur un couplage chemo-mécanique. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université de Lille, 2022. Français. NNT : 2022ULILN001 . tel-03917170

HAL Id: tel-03917170

<https://theses.hal.science/tel-03917170v1>

Submitted on 1 Jan 2023

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.

Comportement mécanique et propriétés à rupture d'un EPDM vieilli par radio-thermo-oxydation : développement d'un outil prédictif basé sur un couplage chemo-mécanique

THÈSE

Pour obtenir le grade de docteur délivré par

L'Université de Lille

École doctorale Sciences Pour l'Ingénieur SPI-ENGSYS

**Spécialité : "Mécanique des solides, des matériaux, des
structures et des surfaces"**

Réalisé à :

EDF Lab Les Renardières

Unité de Mécanique de Lille – Joseph Boussinesq (UML)

Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux – Arts et Métiers ParisTech



Présenté par :

M. Réda KADRI

Le 04/01/2022

Directeur de thèse : **M. Moussa NAIT ABDELAZIZ**

Co-directeur de thèse : **M. Bruno FAYOLLE**

Soutenu devant :

**J
U
R
Y**

M. Erwan VERRON, Professeur, Centrale Nantes

Mme. Nadia BAHLOULI, Professeure, Université de Strasbourg

Mme. Gaëlle FONTAINE, Professeure, Centrale Lille

M. Lucien LAIARINANDRASANA, Professeur, Mines ParisTech

M. Moussa NAIT ABDELAZIZ, Professeur, Polytech Lille

M. Bruno FAYOLLE, Professeur, Arts et Métiers Sciences et Technologies

M. Yannick NZIAKOU, Ingénieur chercheur, EDF R&D

Mme. Morgane BROUDIN, Ingénieur chercheur, EDF R&D

Rapporteur

Rapporteuse

Examinatrice

Président du jury

Directeur

Co-directeur

Invité

Invitée

Mercis

Il est difficile de mettre des mots sur des sentiments, je suis très admiratif des personnes qui y arrivent avec brio, dans ces lignes je m'attèle à l'exercice, je m'excuse par avance auprès de tous ceux qui méritent compliments et éloges, mais ces mots expriment pour moi de forts et sincères remerciements.

Merci à mes directeurs de thèse, les professeurs Moussa Nait-Abdelaziz et Bruno Fayolle, pour ce que vous m'avez respectivement apporté au cours ces années d'activités communes, humainement et professionnellement, et pour m'avoir épaulé dans la bonne humeur.

Merci à mes rapporteurs, Erwan Verron et Nadia Bahlouli, d'avoir lu la thèse et fait l'effort de le faire dans cette période de l'année.

Merci au président du jury, le professeur Lucien Laiarinandrasana et au professeure Gaëlle Fontaine d'avoir examiné mes travaux et d'avoir fait le déplacement.

Merci à tous mes référents EDF, Mouna Ben Hassine, Yannick Nziakou, Julien Sanahudja, Sarah Chatenet et Morgane Broudin pour leurs suivis et pour l'intérêt porté à l'égard de mon travail.

Merci aux membres de l'Unité de Mécanique de Lille, vous faites de ce lieu un lieu où il fait bon travailler.

Merci à toute l'équipe polymère du département MMC pour leur accueil chaleureux et leur bienveillance lors de mes passages aux Renardières.

Merci aux membres du PIMM pour leur hospitalité et leur aide lors de mes différentes visites de travail.

Merci à tous mes amis pour leur soutien et parce qu'avec vous, on a la garantie de ne jamais s'ennuyer !

Merci à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin dans mes travaux.

Merci à ma femme pour son soutien, et pour sa présence à mes côtés, passée, présente, et à venir.

Je ne peux pas terminer ces remerciements sans remercier ma famille, mes parents, mes sœurs, pour leur soutien indéfectible et leur encouragement.

Je tiens à dire que la simplicité avec laquelle j'ai pu rédiger ces remerciements ne font que cacher une profonde reconnaissance et une profonde sincérité.

Table des matières :

Contexte	1
Chapitre I : État de l'art	4
I . Matériaux élastomères.....	5
I.1 . Procédés d'obtention des élastomères	6
I.1.1 . Polymérisation.....	6
I.1.2 . Polycondensation.....	7
I.1.3 . Copolymérisation.....	7
I.2 . Formulation des élastomères	8
I.2.1 . Matrice élastomère.....	9
I.2.2 . Réticulation	10
I.2.2.a . Réticulation au soufre	12
I.2.2.b . Réticulation au peroxyde	13
I.2.3 . Les charges	14
I.2.3.a . La surface spécifique.....	15
I.2.3.b . L'activité de surface	16
I.2.3.c . La structure.....	17
I.2.4 . Les stabilisants.....	19
I.2.5 . Les plastifiants et autres ingrédients.....	19
I.3 . L'Éthylène Propylène Diène Monomère (EPDM).....	20
II . Physique des matériaux élastomères	23
II.1 . Origine physique de la réponse élastique.....	23
II.2 . L'élasticité entropique (Hyperélasticité)	25
II.2.1 . Élasticité d'une chaîne.....	25
II.2.2 . Elasticité d'un réseau	29
II.2.3 . Effet Mullins	36
III . Elastomère en environnement radio-thermo-oxydant.....	39
III.1 . Interaction rayonnement matière	39
III.2 . Grandeurs caractérisant le rayonnement	40
III.3 . Processus élémentaire radiochimique.....	40
III.4 . Radio-oxydation des polymères	41
III.5 . Thermo-oxydation des polymères.....	42

III.6 . Polymère stabilisé	44
III.7 . Modification structurale, effet sur les propriétés mécaniques	46
III.7.1 . Mécanisme de dégradation du réseau macromoléculaire.....	46
III.7.2 . Quantification de la dégradation	47
III.7.3 . Conséquences mécaniques de la dégradation.....	48
III.8 . Cas particulier des EPDM.....	50
III.8.1 . Influence de la nature chimique.....	50
III.8.1.a . Influence de la proportion d'éthylène	50
III.8.1.b . Influence du taux d'ENB	51
III.8.1.c . Influence des charges	53
III.8.2 . Méthodes de prédiction de la durée de vie	57
III.8.2.a . Méthodes Arrhénienne (empirique)	58
III.8.2.b . Modélisation cinétique (non empirique).....	59
IV . Références	60
Chapitre II : Matériaux, Conditions de vieillissement et techniques expérimentales.	69
I . Matériaux.....	70
II . Vieillissement.....	71
II.1 . Vieillissement thermique.....	71
II.2 . Vieillissement radiatif	73
III . Techniques expérimentales de caractérisation	74
III.1 . Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF	74
III.2 . Analyse thermogravimétrique ATG	76
III.3 . Mesures de gonflement	77
III.4 . Calorimétrie différentielle à balayage DSC (T_g et TIO)	79
III.5 . Essai de traction.....	81
IV . Caractérisation initiale	83
IV.1 . Analyse thermique.....	83
IV.1.1 . Analyse DSC (Calorimétrie différentielle à balayage).....	83
IV.1.1.a . Détermination de la T_g	83
IV.1.1.b . Détermination du temps d'induction à l'oxydation (TIO).....	84
IV.1.2 . Analyse thermogravimétrique	85
IV.2 . Analyse structurale.....	86

IV.2.1 . Mesure de gonflement.....	86
IV.3 . Analyse mécanique.....	88
IV.3.1 . Essais de traction uniaxiale.....	88
V . Références	91
Chapitre III : Résultats expérimentaux, analyses et discussion.....	92
I . Vieillissement radiatif : résultats et analyses.....	93
I.1 . Caractérisation à l'échelle macroscopique—comportement mécanique à la rupture.....	93
I.2 . Caractérisation à l'échelle macromoléculaire	96
I.2.1 . Évolutions de la phase vitreuse—température de transition vitreuse T_g	96
I.2.2 . Évolution du réseau élastomère—mesures de gonflement	98
I.3 . Caractérisation à l'échelle moléculaire—temps d'induction à l'oxydation TIO :	104
I.4 . Discussion.....	107
II . Vieillissements thermo-oxydatifs : résultats et analyses.....	108
II.1 . Vieillissements thermiques à 90 et 110°C	109
II.1.1 . Caractérisation à l'échelle macroscopique	109
II.1.2 . Caractérisation à l'échelle macromoléculaire	111
II.1.3 . Caractérisation à l'échelle moléculaire	113
II.2 . Vieillissement thermique à 130 et 150°C.....	118
II.2.1 . Caractérisation à l'échelle macroscopique	118
II.2.2 . Caractérisation à l'échelle macromoléculaire	120
II.2.2.a . Évolution de la phase vitreuse	120
II.2.2.b . Évolution du réseau élastomère	121
II.2.3 . Caractérisation à l'échelle moléculaire	126
II.3 . Discussion.....	130
III . Références	131
Chapitre IV : Modélisation mécanique multi-échelle de la rupture d'un EPDM vieilli : outil pour la prédiction de la durée de vie des isolants en EPDM.....	134
I . Introduction.....	136
II . Milieu continu non linéaire	141
II.1 . Cinématique	142
II.2 . Tenseur des contraintes.....	145

III . Aux origines de l'élasticité caoutchoutique	147
III.1 . Cadre théorique de l'hyperélasticité	147
III.2 . Modèles de comportement hyperélastique	150
III.2.1 . Modèle de Mooney-Rivlin (phénoménologique)	150
III.2.2 . Modèle d'Ogden (phénoménologique).....	151
III.2.3 . Modèle d'Arruda-Boyce (physique).....	152
IV . Influence du vieillissement sur les propriétés à rupture : mécanismes et paramètres d'endommagement.....	155
IV.1 . Propriétés mécaniques à l'état non vieilli.....	156
IV.2 . M_c comme paramètre de dégradation généralisé ?.....	160
IV.3 . Analyse du processus de scission de chaînes	161
V . Modélisation de la rupture du caoutchouc, approche du limiteur d'énergie..	167
V.1 . Modélisation du vieillissement	171
V.2 . Application aux isolants en EPDM.....	176
V.3 . Extension du modèle au mécanisme de scission de chaîne	184
V.4 . Conclusion partielle	189
VI . Modélisation micromécanique de la rupture du caoutchouc	190
VI.1 . Micromécanique d'une chaîne polymère	190
VI.1.1 . Entropie d'une chaîne.....	191
VI.1.2 . Énergie des liaisons d'une chaîne	193
VI.2 . Mécanique du réseau macromoléculaire.....	196
VI.3 . Analyse paramétrique	201
VI.4 . Modèle micromécanique modifié pour le vieillissement des matériaux élastomères.....	205
VI.4.1 . Mécanisme de réticulation de chaîne	207
VI.4.2 . Mécanisme de scission de chaînes	211
VI.5 . Application aux isolant en EPDM (réticulation de chaînes).....	213
VI.6 . Application à des matériaux issus de la littérature (scission de chaînes)..	219
VII . Discussion	223
VIII . Références	225
Chapitre V : Modélisation chemo-mécanique du vieillissement thermique des isolants en EPDM.....	238
I . Introduction.....	239

II . Modélisation cinétique de la thermo-oxydation d'une matrice EPDM	242
III . Modélisation cinétique de la thermo-oxydation d'un EPDM Stabilisé	246
III.1 . Stabilisation par les phénols	246
III.2 . Stabilisation par les HALS	248
IV . Système d'équations différentielles des différentes espèces réactives	249
V . Évolution de la structure du réseau macromoléculaire	251
VI . Modélisation chemo-mécanique : application aux isolants en EPDM	253
VII . Discussion	264
VIII . Références	265
Conclusion générale et perspectives.....	270

Contexte

Sur une tranche nucléaire, la quantité de câbles électriques utilisés est évaluée à environ 1500km, dont une partie est à l'intérieur du bâtiment réacteur. En conditions normales de service, ces câbles subissent des températures maximales pouvant atteindre 55°C. Ils sont par ailleurs exposés à des rayonnements γ où les doses cumulées peuvent atteindre 45kGy au bout de 40 ans de service. Les propriétés physiques des isolants sont ainsi susceptibles d'évoluer et de se dégrader dans le temps, élevant ainsi les risques de détérioration et par conséquent de disfonctionnement du matériel en service.

Les isolants des câbles électriques des centrales nucléaires sont majoritairement en élastomères, plus particulièrement en EPDM (Éthylène Propylène Diène Monomère). En présence d'oxygène, ces matériaux s'oxydent et sont sensibles à la fois à la température (on parle de vieillissement thermo-oxydant), et aux radiations (vieillissement radiatif). Les processus chimiques du vieillissement impactent fortement les propriétés mécaniques de l'élastomère, notamment l'allongement à rupture.

Le critère de fin de vie des câbles nucléaire internationalement admis, repose sur une mesure mécanique et stipule que la déformation nominale à rupture ne doit pas être en dessous d'une valeur seuil de 50%.

La maintenance préventive et le remplacement de ces câbles est techniquement complexes mais reste toutefois possible. Cependant, de telles opérations engendrent des coûts exorbitants occasionnés par l'indisponibilité des tranches qui impacte la production. La maîtrise du vieillissement de ces matériaux constitue ainsi un enjeu majeur pour EDF.

Depuis de nombreuses années, EDF R&D a consenti de gros efforts de recherche sur la prédiction de la durée de vie des câbles électriques, et plus spécifiquement sur la compréhension des mécanismes de vieillissements et leurs conséquences sur la fiabilité des centrales nucléaires. Les études antérieures menées sur le vieillissement

des EPDM ont permis de mieux cerner les mécanismes de dégradation de ce polymère, et ont également permis d'identifier des paramètres physico-chimiques influents. Cependant, la majeure partie de ces travaux ont eu comme objet d'étude des formulations chimiques d'EPDM contrôlées (matériau modèle), certes nécessaires pour bien identifier les mécanismes et les paramètres influents mais non forcément complètement représentatives des matériaux industriels employés dans les centrales nucléaires. Par conséquent, une transposition directe des résultats sur matériau modèle aux matériaux industriels ne peut être réalisée sans un contrôle méticuleux des mécanismes opérant dans ces derniers, et plus particulièrement des cinétiques de transformation des réseaux à l'échelle macromoléculaires. En effet, ces cinétiques influent de manière notable sur la réponse mécanique des matériaux et plus spécifiquement sur les propriétés à rupture.

Cette thèse s'inscrit ainsi dans la continuité des travaux antérieurs sur ces matériaux mais en se focalisant sur les aspects mécaniques. Mieux comprendre les effets induits par le vieillissement radio-oxydant et thermo-oxydant sur l'évolution du comportement mécanique des matériaux industriels, y compris le comportement à rupture, en identifier les paramètres influents et construire un modèle multi-échelle de prédiction des propriétés à rupture des matériaux EPDM en ambiance nucléaire, tels sont les objectifs affichés de ce travail.

Ce travail est ainsi synthétisé de la manière suivante :

Le premier chapitre expose un état de l'art du comportement mécanique des matériaux élastomères, et des mécanismes de vieillissement de ces derniers. Le second chapitre discute des différentes techniques de caractérisations employées, du protocole de vieillissements accélérés, ainsi que de la caractérisation initiale à l'état non vieilli des matériaux étudiés. Le troisième chapitre traite de l'analyse des résultats expérimentaux issus des différentes caractérisations, physico-chimiques et mécaniques. Le quatrième chapitre y est discuté la modélisation du comportement mécanique des EPDM vieillis, et la prédiction de leurs propriétés de rupture aux cours

du vieillissement. Enfin, le dernier chapitre porte sur la modélisation cinétique du vieillissement thermo-oxydant des EPDM, et de la construction d'un modèle chemo-mécanique pour la prédiction de la durée de vie des isolants en EPDM.

Chapitre I : État de l'art

Ce chapitre présente les matériaux élastomères et les comportements mécaniques associés, ainsi que les évolutions chimiques et structurales de ces matériaux en environnement oxydant.

Avant d'aborder les aspects mécaniques et de vieillissement, nous nous attachons à présenter le matériau en lui-même, c'est-à-dire son histoire, les procédés de mise en œuvre ainsi que ses principaux constituants.

On aborde par la suite les aspects physiques qui caractérisent ce type de matériau, l'origine physique de leurs comportements, ainsi que le cadre thermodynamique dans lequel s'inscrivent les lois de comportement hyperélastique.

Le chapitre s'achève sur une présentation du vieillissement des matériaux polymères en ambiance radio-thermo-oxydante, cette partie étant étendue aux travaux qui ont portés sur l'étude de l'évolution des propriétés des isolants en EPDM en ambiance nucléaire et réalisés par EDF R&D.

I. Matériaux élastomères

L'élastomère, aussi connu sous le nom usuel de caoutchouc, nom donné par les primo-habitants d'Amérique, a été étudié pour la première fois par Charles Marie de La Condamine, savant français, qui réalisa en 1745, à son retour d'Amérique du Sud, la première description scientifique du caoutchouc. Les primo-habitants d'Amérique, furent les premiers à exploiter le latex qu'ils recueillaient à partir de l'écorce de l'Hévéa. Il était utilisé pour créer divers objets, tels que des torches, des toiles ou bottes parfaitement étanches.

En 1840, Charles Goodyear fit la découverte fortuite de la vulcanisation qui consistait à tremper pendant environ trois quarts d'heure du caoutchouc dans du soufre chauffé à 150°C. Cette opération confère au caoutchouc une rigidité et une élasticité durable.

L'usage du caoutchouc va dès lors connaître un rapide essor, notamment avec un brevet en 1845 pour le premier pneumatique en caoutchouc.

Les guerres et les conflits ont eu pour conséquence la pénurie du caoutchouc naturel et c'est ainsi que la mise en œuvre de produits de substitution au matériau végétal s'est avérée primordiale. En 1918, 150 tonnes par mois de caoutchouc méthyle, sont produites par la société allemande Bayer. En 1929, le premier copolymère butadiène-styrène (SBR) est mis au point. Outre la possibilité d'améliorer les propriétés du matériau synthétique, ce sont des considérations logistiques qui feront en premier lieu pencher la balance du côté du caoutchouc synthétique, le matériau naturel ne pouvant être recueilli que sous des climats très chauds et humides. Les industriels se libèrent ainsi des contraintes liées aux transports de la matière première.

Depuis la commercialisation du caoutchouc synthétique s'est étendue sur les divers continents. Quant à l'EPDM, qui a vu le jour en 1960, il n'a cessé d'être exploité dans divers domaines dont celui de l'isolation des câbles électriques (Serier, 1993).

I.1. Procédés d'obtention des élastomères

Les élastomères sont des matériaux organiques, composés de macromolécules de différentes tailles, ces dernières étant le fruit de l'association bout à bout d'un très grand nombre d'unités monomères, identiques ou différentes (cf. Figure I-1).

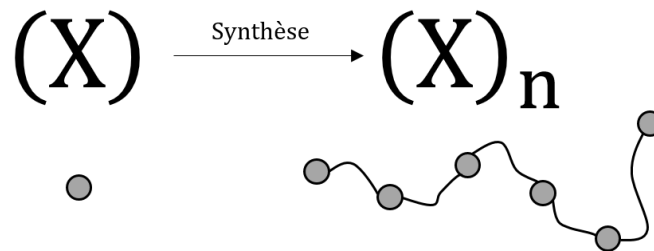


Figure I-1. Représentation schématique de la synthèse des polymères.

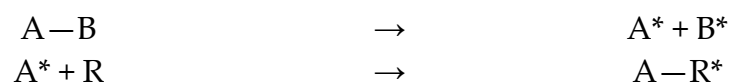
Ils sont obtenus par des réactions de polymérisation qui consistent à créer à travers des liaisons chimiques (covalentes), des molécules de grandes dimensions à partir de molécules plus courtes (réactions de polycondensation ou copolymérisation radicalaire).

I.1.1. Polymérisation

Elle met en œuvre dans un réacteur, un monomère (unité constitutive élémentaire) et des amorceurs de réaction. Elle se subdivise en différentes étapes :

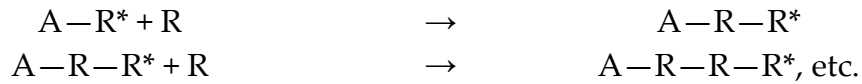
- Amorçage

Création de centres actifs A^* et B^* qui amorceront la réaction avec le monomère R (R^* étant sa forme ionique ou radicalaire)



- Propagation

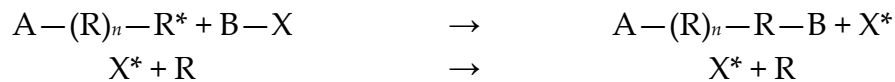
Vu que le centre actif (ion ou radical) est localisé à l'une des extrémités de la chaîne, il va donc réagir plus facilement avec le monomère qu'il lui est voisin.



- Terminaison

La terminaison est directement liée au devenir du centre actif lors du transfert de chaîne, ce dernier peut être soit :

- Préservée :

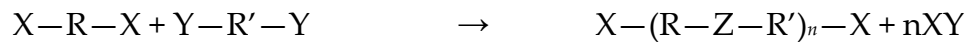


- Détruit :



I.1.2. Polycondensation

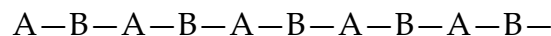
La réaction de polycondensation est la formation d'une macromolécule à partir de molécules de natures chimiques différentes.



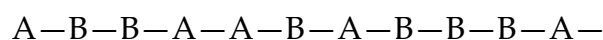
I.1.3. Copolymérisation

C'est l'association de différentes séquences (A et B), ayant chacun des qualités distinctes, formant ainsi un matériau final aux propriétés améliorées. Il existe trois types de copolymères :

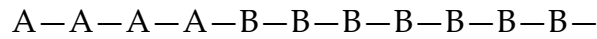
Copolymères alternés, alternance régulière entre les monomères



Copolymères statistiques, l'alternance entre monomères se fait aléatoirement



Copolymères séquencés, l'alternance se fait par groupe de monomère



La polymérisation peut s'effectuer de différentes manières et ce en fonction des réacteurs chimiques choisis, elle peut être

- En masse (sans solvant) ;
- En solution, ou monomères et catalyseurs sont dans un solvant inerte ;
- En suspension dans de l'eau, le monomère y est en suspension et le catalyseur soluble dans le monomère.

L'obtention d'un élastomère de même nature peut s'obtenir avec ces différents procédés, le choix est fait selon les rendements, la longueur de chaîne désirée ou bien encore la distribution moléculaire (Petitet and Barquins, 2008).

La polymérisation (synthèse) des EPDM se fait souvent en suspension dans un solvant hydrocarboné (polymérisation en solution), telle que l'hydrocarbure aliphatique (hexane). Une polymérisation en suspension peut être également envisagée. Pour accélérer le processus chimique entre éthylène, propylène et diène, un catalyseur de type Ziegler-Natta est souvent employé (Noordermeer, 2002).

I.2. Formulation des élastomères

Les matériaux élastomères ont des applications pratiques multiples, qui vont du matériau dur comme pour les pneumatiques, au matériau ayant une très grande aptitude à la déformation, comme par exemple pour les gants médicaux. Dans chacun des cas on exploite les propriétés physiques des élastomères, menant ainsi à la création de formules spécifiques adaptées à la fonction désirée. D'autre part, les contraintes économiques amènent d'autres difficultés qui sont également considérées lors de la formulation, et il n'est donc pas rare d'avoir des formules contenant un nombre important d'éléments différents et que l'on peut distinguer comme suit :

- La matrice élastomère ;
- Les agents de réticulation ;

- Les charges ;
- Les agents de mise en œuvre (plastifiants, huiles, etc...) ;
- Les agents de protection (stabilisants, antioxydants) ;
- Les ingrédients divers (Ifoca, 1984).

I.2.1. Matrice élastomère

Il a été vu précédemment que les élastomères sont obtenus par polymérisation, celle-ci permet d'obtenir différents grades de matrices élastomères, se différenciant par ses propriétés. Dans la famille des ter-polymères (EPDM), les différents grades évoluent selon :

- Leur teneur en éthylène : des proportions élevées en éthylène se traduit par la formation de domaines cristallins (cf. Figure I-2), qui ont une répercussion sur les propriétés physique de la matrice, tandis que pour de faibles fractions massiques d'éthylène, le matériau est complètement amorphe (Baldwin and Strate, 1972; Ravishankar, 2012).
- Le taux et le type de diène : éthylène norbornène (ENB), dicyclopentadiène (DCPD), hexadiène (HD) : ce composé aide et favorise le bon déroulement du processus de réticulation (van Duin and Dikland, 2003).



Figure I-2. Morphologie semi-cristalline (Fontanille and Gnanou, 2009).

I.2.2. Réticulation

En sortie de réacteur, l'élastomère n'est pas dans un état lui permettant d'être mise en forme ou d'être exploité. En effet, l'élastomère "cru", est constitué de macromolécules linéaires, qui lorsqu'elles sont soumises à des forces extérieures auront tendance à glisser les unes par rapport aux autres de manière irréversible.

Pour qu'un élastomère soit susceptible d'avoir un comportement élastique et donc réversible, il est nécessaire de créer des liaisons covalentes inter-chaînes : le processus chimique le permettant est la réticulation (cf. Figure I-3).

La réticulation permet au réseau tridimensionnel ainsi formé d'avoir des propriétés de gonflement réversible, de stabilité thermique et d'absence d'écoulement.

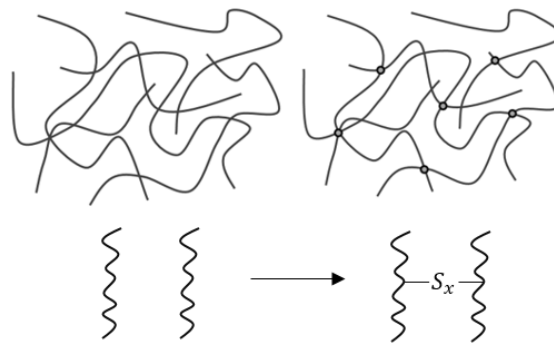


Figure I-3. Créations de liaisons inter-chaînes (réticulation).

Cependant, pour que l'élastomère puisse conserver une certaine souplesse, il est nécessaire de contrôler la cinétique de réticulation.

À l'aide d'un rhéomètre qui enregistre le couple transmis par un échantillon cru soumis à des oscillations de fréquence constante en cisaillement, il est possible de suivre et de piloter le processus de réticulation qui se déroule à haute température, typiquement entre 140 et 180°C, plage de température à laquelle le couple mesuré devient proportionnel au nombre de liens (nœuds de réticulation) par unité de volume.

La Figure I-4 représente une courbe typique du processus de réticulation, et montre l'évolution du couple en fonction du temps. On distingue trois périodes :

- La phase d'induction, où la viscosité ne change pas ou très peu ;
- Une phase d'augmentation du couple, traduisant l'effet de la réticulation des chaînes dans le réseau macromoléculaire ;
- Une phase de stabilisation de la valeur du couple. Dans cette phase, une diminution de sa valeur est symptomatique d'une rupture des liaisons intermoléculaires causée par la température (réversion), tandis qu'une augmentation est liée à une réticulation supplémentaire du matériau (Ghosh et al., 2003; Posadas et al., 2016; Visakh and Thomas, 2013).

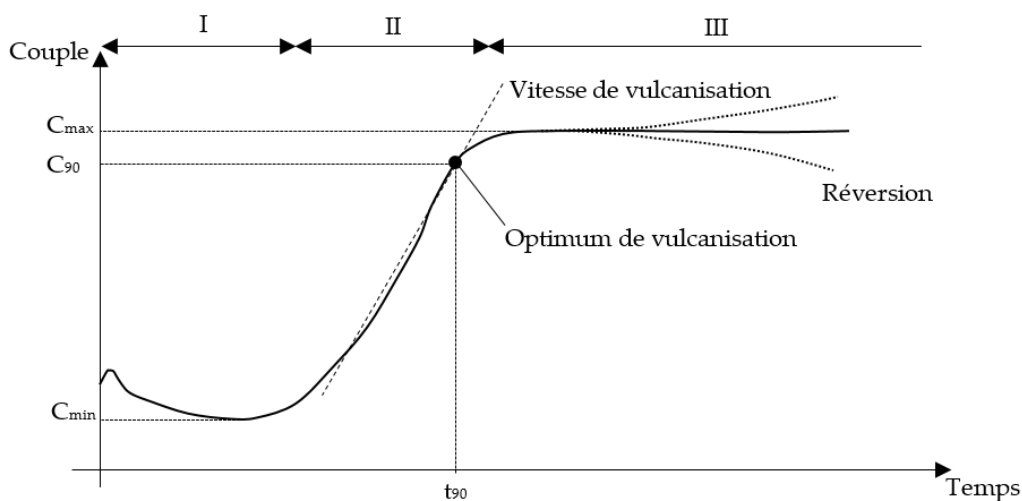


Figure I-4. Courbe rhéométrique typique de la réticulation.

Par convention, le temps optimal de réticulation noté t_{90} est associé au couple C_{90} correspondant à un écart de 90% entre couple maximal et minimal de la courbe rhéométrique (cf. Figure I-4), il correspond au temps de réticulation nécessaire pour atteindre les propriétés optimales des vulcanisats finaux.

$$C_{90} = 0.90 \times (C_{\max} - C_{\min}) + C_{\min} \quad (I.1)$$

Les agents chimiques de réticulation les plus employés sont principalement, les peroxydes et les composés soufrés.

I.2.2.a. Réticulation au soufre

La vulcanisation par le soufre s'applique aux élastomères diéniques, dont l'EPDM fait partie. Il s'agit d'une réaction assez complexe où l'on fait intervenir des accélérateurs, qui contrôlent la cinétique de la réaction et des activateurs, généralement de l'oxyde de zinc et du soufre qui sont les "déclencheurs" de la réaction de vulcanisation. Notons que sans ces ingrédients, la cinétique de la vulcanisation au soufre seul est très lente et peut durer plusieurs heures.

Le mécanisme de vulcanisation au soufre est un processus en plusieurs étapes et implique différentes espèces réactives. A l'heure d'aujourd'hui, le mécanisme réactionnel n'est pas clairement identifié. Néanmoins, en jouant sur les rapports respectifs d'accélérateur et de soufre, on arrive à distinguer trois modes de vulcanisation qui se différencient principalement par les longueurs des ponts de soufre créées.

- Ponts polysulfures, obtenus par le mode dit classique :

Soufre (pce¹)	2–3,5
Accélérateurs (pce)	1,2–0,4

Les ponts comportant plusieurs atomes de soufre confèrent au matériau de bonnes propriétés mécaniques. Néanmoins, l'énergie de dissociation s'en retrouve affectée, et le matériau devient sensible à la chaleur (réaction de réversion) et au vieillissement.

- Ponts disulfures, obtenus par le mode dit semi-efficace :

Soufre (pce)	1,0–1,7
Accélérateurs (pce)	2,5–2,0

Le matériau possèdera des qualités intermédiaires, compromis entre tenue mécanique et résistance au vieillissement.

¹ pce : par cent gramme d'élastomère.

- Ponts monosulfure, obtenus par le mode dit efficace :

Soufre (pce)	0,4—0,8
Accélérateurs (pce)	5,0—2,0

Dans ce cas, le matériau possède de médiocres propriétés mécaniques, mais aura une longévité développée (Akiba, 1997; Kruželák et al., 2016; Nabil et al., 2014).

À partir de ces données, le choix du formulateur s’orientera en fonction du cahier des charges vers le mode le plus approprié.

I.2.2.b. Réticulation au peroxyde

C’est un réticulant fréquemment employé pour les EPDM. Un des avantages du peroxyde réside dans le fait qu’il gouverne la température de début de réticulation, car le processus s’amorce lorsque le peroxyde commence à se décomposer. L’un des plus utilisés est le peroxyde de dicumyle (DCP), à des doses comprises entre 2 et 4pce (par cent gramme de matrice élastomère).

Le mécanisme de réticulation au peroxyde met en jeu un processus radicalaire : une fois le peroxyde décomposé sous l’action de la chaleur, des radicaux libres sont formés, et réagissent avec la macromolécule par arrachage d’un atome d’hydrogène. Le centre actif créé va réagir avec celui d’une autre macromolécule formant ainsi des ponts interchaînes C—C. Les élastomères ainsi formés ont une excellente résistance au vieillissement et à la chaleur, grâce aux liaisons C—C formés qui ont une énergie de dissociation estimée à 370kJ/mol, bien supérieure aux liaisons S—S et C—S formées par réticulation au soufre, estimée respectivement à 270kJ/mol et à 310kJ/mol (Anu et al., 2015; Barbosa et al., 2017).

On peut ajouter que la structure du réseau tridimensionnel est différente suivant le réticulant choisi : on observe de fortes hétérogénéités de réseau lorsque le soufre est employé, et notamment des zones plus réticulées que d’autres, tandis qu’avec le peroxyde, la distribution des nœuds de réticulation se fait de manière plus homogène

(cf. Figure I-5), modifiant ainsi les propriétés mécaniques de la matrice élastomère (Ikeda et al., 2008).

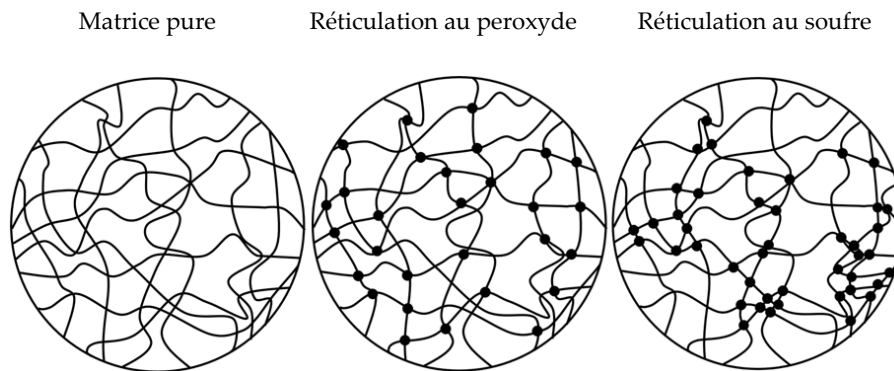


Figure I-5. Hétérogénéité de la distribution des ponts inter-chaînes.

En conséquence, le choix du réticulant aura une incidence directe sur les propriétés mécaniques finales du matériau mis en œuvre. Le choix du peroxyde, conduit à une bonne résistance à l'oxydation, comme dans le cas des isolants électriques, tandis que le soufre permet une bonne tenue mécanique.

I.2.3. Les charges

Généralement même réticulé, l'élastomère possède de médiocres propriétés mécaniques comme le montre à titre d'exemple la Figure I-6 dans le cas de l'EPDM. On remarque que la matrice EPDM réticulée mais non chargée (EPDM-0) présente une contrainte à rupture médiocre et une faible rigidité. Pour améliorer ces propriétés mécaniques des charges sont souvent introduites dans le vulcanisât (élastomère réticulé).

La Figure I-6 illustre l'effet renforçant des charges sur la matrice élastomère, et notamment en termes de rigidité et de contrainte à rupture qui augmentent avec la fraction des charges.

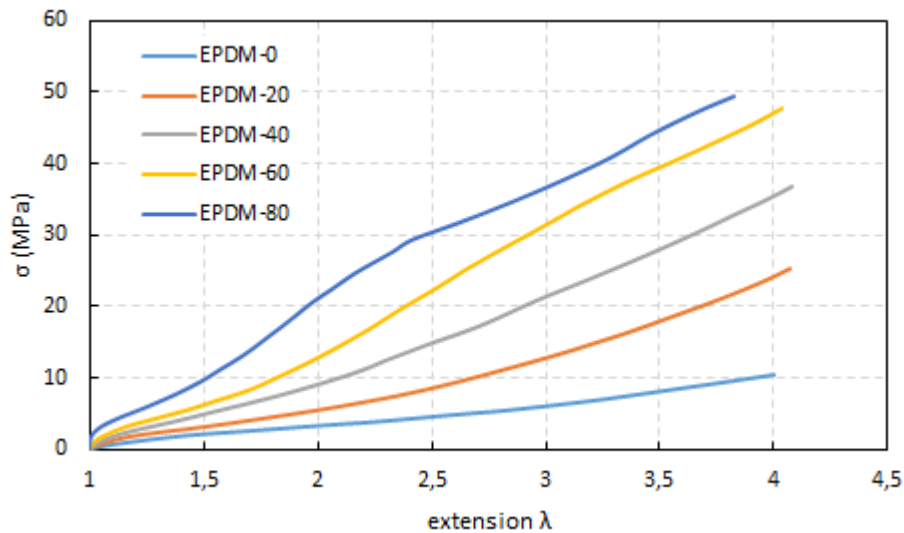


Figure I-6. Influence du taux de charge (20, 40, 60 et 80pce) sur les propriétés de rupture d'un EPDM (Candau et al., 2020).

Généralement les charges sont divisées en deux catégories, : les charges noires (noir de carbone) et les charges claires (silices, argiles...),

L'aspect renforçant des charges est modulé par trois principales caractéristiques : la surface spécifique, l'activité de surface et la structure.

I.2.3.a. La surface spécifique

On entend par surface spécifique, la surface de particule par unité de masse de particules, elle conditionne le contact effectif entre charge et matrice élastomère.

Considérée comme le paramètre d'influence le plus important dans le renforcement des élastomères, exprimé en mètre carré par gramme, il est inversement proportionnel à la dimension de la charge. Par conséquent, plus la charge est fine, plus son greffage est meilleur, conduisant ainsi à la création d'une suspension colloïdale charge-matrice aux propriétés mécaniques renforcées (cf. Figure I-7).

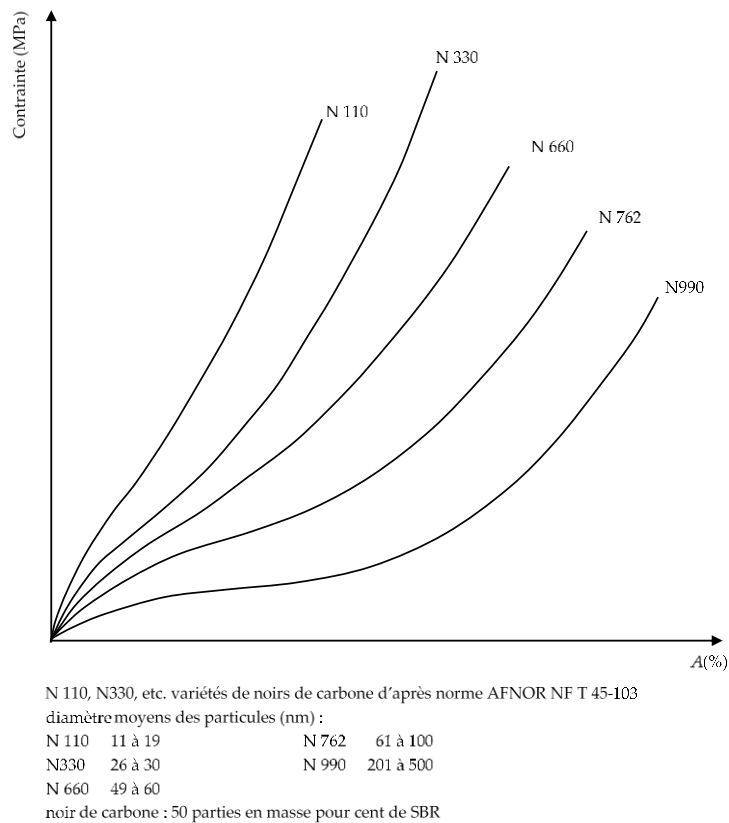


Figure I-7. Influence de la taille des particules de noirs de carbone sur les propriétés de rupture d'un SBR (Curchod and Alarcon-Lorca, 1983).

I.2.3.b. L'activité de surface

L'activité de surface peut être traduite en termes d'interactions physique et chimie entre charge et matrice, ou entre charge-charge.

Dans le cas des noirs de carbone, leurs surfaces sont complexes et composées de plusieurs groupements chimiques différents, la création de liaisons chimiques charge-charge est alors difficile. Pour la silice, en revanche, la surface est principalement composée de siloxane et de silanol, la rendant apte à interagir et former des liaisons hydrogènes fortes entre particules, provoquant la formation d'un réseau de charges difficiles à disperser et réduisant ainsi son effet renforçant. C'est pourquoi, bien que ce paramètre soit mal quantifié, son effet renforçant est clairement démontré (Fröhlich et al., 2005; Heinrich et al., 2002; Ramier, 2004).

I.2.3.c. La structure

On parlera plutôt de problème d'échelle, échelle structurale de la particule élémentaire, de l'agrégat, et de l'agglomérat qui n'est autre qu'une structuration à plus grande échelle de l'agrégat, chacune d'entre elles participant différemment à la réponse mécanique du matériau (Leblanc, 2002).

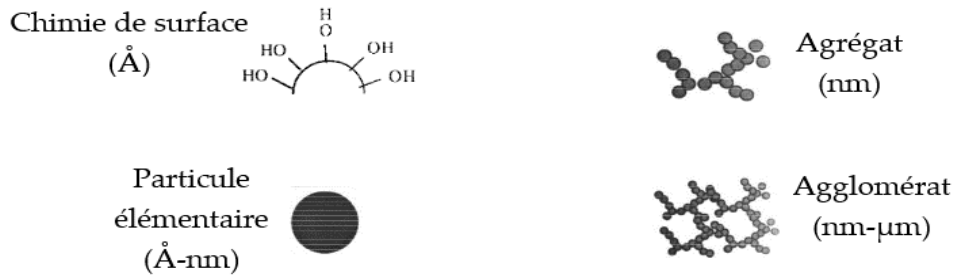


Figure I-8. Les différentes échelles morphologiques des charges

Ainsi selon la mise en œuvre du composite (matrice chargée), différents mécanismes de renforcement des charges peuvent être observés. La Figure I-9 schématise le comportement d'un élastomère chargé soumis à des déformations oscillatoires croissantes.

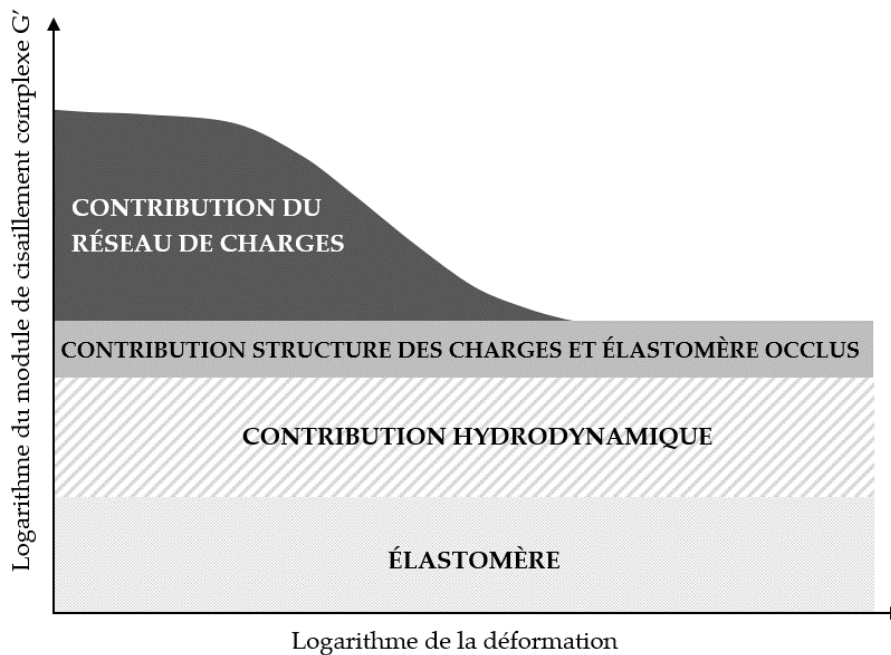


Figure I-9. Les différentes contributions au renforcement mécanique du composite (Majesté, 2017).

Suivant la fréquence et l'amplitude de la déformation ou de la contrainte appliquée, la réponse mécanique et rhéologique du composite est variable. Cela suggère que plusieurs mécanismes de renforcements participent au comportement macroscopique de l'élastomère chargé, ces différentes contributions étant principalement dues aux différentes structures présentes dans le matériau (cf. Figure I-8), et pouvant être interprétées de la manière suivante :

- Matrice élastomère : suivant sa nature et le taux de réticulation, sa contribution est constante quel que soit la fréquence ou l'amplitude de la déformation.

- Contribution hydrodynamique liée à l'incorporation de charges : visible en l'absence de réseau de charges (agrégats et agglomérats), elle représente l'impact direct qu'a la charge sur la rigidité du mélange. Guth et Gold (Guth and Gold, 1938) ont proposé une expression du module de cisaillement du mélange (cf. eq.(I.2)), basée sur l'équation d'Einstein (Einstein, 1906) qui traduit le comportement d'un fluide contenant une suspension de charges sphériques.

$$G' = G'_m (1 + 2.5\varphi_c + 14.1\varphi_c^2) \quad (I.2)$$

- Suivant l'interaction charge-élastomère qui est fonction de la structure des charges, l'apparition de couches élastomères rigides, liées aux charges (cf. Figure I-10.a) a pour conséquence une augmentation de la fraction effective de phase non déformable dans le système, contribuant ainsi au renforcement du composite.

- Lorsque le taux de charge devient important dans le mélange (seuil de percolation), l'hypothèse de formation d'un réseau de charges n'est plus négligeable, le réseau peut piéger et isoler une partie de la matrice élastomérique comme illustré sur la Figure I-10.d. Ceci conduit à la formation d'une nouvelle structure dans le mélange, influencent ainsi la réponse macroscopique (Fröhlich et al., 2005, p.; Heinrich et al., 2002; Kohls and Beaucage, 2002; Majesté, 2017).

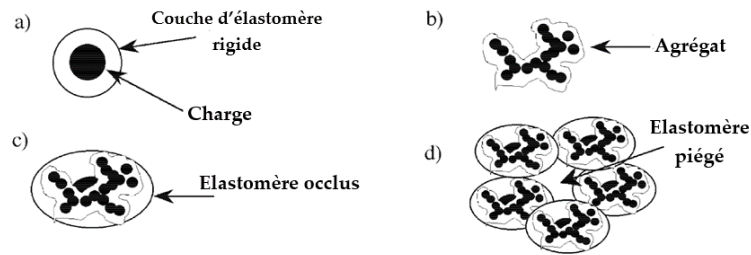


Figure I-10. Échelle structurale du composite matrice-charge (Kohls and Beaucage, 2002).

I.2.4. Les stabilisants

Quelle que soit son utilisation, le caoutchouc doit être en mesure de conserver ses propriétés mécaniques au cours du temps. Or, les élastomères sont sensibles à l'oxydation. L'oxygène, la lumière et la température sont autant de facteurs pouvant nuire à la structure du matériau. Pour y remédier, des stabilisants sont incorporés dans le caoutchouc, et ont pour rôle de réagir avec les radicaux ou produits d'oxydation générés par le processus d'oxydation de l'élastomère, empêchant ainsi ces derniers à interagir de nouveaux avec l'élastomère (Dubey et al., 1995).

I.2.5. Les plastifiants et autres ingrédients

Le rôle principal des plastifiants, est l'amélioration de l'opération de malaxage et de mise en œuvre des mélanges. Toutefois, ils peuvent être employés à des fins économiques, pour réduire la part d'élastomère dans le mélange. En contrepartie, une augmentation du taux de charge est nécessaire pour conserver des propriétés mécaniques suffisantes.

D'autres ingrédients peuvent être incorporés au mélange en fonction de propriétés voulues telles que :

- Les colorants, afin d'avoir un produit fini avec la coloration désirée ;
- Des agents gonflants, afin d'obtenir une structure alvéolaire ;
- Des agents ignifugeants etc...

I.3. L'Éthylène Propylène Diène Monomère (EPDM)

L'EPDM est un élastomère, il est le produit de la copolymérisation d'éthylène (PE), de propylène (PP) et d'un dernier composé qu'est le diène (cf. Figure I-11), d'où l'abréviation EPDM (éthylène-propylène-diène monomère). Ses propriétés varient en fonction de la proportion des éléments qui le composent. Il est capable d'avoir une bonne tenue élastique même à des taux d'extension élevés, de supporter des écarts importants de température ainsi que d'avoir une bonne résistance chimique envers l'oxydation et le vieillissement. C'est pourquoi, son usage est assez répandu en milieu industriel.

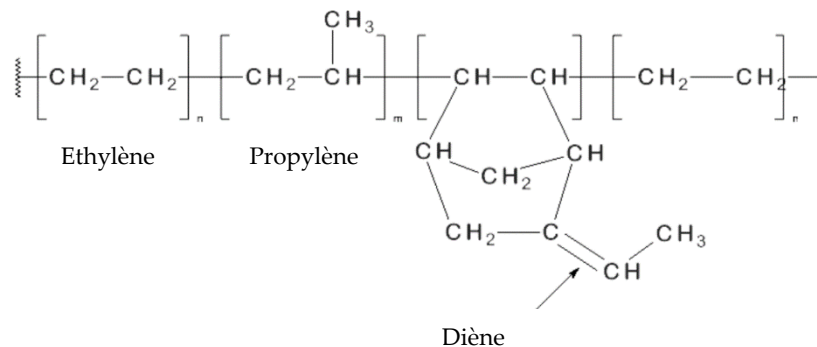


Figure I-11. Structure chimique de l'EPDM ou d'un de ces monomères

Les copolymères éthylène-propylène (EPM) et les terpolymères éthylène-propylène-diène (EPDM) sont parmi les caoutchoucs synthétiques les plus polyvalents. Les comonomères d'éthylène et de propylène donnent un squelette polymère saturé dans lequel les monomères diéniques non conjugués sont répartis de manière aléatoire. Les propriétés de ces élastomères peuvent être modifiées en ajustant la structure du copolymère, y compris le rapport éthylène/propylène, la teneur en diène, le poids moléculaire (distribution) et le degré de ramification. Dans les terpolymères EPDM commerciaux, le diène est principalement l'éthylidène norbornène (ENB) ou le dicyclopenta-diène (DCPD) (cf. Figure I-12). L'incorporation du diène introduit une insaturation dans l'EPDM, permet la vulcanisation au soufre et la réticulation au peroxyde.

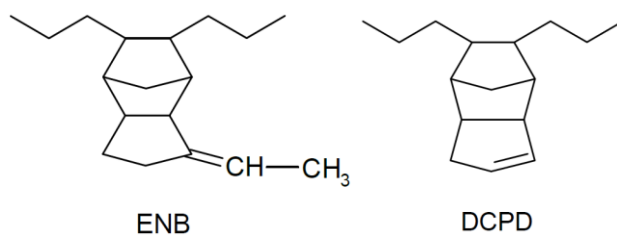


Figure I-12. Structure chimique des diènes les plus employés

Dans le cas d'une réticulation au soufre, à mesure que le nombre d'atomes de soufre dans les ponts inter-chaînes (réticulation) augmente, la stabilité thermique diminue en contre partie de la flexibilité du réseau, tel que décrit dans la partie I.2.2. Cela confère à cette technique l'avantage de pouvoir s'adapter à une large gamme de technologies et d'applications industrielles, mais souffre cependant de la rupture possible de la liaison S—S à des températures élevées. Ainsi pour des réseaux plus stables thermiquement, la réticulation au peroxyde est souvent privilégiée.

Dans le cas de copolymères éthylène-propylène (EPM), le schéma de réaction communément accepté pour la réticulation au peroxyde peut être décrit en plusieurs étapes conceptualisées ci-après. À des températures élevées, le peroxyde se décompose en radicaux, qui peuvent réagir avec les chaînes polymères par abstraction d'atomes d'hydrogène pour produire des macroradicaux :

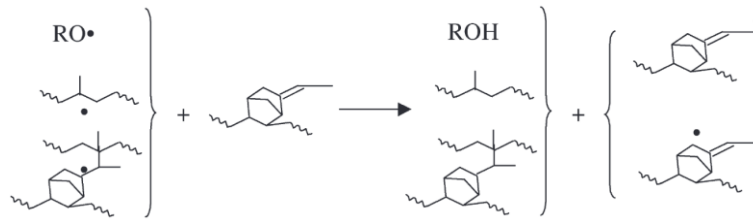


La combinaison de ces macroradicaux conduit à une réticulation entre les chaînes polymères :

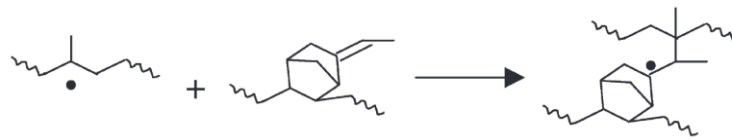


La réticulation au peroxyde de l'EPM est relativement inefficace, l'incorporation de diène améliore fortement le processus de réticulation. Dans l'EPDM, les radicaux

peuvent réagir avec les doubles liaisons associées aux diènes de deux manières : abstraction d'atomes d'hydrogène allylique (Orza et al., 2009) :



Ou addition à la double liaison :



Cette seconde voie est privilégiée lorsque la double liaison pour le groupement diène est facilement accessible (terminale), alors qu'une double liaison interne a tendance à réagir davantage via arrachage d'hydrogène. Les radicaux produits via la réaction d'addition subissent un transfert d'hydrogène, produisant de nouveaux macroradicaux qui peuvent s'ajouter à une autre liaison terminale pour produire une autre réticulation sans destruction radicalaire. Dans ces cas, l'efficacité de la réticulation au peroxyde devient relativement élevée (Orza et al., 2009).

Le caractère hydrocarboné de l'EPDM en combinaison avec le poids moléculaire élevé explique sa capacité à accueillir de grandes quantités de charges et d'huile sans créer d'instabilités de traitement et de perte inacceptable de propriétés physiques. En raison de la chaîne principale saturée (i.e. la partie éthylène-propylène), l'EPDM offre une excellente résistance à l'oxygène, à l'ozone, à la chaleur et à l'irradiation sans avoir besoin de grandes quantités de stabilisants. Par conséquent, l'EPDM convient aux applications extérieures et à haute température. L'EPDM a été utilisé dans de nombreuses applications, allant de l'étanchéité automobile (fenêtres, portes et coffre) au bâtiment et à la construction (profils, tôles de toit, tuyaux, tuyaux et joints).

II. Physique des matériaux élastomères

II.1. Origine physique de la réponse élastique

Considérons un échantillon soumis à une force de traction f qui engendre un allongement élastique infinitésimal $d\ell$. À des fins de simplification, nous nous plaçons dans le cas d'un processus isotherme et supposons que l'échantillon ne subit aucune variation de volume (conditions isochore). Dans ces conditions, les quantités de chaleur dQ et de travail dW échangées avec le milieu extérieur au cours du processus de déformation, s'écrivent :

$$dQ = T ds \quad (I.3)$$

et

$$dW = f d\ell \quad (I.4)$$

Où ds est la variation d'entropie.

La variation d'énergie interne du est exprimée à travers la première loi de la thermodynamique :

$$du = dQ + dW = T ds + f d\ell \quad (I.5)$$

Étant donné qu'il n'y a pas variation de volume, le potentiel thermodynamique décrivant le système est l'énergie libre :

$$\Psi = u - Ts \quad (I.6)$$

On en déduit à température constante :

$$d\Psi = d(u - Ts) = f d\ell \quad (I.7)$$

$d\Psi$ étant une différentielle totale exacte, f peut s'exprimer à température constante par la relation :

$$f = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \ell} \right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial \ell} \right)_T - T \left(\frac{\partial s}{\partial \ell} \right)_T \quad (\text{I.8})$$

L'équation (I.8) démontre qu'il y a deux contributions distinctes dans le processus de déformation : une variation d'énergie interne, d'une part, et une variation d'entropie, d'autre part.

La contribution énergétique résulte de l'interaction interatomique de la matière. En effet, si l'on considère que l'énergie potentielle décrivant l'interaction des atomes, résulte de l'énergie d'élongation ou de contraction $V(b_i)$ d'une liaison atomique i , de longueur b_i , et que l'état d'équilibre du système est caractérisé par la longueur de liaison b_{i0} , lorsque les forces extérieures sont nulles, l'allure de la courbe de variation de l'énergie du système peut être approximée par une parabole, ce qui conduit qu'aux très faibles déformations, $V(b_i)$ peut s'écrire sous la forme :

$$V(b_i) = \frac{K_b}{2} (b_i - b_{i0})^2 \quad (\text{I.9})$$

Toujours à faible déformation, l'énergie de déformation $V(\theta_j)$ d'un angle de valence entre la valeur d'équilibre θ_{j_0} et la valeur θ_j est déduit et s'écrit sous la forme de :

$$V(\theta_j) = \frac{K_\theta}{2} (\theta_j - \theta_{j_0})^2 \quad (\text{I.10})$$

À partir de ces expressions, l'énergie d'une liaison ou d'un angle de valence peut être approché par celle d'un ressort de constante de raideur K_b et K_θ , respectivement. Il est à noter au passage que les déformations angulaires se produisent les premières du fait de la faible raideur des angles de valence $K_b \gg K_\theta$.

À la différence de la réponse énergétique, la réponse entropique est spécifique aux matériaux polymères, et résulte des changements conformationnels de la matière sous l'action des forces extérieures, la mobilité moléculaire est essentielle pour que ces changements puissent s'opérer, c'est pourquoi on ne peut observer ce type de comportement (élasticité entropique) qu'à des températures supérieures à la T_g .

La Figure I-13 schématise la réponse mécanique en fonction de la température d'un échantillon de caoutchouc naturel réticulé au soufre, soumis à un taux d'élongation égale à 3.5. On remarque qu'au-dessus de la T_g , c'est le caractère entropique qui contribue à la majeure partie de la réponse mécanique, la contribution d'énergie interne dans cet état est très réduite et peut-être révélée par extrapolation de la courbe à 0 Kelvin. Ainsi, la réponse énergétique ne peut être perçue dans les polymères qu'à des conditions de très basses températures (Kurt H. Meyer and Ferri, 1935).

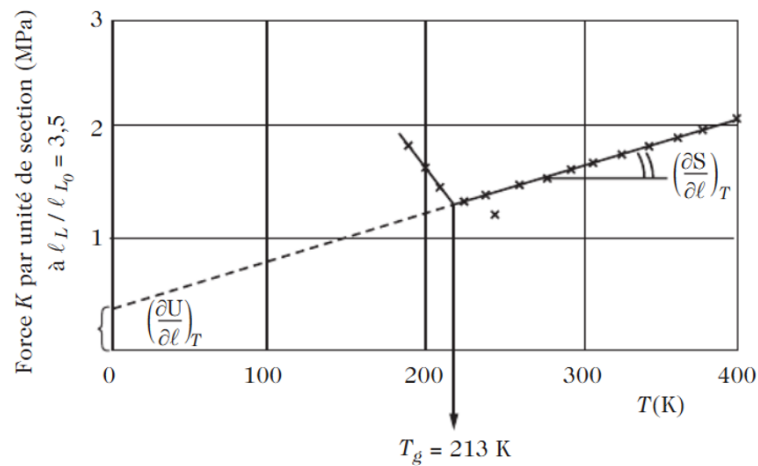


Figure I-13. Contribution énergétique et entropique au-dessus de la T_g d'un échantillon de caoutchouc réticulé au soufre (Kurt H. Meyer and Ferri, 1935).

II.2. L'élasticité entropique (Hyperélasticité)

II.2.1. Élasticité d'une chaîne

Soit une chaîne constituée de N liaisons de longueur l . La distance quadratique moyenne $\langle r_0 \rangle$ entre les deux extrémités de la chaîne est donnée par :

$$\langle r_0 \rangle = Nl^2 \quad (\text{I.11})$$

À partir de l'équation (I.11), on en déduit que la distance entre les extrémités de la chaîne est $\langle r_0 \rangle^{1/2} = N^{1/2}l$, cette dernière est largement inférieure à la longueur de la chaîne complètement dépliée $r_e = Nl$. Ainsi, on en déduit que la chaîne est repliée sur elle-même et peut être représentée par une pelote statistique (cf. Figure I-14).

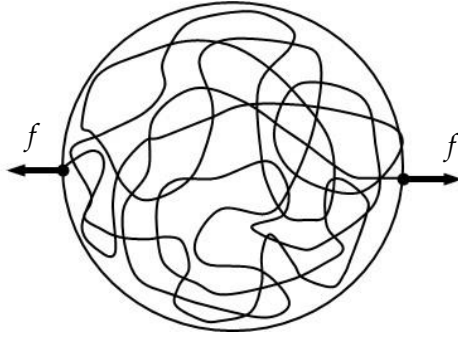


Figure I-14. Conformation d'une chaîne en pelote statistique.

Dans un caoutchouc vulcanisé, les molécules d'origine sont reliées entre elles en certains points de manière à former un réseau. Les points de réticulation restreignent ainsi le mouvement des extrémités des chaînes du réseau à un petit élément de volume au voisinage immédiat de certains points. Cette hypothèse peut être traitée en supposant qu'une extrémité de la chaîne est fixée à l'origine O tandis que l'autre est confinée à un élément de petit volume dv au voisinage du point P à une distance r de O . En présence de cette restriction, le nombre de conformations disponibles pour la chaîne est proportionnel à la densité de probabilité p définie par l'éq.(I.12) multipliée par la taille de l'élément de volume dv .

$$p = \left(\frac{3}{2\pi \langle r_0 \rangle} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{3r^2}{2 \langle r_0 \rangle} \right) \quad (\text{I.12})$$

Dans le cas où la rotation autour des liaisons de la chaîne moléculaire peut être considérée comme illimitée, l'énergie interne de la molécule sera la même pour toutes les conformations, et l'énergie libre de Helmholtz sera déterminée uniquement par le terme d'entropie. Selon les principes généraux de la thermodynamique statistique, tels que développés par Boltzmann, l'entropie sera proportionnelle au logarithme du nombre de configurations possibles correspondant à tout état spécifié. Ainsi, l'entropie s de la chaîne s'écrit :

$$s_{ch} = k \ln p = c - \frac{3kr^2}{2 \langle r_0 \rangle} \quad (\text{I.13})$$

Où k est la constante de Boltzmann et c une constante arbitraire qui inclut l'élément de volume dv . Dans tout problème réel, nous ne nous intéressons qu'à la différence d'entropie entre deux états, la constante c n'a donc pas d'importance (Guth and Mark, 1934; Kuhn, 1934).

L'équation précédente prouve bien que l'entropie constitue le mécanisme traduisant le comportement hyperélastique des matériaux élastomères. En effet, lorsqu'une force est appliquée, la pelote se déroule $r > \langle r_0 \rangle^{1/2}$, son entropie s'en retrouve réduite. Lorsque la force n'est plus appliquée, l'entropie augmente à nouveau et la pelote se contracte : $r \rightarrow \langle r_0 \rangle^{1/2}$.

À partir de l'équation (I.8) et (I.13), on peut en déduire l'effort f , nécessaire au maintien des extrémités de la chaîne l'une de l'autre à une distance r :

$$f = \frac{3kTr}{\langle r_0 \rangle} \quad (\text{I.14})$$

L'équation (I.12) est d'une importance fondamentale dans la théorie statistique de l'élasticité caoutchoutique. Sa forme est celle de la fonction d'erreur gaussienne, qui est fréquemment utilisée dans les problèmes statistiques concernant la superposition d'effets aléatoires. Cependant, il est important de noter que cette forme n'est qu'approximative, car sa dérivation implique l'hypothèse que la distance r entre les extrémités de la chaîne n'est pas comparable à la longueur maximale ou complètement étendue Nl de la chaîne : $r \ll Nl$, la région précise sur laquelle cette approximation peut être considérée comme valide dépendra de la précision requise dans chaque cas particulier. Pour des extensions importantes de la chaîne où la distribution gaussienne ne peut être considérée, la théorie non gaussienne plus précise est employée et où la fonction densité de probabilité $p(r)$ est écrite sous la forme logarithmique suivante :

$$\ln p(r) = c - N \left(\frac{r}{r_e} \beta + \ln \frac{\beta}{\sinh \beta} \right) \quad (\text{I.15})$$

Où $\beta = \mathcal{L}^{-1}\left(\frac{r}{r_e}\right)$ et $\mathcal{L}^{-1}(x)$ est la fonction inverse de Langevin ($\mathcal{L}(x) = \coth x - \frac{1}{x}$).

L'expression de l'entropie s de la chaîne peut donc être aisément calculée :

$$s_{ch} = k \ln p(r) = c - kN \left(\frac{r}{r_e} \beta + \ln \frac{\beta}{\sinh \beta} \right) \quad (\text{I.16})$$

On en déduit l'effort f :

$$f = \frac{kT}{b} \mathcal{L}^{-1}\left(\frac{r}{r_e}\right) \quad (\text{I.17})$$

La Figure I-15 montre la réponse mécanique de la chaîne selon les deux théories : Gaussienne et non Gaussienne. On remarque, que les deux réponses coïncident aux faibles extensions et divergent aux extensions moyennes à élevées. En effet, la différence réside dans le fait que la statistique non Gaussienne admet une extensibilité maximale que peut supporter la chaîne ($r_e = Nb$). Ainsi, pour des valeurs d'extension élevée, les efforts internes deviennent importants et tendent vers l'infini au voisinage de l'extensibilité limite. Contrairement à la statistique non Gaussienne, la distribution Gaussienne n'admet pas d'extensibilité maximale de la chaîne, les efforts sont proportionnels aux déformations, et peuvent croître infiniment ce qui n'a pas de sens physique. La théorie n'est donc valable que si la distance entre les extrémités de la chaîne reste faible devant sa longueur complètement déployée. En pratique, on admet que la distance r ne doit pas dépasser un tiers environ la longueur de la chaîne déployée. Pour des extensions de chaîne plus élevées, l'approximation gaussienne devient de plus en plus imprécise et doit être remplacée par une fonction de distribution non Gaussienne (Kausch, 2001; Kuhn and Grün, 1942; Kurt H. Meyer and Ferri, 1935; Treloar, 1975).

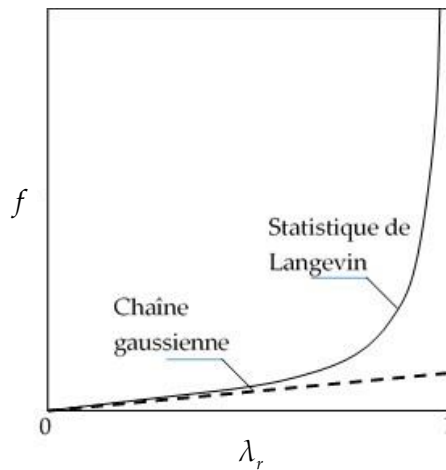


Figure I-15. Évolution de la force de tension sur une chaîne selon la statistique Gaussienne et celle de Langevin (non Gaussienne).

II.2.2. Elasticité d'un réseau

Le réseau polymère constitué de chaînes initialement orientées de manière aléatoire s'arrange sous l'effet d'une déformation, faisant varier l'allongement des différentes chaînes en fonction de leurs orientations. Ainsi, pour passer du comportement d'une chaîne à celui d'un réseau de chaînes réticulées, la force globale est obtenue en intégrant les contributions individuelles des différentes chaînes. Le traitement statistique du réseau est similaire dans son principe au traitement de la chaîne, il faut d'abord calculer l'entropie de l'ensemble des chaînes en fonction de l'état de déformation macroscopique, d'en dériver l'énergie libre ou énergie de déformation. A partir d'une énergie de déformation correspondant à un état de déformation donné les contraintes associées sont alors aisément déduites par l'application de la mécanique des milieux continus.

Pour ce faire, il est nécessaire d'indiquer certaines hypothèses générales, dont les principales sont :

- Le réseau contient n chaînes par unité de volume ;
- Les nœuds de réticulation suivent la déformation macroscopique (hypothèse de déformation affine)

- Toutes les chaînes n participent toutes de manière identique au nombre d'états conformationnels que peut avoir le réseau, de telle sorte que l'entropie du réseau $s_{\text{rés}}$ puisse s'écrire simplement :

$$S_{\text{rés}} = n S_{\text{ch}} \quad (\text{I.18})$$

- Le réseau se déforme sans variation de volume

La théorie originale sur les réseaux est basée sur les travaux de Kuhn (Kuhn, 1934; Kuhn and Grün, 1942) et dont le modèle suppose une déformation affine (les nœuds de réticulations suivent la déformation macroscopique). L'élasticité résulte alors des nombreuses conformations et fluctuations que peuvent avoir les chaînes entre ces nœuds (cf. Figure I-16).

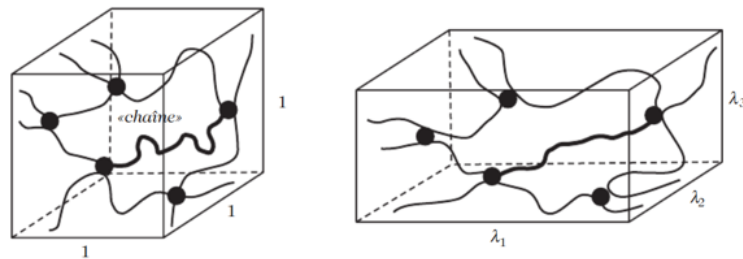


Figure I-16. État déformé et non déformé d'un réseau affine (Halary et al., 2008).

L'entropie peut être exprimée pour un réseau non déformé de volume unité de la manière suivante :

$$s_0 = c - \frac{3nkr^2}{2\langle r_0 \rangle} = c - \frac{3nk}{2\langle r_0 \rangle} (x_0^2 + y_0^2 + z_0^2) \quad (\text{I.19})$$

Et celle du réseau déformé par :

$$s = c - \frac{3nk}{2\langle r_0 \rangle} (\lambda_1^2 x_0^2 + \lambda_2^2 y_0^2 + \lambda_3^2 z_0^2) \quad (\text{I.20})$$

La variation d'entropie entre ces deux états s'écrit donc :

$$\Delta s = -\frac{3nk}{2\langle r_0 \rangle} (r^2 - r_0^2) \quad (\text{I.21})$$

L'hypothèse d'isotropie du matériau au repos implique que :

$$x_0^2 = y_0^2 = z_0^2 = \frac{r_0^2}{3} \quad (\text{I.22})$$

Ce qui permet de réécrire l'éq.(I.21) sous la forme suivante :

$$\Delta s = -\frac{nk}{2}(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (\text{I.23})$$

L'énergie libre d'Helmholtz peut être obtenu directement à partir de l'équation (I.23). En supposant, conformément aux principes de base de la théorie caoutchoutique, qu'il n'y a pas de changement d'énergie interne lors de la déformation, nous avons :

$$W = -T\Delta s = \frac{nkT}{2}(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (\text{I.24})$$

Où W représente le travail de la déformation ou l'énergie libre stockée élastiquement par unité de volume, et qui est communément appelée fonction densité d'énergie de déformation.

Il est plus pratique d'écrire l'équation (I.24) sous la forme :

$$W = \frac{nkT}{2}(I_1 - 3) \quad (\text{I.25})$$

Avec I_1 le premier invariant du tenseur des dilatations ($I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2$).

L'expression (I.25) est la plus simple des formes que peut avoir un modèle de comportement hyperélastique isotrope et incompressible, et est appelé modèle néo-Hookéen.

Considérons le cas d'une traction uniaxiale conduisant à un taux d'élongation λ_1 . Compte tenu de l'hypothèse d'incompressibilité du polymère, les taux d'allongement transversaux sont :

$$\lambda_2 = \lambda_3 = \lambda_1^{-1/2} \quad (\text{I.26})$$

La densité d'énergie de déformation s'écrit alors :

$$W = \frac{nkT}{2} \left(\lambda_1^2 + \frac{2}{\lambda_1} - 3 \right) \quad (\text{I.27})$$

La contrainte nominale dans le réseau peut être calculée :

$$P = \frac{dW}{d\lambda_1} = nkT \left(\lambda_1 - \frac{1}{\lambda_1^2} \right) \quad (\text{I.28})$$

Le terme " nkT " correspond au module de cisaillement G .

Dans l'hypothèse d'incompressibilité du réseau élastomère, le coefficient de poisson ν est égal à 0.5, par conséquent, le module de cisaillement équivaut à $G = \frac{E}{3} = nkT$. Ainsi, à travers l'expression (I.29), une simple mesure de module permet de connaître la masse molaire entre nœuds de réticulation.

$$G = \frac{\rho RT}{M_c} \quad (\text{I.29})$$

Avec ρ la masse volumique du réseau, R la constante des gaz parfaits et M_c la masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation.

Le modèle de réseau fantôme a été présenté par James et Guth (James and Guth, 1943) de manière formelle en 1947 (James, 1947). Comparé au modèle affine, ce modèle prend en compte, en plus de la possible conformation des chaînes, la possible fluctuation de leurs jonctions.

Cette fluctuation est introduite sous la forme d'une fonctionnalité des nœuds f , c'est-à-dire le nombre moyen de chaînes se raccordant aux nœuds.

L'énergie libre de déformation peut donc être réécrit sous la forme suivante :

$$W = \frac{nkT}{2} \left(1 - \frac{2}{f} \right) (I_1 - 3) \quad (\text{I.30})$$

La Figure I-17 montre une comparaison des modèles affine et fantôme avec les données expérimentales d'un caoutchouc naturel. S'ils permettent de prendre en compte un certain nombre de phénomènes, il reste que la prédiction des tendances n'est pas satisfaisante.

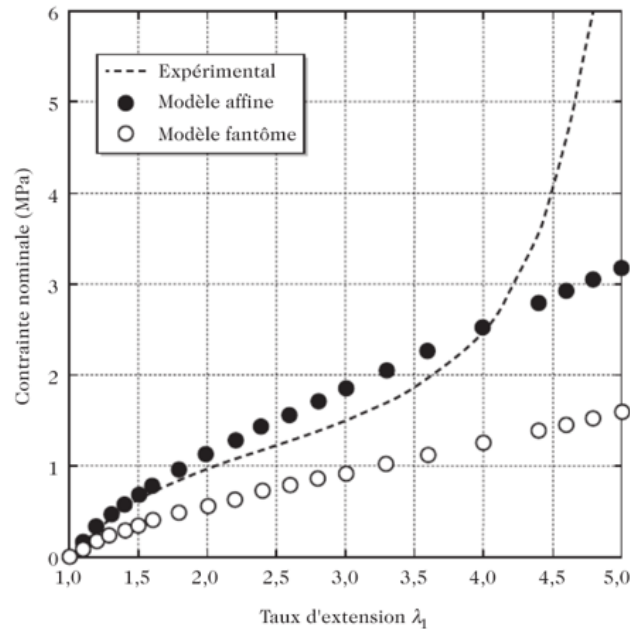


Figure I-17. Comparaison des lois de comportement issues des réseaux affines et fantôme avec les données expérimentales d'un caoutchouc naturel (Halary et al., 2008).

L'entropie du réseau élastomère dans le cas de l'approximation gaussienne est estimée en se basant sur l'isotropie du matériau et est donc exprimée en fonction des seules déformations principales. Dans le cadre de la distribution non Gaussienne, l'entropie est exprimée autrement en utilisant d'autres hypothèses, notamment des hypothèses géométriques. Le modèle le plus simple du réseau non Gaussien est le modèle à trois chaînes (cf.

Figure I-18), et est basé sur l'hypothèse que le réseau peut être remplacé par trois ensembles indépendants de chaînes parallèles aux axes du système de coordonnées rectangulaires tel que représenté dans la

Figure I-18.

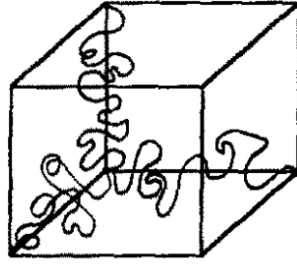


Figure I-18. Représentation géométrique du modèle non Gaussien appelé trois chaînes
(Treloar, 1975).

Supposons qu'à l'état non contraint les vecteurs r des trois chaînes se trouvent respectivement le long des axes Ox , Oy et Oz , et que chacune d'elles a une longueur initiale r_0 . On suppose une déformation affine c'est à dire que les chaînes subissent des déformations identiques aux déformations macroscopiques. Pour une simple extension λ dans la direction Ox , les vecteurs r des trois chaînes à l'état déformé deviennent :

$$r_x = \lambda r_0 \quad \text{and} \quad r_y = r_z = r_0 \lambda^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{I.31})$$

Nous pouvons maintenant introduire l'entropie non Gaussienne des trois chaînes s_x , s_y et s_z . Puisque $s_y = s_z$ l'entropie totale à l'état déformé sera donc donnée par :

$$s_x + 2s_y = -kN \left\{ \frac{r_0 \lambda}{r_e} \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{r_0 \lambda}{r_e} \right) + \ln \frac{\mathcal{L}^{-1} (r_0 \lambda / r_e)}{\sinh \mathcal{L}^{-1} (r_0 \lambda / r_e)} \right\} - 2kN \left\{ \frac{r_0 \lambda^{-1/2}}{r_e} \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{r_0 \lambda^{-1/2}}{r_e} \right) + \ln \frac{\mathcal{L}^{-1} (r_0 \lambda^{-1/2} / r_e)}{\sinh \mathcal{L}^{-1} (r_0 \lambda^{-1/2} / r_e)} \right\} \quad (\text{I.32})$$

Si n est le nombre de chaînes par unité de volume, l'entropie totale s par unité de volume sera de $(n/3)(s_x + 2s_y)$. Si s_0 est l'entropie à l'état non déformé, la fonction densité d'énergie de déformation devient :

$$W = -T \left(\frac{n}{3} (s_x + 2s_y) - s_0 \right) \quad (\text{I.33})$$

La contrainte en traction uniaxiale peut donc être déduite :

$$P = \frac{dW}{d\lambda} = -\frac{nT}{3} \frac{d(s_x + 2s_y)}{d\lambda} \quad (\text{I.34})$$

Après quelques simplifications ($r_0/r_e = \sqrt{N}$) et en substituant (I.32) dans (I.34) l'expression des contraintes dans le réseau peut être simplifiée à :

$$\sigma = \frac{nkT}{3} \sqrt{N} \left\{ \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{\lambda}{\sqrt{N}} \right) - \lambda^{-3/2} \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{1}{\sqrt{\lambda N}} \right) \right\} \quad (\text{I.35})$$

La réponse mécanique en traction uniaxiale du modèle à 3 chaînes est représentée sur la Figure I-19 pour trois valeurs différentes de N . La forte courbure vers le haut à des extensions élevées est la conséquence directe de l'extensibilité limitée des chaînes, comme on peut le voir en comparant ces courbes avec la courbe du modèle utilisant la statistique Gaussienne. Le taux d'extension maximal du réseau, comme celui de la chaîne unique, est égal à la racine carrée du nombre de segment de Kuhn formant la chaîne : \sqrt{N} . La réponse mécanique des réseaux modélisés à travers la statistique non Gaussienne est ainsi déterminée par deux paramètres, le premier, n , définit la raideur ou la rigidité du réseau dans la région des déformations faibles à modérées, tandis que le second N , qui est spécifique à la théorie non Gaussienne, contrôle le comportement dans la région de déformations élevées et l'extensibilité ultime du réseau (Halary et al., 2008; James and Guth, 1943; Marckmann and Verron, 2006; Treloar, 1975).

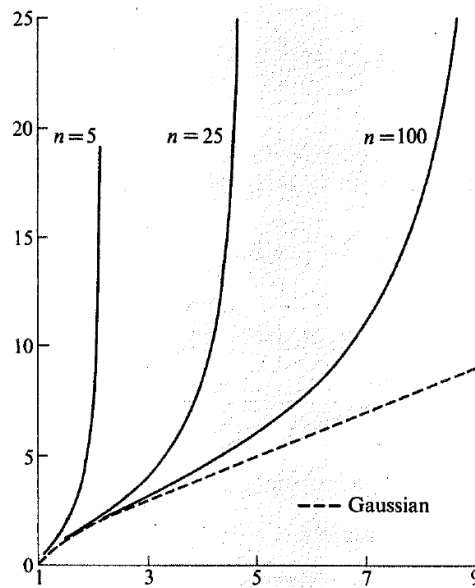


Figure I-19. Courbes de contraintes non gaussiennes du modèle à trois chaînes

Depuis 1940, de très nombreuses fonctions ont été proposées pour formuler la densité d'énergie de déformation W , ils peuvent être classés en deux grandes familles : les modèles dit phénoménologiques (Mooney, 1948, 1940; Ogden, 1972; Rivlin, 1948; Treloar, 1943), fondés sur des développements mathématiques qui visent à la reproduction fidèle des résultats expérimentaux, et les modèles dit micromécaniques, qui reposent sur la physique statistique des chaînes et réseau polymères (Arruda and Boyce, 1993; Heinrich et al., 1988). Ils seront brièvement abordés dans le Chapitre IV.

II.2.3. Effet Mullins

La Figure I-20 schématise la réponse mécanique d'un élastomère chargé (SBR-50phr) soumis à plusieurs cycles de chargements. La non-superposition des trajets de chargements observée, est appelé effet Mullins (Mullins, 1969). Il est caractérisé physiquement par une perte de rigidité analogue à de l'endommagement, et est caractéristique des élastomères chargés ou qui cristallisent sous chargement, celui-ci étant proportionnel au taux de charges incorporées.

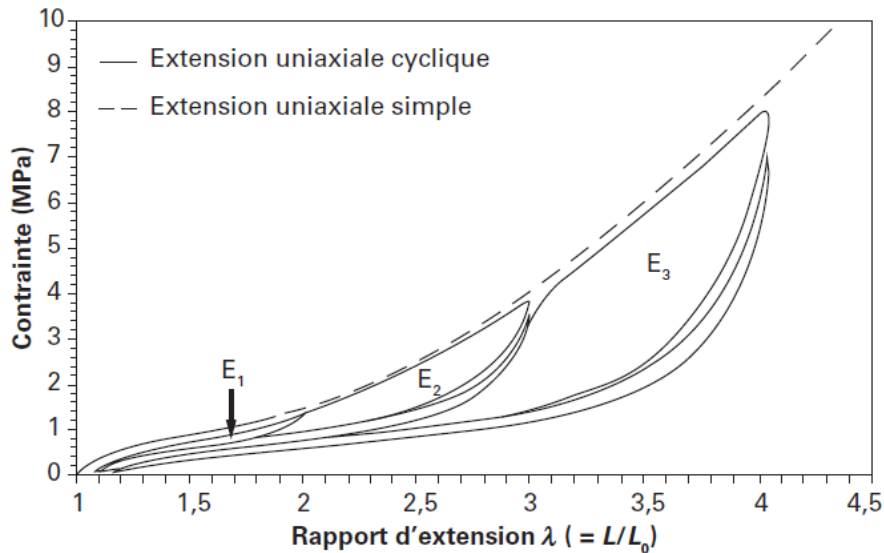


Figure I-20. Courbe contrainte-déformation typique pour un SBR chargé de 50phr de noir de carbone soumis à une extension uniaxiale simple et à une extension uniaxiale cyclique avec augmentation de la déformation maximale tous les 5 cycles (Diani et al., 2009).

Ainsi, lorsqu'on déforme un élastomère chargé, une déformation rémanente est observée, sa valeur étant fonction de la température et de la vitesse de chargement. Le matériau peut recouvrer partiellement son état initial en le laissant au repos suffisamment longtemps, ou en accélérant le processus par chauffage : il ne s'agit donc pas d'un mécanisme irréversible, de type plasticité par exemple, mais plutôt une combinaison de la viscoélasticité du matériau et de l'effet Mullins.

L'interprétation physique de ce phénomène n'est toujours pas clairement définie (Harwood et al., 1965; Rigbi, 1980). Néanmoins, des explications peuvent être données à partir de plusieurs origines et échelles structurales.

L'une des interprétations qui peut être donnée au phénomène est l'effet que peut avoir le coulisement des chaînes élastomères sur la surface des charges. En effet, lors d'un premier cycle, les liens physiques qui existent entre surfaces de charges et chaînes change de position, permettant ainsi à ces dernières de se mouvoir et de coulisser, ce changement fait que les liens physiques agissent sur de nouveau segment de la chaîne, modifiant ainsi l'entropie du matériau, qui peut être restituée au bout d'un certain

temps ou par une augmentation de la température. Cette théorie vérifie donc le caractère réversible de l'effet Mullins.

Une seconde approche suppose que le matériau formé d'agrégats, entourés d'une première couche d'élastomère rigide GH (Glassy hard), et d'une seconde couche SH (Sticky Hard), qui est fortement contrainte en raison de sa proximité avec les particules, le tout baignant dans une matrice caoutchoutique réticulée (cf. Figure I-21). Dans un état initial non déformé, les couches externes SH ne sont pas en contact, à travers les mouvements induits par un premier chargement. Les couches s'orientent pour former un réseau continu SH, qui lorsque le chargement cesse, conserve une partie de la contrainte, le reste étant attribué à la matrice élastomère. Si au cycle suivant, la valeur du chargement est inférieure au précédent, c'est la matrice qui supporte le chargement, alors qu'en cas de dépassement du chargement précédent, le réseau SH continue sa formation et transmet à nouveau la contrainte dans le matériau. Le recouvrement caractérisant l'effet Mullins, est censé trouver sa source des forces entropiques de la phase SH (Diani et al., 2009).

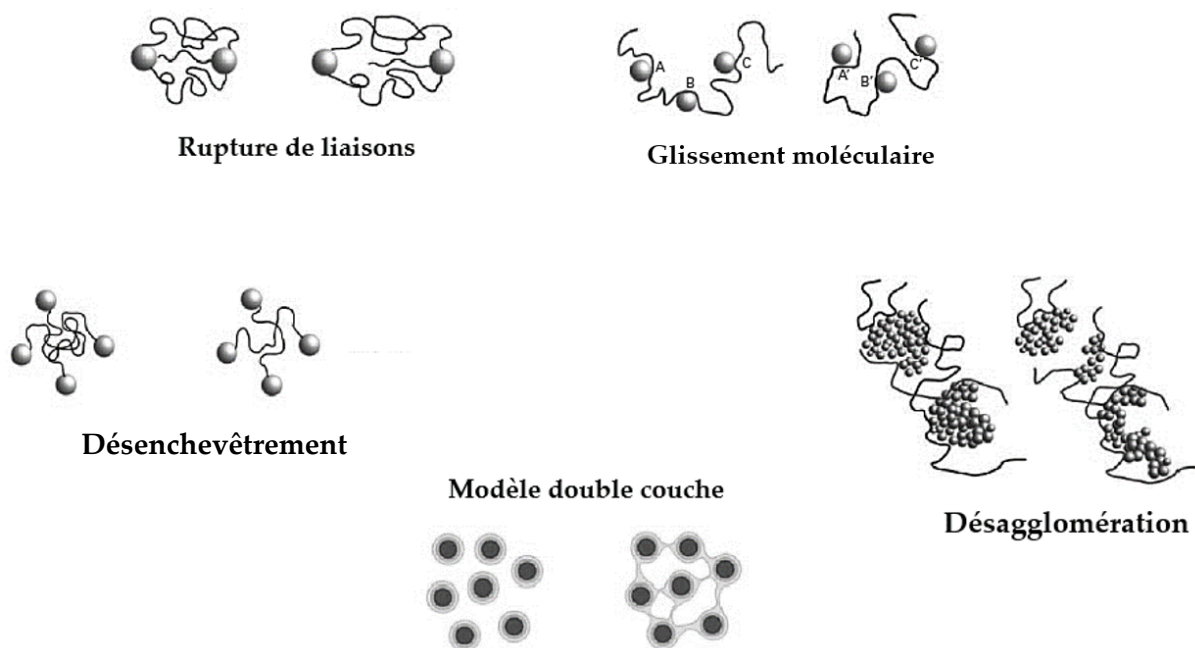


Figure I-21. Interprétation physique de l'effet Mullins (Majesté, 2017).

En conclusion, si de nombreuses interprétations de l'effet Mullins ont été proposées, aucun consensus général n'a été trouvé sur la source physique du phénomène, son explication devant tenir compte de la contribution de différents mécanismes, aux différentes échelles structurales.

III. Elastomère en environnement radio-thermo-oxydant

III.1. Interaction rayonnement matière

Lorsqu'un matériau élastomère dans son environnement fonctionnel est soumis à des radiations, il a tendance à se dégrader plus rapidement, en raison des rayonnements qui agissent sur les liaisons du réseau macromoléculaire. On distingue deux types de radiations, particulières (ions, électrons, neutrons, protons ...), et électromagnétiques (rayons X, rayons γ , UV...). Elles sont caractérisées en énergie par mole de quanta w .

$$w \approx \frac{120}{\kappa} \quad (\text{I.36})$$

Avec w en kJ.mol^{-1} et κ la longueur d'onde en μm .

La plupart des matériaux polymères ont une énergie de dissociation des liaisons comprise entre 300 et 500 kJ.mol^{-1} , et entre 140 et 180 kJ.mol^{-1} pour les liaisons peroxydes, espèces particulièrement importantes dans les mécanismes d'oxydation. En contrepartie l'énergie par mole de quanta w avoisine 10^7kJ.mol^{-1} pour les rayons X, $1.2 \cdot 10^8 \text{kJ.mol}^{-1}$ pour les rayons γ (^{60}Co), ou environ 400 kJ.mol^{-1} pour les UV, grandeurs largement suffisantes pour dissocier n'importe quelle liaison dans le polymère à la condition que ce dernier absorbe le rayonnement. En effet, il arrive que certains motifs monomères n'absorbent pas les UV, et restent étonnamment stables en atmosphère inerte. À l'inverse, les radiations ionisantes (rayons X, γ , neutron etc.) ne font pas d'exception et sont absorbées par tous les types de groupements polymères. Ainsi, on en déduit que la contribution de chaque groupement dans la production de radicaux est approximativement proportionnelle à sa concentration. Dans la suite du document,

nous ne considérerons que les rayonnements de type γ (Foos et al., 2001; Jacques Verdu, 2012).

III.2. Grandeurs caractérisant le rayonnement

Considérons un substrat de forme plane, d'épaisseur L , sa surface est exposée à des irradiations d'intensité w ($\text{J.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

On désigne par d la dose, elle correspond à la quantité d'énergie absorbée par unité de masse (J.kg^{-1}). Son unité est le Gray (Gy).

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J.kg}^{-1} = 100 \text{ rad}$$

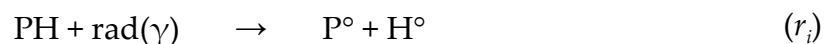
Le débit de dose I , désigne l'intensité d'énergie absorbée par unité de temps ($\text{J.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$), son unité est le kGy.h^{-1} .

Le rendement radiochimique g , caractérise le nombre d'actes radiochimiques par unité d'énergie absorbée. Soit une espèce i détruite par irradiation, de concentration c_i , le rendement radiochimique g (mol J^{-1}) est défini par (Richaud and Verdu, 2011) :

$$\frac{dc_i}{dt} = -g_i \rho I \quad (\text{I.37})$$

III.3. Processus élémentaire radiochimique

Lorsqu'un échantillon est soumis à des rayonnements ionisants, les électrons de ces atomes se font éjectés et leurs recaptures conduits à avoir des molécules très instables qui évoluent très rapidement, menant ainsi à la rupture de liaisons et à la création de radicaux libres. Cette étape est appelée processus d'amorçage radiochimique et son schéma mécanistique est représenté par la réaction (r_i) (Lacoste and Carlsson, 1992; Rouif, 2008; Schnabel, c1981.).



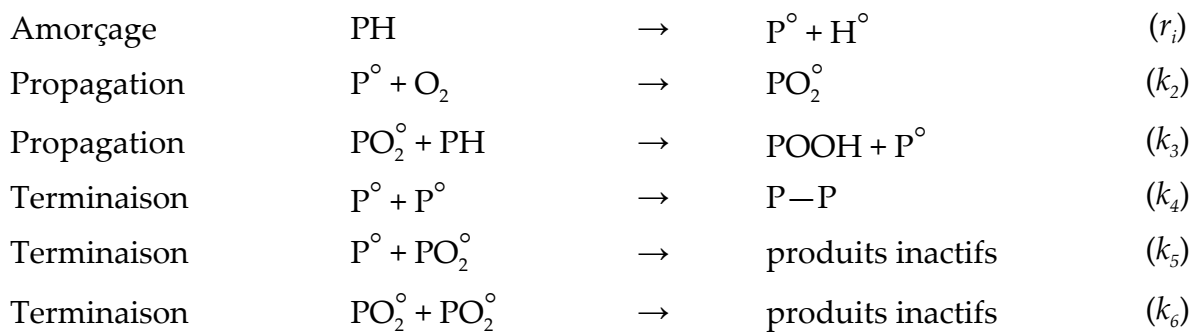
La vitesse de formation des radicaux r_i peut être calculée :

$$r_i = g(\dot{R}) \times I \quad (\text{I.38})$$

III.4. Radio-oxydation des polymères

La conséquence première de l'absorption des rayonnements par un polymère est la création de radicaux. Ces radicaux, sont extrêmement réactifs en présence de dioxygène en raison de leurs fortes affinités moléculaires. C'est pourquoi ce type de phénomène est communément appelée radio-oxydation.

La radio-oxydation est décrite comme un mécanisme réactionnel en chaîne en trois étapes (amorçage, propagation et terminaison), dont un modèle simplifié décrivant les mécanismes généraux est présenté ci-dessous (Bolland and Gee, 1946a).



Ou PH désigne la chaîne macromoléculaire, PO_2° le radical peroxy, POOH l'hydropoxyde et P° les macroradicaux. Pour simplifier, on fait l'hypothèse qu'une espèce dite moyenne (P°) représente les différents macroradicaux qui pourraient exister dans un copolymère tel que l'EPM, ou un terpolymère tel que l'EPDM. Dans le cas contraire toute analyse cinétique s'avère complexe (Dély, 2005).

La première étape, c'est-à-dire l'étape d'amorçage radiochimique (r_i) a la particularité d'être directement proportionnelle au débit de dose I (équation (I.38)) et est indépendante de la structure du polymère, contrairement à la propagation et à la terminaison qui sont spécifiques à la structure du polymère (Audouin, 2012).

III.5. Thermo-oxydation des polymères

Les processus de thermo-oxydation des matériaux polymères restent similaires dans les grandes lignes (propagation et terminaison) au processus de radio-oxydation, la grande différence se trouvant essentiellement au niveau du processus d'amorçage. En effet, les processus thermo-chimiques sont sélectifs et cette sélectivité est liée à l'énergie des liaisons interatomiques des motifs monomères qui sont à l'origine de la formation des radicaux par rupture de liaison. On peut distinguer trois types de liaison, liaison C–H primaire ($E=390 \text{ kJ.mol}^{-1}$), liaison C–C ($E=350 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et la liaison O–O ($E=150 \text{ kJ.mol}^{-1}$). On constate donc que les hydroperoxydes POOH sont les principaux amorceurs de l'oxydation (Audouin et al., 2003).

Le schéma mécanistique de la thermo-oxydation est détaillé ci-dessous (Bolland and Gee, 1946a).

- Amorçage :

Décomposition des hydroperoxydes (unimoléculaire) : la réaction ci-dessous correspond à une réaction bilan.

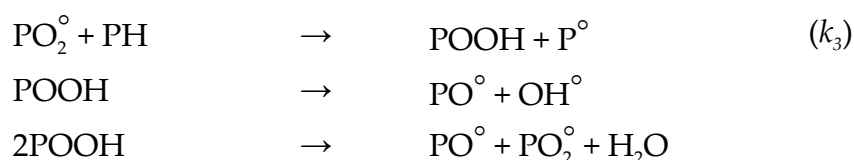


- Propagation :

Elle s'effectue en deux étapes, le macroradical alkyle P° formé, réagit rapidement avec l'oxygène O_2 pour créer un macroradical peroxyde PO_2° .



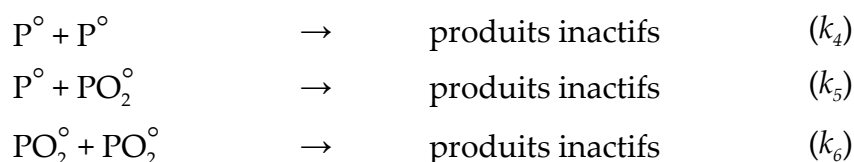
Dans un second temps, le macroradical peroxyde PO_2° par arrachage d'un atome d'hydrogène, crée un nouveau macroradical alkyle P° et un hydroperoxyde POOH. Ce dernier, en raison de sa faible énergie de dissociation va se décomposer suivant deux modes, unimoléculaire et bimoléculaire lorsque la concentration en POOH atteint une valeur critique.



Ainsi une réaction en chaîne se crée (i.e. les réactions ont pour produits leur amorceurs), d'où le caractère auto-accélééré du processus d'oxydation.

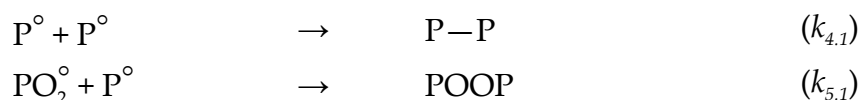
- Terminaison :

Les processus précédents engendrent deux types de radicaux P° et PO_2° , cela implique donc qu'il existe trois types de terminaisons.



Où chacune d'entre elles peut impliquer différentes réactions élémentaires :

- Réticulation par recombinaison bimoléculaire des radicaux alkyles P°



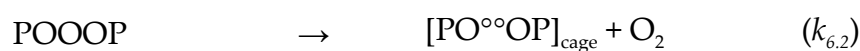
Ce type de terminaison n'est pas très efficace. En cause, l'instabilité thermique du pont peroxyde formé POOP, celui-ci conduisant à une homolyse, créant des radicaux alkoxy PO° susceptible d'amorcer de nouvelles chaînes d'oxydation :



- Couplage et création d'un tetroxyde instable



Décomposition du tetroxyde

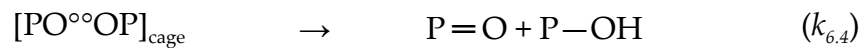


Vu la faible mobilité des radicaux PO° , ils sont comme piégés, c'est l'effet de cage de Franck-Rabinovich.

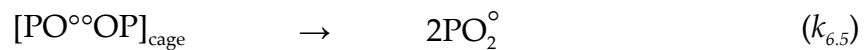
- Couplage. Formation de pont de réticulation



- Dismutation. Formation de produits d'oxydations stables



- Les radicaux s'échappent de la cage et amorce de nouvelle chaîne d'oxydation (Ben Hassine, 2013; Jacques Verdu, 2012)



Le schéma mécanistique défini plus haut est une description simplifiée de la réalité. Il se base sur un nombre plus ou moins important d'hypothèses simplificatrices qu'on s'abstient de développer (Bolland and Gee, 1946a; Colin et al., 2007d; Davis, 1981; Decker et al., 1973; Decker and Mayo, 1973; Mill et al., 1973; Niki et al., 1973; Rincon-Rubio et al., 2001; Russell, 1956; Tobolsky et al., 1950).

III.6. Polymère stabilisé

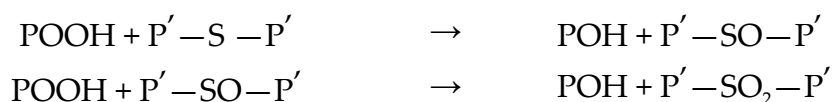
Pour le polymère stabilisé, les différents antioxydants se distinguent par leurs voies d'exécution.

- Par réduction de la vitesse d'amorçage :

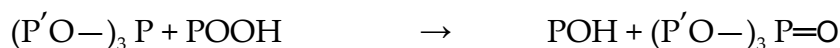
Le mécanisme consiste en la décomposition des hydroperoxydes POOH par voie non radicalaire.

Parmi les stabilisants agissant de la sorte, on peut citer (Habicher and Bauer, 2000).

- Les sulfures organiques



- Les phosphites organiques

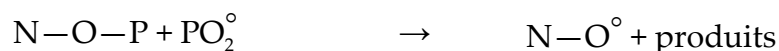


- Par augmentation de la vitesse de terminaison :

En interagissant avec les radicaux alkyles P° , comme c'est le cas des HALS (Hindered Amine Light Stabilisers) :



L'effet stabilisant des HALS ne s'arrêtent pas à ce niveau. En effet, l'alkoxyamine $\text{N}-\text{O}-\text{P}$ formé a la particularité de pouvoir réagir avec les peroxydes PO_2° pour régénérer le nitroxyde $\text{N}-\text{H}$, et ainsi on peut avoir une boucle qui se répète.



Ou en interagissant avec les radicaux peroxydes PO_2° , bloquant ainsi la propagation de la chaîne d'oxydation comme c'est le cas des antioxydants de type phénols par exemple.



Il existe bien sûr d'autres types de stabilisants, tels que, les structures aromatiques ou le noir de carbone, et souvent on compose avec les différents types d'antioxydants dans un but de complémentarité et de protection optimale vis-à-vis du vieillissement (Ben Hassine, 2013; Clough and Gillen, 1990; Richaud and Verdu, 2012).

III.7. Modification structurale, effet sur les propriétés mécaniques

III.7.1. Mécanisme de dégradation du réseau macromoléculaire

Précédemment il a été discuté (III.5) que les terminaisons de la chaîne d'oxydation pouvaient engendrer de la scission de chaînes, réticulation de chaînes et dégagements de gaz. Ces derniers ne seront pas traités car n'affectant pas la structure du polymère contrairement aux deux phénomènes que sont la scission et la réticulation de chaînes, qui eux ont des conséquences importantes sur la microstructure du matériau, et donc sur ses propriétés mécaniques.

La Figure I-22 illustre les dégradations structurales que peut subir le réseau élastomère au cours de son oxydation. Lorsque c'est la réticulation qui prédomine, la concentration en chaînes élastiquement actives ν (CEA) augmente, et dans le même temps, la longueur des CEA diminue ($M_c \searrow$) limitant l'extensibilité maximale des chaînes et entraînant ainsi une rigidification du matériau. Lorsque le mécanisme prédominant est la scission de chaînes, la concentration en CEA diminue, et des chaînes pendantes se créent. Ces dernières n'étant pas liées au squelette, elle ne contribue pas à la réponse mécanique globale, conduisant ainsi à une baisse de la rigidité.

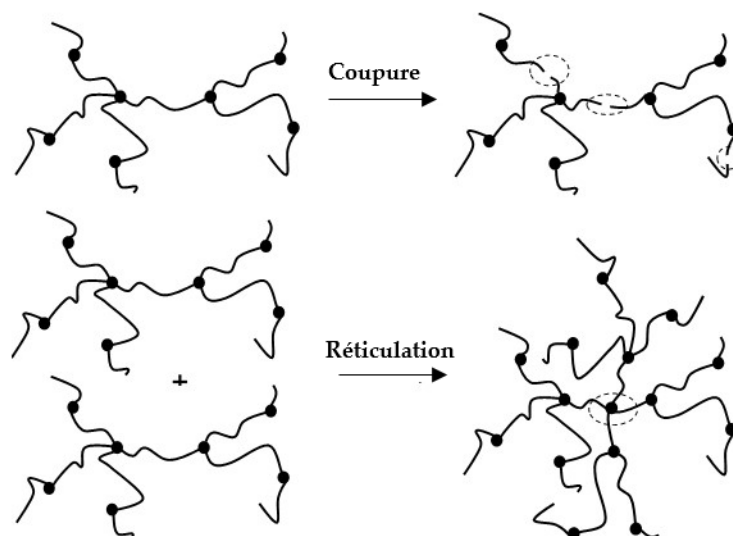


Figure I-22. Réticulation et scissions de chaînes.

III.7.2. Quantification de la dégradation

Les réticulations et scissions de chaînes peuvent être caractérisées par mesure de gonflement, de fraction soluble, ou par distribution des masses molaires, respectivement lorsque le matériau est insoluble, partiellement soluble et complètement soluble. Ainsi les rendements en scissions g_s , et réticulations g_x , peuvent être évalués en utilisant la théorie de Saito (Saito, 1958a) ou de Charlesby-Pinner (Charlesby A. et al., 1959), suivant que l'on connaît la masse molaire moyenne ou la fraction insoluble. En considérant un polymère linéaire au cours d'un vieillissement radiochimique, on a :

$$\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n_0}} = [g(s) - g(x)]d \quad (\text{I.39})$$

$$\frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_{w_0}} = \left[\frac{g(s)}{2} - 2g(x) \right]d \quad (\text{I.40})$$

$$F_s + F_s^{1/2} = \frac{g(s)}{2g(x)} + \frac{1}{M_{w_0} \times d \times g(x)} \quad (\text{I.41})$$

Avec F_s la fraction soluble, M_n et M_w les masses molaires moyennes respectivement en nombre et en masse exprimées en kg.mol^{-1} , $g(s)$ et $g(x)$ en mol.J^{-1} et d la dose qui est exprimée en Gy.

Les variations de module induit par le vieillissement peuvent être évaluées à travers la concentration en CEA v , et la fonctionnalité des nœuds f .

$$v = \frac{1}{M_c} \quad (\text{I.42})$$

$$x = \frac{2}{fM_c} \quad (\text{I.43})$$

M_c étant la masse molaire des CEA et x la concentration en nœuds.

En effet, suivant la fonctionnalité des nœuds le nombre de CEA varie, affectant ainsi le module de cisaillement G .

Lors d'une scission :

$$G = G_0 \left(1 - \frac{3s}{\nu_0} \right) \quad \text{lorsque } f = 3$$

$$G = G_0 \left(1 - \frac{s}{\nu_0} \right) \quad \text{lorsque } f > 3$$
(I.44)

Lors d'une réticulation :

$$G = G_0 \left(1 + \frac{2x}{\nu_0} \right) \quad \text{quelque soit } f$$
(I.45)

Néanmoins, il arrive que réticulations et scissions de chaînes opèrent simultanément.

$$G = G_0 \left(1 + \frac{2x}{\nu_0} - \frac{\alpha s}{\nu_0} \right) \quad \text{avec } \begin{cases} \alpha = 3 & \text{lorsque } f = 3 \\ \alpha = 1 & \text{lorsque } f > 3 \end{cases}$$
(I.46)

L'expression (I.46) ne reste valide qu'aux faibles conversions.

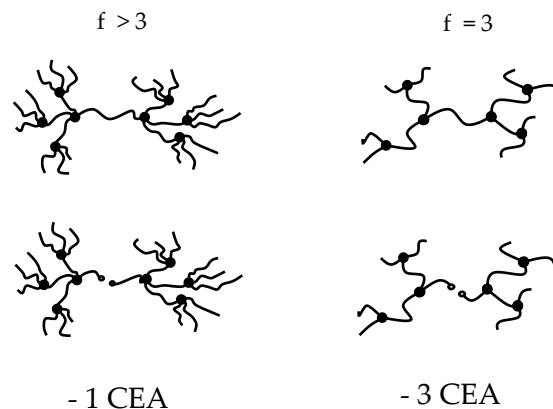


Figure I-23. Influence de la fonctionnalité des nœuds de réticulation

III.7.3. Conséquences mécaniques de la dégradation

Les variations de module qui affectent le comportement mécanique peuvent être tolérées pour un composant élastomère en cours de fonctionnement. Mais la

défaillance du composant peut survenir par la dégradation de ses propriétés à rupture, avant même que son module n'ait subi d'évolution importante. Le module ne peut donc être à lui seul un critère de fin de vie pertinent.

Parmi les différents travaux traitant de l'évolution des propriétés à rupture des matériaux élastomères, celui de (Llorente and Mark, 1980; Mark et al., 2004) a retenu notre attention.

Il s'agit d'une étude portant sur un PDMS comportant des longueurs de CEA différentes, c'est-à-dire un mélange de chaînes courtes et longues, dont les proportions sont contrôlées. Les masses molaires en nombre sont $M_n=18.5\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour les longues chaînes, et $M_n=1.1$ (a), 0.66 (b) et 0.22 (c) $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour les chaînes courtes. La Figure I-24, montre le comportement mécanique de ces mélanges où sont affichées en %, les fractions molaires des chaînes courtes.

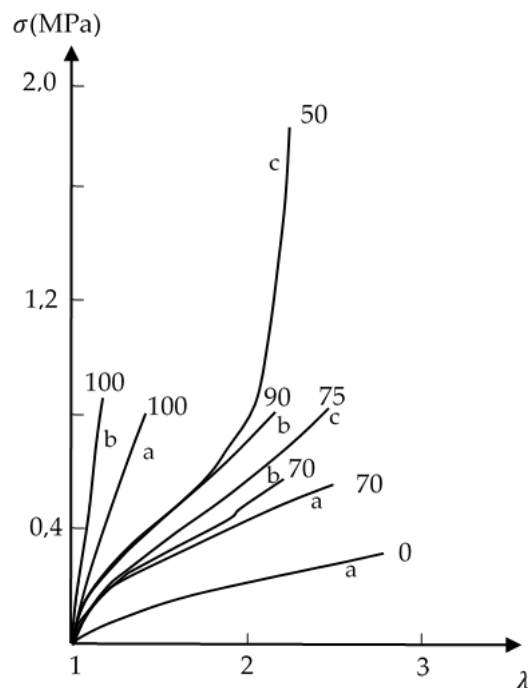


Figure I-24. Contrainte nominale en fonction de l'élongation pour des réseaux PDMS basés sur un mélange de chaînes longues et courtes (Llorente and Mark, 1980; Mark et al., 2004).

En rappelant qu'un matériau avec une proportion importante en chaînes courtes, traduit plutôt une réticulation, on observe ici que les module et contrainte à la rupture augmentent avec la proportion en chaînes courtes.

(Llorente and Mark, 1980) ont déduit, que malgré une proportion importante en chaînes courtes dans le mélange, traduisant donc une réticulation, l'allongement à la rupture reste approximativement constant, et n'évolue que lorsque le pourcentage en chaînes longues devient trop faible. La déformation à la rupture est donc plutôt gouvernée par les longues chaînes, et comme la structure en réseau est conservée (chaîne longue élastiquement active) la prédiction des propriétés à la rupture peut être envisagée à travers la théorie de l'élasticité caoutchoutique.

Cependant, lorsque le mécanisme de scission est prédominant, il est bien plus difficile de prédire les tendances. En effet, chaque scission génère deux chaînes pendantes, ces chaînes ne sont pas élastiquement actives et ne participent pas à la réponse mécanique. Suivant l'évolution du phénomène, des enchevêtrements se créent (liaisons physique faibles), enchevêtrements susceptibles de participer au stimulus mécanique. Ces évolutions ont pour conséquence d'éloigner le réseau de l'idéalité, rendant la prédiction des tendances complexe (Audouin, 2012).

III.8. Cas particulier des EPDM

III.8.1. Influence de la nature chimique

III.8.1.a. Influence de la proportion d'éthylène

Les études d'oxydation des polyéthylènes et des copolymères éthylène-propylène (Decker et al., 1973; Decker and Mayo, 1973) illustrent l'effet de la cristallinité sur la cinétique d'oxydation. En effet, leurs résultats montrent que l'oxydation était considérablement atténuée au niveau des cristallites et que la dégradation s'opère exclusivement dans la phase amorphe. Pour des terpolymères tels que l'EPDM, où les taux de cristallinité sont généralement faibles (5-20%) la dégradation par oxydation ou

irradiation est donc plus importante, i.e. inversement proportionnelle au taux de cristallinité.

L'effet du vieillissement sur la phase cristalline d'un EPDM a été étudié par Celette et al (Celette et al., 2001). Les auteurs ont mis en évidence une variation de la température de fusion traduisant ainsi une augmentation de la taille des cristallites au cours du vieillissement, cette évolution restant néanmoins faible étant donné le taux de cristallinité de l'EPDM étudié (~6%).

L'évolution de la phase cristalline sous irradiation a fait également l'objet de différentes études (Assink et al., 2001; Fayolle et al., 2008), celles-ci ont permis de statuer de l'effet de l'irradiation sur le taux de cristallinité du polymère. L'irradiation agit différemment suivant la zone étudiée. En effet, lors d'un vieillissement, les chaînes rompues dans la phase amorphe ont tendance à s'incorporer dans la phase cristalline, faisant évoluer l'épaisseur des lamelles et augmentant ainsi le taux de cristallinité du polymère (chimicristallisation). À l'inverse, la radiolyse a pour conséquence l'altération de la phase cristalline et on observe également des défauts au sein de l'arrangement des lamelles, entraînant ainsi la diminution de la température de fusion et du taux de cristallinité (Audouin, 2012).

III.8.1.b. Influence du taux d'ENB

La contribution quantitative des ENB sur les cinétiques de réticulation et de scissions de chaînes des EPDM soumis à un vieillissement radio-oxydatif a été étudiée par De Almeida et al (De Almeida et al., 2014), et ce en comparant les résultats de différentes formulations : d'EPDM. EPDM amorphe réticulé au peroxyde (A—X—CR), EPDM semi-cristallin non réticulé (SC—X—NC) et EPDM semi-cristallin réticulé au peroxyde (SC—X—CR).

	PE (%w)	PP (%w)	ENB (%w)	Peroxyde (phr)	Réticulé
A-X-CR	51,5 (±0,5)	44,3 (±0,5)	4,2 (±0,3)	3	Oui
SC-X-CR	73,8 (±0,5)	22 (±0,5)	4,2 (±0,3)	3	Oui
SC-X-NC	73,8 (±0,5)	22 (±0,5)	4,2 (±0,3)	3	Non

Tableau I-1. Formulation matériaux modèles étudiés par De Almeida et al (De Almeida et al., 2014)

Il a été remarqué que la densité de réticulation du matériau référencé SC-X-NC est plus importante que celle du A-X-CR. Cela s'explique par le fait que l'ENB est plus consommé dans le premier que dans le deuxième. D'autres analyses (Orza et al., 2009; Palmas et al., 2003, 2001) par RMN du solide ont permis aussi de confirmer la présence d'ENB résiduel lors de la réticulation thermique d'un EPDM-ENB.

Pour ces matériaux, le suivi de la cinétique de dégradation (cf. Figure I-25) a permis de constater que le phénomène de dégradation prédominant est la scission de chaînes, ce qui n'est pas étonnant sachant que les séquences éthylène et propylène sont connues pour conduire à des coupures de chaîne lors de leur oxydation.

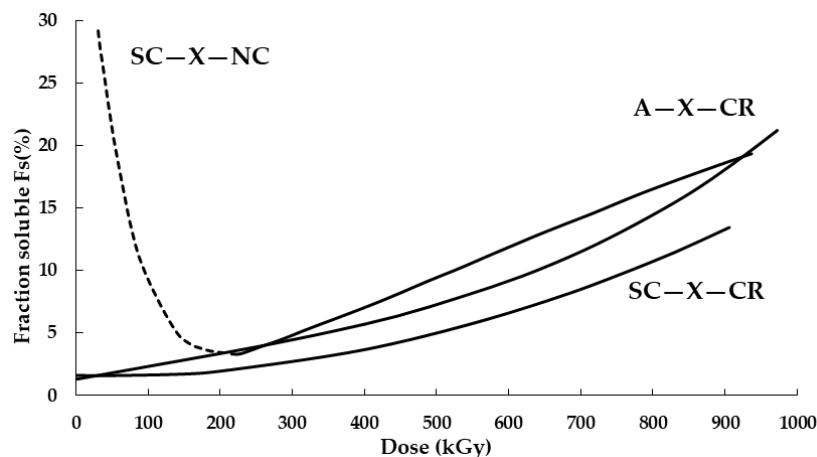


Figure I-25. Evolution de la fraction soluble F_s sous irradiation (De Almeida, 2014).

À l'inverse des mélanges A-X-CR et SC-X-CR dont la fraction soluble F_s augmente de manière monotone avec la dose d'irradiation, indicateur d'un mécanisme de scissions de chaînes dans le réseau macromoléculaire, le matériau SC-X-NC, présente initialement un mécanisme de réticulation prédominant, qui s'estompe au fur

et à mesure que le mécanisme de scission s'installe et prenne le dessus au niveau du point de gel situé à environ 200kGy.

Un tel mécanisme de réticulation a également été observé pour des doses de rayonnements faibles avec les autres matériaux. Toutefois, la réticulation apparaît plus importante pour le mélange A—X—CR que pour le SC—X—CR, qui s'explique par un taux d'ENB résiduel plus important pour le premier cité (3,6%) que pour le second (2,7%). Une diminution du contenu d'ENB avec la dose de rayonnement est également mise en évidence. Ainsi, au-delà de 450kGy, il ne reste qu'environ 1,3% d'ENB et 0,3% d'ENB respectivement.

Cambon (S.Cambon, 2001) a montré que l'irradiation réduit le taux d'ENB présent dans le polymère jusqu'à disparition total, et ce en étudiant par IR l'évolution de la consommation en double liaison de l'ENB au cours de l'irradiation d'un EPDM-ENB non réticulé. Cela suggère que le contenu en ENB joue un rôle important dans le mécanisme de réticulation au cours de l'irradiation en favorisant une réticulation supplémentaire qui s'estompe une fois l'ENB résiduel complètement consommé.

De Almeida et al (De Almeida et al., 2014) ont également estimé le rendement en coupure de chaînes g_s et qui a révélé que les mélanges A—X—CR, SC—X—CR et SC—X—NC ont la même valeur de g_s . Ainsi, réticuler un EPDM ne semble avoir aucune influence sur la cinétique de scission de chaînes, que la teneur en ENB ne modifie pas de manière significative la cinétique de scission sous irradiation mais suggère plutôt que le processus de scission de chaîne pendant l'irradiation pourrait être fortement non linéaire avec la teneur en ENB.

III.8.1.c. Influence des charges

Planes et al (Planes et al., 2010a) ont étudié l'influence des charges sur la cinétique de dégradation et sur les propriétés mécaniques d'un EPDM-ATH au cours d'un

vieillissement radio-oxydatif, l'étude portant sur différentes formulations d'EPDM, résumées dans le tableau ci-dessous.

	EPDM (phr)	Peroxide (phr)	ATH (phr)
E-NC	100	0	0
E-NC-150-ATHU	100	0	150
E-CR	100	3	0
E-CR-32ATHU	100	3	32
E-CR-150ATHU	100	3	150
E-CR-150ATHT	100	3	150

Tableau I-2. Formulation matériaux modèles étudiés par Planes et al (Planes et al., 2010a).

Pour les échantillons non réticulés E-NC et E-NC-150-ATHAU, il est observé que les matériaux présentent au cours du vieillissement à la fois à des mécanismes de réticulation et de scissions de chaîne. Le premier phénomène est prépondérant en début d'irradiation, tandis que le second l'est aux fortes doses d'irradiation absorbées.

A des doses d'irradiation élevées, la fraction soluble F_s du mélange E-NC-150-ATHU est supérieure à celle du E-NC, ce qui suggère que la dégradation est plus importante lorsque le matériau est chargé, comme illustré sur la Figure I-26.

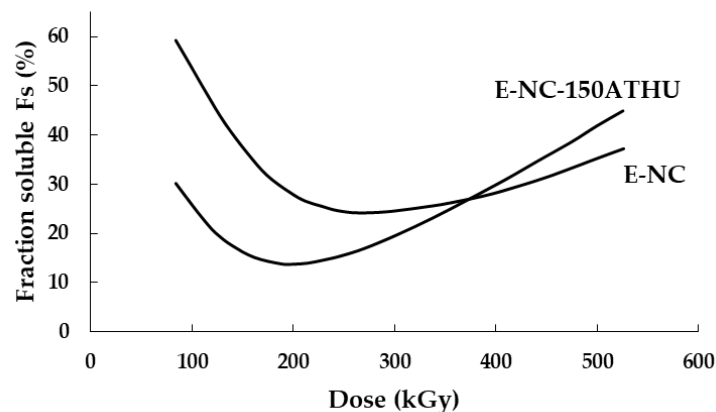


Figure I-26. Evolution de la fraction soluble pendant le vieillissement (Planes, 2008a).

Pour les EPDM réticulés (E-CR), les chaînes polymères sont soumises à des mécanismes de scission de chaînes en compétition avec un léger mécanisme de réticulation pour des doses faibles d'irradiation, mécanisme de réticulation qui devient

négligeable aux doses plus élevées. L'introduction de 32phr d'ATH dans la matrice EPDM ((E-CR)) ne semble pas présenter d'évolution significative, suggérant ainsi une dégradation identique du polymère avec ou sans ATH.

Comme observé précédemment avec les échantillons non réticulés, à forte dose d'irradiation, l'E-CR-150ATHAU présente une fraction soluble F_s plus élevée que celle observée pour un échantillon non chargé. En conséquence, pour les matrices réticulées et non réticulées, la présence d'une fraction importante d'ATH semble accélérer la dégradation du matériau.

Une comparaison entre échantillons chargés d'ATH traitée (ATHT) et non traitée (ATHU) a été réalisée, et a permis d'établir que la fraction soluble évolue plus lentement avec la dose d'irradiation en présence de charges traitées. Cependant, à la dose d'irradiation la plus élevée (510kGy), les valeurs de fraction soluble des échantillons E-CR-150ATHAU et E-CR-150ATHAT sont similaires.

Le ralentissement de la dégradation observé pour les charges traitées semblerait être dû au fait que le phénomène de scission de chaînes est contrebalancé par une certaine réaction de réticulation résiduelle, induite par des silanes résiduels n'ayant pas réagi à l'interface polymère-matrice, ou par une réticulation par irradiation de la fraction soluble initialement non réticulée.

À partir des différents résultats expérimentaux, une estimation de l'accélération par la présence de charge des processus chimiques impliqués dans l'irradiation du matériau a été réalisée par ces auteurs. Les résultats obtenus suggèrent qu'en présence de charges, la cinétique de dégradation est 1.5 fois plus rapide pour les matrices réticulées E-CR-150ATHU, et 2 fois pour les matériaux initialement non réticulés E-NC-150ATHU.

L'influence des charges nanoscopiques (silice) dans l'EPDM sur la cinétique de radio-oxydation a également été étudié par Planes et al (Planes et al., 2010b). Les tendances sont similaires à celles observées lors de l'incorporation de charge micrométrique tel

que l'ATH, avec une dégradation plus importante sous irradiation dans les composites que dans la matrice polymère.

Cependant, il a été établi que pour les charges de silices traitées la dégradation est retardée, le traitement au silane semblant être à l'origine de l'atténuation de la dégradation. En effet, pour estimer l'efficacité du traitement de surface de la charge, des mesures d'absorption d'eau sous irradiation ont été réalisées, et mettent en évidence une modification de la surface de la silice. La charge devient moins hydrophile, indiquant une dégradation du silanol. Ces résultats suggèrent que la charge favorise à son voisinage des réactions supplémentaires, théorie soutenue dans la littérature (Andrady et al., 1981; Celina et al., 1996; Decker and Mayo, 1973; Ito, 2007; J.L.Bolland, 1946). Ces réactions sont susceptibles de former de nombreux radicaux qui auront tendance à se recombinaison ou à diffuser, rendant ainsi la surface réactive et accélérant les réactions de dégradation au voisinage de la charge.

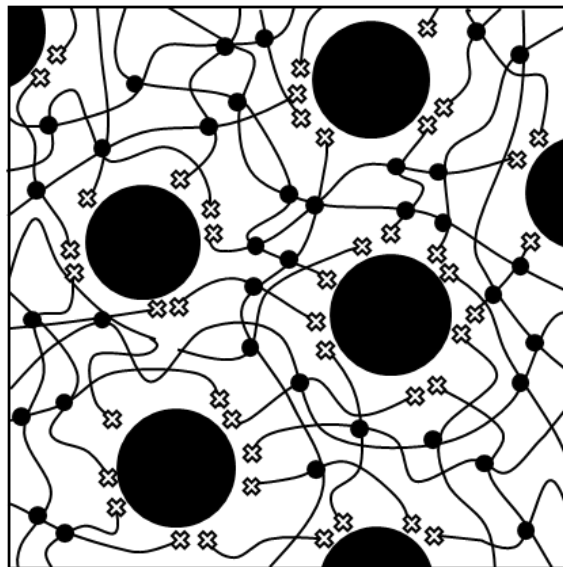


Figure I-27. Coupures de chaînes au voisinage des charges.

Ainsi, tous les résultats expérimentaux suggèrent que l'introduction de charges, qu'elle soit micrométrique ou nanoscopique, dans la matrice EPDM augmente le rendement de l'irradiation. Cela serait dû à la déshydratation des charges et à la formation de radicaux supplémentaires, faisant accélérer la dégradation dans le

composite. Ces radicaux seraient localisés à la surface de la charge, indiquant ainsi que la dégradation accélérée du composite se produirait préférentiellement au voisinage de la charge comme le montre schématiquement la Figure I-27.

III.8.2. Méthodes de prédiction de la durée de vie

La durée de vie t_r correspond au temps au bout duquel une propriété d'usage atteint une valeur critique appelée critère de fin de vie. L'usage des EPDM objet de notre étude, est l'isolation des câbles électrique utilisés dans les bâtiments réacteur des centrales nucléaires, il est admis que lors de leurs vieillissements en ambiance nucléaire leurs propriétés sont retrouvées affectées, les différentes études (Anandakumaran, 2007; Anandakumaran et al., 1999; Michel, 1995; Stonkus, 1988) consacrées au sujet ont permis de démontrer que la propriété gouvernant la durée de vie de l'isolant est l'allongement à la rupture ϵ_r (De Almeida et al., 2014).

Les expérimentations menées consistent à mettre des échantillons de câbles ayant été successivement irradiés, vieillis thermiquement, exposé à un rayonnement supplémentaire équivalent à celui qui serait provoqué par une rupture de la ligne de vapeur principale (simulation de la perte de liquide de refroidissement), dû à un accident nucléaire. Les cinétiques d'oxydation du matériau de l'isolant est évalué par mesure du temps d'induction à l'oxydation (TIO) et par des mesures IR (concentration en carbonyle). Les allongements critiques sont également mesurés. Sur ces câbles vieillis, les données d'essais électriques indiquent que la valeur d'allongement à rupture absolu de 50 % offre une marge suffisante pour résister à un rayonnement accidentel supplémentaire, et pour fonctionner électriquement lors d'événements imprévus. Ainsi, le critère de fin de vie a été défini comme étant le temps au bout duquel la valeur de ϵ_r atteint 50 % (Anandakumaran et al., 1999).

La prédiction de la durée de vie t_r des matériaux élastomères est donc un enjeu essentiel. Pour y parvenir, différentes méthodes de prédiction, que l'on peut classer en

deux familles : méthodes empiriques et des méthodes non empiriques, ont été développées.

III.8.2.a. Méthodes Arrhénienne (empirique)

La pseudo loi d'Arrhenius décrite en équation (I.47), est une des méthodes les plus employées pour déterminer la durée de vie d'un matériau, quel que soit le critère de fin de vie définis (grandeurs chimique, physique ou propriétés mécanique). Elle consiste à effectuer des vieillissements accélérés à des températures plus importantes que les conditions d'utilisation, et permet de construire par extrapolation l'évolution de la grandeur définissant le critère de fin de vie dans les conditions réelles d'utilisation du matériau.

$$t_r = t_{r_0} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{I.47})$$

Où t_{r_0} est le facteur pré-exponentiel, E l'énergie d'activation, R la constante des gaz et T la température absolue.

La méthode suppose que les mécanismes de vieillissement à des températures élevées restent identiques à ceux observés dans les conditions d'utilisation. Cependant, différents travaux (Achimsky, 1996; BERNSTEIN and LEE, 1975; Celina et al., 2005b; Gillen et al., 1997, 1997; Gugumus, 1999; N. Khelidj, 2006) ont démontré que bien que les réactions élémentaires modélisant le mécanisme de vieillissement obéissent à une loi d'Arrhenius, leur combinaison ne suit pas forcément cette loi, et que de ce fait, les changements de propriétés d'usage n'obéissent pas nécessairement à cette même loi. Cette méthode, même si elle permet de disposer d'un outil précieux de prédiction, n'a pas encore atteint un niveau de robustesse qui pourrait faire consensus dans la communauté scientifique.

III.8.2.b. Modélisation cinétique (non empirique)

La modélisation cinétique a pour objectif de modéliser les évolutions induites par le vieillissement à l'échelle moléculaire. Son point de départ est la mise en place d'un schéma mécanistique d'oxydation, regroupant les détails de toutes les réactions chimiques impliquées dans l'oxydation du matériau.

Par application du formalisme de la cinétique chimique, le schéma mécanistique est transposé en un système d'équations différentielles à résoudre, les données d'entrée étant les conditions initiales (concentrations initiales des différentes espèces chimiques) et les valeurs des constantes de vitesses associées aux différentes réactions. Ces dernières sont identifiées expérimentalement ou par méthode inverse. Ainsi, ce type de modélisation permet de générer les cinétiques observées expérimentalement tel que celle des espèces carbonyles. A travers les outils numériques la description de schémas complexes peut être ainsi élaborée en s'affranchissant d'un grand nombre d'hypothèses simplificatrices altérant la physique des modèles.

Une fois les évolutions moléculaires au cours du vieillissement déterminées, des relations structure-propriétés sont utilisées pour définir les évolutions aux échelles macromoléculaire (réticulations et scissions de chaînes) et macroscopique (propriétés mécaniques), permettant ainsi d'appliquer le critère de fin de vie défini. Tel qu'identifié par Fayolle et al (Fayolle et al., 2007) lors de l'étude du vieillissement d'un polyéthylène, les investigations ont permis de mettre en évidence que le mécanisme de dégradation prédominant au cours du vieillissement était la scission de chaîne, et que la ruine du matériau se produisait lorsque la masse molaire en masse M_w atteint une valeur critique de 70Kg.mol^{-1} .

L'approche non empirique par la modélisation cinétique reste complexe, c'est pourquoi elle requiert de l'utilisateur une bonne connaissance des relations structure/propriétés et des réactions chimiques induites lors du vieillissement.

IV. Références

- Achimsky, L., 1996. Etude cinétique de la thermooxydation du polypropylène. Paris 6.
- Akiba, M., 1997. Vulcanization and crosslinking in elastomers. *Progress in Polymer Science* 22, 475–521. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(96\)00015-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(96)00015-9)
- Anandakumaran, K., 2007. Aging and condition monitoring studies of composite insulation cables used in nuclear power plants. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 14, 227–237.
- Anandakumaran, K., Seidl, W., Castaldo, P.V., 1999. Condition assessment of cable insulation systems in operating nuclear power plants. *IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation* 6, 376–384.
- Andrady, A.L., Llorente, M.A., Sharaf, M.A., Rahalkar, R.R., Mark, J.E., Sullivan, J.L., Yu, C.U., Falender, J.R., 1981. Model networks of end-linked polydimethylsiloxane chains. XII. Dependence of ultimate properties on dangling-chain irregularities. *J. Appl. Polym. Sci.* 26, 1829–1836. <https://doi.org/10.1002/app.1981.070260608>
- Anu, J., Benny, G., K. N. Madhusoodanan, Rosamma, A., 2015. CURRENT STATUS OF SULPHUR VULCANIZATION AND DEVULCANIZATION CHEMISTRY : PROCESS OF VULCANIZATION. *Rubber Science* 28, 82–121.
- Arruda, E.M., Boyce, M.C., 1993. A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 41, 389–412. [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(93\)90013-6](https://doi.org/10.1016/0022-5096(93)90013-6)
- Assink, R.A., Celina, M., Gillen, K.T., Clough, R.L., Alam, T.M., 2001. Morphology changes during radiation-thermal degradation of polyethylene and an EPDM copolymer by ¹³C NMR spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability* 73, 355–362. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00097-0](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00097-0)
- Audouin, L., 2012. Polymères en ambiance nucléaire : comportement à long terme. EDP Sciences, Les Ulis.
- Audouin, L., Colin, X., Fayolle, B., Verdu, J., Duteurtre, X., 2003. Vieillissement thermo-oxydant des polymères. Un pas vers la modélisation cinétique, in: Paris, O. (Tec et D. (Ed.), Vieillissement et Durabilité Des Matériaux. Ed. G.Pijaudier-Cabot, p. 65 à 98.
- Baldwin, F.P., Strate, G.V., 1972. Polyolefin Elastomers Based on Ethylene and Propylene. *Rubber Chemistry and Technology* 45, 709–881. <https://doi.org/10.5254/1.3544730>
- Barbosa, R., Nunes, A.T., Ambrósio, J.D., 2017. Devulcanization of Natural Rubber in Composites with Distinct Crosslink Densities by Twin-Screw Extruder. *Materials Research* 20, 77–83. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0956>

Ben Hassine, M., 2013. Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid (Mécanique-Matériaux). École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers.

BERNSTEIN, B., LEE, P., 1975. OXIDATIVE STABILITY OF HIGH-DENSITY POLYETHYLENE CABLES, PAPER FROM PROCEEDINGS OF THE 24 TH INTERNATIONAL WIRE AND CABLE SYMPOSIUM. INSULATION(LONDON).

Bolland, J.L., Gee, G., 1946. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins. Transactions of the Faraday Society 42, 236. <https://doi.org/10.1039/tf9464200236>

Candau, N., Oguz, O., Peuvrel-Disdier, E., Bouvard, J.-L., Pradille, C., Billon, N., 2020. Strain and filler ratio transitions from chains network to filler network damage in EPDM during single and cyclic loadings. Polymer 197, 122435. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122435>

Celette, N., Stevenson, I., Davenas, J., David, L., Vigier, G., 2001. Relaxation behaviour of radiochemically aged EPDM elastomers. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 185, 305–310. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(01\)00493-1](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(01)00493-1)

Celina, M., Gillen, K.T., Assink, R.A., 2005. Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes. Polymer Degradation and Stability 90, 395–404. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.05.004>

Celina, M., Gillen, K.T., Wise, J., Clough, R.L., 1996. Anomalous aging phenomena in a crosslinked polyolefin cable insulation. Radiation Physics and Chemistry 48, 613–626. [https://doi.org/10.1016/0969-806X\(96\)00083-7](https://doi.org/10.1016/0969-806X(96)00083-7)

Charlesby A., Pinner S. H., Bowden Frank Philip, 1959. Analysis of the solubility behaviour of irradiated polyethylene and other polymers. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences 249, 367–386. <https://doi.org/10.1098/rspa.1959.0030>

Clough, R.L., Gillen, K.T., 1990. Stabilizer additives in ionizing radiation environments under oxidizing conditions. Polymer Degradation and Stability 30, 309–317. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(90\)90084-K](https://doi.org/10.1016/0141-3910(90)90084-K)

Colin, X., Fayolle, B., Audouin, L., Verdu, J., 2007. A non empirical model for the lifetime prediction of polymers exposed in oxidative environment, in: 233rd American Chemical Society National Meeting & Exposition. Chicago, United States, p. CDrom.

Curchod, J., Alarcon-Lorca, F., 1983. Elastomères. Généralités. TECHNIQUES DE L'INGENIEUR.

- Davis, A., 1981. Effect of climate on the weathering of polyacetal. *Polymer Degradation and Stability* 3, 187–198. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(81\)90032-X](https://doi.org/10.1016/0141-3910(81)90032-X)
- De Almeida, 2014. Propriétés mécaniques et dégradation des élastomères EPDM chargés ATH (Matériaux). Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- De Almeida, A., Chazeau, L., Vigier, G., Marque, G., Goutille, Y., 2014. Influence of PE/PP ratio and ENB content on the degradation kinetics of γ -irradiated EPDM. *Polymer Degradation and Stability* 110, 175–183. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.08.029>
- Decker, C., Mayo, F.R., 1973. Aging and degradation of polyolefins. II. γ -initiated oxidations of atactic polypropylene. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 11, 2847–2877. <https://doi.org/10.1002/pol.1973.170111109>
- Decker, C., Mayo, F.R., Richardson, H., 1973. Aging and degradation of polyolefins. III. Polyethylene and ethylene–propylene copolymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 11, 2879–2898. <https://doi.org/10.1002/pol.1973.170111110>
- Dély, N., 2005. Radio-oxydation d'un élastomère de type EPDM lors d'irradiations faiblement ou fortement ionisantes : mesure et modélisation de la consommation de dioxygène (Milieux Denses et Matériaux). Université de CAEN.
- Diani, J., Fayolle, B., Gilormini, P., 2009. A review on the Mullins effect. *European Polymer Journal* 45, 601–612. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.11.017>
- Dubey, V., Pandey, S.K., Rao, N.B.S.N., 1995. Research trends in the degradation of butyl rubber. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 34, 111–125. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(95\)00889-M](https://doi.org/10.1016/0165-2370(95)00889-M)
- Einstein, A., 1906. a new determination of molecular dimensions. *Annalen der Physik* 19, 289.
- Fayolle, B., Colin, X., Audouin, L., Verdu, J., 2007. Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene. *Polymer Degradation and Stability* 92, 231–238. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.11.012>
- Fayolle, B., Richaud, E., Colin, X., Verdu, J., 2008. Review: degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state. *J Mater Sci* 43, 6999–7012. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3005-3>
- Fontanille, M., Gnanou, Y., 2009. Structure morphologique des polymères. *Techniques de l'ingénieur Plastochimie et analyse physico-chimique*.
- Foos, J., Rimbart, J.-N., Bonfand, E., 2001. Les désintégrations radioactives, les interactions rayonnements-matière, les applications de la radioactivité. Formascience, Orsay.

Fröhlich, J., Niedermeier, W., Luginsland, H.-D., 2005. The effect of filler–filler and filler–elastomer interaction on rubber reinforcement. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 36, 449–460. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2004.10.004>

Ghosh, P., Katare, S., Patkar, P., Caruthers, J.M., Venkatasubramanian, V., Walker, K.A., 2003. Sulfur Vulcanization of Natural Rubber for Benzothiazole Accelerated Formulations: From Reaction Mechanisms to a Rational Kinetic Model. *Rubber Chemistry and Technology* 76, 592–693. <https://doi.org/10.5254/1.3547762>

Gillen, K.T., Celina, M., Clough, R.L., Wise, J., 1997. Extrapolation of accelerated aging data-Arrhenius or erroneous? *Trends in polymer science* 8, 250–257.

Gugumus, F., 1999. Effect of temperature on the lifetime of stabilized and unstabilized PP films. *Polymer Degradation and Stability* 63, 41–52.

Guth, E., Gold, O., 1938. On the hydrodynamical theory of the viscosity of suspension. *Physical Review* 53, 322.

Guth, E., Mark, H., 1934. Zur innermolekularen, Statistik, insbesondere bei Kettenmolekülen I. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* 65, 93–121.

Habicher, Wolf.D., Bauer, I., 2000. Phosphite Stabilizers for Polymers: : Performance and Action Mechanisms, 2nd ed, *Handbook of Polymer Degradation*. S.H.Hamid. <https://doi.org/10.1201/9781482270181-10>

Halary, J.L., Lauprêtre, F., Monnerie, L., 2008. *Mécanique des matériaux polymères*. Belin, Paris.

Harwood, J.A.C., Mullins, L., Payne, A.R., 1965. Stress softening in natural rubber vulcanizates. Part II. Stress softening effects in pure gum and filler loaded rubbers. *Journal of Applied Polymer Science* 9, 3011–3021. <https://doi.org/10.1002/app.1965.070090907>

Heinrich, G., Klüppel, M., Vilgis, T.A., 2002. Reinforcement of elastomers. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 6, 195–203. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(02\)00030-X](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(02)00030-X)

Heinrich, G., Straube, E., Helmig, G., 1988. Rubber elasticity of polymer networks: Theories, in: *Polymer Physics*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 33–87. <https://doi.org/10.1007/BFb0024050>

Ifoca, 1984. *Synthèse, propriétés et technologie des élastomères*. Groupe français d'études et d'applications des polymères, France.

Ikeda, Y., Yasuda, Y., Hijikata, K., Tosaka, M., Kohjiya, S., 2008. Comparative Study on Strain-Induced Crystallization Behavior of Peroxide Cross-Linked and Sulfur Cross-

Linked Natural Rubber. *Macromolecules* 41, 5876–5884.
<https://doi.org/10.1021/ma800144u>

Ito, M., 2007. Degradation of elastomer by heat and/or radiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 265, 227–231. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.08.051>

James, H.M., 1947. Statistical Properties of Networks of Flexible Chains. *The Journal of Chemical Physics* 15, 651–668. <https://doi.org/10.1063/1.1746624>

James, H.M., Guth, E., 1943. Theory of the Elastic Properties of Rubber. *The Journal of Chemical Physics* 11, 455–481. <https://doi.org/10.1063/1.1723785>

J.L.Bolland, 1946. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. I. The thermal oxidation of ethyl linoleate. *Proc. R. Soc. Lond. A* 186, 218–236. <https://doi.org/10.1098/rspa.1946.0040>

Kausch, H.-H. (Ed.), 2001. *Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques, Traité des matériaux*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne.

Khelidj, N., 2006. Ageing of cable insulators made of polyethylene in nuclear environment; Vieillissement d'isolants de cables en polyethylene en ambiance nucleaire.

Kohls, D.J., Beaucage, G., 2002. Rational design of reinforced rubber. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 6, 183–194. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(02\)00073-6](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(02)00073-6)

Kruželák, J., Sýkora, R., Hudec, I., 2016. Sulphur and peroxide vulcanisation of rubber compounds – overview. *Chemical Papers* 70. <https://doi.org/10.1515/chempap-2016-0093>

Kuhn, W., 1934. über die gestalt fadenförmiger moleküle in lösungen. *Kolloid-Zeitschrift* 68, 2–15.

Kuhn, W., Grün, F., 1942. Beziehungen zwischen elastischen Konstanten und Dehnungsdoppelbrechung hochelastischer Stoffe. *Kolloid-Zeitschrift* 101, 248–271. <https://doi.org/10.1007/BF01793684>

Lacoste, J., Carlsson, D.J., 1992. Gamma-, photo-, and thermally-initiated oxidation of linear low density polyethylene: A quantitative comparison of oxidation products. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 30, 493–500. <https://doi.org/10.1002/pola.1992.080300316>

Leblanc, J., 2002. Rubber–filler interactions and rheological properties in filled compounds. *Progress in Polymer Science* 27, 627–687. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00040-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00040-5)

- Llorente, M.A., Mark, J.E., 1980. Model Networks of End-Linked Poly(dimethylsiloxane) Chains. 8. Networks Having Cross-Links of Very High Functionality. *Macromolecules* 13, 681–685. <https://doi.org/10.1021/ma60075a038>
- Majesté, J.-C., 2017. Renforcement des élastomères. *TECHNIQUES DE L'INGENIEUR, Matériaux plastiques et composites*.
- Marckmann, G., Verron, E., 2006. Comparison of Hyperelastic Models for Rubber-Like Materials. *Rubber Chemistry and Technology* 79, 835–858. <https://doi.org/10.5254/1.3547969>
- Mark, J., Ngai, K., Graessley, W., Mandelkern, L., Samulski, E., Koenig, J., Wignall, G., 2004. *Physical Properties of Polymers*.
- Meyer, K.H., Ferri, C., 1935. Sur l'élasticité du caoutchouc. *Helvetica Chimica Acta* 18, 570–589. <https://doi.org/10.1002/hlca.19350180176>
- Michel, W., 1995. Prognosis on the aging of cables, in: IAEA Specialists Meeting on Effectiveness of Methods for Detection and Monitoring of Age Related Degradation in Nuclear Power Plants.
- Mill, T., Richardson, H., Mayo, F.R., 1973. Aging and degradation of polyolefins. IV. Thermal and photodecompositions of model peroxides. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 11, 2899–2907. <https://doi.org/10.1002/pol.1973.170111111>
- Mooney, M., 1948. The Thermodynamics of a Strained Elastomer. I. General Analysis. *Journal of Applied Physics* 19, 434–444. <https://doi.org/10.1063/1.1698152>
- Mooney, M., 1940. A Theory of Large Elastic Deformation. *Journal of Applied Physics* 11, 582–592. <https://doi.org/10.1063/1.1712836>
- Mullins, L., 1969. Softening of Rubber by Deformation. *Rubber Chemistry and Technology* 42, 339–362. <https://doi.org/10.5254/1.3539210>
- Nabil, H., Ismail, H., Azura, A.R., 2014. Optimisation of accelerators and vulcanising systems on thermal stability of natural rubber/recycled ethylene–propylene–diene-monomer blends. *Materials & Design* 53, 651–661. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.06.078>
- Niki, E., Decker, C., Mayo, F.R., 1973. Aging and degradation of polyolefins. I. Peroxide-initiated oxidations of atactic polypropylene. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 11, 2813–2845. <https://doi.org/10.1002/pol.1973.170111108>
- Noordermeer, J.W.M., 2002. Ethylene-Propylene Elastomers, in: John Wiley & Sons, Inc. (Ed.), *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst125>
- Ogden, R.W., 1972. Large Deformation Isotropic Elasticity - On the Correlation of Theory and Experiment for Incompressible Rubberlike Solids. *Proceedings of the*

Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 326, 565–584. <https://doi.org/10.1098/rspa.1972.0026>

Orza, R.A., Magusin, P.C.M.M., Litvinov, V.M., van Duin, M., Michels, M.A.J., 2009. Mechanism for Peroxide Cross-Linking of EPDM Rubber from MAS 13 C NMR Spectroscopy. *Macromolecules* 42, 8914–8924. <https://doi.org/10.1021/ma9016482>

Palmas, P., Colsenet, R., Lemarié, L., Sebban, M., 2003. Ageing of EPDM elastomers exposed to γ -radiation studied by 1H broadband and 13C high-resolution solid-state NMR. *Polymer* 44, 4889–4897. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00476-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00476-2)

Palmas, P., Le Campion, L., Bourgeoisat, C., Martel, L., 2001. Curing and thermal ageing of elastomers as studied by 1 H broadband and 13 C high-resolution solid-state NMR. *Polymer* 42, 7675–7683. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00249-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00249-X)

Petitot, G., Barquins, M., 2008. *Matériaux caoutchouteux: morphologies, formulations, adhérence, glissance et usure*. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne.

Planes, E., 2008. Influence des charges sur l'évolution des propriétés mécaniques des EPDM chargés lors de leur vieillissement par irradiation (Matériaux). Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

Planes, E., Chazeau, L., Vigier, G., Fournier, J., Stevenson-Royaud, I., 2010a. Influence of fillers on mechanical properties of ATH filled EPDM during ageing by gamma irradiation. *Polymer Degradation and Stability* 95, 1029–1038. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.008>

Planes, E., Chazeau, L., Vigier, G., Stuhldreier, T., 2010b. Influence of silica fillers on the ageing by gamma radiation of EDPM nanocomposites. *Composites Science and Technology* 70, 1530–1536. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.05.010>

Posadas, P., Malmierca, M.A., Gonzalez-Jimenez, A., Ibarra, L., Rodriguez, A., Valentin, J.L., Nagaoka, T., Yajima, H., Toki, S., Che, J., Rong, L., Hsiao, B.S., 2016. ESR investigation of NR and IR rubber vulcanized with different cross-link agents. *Express Polymer Letters* 10, 2–14. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2016.2>

Ramier, J., 2004. *Comportement mécanique d'élastomères chargés, Influence de l'adhésion charge – polymère, Influence de la morphologie (Génie des matériaux : Microstructure, Comportement mécanique, Durabilité)*. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon.

Ravishankar, P.S., 2012. TREATISE ON EPDM. *Rubber Chemistry and Technology* 85, 327–349. <https://doi.org/10.5254/rct.12.87993>

Richaud, E., Verdu, J., 2012. *Vieillissement chimique des polymères Physicochimie de la stabilisation. Techniques de l'ingénieur Propriétés générales des plastiques base documentaire : TIB152DUO*.

Richaud, E., Verdu, J., 2011. Vieillessement chimique des polymères - Cinétique de dégradation. Ref : TIP100WEB - "Plastiques et composites."

Rigbi, Z., 1980. Reinforcement of rubber by carbon black, in: Properties of Polymers. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 21–68. https://doi.org/10.1007/3-540-10204-3_2

Rincon-Rubio, L.M., Fayolle, B., Audouin, L., Verdu, J., 2001. A general solution of the closed-loop kinetic scheme for the thermal oxidation of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* 74, 177–188. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00154-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00154-9)

Rivlin, R.S., 1948. Large Elastic Deformations of Isotropic Materials. IV. Further Developments of the General Theory. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 241, 379–397. <https://doi.org/10.1098/rsta.1948.0024>

Rouif, S., 2008. Modifications physico-chimiques des polymères par ionisation. Ref : TIP100WEB - "Plastiques et composites."

Russell, G.A., 1956. The Rates of Oxidation of Alkyl Hydrocarbons. Polar Effects in Free Radical Reactions^{1,2}. *J. Am. Chem. Soc.* 78, 1047–1054. <https://doi.org/10.1021/ja01586a047>

Saito, O., 1958. On the Effect of High Energy Radiation to Polymers. *Journal of the Physical Society of Japan* 13, 198–206. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.13.198>

S.Cambon, 2001. Etude du mécanisme de dégradation radiochimique d'un élastomère de type EPDM. UFR de recherche scientifique et technique.

Schnabel, W., c1981. *Polymer degradation: principles and practical applications* /. Hanser International ;, München :

Serier, J.-B., 1993. *Histoire du caoutchouc*, Outremer. Editions Desjonquères : Diffusion P.U.F, Paris.

Stonkus, D.J., 1988. Physical degradation assessment of generator station cables.

Tobolsky, A.V., Metz, D.J., Mesrobian, R.B., 1950. Low Temperature Autoxidation of Hydrocarbons: the Phenomenon of Maximum Rates^{1,2}. *J. Am. Chem. Soc.* 72, 1942–1952. <https://doi.org/10.1021/ja01161a023>

Treloar, L.R.G., 1975. The physics of rubber elasticity.

Treloar, L.R.G., 1943. The elasticity of a network of long-chain molecules—II. *Trans. Faraday Soc.* 39, 241–246. <https://doi.org/10.1039/TF9433900241>

van Duin, M., Dikland, H.G., 2003. Effect of Third Monomer Type and Content on Peroxide Crosslinking Efficiency of EPDM. *Rubber Chemistry and Technology* 76, 132–144. <https://doi.org/10.5254/1.3547729>

Verdu, J., 2012. Vieillissement oxydant des polymères [aspects cinétiques. Hermès Science publications : Lavoisier, Cachan.

Visakh, P.M., Thomas, S. (Eds.), 2013. Advances in elastomers. 2: Composites and nanocomposites, Advanced structured materials. Springer, Berlin.

Chapitre II : Matériaux, Conditions de vieillissement et techniques expérimentales

Ce chapitre décrit succinctement :

- Les matériaux sujet de notre étude.
- Les conditions et procédures de vieillissement thermo-oxydatif et radiatif.
- Les différentes techniques expérimentales employées, techniques qui ont pour but de suivre l'évolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques au cours du vieillissement.

Enfin, nous exposerons les résultats de caractérisation des différents matériaux à l'état non vieilli (initial).

I. Matériaux

Les EPDM étudiés dans cette thèse sont utilisés en tant qu'isolants dans les câbles électriques de qualification K1 au sein des bâtiments réacteurs des centrales nucléaires. L'étude se fait exclusivement sur la partie isolante des câbles (cf. Figure II-1). Le câble est donc dénudé de sa protection externe, de l'armature métallique, ainsi que des fils électriques.

Pour des raisons de simplicité, les matériaux de l'étude seront nommés EPDM01 et EPDM02. La matrice EPDM de ces matériaux est considérée comme étant amorphe, et est réticulée au peroxyde. Les fractions massiques des différents monomères composant la matrice EPDM ne sont pas connues pour des raisons de confidentialité liées au fournisseur. Néanmoins, une caractérisation chimique qui apporte davantage d'informations sur les deux formulations, a été réalisée.



Figure II-1. Câble électrique haute tension

La composition principale des deux matériaux est résumée dans le tableau suivant :

Caractéristiques	EPDM01	EPDM02
Phtalates	Di-octyl phtalate	
Antioxydants	Phénols et amines aromatiques	
Autres additifs	Huiles à chaînes carbonées linéaires + ramifiées + aromatiques	
Taux de cendre (charge)	44%	36%
Nature des cendres	Mélange constitué de carbonate de calcium, de trihydrate d'alumine, de silice et d'oxyde de titane.	
Taux de polymère	47%	46%

Tableau II-1. Formulation de l'EPDM01 et de l'EPDM02.

D'un point de vue général, la composition des deux matériaux est relativement semblable. Néanmoins, on peut distinguer certaines caractéristiques communes :

- Un fort taux de charge minérales, notamment pour l'EPDM01, avec la présence de trihydrate d'alumine aussi connue sous le nom de charge ATH, souvent utilisée pour ses propriétés ignifugeantes. Le carbonate de calcium est quant à lui utilisé pour réduire le vieillissement UV.
- Une présence de plastifiants de type phtalates. Ils ont pour but d'assouplir le matériau par abaissement de la T_g , et ce par la destruction d'une partie des interactions entre chaînes, responsables de la rigidification du matériau.
- Une présence d'antioxydants de type phénol et amines. Ils ont pour rôle d'inhiber les réactions d'oxydation pouvant se produire tout au long du cycle de vie du matériau. Leur efficacité réside dans leur capacité à protéger la matrice contre l'oxydation aussi bien à haute qu'à basse température.

La caractérisation chimique a permis de révéler la complexité de la formulation de ces EPDM, laissant prétendre que le comportement des deux matériaux bien que de même nature, peut être différent face au vieillissement.

II. Vieillissement

II.1. Vieillissement thermique

Les échantillons sont sous la forme de tronçons tubulaires tel que représentés sur la Figure II-2. Les échantillons sont suspendus aux grilles des étuves chauffées et ventilées aux différentes températures sélectionnées.

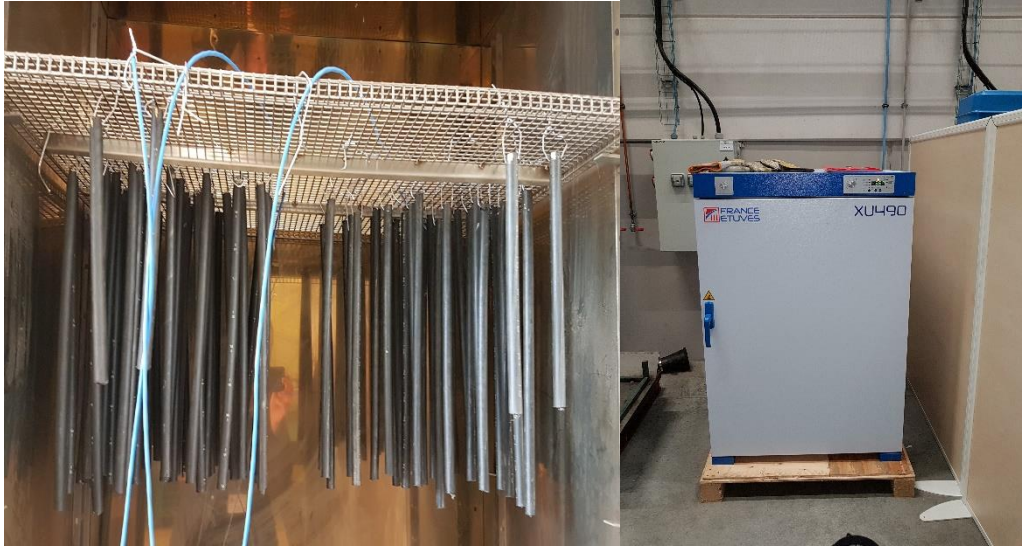


Figure II-2. Echantillons tubulaires suspendues en vue du vieillissement thermique (VT) dans une étuve.

Les vieillissements thermo-oxydatifs appelés aussi vieillissements thermiques ont été réalisés sous air à quatre températures différentes : 90, 110, 130 et 150°C.

Le choix des températures est basé sur un compromis entre le temps imparti pour cette étude et le respect des mécanismes de dégradation proche de la température de service. Ainsi, nous pouvons émettre l'hypothèse que les températures de 90°C et 110°C n'engendrent pas de différences notoires par rapport aux mécanismes de dégradation thermique rencontrés en condition réelle de service (~55°C). Le choix des deux autres températures, 130 et 150°C est discutable. En effet, il n'est pas exclu qu'à ces températures, l'activation thermique de l'agent de réticulation (peroxyde) présent en quantité résiduelle (provenant de sa synthèse) dans le matériau, entraîne une réticulation supplémentaire du matériau polymère. Cependant, ces températures permettent d'accélérer fortement le vieillissement thermo-oxydatif et donc apportent des indications préliminaires sur le comportement de l'isolant dans le temps. Les résultats devront donc être interprétés minutieusement pour décorrélérer les mécanismes dus au vieillissement accéléré de ceux dus à la proximité de la température de réticulation du matériau (~170°C).

Pour chaque température testée, des échantillons (tronçons) sont prélevés périodiquement jusqu'à la fin de vie de l'isolant. La fréquence de prélèvement varie en fonction des résultats de traction obtenus. Ces vieillissements sont réalisés simultanément sur trois sites, Lille (UML), Paris (PIMM-Arts et Métiers ParisTech) et à EDF (centre de recherche des Renardières) :

	Vieillissement (°C)	Caractérisations
UML (Lille)	130 et 150	essais de traction
EDF Lab Les Renardières	90	préparation éprouvettes de traction
PIMM (Paris)	110 et 130	DSC, ATG, IR et gonflement

Le tableau ci-dessous récapitule les différents prélèvements expérimentaux effectués :

Vieillissements (°C)		Prélèvements (Jours)
90	EPDM01	90, 180, 270, 360, 430, 460, 490, 520, 550, 640, 730
	EPDM02	25, 41, 61, 117, 180, 215, 250, 285, 320, 355, 390, 425, 481, 536, 607
110	EPDM01	30, 60, 90, 125, 140, 160, 190, 215, 230, 237, 280, 290, 300, 310, 320, 340, 370, 400, 430, 440, 450
	EPDM02	28, 84, 133, 154, 175, 196, 217, 238, 259, 280, 301, 320, 343
130	EPDM01	4, 12, 24, 29, 34, 40, 60, 65, 70, 80, 84, 88, 92, 125, 135, 147, 154, 161, 168, 170
	EPDM02	14, 28, 42, 59, 73, 80, 87, 94
150	EPDM01	3, 6, 8, 10, 13, 15, 17, 20, 24, 29, 34
	EPDM02	7, 8, 10, 14, 16, 18, 21, 23

II.2. Vieillissement radiatif

Le vieillissement sous irradiation a été réalisé au centre du Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) à Paris Saclay.

En conditions normales d'utilisation dans une centrale, l'intensité de l'exposition des câbles aux rayonnement est d'environ 0.1Gy/h. Afin de simuler différents cas possiblement rencontrés en ambiance nucléaire, plusieurs doses absorbées ont été choisies, à savoir 50 et 150kGy correspondant à la limite inférieure ou intermédiaire

d'exposition des câbles, 250kGy pour avoir une dose intermédiaire, et enfin 500 et 750kGy simulant le cas accidentel.

Les vieillissements radiatifs ont été réalisés à une température de 70°C, et à différents débits de dose (cf. Tableau II-2), dans le but d'étudier un éventuel effet du débit de dose sur les propriétés physiques des matériaux. À cette température, il n'est pas exclu qu'un vieillissement thermique du câble ait lieu en simultané, mais restant probablement minoritaire par rapport aux mécanismes de dégradation par irradiation.

Les conditions d'irradiations des matériaux EPDM01 et EPDM02 sont résumées dans le tableau suivant :

Matériaux	Débit de dose (kGy/h)	Doses reçues (kGy)			
EPDM01	0.1	150	250	-	-
	1	150	250	500	750
	10	150	250	500	750
EPDM02	1	50	150	250	500

Tableau II-2. Doses reçues et débits de dose des essais de vieillissement sous irradiation.

III. Techniques expérimentales de caractérisation

III.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF

La spectroscopie infrarouge (IR) est une méthode de caractérisation non destructive permettant de déterminer la composition chimique du polymère. Le fondement de la spectroscopie infrarouge réside sur la réponse vibratoire des groupements chimiques composant le matériau. En effet, lors de l'absorption d'un rayonnement par un groupe d'atomes dans le polymère, il se produit une variation dipolaire d'énergie égale à celle du rayonnement, provoquant ainsi une vibration du groupe. L'écart entre l'intensité du spectre IR de référence et celui traversant l'échantillon est enregistré, et lorsqu'il y a absorption IR par l'échantillon à une longueur d'onde, l'écart se traduira par un pic caractérisé par sa fréquence et par son intensité. L'interprétation des différents pics mène à l'identification partielle de la structure chimique du matériau.

L'acquisition des spectres peut s'effectuer selon les modes suivants :

- Par transmission (cf. Figure II-3)

Pour des échantillons ou films minces d'une épaisseur allant de 5 à 50 μm (Degallaix and Ilschner, 2007), en plus de la reconnaissance des groupements chimiques, ce mode d'obtention permet aussi de connaître leurs concentrations à travers la loi de Beer-Lambert (Swinehart, 1962):

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon l C \quad (\text{II.1})$$

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

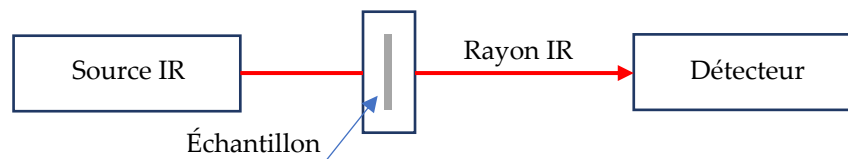


Figure II-3. Principe simplifié de la spectroscopie IR en mode transmission

- Par réflexion (cf. Figure II-4)

La réflexion totale atténuée ou ATR pour *Attenuated Total Reflection* est une méthode qui s'est révélée très utile pour l'étude des changements de composition chimique sur la surface des polymères, liés à l'oxydation ou à l'hydrolyse. Elle est basée sur le contact entre un cristal d'indice de réfraction élevée dans l'IR, et la surface de l'échantillon à analyser.

Le spectre est mesuré suite à des réflexions multiples du faisceau IR. Sa profondeur de pénétration dans la couche du polymère est fonction de l'angle du rayon incident, ainsi

que des indices de réfraction du cristal et de l'échantillon (Degallaix and Ilschner, 2007).

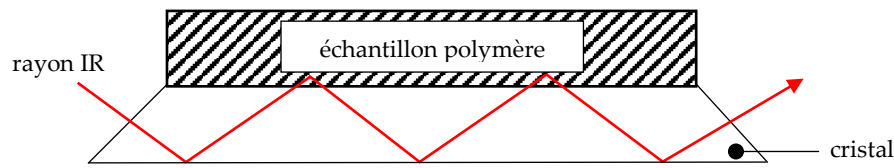


Figure II-4. Principe spectroscopie IR en mode réflexion

L'intérêt d'utiliser cette méthode d'analyse dans nos travaux, est qu'elle permet de mettre en évidence le caractère thermo-oxydant du vieillissement par la détection des marqueurs d'oxydation caractéristiques de l'EPDM (région des carbonyles 1710 à 1720 cm^{-1}).

Pour des échantillons chargés, la spectroscopie infrarouge en transmission ne peut pas être utilisée. C'est pourquoi l'oxydation des matériaux lors du vieillissement est suivie par spectroscopie IR en mode ATR.

III.2. Analyse thermogravimétrique ATG

L'analyse thermogravimétrique est une technique qui consiste à mesurer en continu la masse d'un échantillon à l'aide d'une microbalance de précision. L'échantillon est placé dans une enceinte thermique à environnement contrôlé offrant ainsi la possibilité de travailler en environnement inerte ou oxydant.

Suivant ce que l'on souhaite caractériser, on distingue deux types de traitements thermiques :

- En conditions isothermes sous atmosphère inerte ou oxydante, elle permet de suivre la masse de l'échantillon au cours du temps. Un gain de masse ou une perte de masse de l'échantillon sont synonymes respectivement de greffage de molécules d'oxygène, ou de perte de produits volatiles.

- En conditions dynamiques sous atmosphère inerte, les rampes de température permettent la dégradation totale de la matière organique (pyrolyse). Il ne restera donc que la matière minérale (incombustible). Ainsi, cette méthode permet de mesurer le taux de charge d'un échantillon.

III.3. Mesures de gonflement

La mesure du gonflement d'un polymère réticulé dans du solvant organique est une méthode efficace pour analyser la structure du réseau, et ainsi caractériser la dégradation que peut subir ce dernier.

Pour mener ces essais, des échantillons de masse connue m_i sont immergés dans un solvant approprié (affinité polymère-solvant χ) et à température ambiante. Durant l'immersion, le solvant et le substrat vont interagir et induire un gonflement du polymère par absorption de solvant jusqu'à atteindre un état d'équilibre m_g .

La capacité de gonflement dépend des interactions entre les molécules de solvant et les chaînes de polymère, ainsi que de la longueur de la chaîne entre nœuds de réticulation. Chaque chaîne élastiquement active (CEA) sera tendue jusqu'à l'établissement de l'équilibre entre les forces d'interaction solvant/polymère et les forces de rétraction des chaînes.

Les échantillons sont ensuite séchés et pesés obtenant ainsi les valeurs de masse séchées m_s .

Outre le taux de gonflement à l'équilibre caractérisant la densité de réticulation, ces mesures apportent également une information sur le taux "d'extractible" (macromolécules, plastifiants, huiles etc.) présent dans le mélange, et qui correspond à la quantité de matière dissoute dans le solvant.

Les taux de gonflement et fraction soluble sont calculés à partir des relations suivantes :

- Taux d'extractible ou fraction soluble (F_s)

$$F_s = \frac{m_i - m_s}{m_i(1-\phi)} \times 100 \quad (\text{II.2})$$

- Taux de gonflement (Q)

$$Q = 1 + \frac{\rho_{\text{polymère}}}{\rho_{\text{solvant}}} \frac{m_g - m_s}{m_s(1-\phi)} \times 100 \quad (\text{II.3})$$

Où ϕ est la fraction massique de charge.

Suivant que le matériau soit chargé ou non, le calcul de la concentration en CEA, noté ν diffère :

- Théorie de Flory-Rehner :

L'équation Flory-Rehner (Flory and Rehner, 1943) décrit le gonflement à l'équilibre d'un polymère réticulé non chargé.

$$\nu = \frac{\ln(1 - V_{r_0}) + V_{r_0} + \chi V_{r_0}^2}{V_s \left(\frac{V_{r_0}}{2} - V_{r_0}^{1/3} \right)} \quad (\text{II.4})$$

Où V_s est le volume molaire de solvant (cm^3/mol) et V_{r_0} la fraction volumique de polymère dans le réseau gonflé :

$$V_{r_0} = \frac{\frac{m_s}{\rho_{\text{poly}}}}{\frac{m_s}{\rho_{\text{poly}}} + \frac{m_g - m_s}{\rho_{\text{solvant}}}} = \frac{1}{Q} \quad (\text{II.5})$$

- Théorie de Kraus :

Partant de la théorie précédente, Kraus (Kraus, 1963) a quantifié l'effet des particules de charge sur le gonflement et a proposé une équation corrigée de l'eq.(II.4), prenant en compte le volume des charges :

$$v = \frac{V_{r_0}}{V_s} \frac{\ln(1-V_r) + V_r + \chi V_r^2}{0,5 V_r - V_r^{1/3} V_{r_0}^{2/3}} \quad (\text{II.6})$$

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

$$V_r = \frac{\frac{m_s(1-\phi)}{\rho_{poly}}}{\frac{m_s}{\rho_{mélange}} + \frac{m_g - m_s}{\rho_{solvant}}} \quad (\text{II.7})$$

Où ϕ est la fraction massique de charge.

III.4. Calorimétrie différentielle à balayage DSC (T_g et TIO)

La calorimétrie différentielle à balayage ou DSC pour Differential Scanning Calorimetry (cf. Figure II-5), est une technique d'analyse thermique qui caractérise l'évolution de la capacité thermique d'un matériau en fonction du temps ou de la température.

Un échantillon de masse connue et une référence inerte sont chauffés dans les mêmes conditions (rampe de température et atmosphère identiques). La différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence est corrélée aux variations de capacité calorifique de l'échantillon. Cela permet la détection de transitions telles que la fusion, la transition vitreuse et les changements de phase.

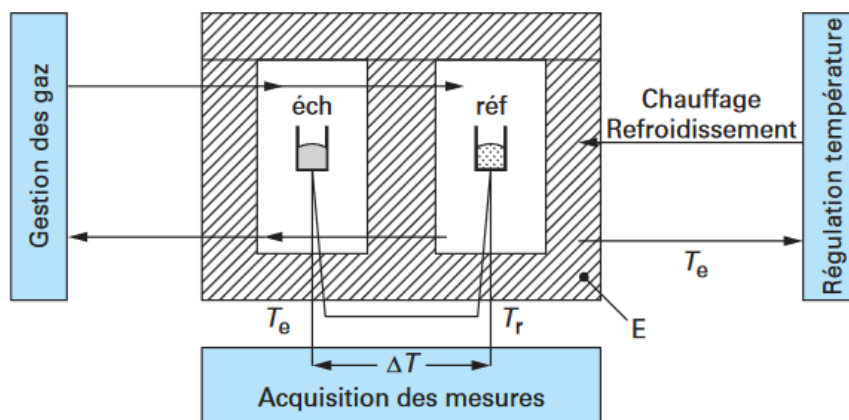


Figure II-5. Appareil d'analyse calorimétrique différentielle (Grenet and Legendre, 2010)

Pour les polymères, cette analyse permet de mesurer le temps d'induction à l'oxydation TIO, ainsi que les différentes températures de transition caractéristiques du matériau telle que la température de transition vitreuse T_g .

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

Cette mesure permet d'évaluer l'efficacité du ou des stabilisants. En effet, le TIO est le temps nécessaire pour que la totalité des antioxydants soit consommée et que l'oxydation du polymère soit initiée.

L'essai consiste à chauffer sous azote (environnement non-oxydant) un échantillon jusqu'à la température d'oxydation. Une fois la température stabilisée, l'atmosphère inerte est remplacée par une atmosphère oxygénée. L'amorçage de l'oxydation est caractérisé par un pic exothermique sur la courbe thermogramme DSC tel qu'illustré sur la Figure II-6. Ainsi, le TIO correspond au temps écoulé entre l'introduction de l'oxygène et l'amorçage du pic exothermique d'oxydation.

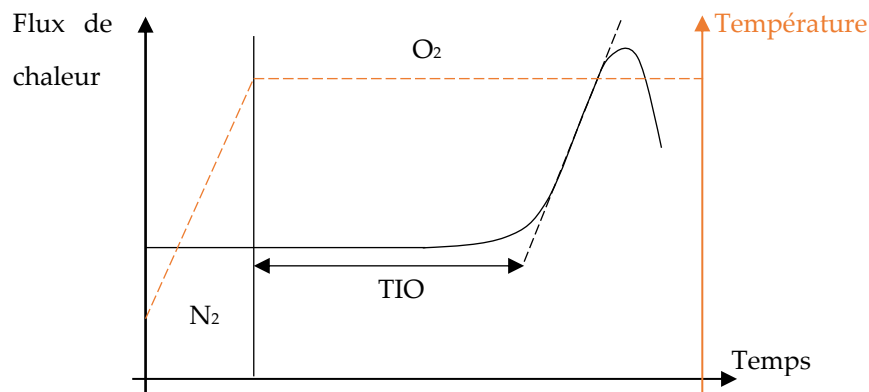


Figure II-6. Mesure du TIO par DSC (Jabarin and Lofgren, 1994).

- Transition de phases

La DSC permet de mesurer toute variation de flux thermique émis ou reçu par l'échantillon lorsqu'il est soumis à des variations de température. Toute transformation s'accompagnant d'un échange de chaleur, les températures

correspondantes fournissent des informations aussi bien qualitatives que quantitatives.

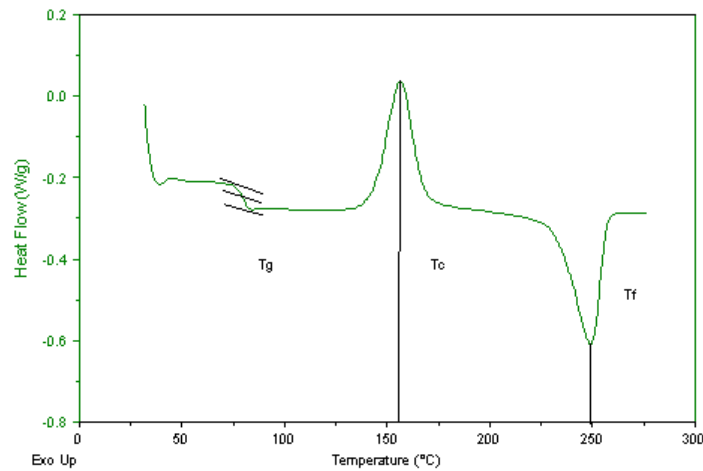


Figure II-7. Températures caractéristiques d'un polymère semi-cristallin obtenues par DSC.

La température de transition vitreuse T_g , la température de cristallisation T_c , la température de fusion T_f ou le taux de cristallinité du polymère χ_c sont autant de grandeurs que l'on peut déterminer par DSC (cf. Figure II-7).

III.5. Essai de traction

L'essai de traction est une méthode conventionnelle pour caractériser les propriétés mécaniques d'un matériau. L'effort appliqué au matériau et son allongement sont mesurés et sont convertis en contrainte et déformation à travers les équations suivantes :

- Déformation nominale

$$e = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (\text{II.8})$$

Où l_0 est la longueur initiale et Δl le déplacement imposé.

- Contrainte nominale

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (\text{II.9})$$

Où F est la force et S_0 la section initiale.

Aux grandes déformations, il est nécessaire de prendre en considération l'évolution de la géométrie de l'éprouvette. Ainsi, il est plus opportun d'utiliser les grandeurs suivantes :

- Déformation vraie

$$\varepsilon_{\text{vraie}} = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right) \quad (\text{II.10})$$

- Contrainte vraie

$$\sigma_{\text{vraie}} = \frac{F}{S} \quad (\text{II.11})$$

Où S est la section effective qui peut être déduite à partir de J (jacobien) en supposant l'incompressibilité du matériau.

$$J = \frac{dv}{dV} \quad (\text{II.12})$$

Où V et v son respectivement le volume initial et effectif de l'éprouvette.

Ainsi, à partir d'un essai de traction nous pouvons mesurer le comportement mécanique d'un matériau mais également la déformation à rupture ε_r , ou la contrainte à rupture σ_r , qui sont autant de paramètres représentant la structure du réseau et son comportement. Dans le cas des élastomères, l'essai de traction ne suffit pas à lui seul à caractériser le comportement mécanique et il est nécessaire de disposer d'un essai avec un champ de déformation différent : cisaillement, traction equibiaxiale etc. Dans notre cas, nous nous intéressons aux propriétés de rupture et, en accord avec l'industriel, ces propriétés seront mesurées à partir de cet essai.

IV. Caractérisation initiale

Cette étape a pour but de connaître les propriétés représentatives des différents matériaux à l'état non vieilli. Elle permet également de décrire les différents protocoles expérimentaux employés.

IV.1. Analyse thermique

IV.1.1. Analyse DSC (Calorimétrie différentielle à balayage)

IV.1.1.a. Détermination de la T_g

Les mesures DSC ont été réalisées à l'aide d'un calorimètre de type Q1000 de la société TA Instruments. Des échantillons de masse comprise entre 5 et 20mg sont placés dans des capsules hermétiques en aluminium. Les mesures d'enthalpie s'effectuent sous un flux d'azote de débit 50mL/min avec une rampe de température allant de -80 à 200°C et à une vitesse de chauffage de 10°C/min.

La procédure utilisée est la suivante :

- Refroidissement de l'ambiante à - 80°C, et application d'une 1^{ère} rampe de température de -80 jusqu'à 200°C, à la vitesse de 10°C/min ;
- Maintien isotherme à 200°C pendant 5min ;
- Refroidissement de 200 à -80°C à la vitesse de 10°C/min ;
- Maintien isotherme à -80°C de 5min ;
- Chauffage avec une 2^{ème} rampe de température de -80 jusqu'à 200°C à la vitesse de 10°C/min.

Chaque échantillon est analysé en triplicat afin de s'assurer de la reproductibilité des essais.

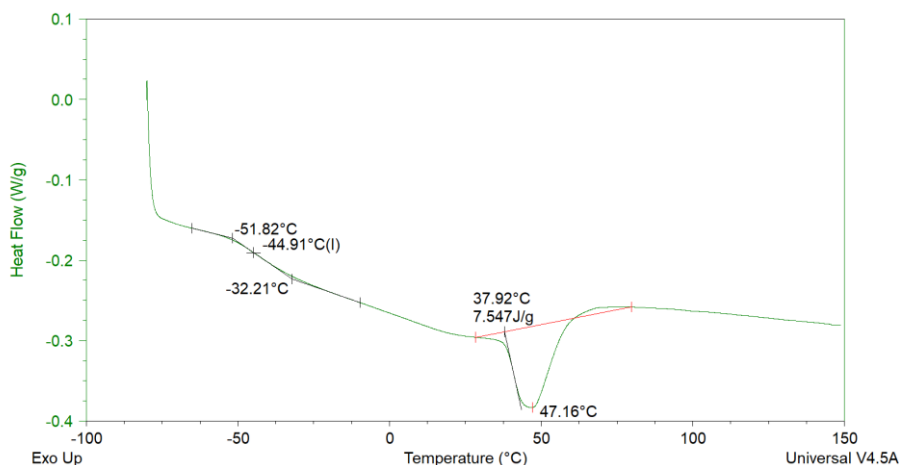


Figure II-8. Thermogramme DSC de l'EPDM01 (1^{er} cycle).

La Figure II-8 représente la mesure DSC de l'EPDM01. On remarque un pic de fusion endothermique à environ 47°C. Cependant, le fait que l'aire de ce pic soit très faible et que la température de fusion soit basse ($\leq 70^\circ\text{C}$) indique que le taux de cristallinité est négligeable $< 3\%$ (les mêmes observations ont été faites pour l'EPDM02), confortant ainsi notre hypothèse de départ sur la structure quasi-amorphe des matériaux.

Les valeurs moyennes de T_g mesurées sont rapportées dans le Tableau II-3. Toutes les valeurs expérimentales correspondent au centre du changement de pente (appelé midpoint).

	T_{g01} (°C)	T_{g02} (°C)	T_{g03} (°C)	$T_{g\text{moy}}$ (°C)
EPDM01	- 44 ± 1	- 43 ± 1	- 45 ± 1	- 44 ± 1
EPDM02	- 42 ± 1	- 41 ± 1	- 42 ± 1	- 42 ± 1

Tableau II-3. Température de transition vitreuse T_g des différents échantillons.

Les valeurs moyennes mesurées expérimentalement sont légèrement plus élevée que les valeurs rapportées dans la littérature ($\sim 55^\circ\text{C}$) (Ginic-Markovic et al., 1998).

IV.1.1.b. Détermination du temps d'induction à l'oxydation (TIO)

La mesure de TIO permet d'évaluer la quantité de stabilisant introduite dans le matériau, quantité proportionnelle au temps nécessaire à l'amorçage de l'oxydation.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un calorimètre de type Q20 de la société TA Instruments. Des échantillons de masse comprise entre 5 et 20mg sont placés dans des capsules ouvertes en aluminium, que l'on introduit dans le four de l'appareil.

La procédure d'analyse employée est la suivante :

- L'échantillon est chauffé sous balayage d'azote (débit 50mL/min) de l'ambiante jusqu'à 200°C puis un maintien isotherme d'une durée de 5 minutes est réalisé à cette température pour stabilisation.
- L'atmosphère inerte est remplacée par une atmosphère oxydante. L'oxygène est introduit à un débit de 50mL/min et l'amorçage de l'oxydation est détecté sur le thermogramme DSC par un pic exothermique.
- Un TIO peut ainsi être déterminé : il correspond à l'intervalle de temps entre l'introduction de l'oxygène, et l'intersection de la tangente à la ligne de base avec la pente du pic exothermique (cf. Chapitre II partie III.4).

Les analyses sont faites sur 3 échantillons différents pour s'assurer de la reproductibilité des essais.

Les résultats des mesures sont résumés dans le tableau suivant :

	TIO ₀₁ (min)	TIO ₀₂ (min)	TIO ₀₃ (min)	TIO _{moy} (min)
EPDM01	86	117	139	114
EPDM02	202	204	226	210

Tableau II-4. TIO des différents échantillons de l'étude

IV.1.2. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique a été utilisée afin de vérifier les taux de charges des différents matériaux.

Un équipement ATG Q500 de TA Instruments a été utilisé pour ces mesures. L'appareil est équipé d'un système permettant de contrôler l'atmosphère (O₂ ou N₂) du four, et peut atteindre une température maximale de 1000°C.

Des échantillons de masse comprise entre 5 et 20mg sont placés dans une nacelle suspendue à la balance de précision de l'ATG (précision de la masse : $\pm 2\mu\text{g}$). Le principe de la mesure est de peser en continu la masse de l'échantillon au cours de rampes en température (précision de la température : $\pm 1^\circ\text{C}$), avec une vitesse de chauffe de 20°C/min sous flux d'azote. Ainsi chaque matériau testé est porté de l'ambiante jusqu'à 700°C afin d'obtenir une dégradation totale de la matière organique (pyrolyse).

Les résultats des taux de charge introduits dans la matrice des deux matériaux de l'étude EPDM01 et EPDM02 sont résumés dans le Tableau II-5.

	Taux de charge (%)			
	Essai 01	Essai 02	Essai 03	Moyenne
EPDM01	46	45	46	46
EPDM02	39	39	38	39

Tableau II-5. Taux massique de charges des différents échantillons.

IV.2. Analyse structurale

IV.2.1. Mesure de gonflement

Les mesures de gonflement permettent de caractériser le réseau élastomère à travers l'évolution de la densité de réticulation avec le temps de vieillissement, de la masse des chaînes élastiquement actives CEA M_c , ainsi que de la fraction soluble F_s .

Le protocole expérimental consiste à immerger dans le solvant de gonflement des échantillons de masse initial m_i comprise entre 10 et 100mg. Les échantillons sont pesés à intervalles réguliers jusqu'à atteindre une masse d'équilibre m_g (72h environ

d'immersion), les échantillons sont ensuite séchés en étuve à 40°C pendant au moins 24h et sont ensuite de nouveau pesés m_s .

Le solvant utilisé est le cyclohexane, souvent employé en raison de sa faible interactivité avec l'EPDM, il a pour masse volumique 0.78kg/L, pour masse molaire 84.16g/mol, pour volume molaire 108.16cm³/mol et a comme valeur de paramètre d'interaction Flory-Huggins 0.35 (Baldwin and Strate, 1972; Hilborn and Rånaby, 1989).

Chaque matériau (EPDM01 et EPDM02) est analysé en triplicat et les résultats des mesures sont représentés dans le tableau ci-dessous.

		Essai 01	Essai 02	Essai 03	Moyenne
EPDM01	F_s (%)	14.8	13.9	15.1	15
	Q	4.8	4.7	4.8	4.8
EPDM02	F_s (%)	25.0	24.0	24.6	25
	Q	5.74	5.95	5.7	5.8

Tableau II-6. Taux d'extractible et taux de gonflement des différents échantillons de l'étude.

En utilisant la théorie de Kraus (Kraus, 1963) définis en partie III.3 de ce chapitre, on peut calculer la concentration en CEA ν , et à partir de l'équation (II.13) la masse molaire entre nœuds de réticulation M_c . Les résultats sont résumés dans le Tableau II-7.

$$M_c = \frac{\rho_{\text{polymère}}}{\nu} \quad (\text{II.13})$$

		Essai 01	Essai 02	Essai 03	Moy
EPDM01	ν (mol/L)	0.81	0,83	0.82	0.82
	M_c (g/mol)	1599	1558	1583	1580
EPDM02	ν (mol/L)	$0.465 \cdot 10^{-3}$	$0.455 \cdot 10^{-3}$	$0.476 \cdot 10^{-3}$	$0.465 \cdot 10^{-3}$
	M_c (g/mol)	2795	2858	2730	2794

Tableau II-7. Propriétés des réseaux élastomériques.

On remarque à partir de ces résultats, que la microstructure des réseaux élastomères des matériaux étudiés est différente bien que ces derniers soient de même nature. Ils indiquent que l'EPDM01 possède un réseau plus dense en CEA que le matériau EPDM02. Cela peut être expliqué en partie par le fait que l'EPDM01 possède un taux de charge (~46%) plus important que l'EPDM02. En effet, l'ajout de charges conduit à la formation d'interactions entre les particules de charges et la matrice, qui peuvent être perçues comme étant des nœuds de réticulation supplémentaires affectant donc le processus de gonflement.

IV.3. Analyse mécanique

IV.3.1. Essais de traction uniaxiale

L'objectif est de déterminer le comportement mécanique notamment le comportement à la rupture par des essais de traction uniaxiale. Les essais mécaniques ont été réalisés sur une machine équipée d'un système de mesure de déformation sans contact (système vidéo). La méthode de mesure est basée sur le suivi de tâches préalablement disposées sur l'éprouvette (cf. Figure II-9), deux points suivant les deux axes transversal et longitudinal. L'intérêt de cette méthode réside dans le fait que l'on arrive à mesurer des déformations locales. Contraintes et déformations sont déduites du déplacement mesuré des tâches (déformations locales) capturées par une caméra haute précision.



Figure II-9. Disposition des tâches sur l'éprouvette de traction (schéma)

Les mesures sont réalisées sur une machine électromécanique de type INSTRON utilisant des mors pneumatiques, avec une cellule de force de 2kN et à une vitesse de traverse égale à $50\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Les essais ont été effectués sur des éprouvettes de type haltère H3 (dimensions représentées sur la Figure II-10). Pour chaque formulation

d'EPDM, au moins cinq essais ont été effectués et ce dans le but de s'assurer de la reproductibilité des mesures et d'avoir une estimation de la dispersion expérimentale.

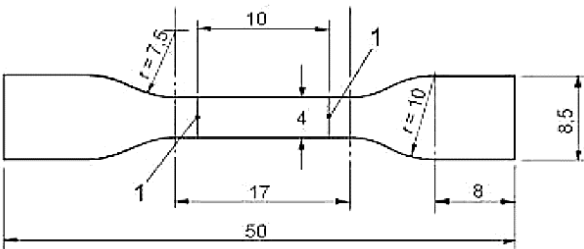
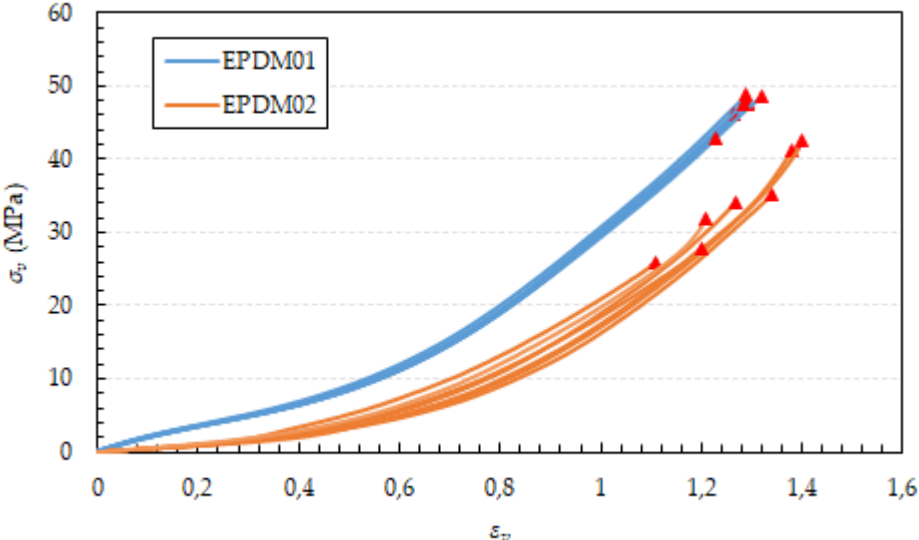
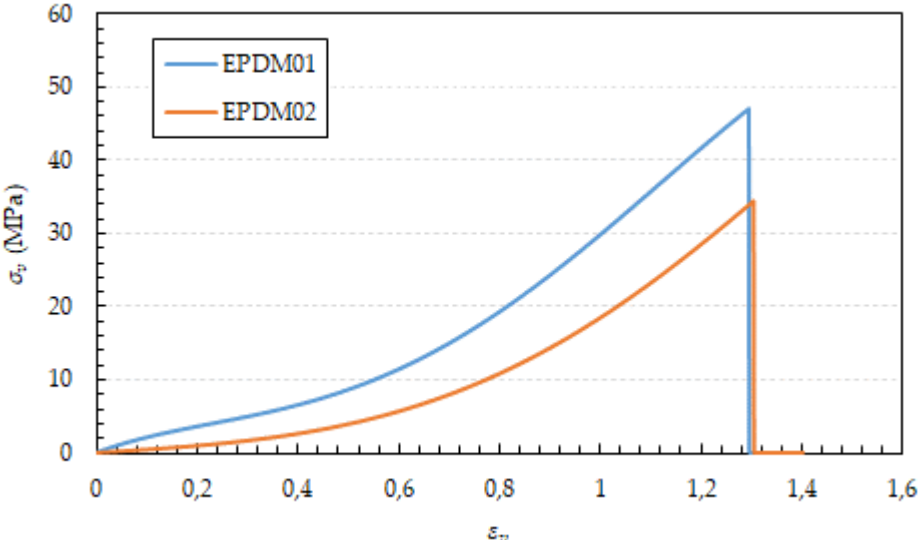


Figure II-10. Eprouvette haltère H3

Les résultats des essais sur les différents échantillons sont représentés sur la Figure II-11.



(a)



(b)

Figure II-11. Essais de traction monotone : (a) reproductibilité des mesures expérimentales, (b) courbe de traction moyenne

À partir des essais de traction, différentes propriétés mécaniques peuvent être étudiées : la déformation et la contrainte à rupture ainsi que le module de cisaillement G .

Notez que le module de cisaillement est identifié en utilisant le modèle Neo-Hookéen par optimisation sur la totalité de la courbe de traction aux grandes déformations contrairement à l'approche consistant à le déterminer aux petites déformations.

Les différentes caractéristiques mécaniques mesurées sont résumées dans le Tableau II-8 (les valeurs renseignées sont les valeurs moyennes des différents essais).

	σ_v (MPa)	ε_v (%)	G (MPa)
EPDM01	47.53	129.6	1.98
EPDM02	34.34	127.7	1.31

Tableau II-8. Résultats des mesures d'essais de traction.

On constate que ces résultats sont en adéquation avec les résultats obtenus à partir des mesures de gonflement qui avaient révélé que le réseau macromoléculaire de l'EPDM01 est plus densément réticulé que celui de l'EPDM02. Les mesures de traction le confirment bien avec une raideur beaucoup plus importante pour l'EPDM01 que l'EPDM02 (cf. Figure II-11).

D'après les graphiques de la Figure II-11, on remarque une certaine dispersion des propriétés à rupture, plus prononcée pour l'EPDM02 que l'EPDM01. De plus, d'après les mesures des masses de CEA effectuées par gonflement, la longueur des CEA de l'EPDM02 est plus importante que celle de l'EPDM01. Ceci laisserait présager que l'allongement à rupture de l'EPDM02 est plus important que celui de l'EPDM01. Or, les mesures obtenues en traction ne confirment pas cette hypothèse, les valeurs moyennes de déformation à rupture des deux matériaux étant très proches. Cet aspect illustre parfaitement la complexité des phénomènes de ruptures dans les matériaux élastomères.

V. Références

Baldwin, F. P., et G. Ver Strate. 1972. « Polyolefin Elastomers Based on Ethylene and Propylene ». *Rubber Chemistry and Technology* 45(3): 709-881.

Degallaix, Suzanne, et Bernhard Ilschner, éd. 2007. *Caractérisation expérimentale des matériaux: 1: Propriétés physiques, thermiques et mécaniques*. 1. éd. Lausanne: Presses polytechniques et universitaires romandes.

Flory, Paul J., et John Rehner. 1943. « Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling ». *The Journal of Chemical Physics* 11(11): 521-26.

Ginic-Markovic, Milena et al. 1998. « Characterization of Elastomer Compounds by Thermal Analysis ». *Thermochimica Acta* 316(1): 87-95.

Grenet, Jean, et Bernard Legendre. 2010. « Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) ». *TECHNIQUES DE L'INGENIEUR*. <https://www-techniques-ingenieur-fr.ressources-electroniques.univ-lille.fr/res/pdf/encyclopedia/42384210-p1205.pdf>.

Hilborn, J., et B. Rånaby. 1989. « Photocrosslinking of EPDM elastomers. Photocrosslinkable compositions ». *Rubber chemistry and technology* 62(4): 592-608.

Jabarin, Saleh A., et Elizabeth A. Lofgren. 1994. « Photooxidative effects on properties and structure of high-density polyethylene ». *Journal of Applied Polymer Science* 53(4): 411-23.

Kraus, Gerard. 1963. « Swelling of filler-reinforced vulcanizates ». *Journal of Applied Polymer Science* 7(3): 861-71.

Swinehart, D. F. 1962. « The Beer-Lambert Law ». *Journal of Chemical Education* 39(7): 333.

Chapitre III : Résultats expérimentaux, analyses et discussion

Cette partie du document présentera les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette thèse. Ainsi, les vieillissements thermo-oxydatif et radiatif des matériaux de l'étude (EPDM01 et EPDM02) sont analysés à différentes échelles : moléculaire, macromoléculaire et macroscopique, avec comme objectif la corrélation entre les propriétés à rupture et les propriétés physiques, dans le but de proposer une méthode permettant d'évaluer in fine la durée de vie des câbles.

Ce troisième chapitre est divisé en deux parties. La première traitera des résultats issus des vieillissements radiatifs. La deuxième partie présentera les résultats obtenus à partir des vieillissements thermiques.

I. Vieillissement radiatif : résultats et analyses.

I.1. Caractérisation à l'échelle macroscopique – comportement mécanique à la rupture

L'intérêt premier de cette étude est de corréler les propriétés à la rupture aux propriétés physiques de l'EPDM au cours du vieillissement. Il nous paraît donc évident de commencer nos analyses par les résultats issus des essais de tractions uniaxiale.

La Figure III-1 représente les évolutions des déformations et contraintes à rupture des matériaux de l'étude en fonction de la dose d'irradiation reçue. Les valeurs reportées sont les déformations et contraintes vraies.

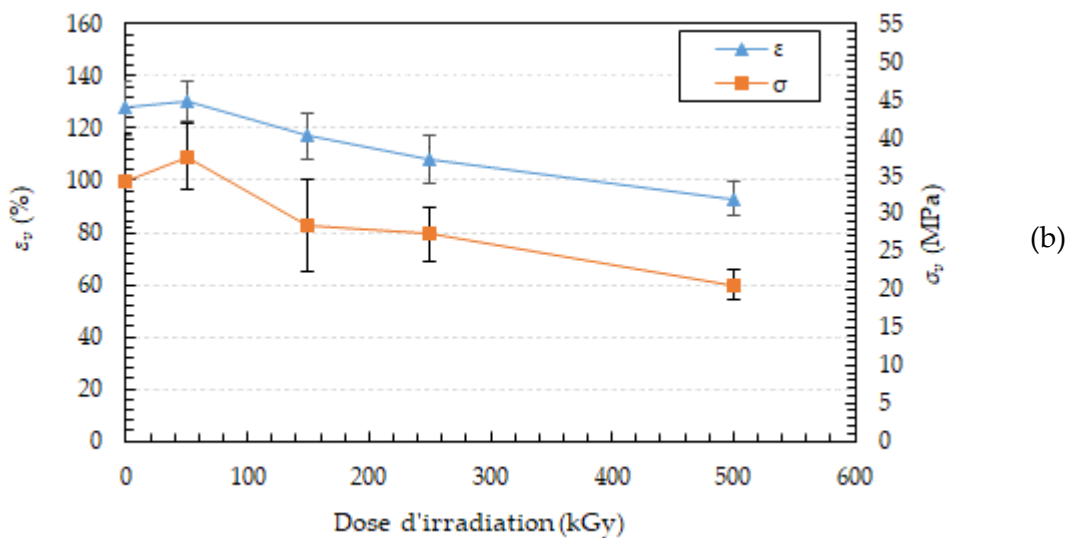
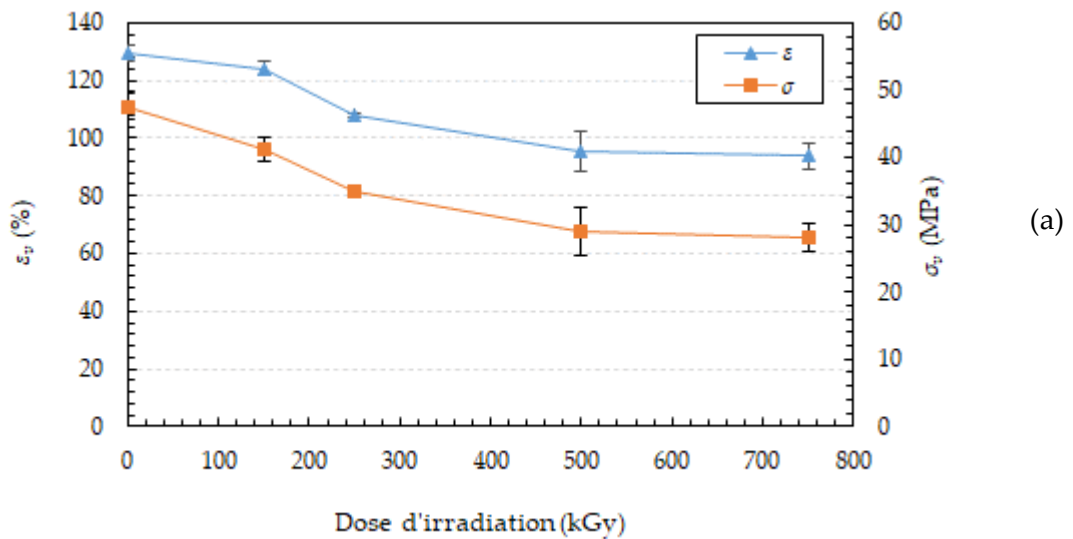
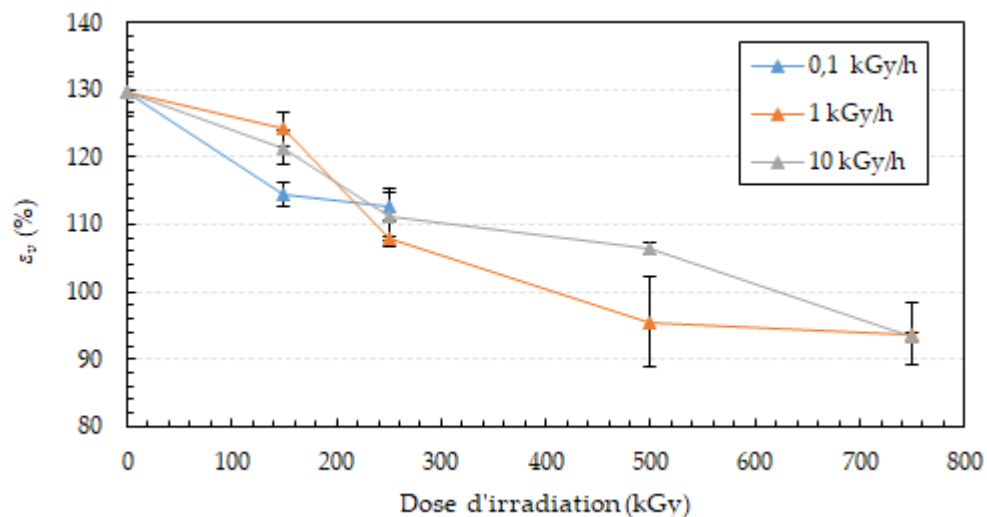


Figure III-1. Évolution des contraintes et déformations vraies à rupture de l'EPDM01 (a) et de l'EPDM02 (b) en fonction de la dose reçue au cours du vieillissement radiatif d'un débit de dose de 1 kGy/h.

Nous remarquons que quel que soit le matériau, contraintes et déformations à rupture décroissent avec la dose absorbée. Cependant, les valeurs de déformations vraies à rupture restent largement supérieures au critère de fin de vie, 40% de déformation vraie à rupture (50% nominale), et ce malgré le fait que les EPDM aient été exposés directement aux irradiations et aient absorbés une dose équivalente à l'accident nucléaire 500kGy, voir au-delà 750kGy dans le cas de l'EPDM01. Ainsi, ces résultats démontrent la forte tenue mécanique des matériaux EPDM étudiés face au vieillissement radiatif.

La Figure III-2 représente les résultats obtenus à partir des essais de tractions uniaxiale de l'EPDM01, soumis au vieillissement radiatif à différents débits de dose, à savoir 0.1, 1 et 10kGy/h.



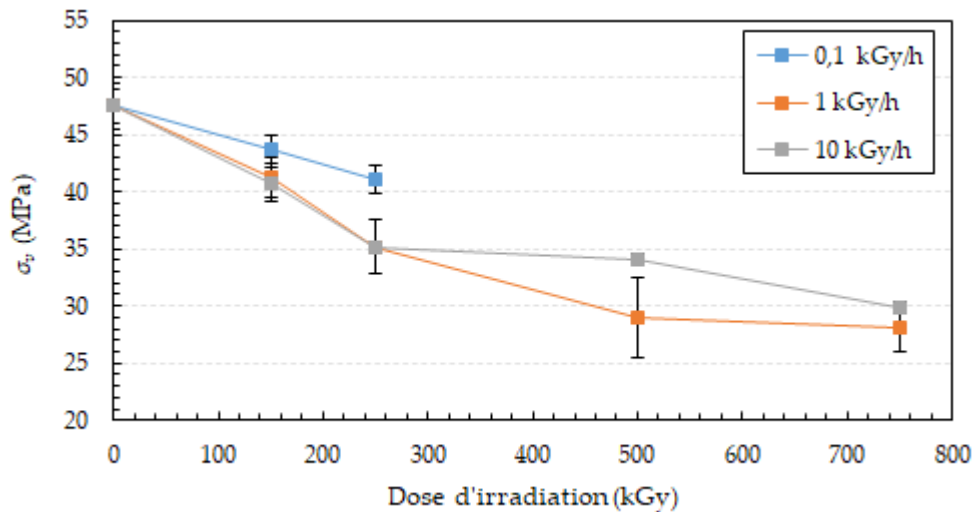


Figure III-2. Influence du débit de dose sur l'évolution des propriétés à rupture de l'EPDM01.

L'acte radiochimique dans un polymère a pour conséquence la création de radicaux, qui causent la dégradation du réseau macromoléculaire. Tel que discuté dans le Chapitre I partie III.3 de ce manuscrit, la cinétique de dégradation radiochimique en présence d'oxygène est proportionnelle au débit de dose I , elle devrait donc impacter les propriétés mécaniques en termes de cinétique d'évolution au cours du vieillissement radiatif. Cependant, à partir de la Figure III-2, il est difficile de conclure en ce sens et de distinguer une variation de la cinétique d'évolution des propriétés à rupture en fonction du débit de dose I . Ainsi, sur la base de ces résultats, il semblerait que le débit de dose I (dans la gamme explorée) affecte très faiblement la cinétique d'évolutions des propriétés à rupture des EPDM étudiés.

Dans la littérature (De Almeida, 2014; Planes, 2008b; Planes et al., 2009a, 2010b; Pubellier, 2017a; Shabani, 2013), différentes études ont traité des conséquences du vieillissement radiatif en présence d'oxygène sur l'état du réseau macromoléculaire et/ou les propriétés mécaniques des EPDM. Elles ont permis d'établir que le mécanisme de dégradation prépondérant lors d'une irradiation gamma est la scission de chaînes, et que la présence de charges minérales dans le matériau accélère la cinétique de dégradation. Cette même littérature a observé au cours du vieillissement radiatif une augmentation des déformations à rupture. Ce n'est clairement pas le cas

dans notre étude. Ceci peut s'expliquer par le fait que les matériaux étudiés dans ces travaux de la littérature sont des matériaux modèles, qui semblent non représentatifs de la formulation complexe des matériaux industriels que nous étudions. Par conséquent, cela suggère que les mécanismes de dégradation sont plus complexes et qu'il sera nécessaire de s'appuyer sur d'autres analyses pour les décrypter.

Cependant, le fait que l'agent de réticulation utilisé soit le peroxyde, agent qui est sensible à la température, et que les essais d'irradiations aient été menés à température élevée de 70°C, laisse supposer que le peroxyde peut réagir avec les radicaux issus du processus radiochimique en créant de nouveaux nœuds au sein du réseau. Ainsi, pour expliquer la décroissance non linéaire des propriétés de rupture des EPDM, nous pouvons faire l'hypothèse qu'il y ait une compétition entre les mécanismes réactionnels (scission et réticulation de chaîne) au cours du vieillissement, sachant que la scission reste majoritaire (voir paragraphe ci-dessus). Ainsi, les caractérisations physico-chimiques pourront nous aider à statuer sur le mécanisme pilotant la dégradation.

I.2. Caractérisation à l'échelle macromoléculaire

I.2.1. Évolutions de la phase vitreuse—température de transition vitreuse T_g

La transition vitreuse T_g est l'étroite zone de température où le polymère passe d'un état vitreux à un état caoutchoutique.

La T_g d'un matériau EPDM est connue, elle est définie à environ -55°C. Étant donné qu'elle est inférieure à la température ambiante, le matériau présente donc à cette température (ambiante) un comportement caoutchoutique. Le suivi de la T_g par caractérisation DSC au cours du vieillissement nous apporte des renseignements utiles. En effet, une température de transition vitreuse constante au cours du vieillissement signifie que le matériau EPDM aura conservé ses propriétés caoutchoutiques.

La Figure III-3 représente l'évolution de la T_g des matériaux respectifs de l'étude.

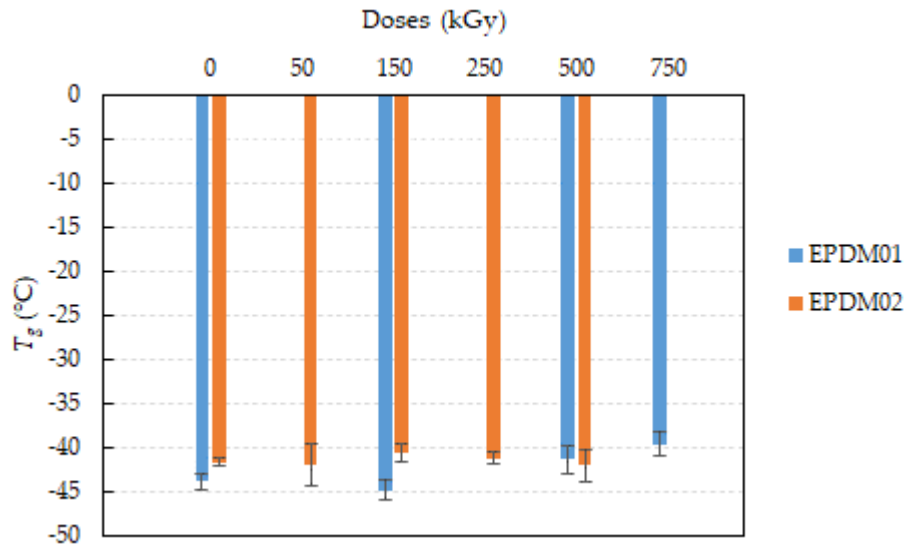


Figure III-3. Évolution de la T_g des matériaux de l'étude en fonction de la dose d'irradiation reçue à 1 kGy/h de débit de dose.

D'après les résultats obtenus, on remarque que les deux matériaux étudiés possèdent une T_g légèrement supérieure (environ -44°C pour l'EPDM01 et -42°C pour L'EPDM02) à celle donnée par la littérature pour ce type de matériau. Néanmoins, rapporté à notre étude le suivi de l'évolution de la phase de transition vitreuse montre que la T_g reste stable tout au long du vieillissement, avec des valeurs comprises entre -44 et -40°C pour l'EPDM01 et entre -42 et -41°C pour l'EPDM02. Ces résultats démontrent que les matériaux EPDM01 et EPDM02 conservent leurs souplesse et élasticité de départ, et ce malgré les conditions extrêmes d'irradiation auxquelles ils ont été confrontés.

La Figure III-4 présente sur le même graphique l'évolution de la T_g et de la déformation à rupture pour les deux matériaux EPDM.

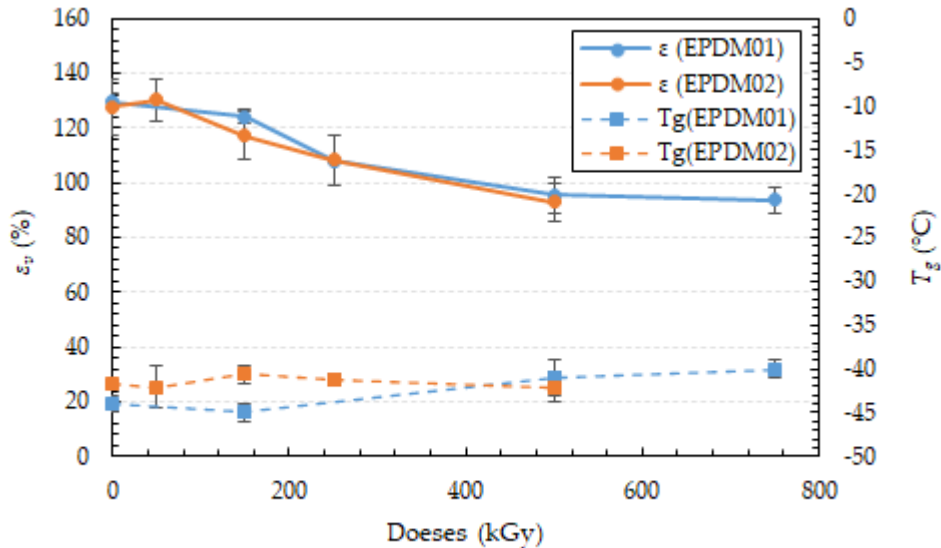


Figure III-4. Comparaison de la déformation vraie à rupture avec l'évolution de la T_g en fonction de la dose d'irradiation absorbée.

Il est raisonnable d'affirmer que la T_g , qui reste quasiment constante au cours du vieillissement, ne constitue pas un indicateur permettant d'expliquer les évolutions observées des propriétés à la rupture au cours du vieillissement.

I.2.2. Évolution du réseau élastomère – mesures de gonflement

Les mesures de gonflements sont très utiles pour caractériser l'état microstructural du réseau élastomère. En effet, différentes grandeurs d'intérêts peuvent être déterminées :

- Le taux de gonflement Q (eq.(II.3)) : il correspond à la capacité qu'a le réseau à absorber du solvant. Ainsi, un processus de scission de chaînes aura tendance à faire augmenter la valeur de Q , et inversement dans le cas où le processus de dégradation majoritaire est la réticulation.
- La fraction soluble F_s (eq.(II.2)) : elle correspond à la partie qui peut être extraite du réseau élastomère et être dissoute dans le solvant. Ainsi, si le mécanisme de dégradation du polymère est la scission de chaînes, F_s augmentera proportionnellement au nombre de scissions opérées dans le réseau macromoléculaire.

- La concentration en chaîne élastiquement actives EAC ν (eq.(II.6)) : cette grandeur permet de caractériser la densité en chaînes du réseau élastomère. Plus le réseau est dense correspondant à des actes de réticulation de chaînes, plus la valeur de ν est importante. Inversement lorsque le mécanisme de dégradation du polymère est la scission de chaînes.
- La masse molaire entre deux nœuds de réticulation M_c : cette grandeur est déduite à partir de la mesure de ν (eq.(II.13)), elle représente la masse des CEA. Plus la masse des CEA est faible, plus le réseau est dense, correspondant à une dégradation du réseau par réticulation de chaînes. Cette grandeur nous renseigne sur l'état du réseau de la même manière que ν . Ainsi, suivre l'évolution de l'une des deux grandeurs (ν ou M_c) est suffisant.

La Figure III-5 représente l'évolution de la fraction soluble notée F_s , et du taux de gonflement notée Q au cours du vieillissement radiatif.

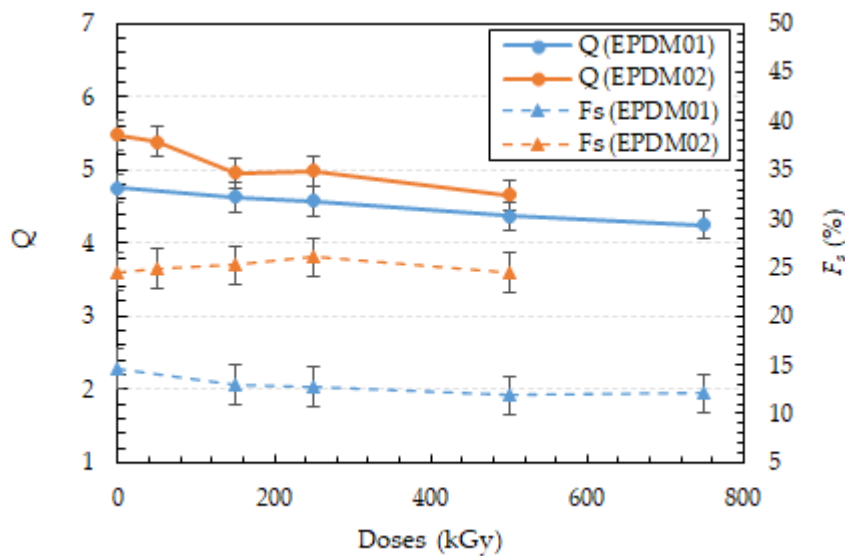


Figure III-5. Évolution du taux de gonflement Q et de la fraction soluble F_s en fonction de la dose d'irradiation reçue pour l'EPDM01 et l'EPDM02.

Selon ces résultats, les tendances d'évolution de ces deux propriétés sont similaires pour les deux matériaux de l'étude. En effet, le taux de gonflement Q a tendance à légèrement décroître avec l'augmentation de la dose de l'irradiation, alors que la

fraction soluble F_s , reste quasiment stable au cours du vieillissement, avec des valeurs qui oscillent autour de 13% pour l'EPDM01 et 25% pour l'EPDM02.

Une décroissance des valeurs de Q au cours du vieillissement indique que le volume libre dans le réseau a tendance à décroître (le matériau absorbe moins de solvant). Le mécanisme de dégradation prépondérant serait donc la réticulation de chaînes.

Le fait que la fraction soluble F_s varie peu et reste proche des valeurs initiales indique que la quantité de chaînes libres créées par scission à peu évoluée, mettant ainsi en évidence qu'au cours du vieillissement, la probabilité qu'il y est un nombre de coupures supérieur au nombre de réticulation est faible.

La Figure III-6 représente l'évolution de la concentration en CEA ν en fonction de la dose de l'irradiation absorbée des matériaux respectifs de l'étude.

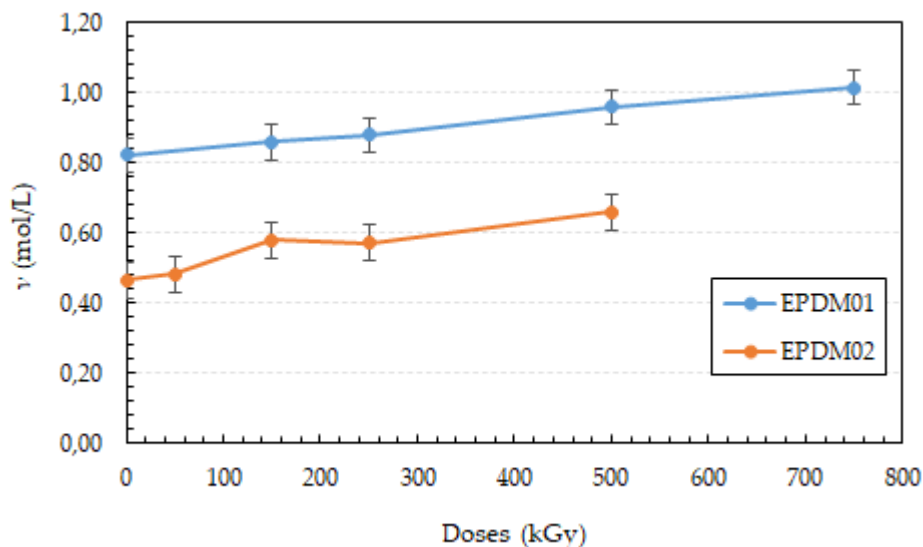


Figure III-6. Évolution de la concentration en CEA ν de l'EPDM01 et l'EPDM02 en fonction de la dose d'irradiation absorbée.

La Figure III-6 confirme les résultats précédents. En effet, l'augmentation de la concentration en CEA ν observée pour les deux matériaux est un indicateur d'un mécanisme de réticulation de chaînes.

Les mesures de gonflements sont très intéressantes pour caractériser l'état du réseau élastomère bien qu'il faille rester prudent quant à l'analyse des résultats obtenus. En effet, si la fraction soluble F_s apparaît être un bon indicateur du mécanisme de scission de chaînes, la fraction soluble F_s contient non seulement les chaînes libres détachées du réseau macromoléculaire, mais également prend en compte les chaînes courtes des additifs ou adjuvants rajoutés lors du processus de mise en œuvre, tel que les huiles ou plastifiants. Ainsi, l'analyse de ce paramètre reste qualitative et possède des limites d'interprétations.

D'un autre côté, la détermination de la concentration en CEA ν est basée sur plusieurs hypothèses, dont les plus importantes sont :

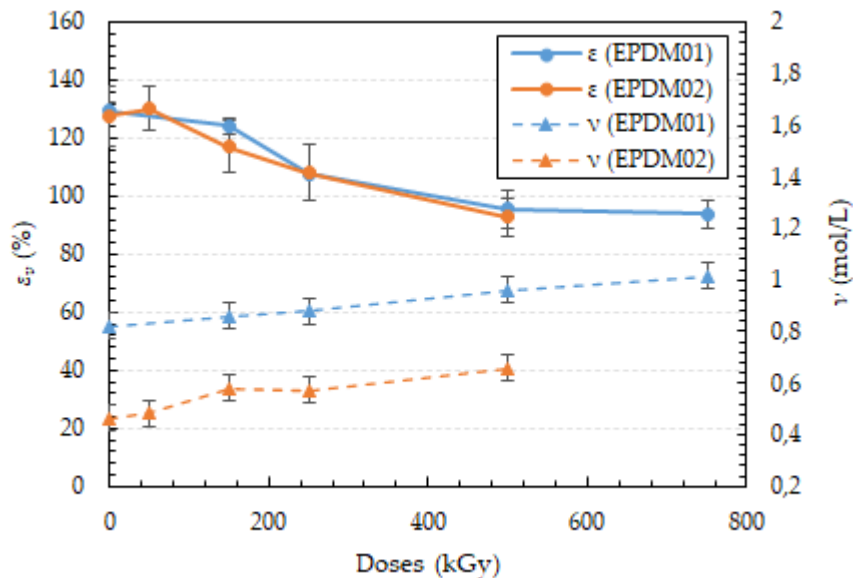
- L'hypothèse d'un réseau polymère parfait, en d'autres termes, l'absence de chaînes pendantes dans le réseau élastomère.
- L'utilisation de la théorie de Kraus (Kraus, 1963) qui prend en considération les charges introduites mais en faisant l'hypothèse que ces dernières sont uniformément répartie dans la matrice élastomère.

La première hypothèse est difficile à prouver, mais elle est a priori assez réaliste dans le cas d'un matériau industriel. En ce qui concerne la seconde hypothèse, lorsque les quantités de charges introduites sont importantes, ce qui est le cas pour nos matériaux EPDM, la répartition des charges n'est plus forcément homogène (cf. Chapitre I partie I.2.3), et des interactions charges-charges peuvent exister. Dans la littérature (Kruželák et al., 2012), il est démontré que les interactions charge-charge, ou charge-matrice, susceptible d'exister dans un matériau composite, ont un impact considérable sur les propriétés physiques. En effet, Kruželak et al (Kruželák et al., 2012) a pu observer dans son étude des liaisons charge-matrice la formation de zone rigide au voisinage immédiat de la charge, causant l'immobilisation partielle des macromolécules avoisinantes. Ce phénomène est responsable de l'augmentation des CEA et des valeurs calculées de ν . Ainsi, on peut aisément en déduire que ces hypothèses possèdent leur

limitation et que les données obtenues sur des formulations industrielles complexes, contenant des taux de charges important et de nombreux additifs sont alors qualitatives.

Néanmoins, les mesures de gonflements restent intéressantes du fait qu'elles permettent la comparaison entre échantillons issus du même milieu expérimental. De ce fait, malgré les limitations relatives à la théorie, la mesure fournit toutefois des informations et des données importantes pour la compréhension des mécanismes ayant lieu au cours du vieillissement et dont on ne peut se désintéresser.

Pour tenter de corrélérer les propriétés à rupture avec l'évolution de l'état du réseau au cours du vieillissement, on se propose de comparer l'évolution des déformations et contraintes à rupture à l'évolution de la concentration en CEA ν (cf. Figure III-7).



(a)

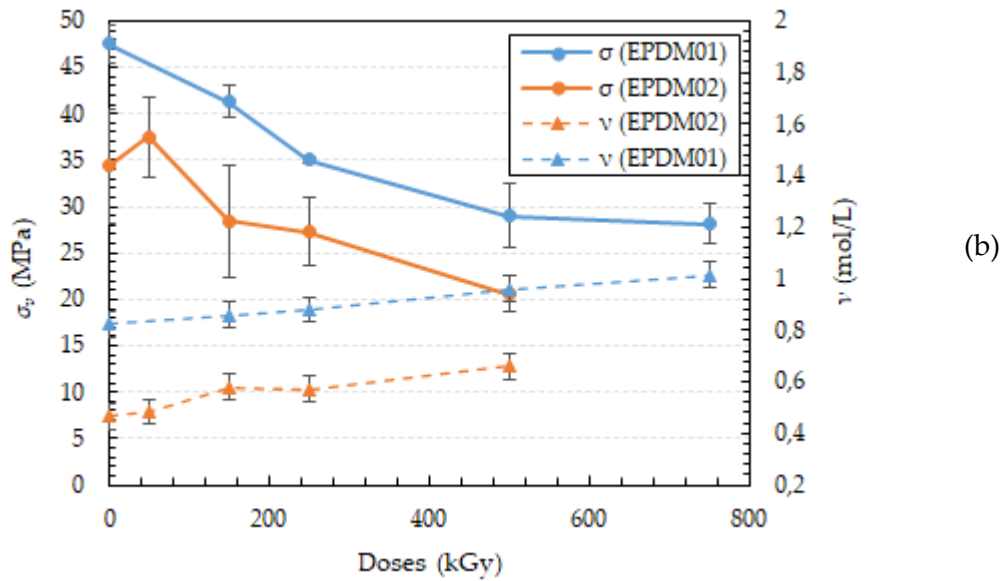


Figure III-7. Évolution de la déformation vraie à rupture (a), de la contrainte vraie à rupture (b) et de la concentration en CEA en fonction de la dose de l'irradiation absorbée.

D'après les graphiques de la Figure III-7, la concentration en CEA semble être un bon indicateur de la dégradation du réseau. En effet, les propriétés à rupture décroissent au fur et à mesure que ν croît, correspondant à une augmentation du nombre de réticulation de chaînes au cours du vieillissement.

L'augmentation du nombre de réticulations révélée à travers l'augmentation du nombre de CEA permet d'expliquer la décroissance des déformations à ruptures. La densification du réseau par augmentation de la densité de CEA réduit la longueur moyenne de ces dernières, ce qui entraîne une réduction de l'entropie et de la capacité conformationnelle du réseau. Le matériau perd de sa souplesse et devient plus "fragile", ce qui peut expliquer en partie la décroissance des déformations à rupture avec la dose de l'irradiation absorbée.

Cependant, bien que les doses expérimentales absorbées soient supérieures à celles que produirait un accident nucléaire, au regard du critère de durée de vie stipulé, la dégradation n'est pas suffisamment avancée pour identifier un critère physico-chimique permettant de statuer sur la durée de vie des isolants en EPDM.

I.3. Caractérisation à l'échelle moléculaire—temps d'induction à l'oxydation TIO :

La Figure III-8 représente l'évolution du temps d'induction à l'oxydation TIO obtenu par mesure DSC en fonction du vieillissement radiatif. La mesure du TIO nous renseigne qualitativement sur la quantité résiduelle d'antioxydant présente dans le matériau. Elle permet d'apprécier si le matériau au fur et à mesure du vieillissement reste protégé de l'oxydation.

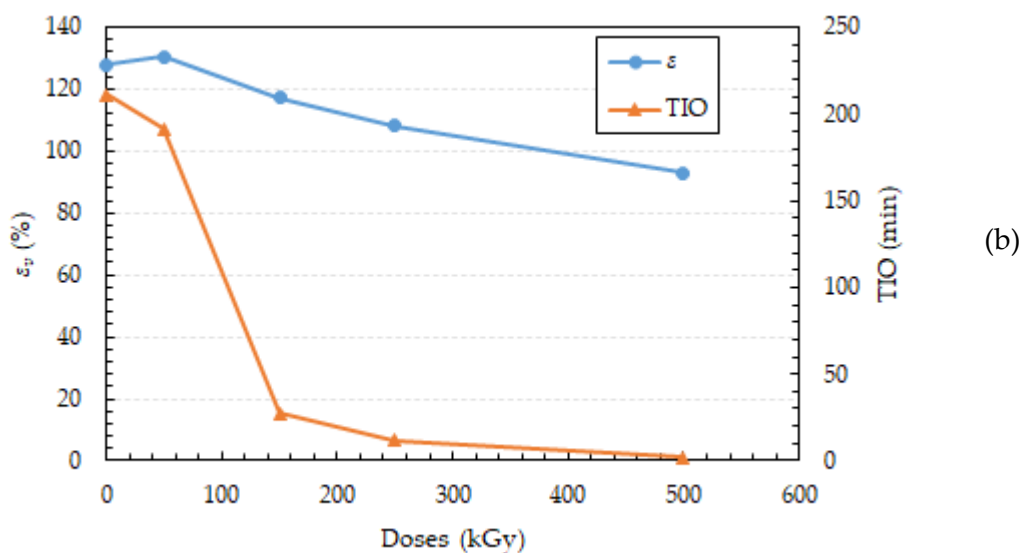
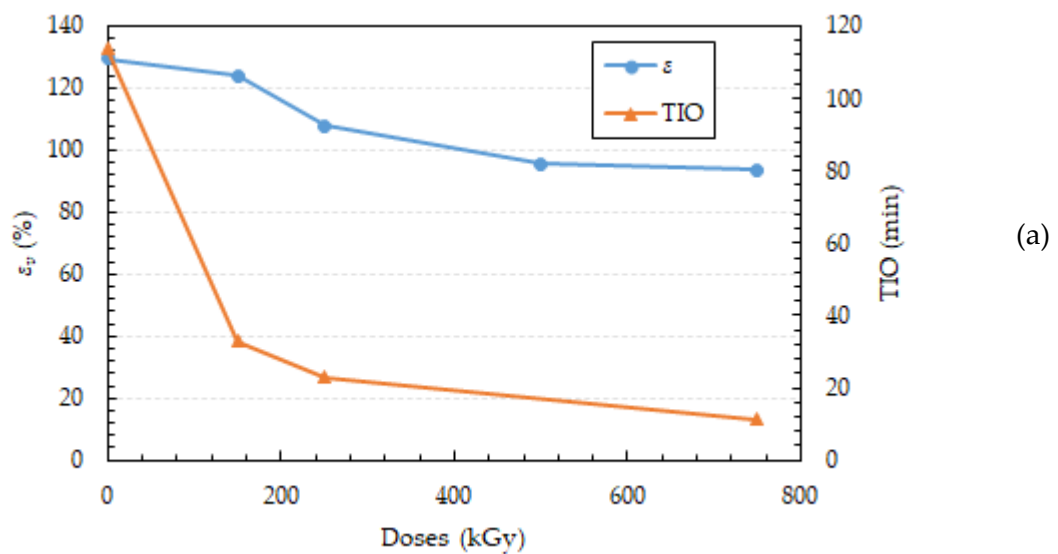


Figure III-8. Évolution du temps d'induction à l'oxydation TIO et de la déformation vraie à rupture (EPDM01 (a) et EPDM02 (b)) en fonction de la dose d'irradiation absorbée.

On remarque une importante chute du TIO dès les premiers cycles de vieillissement pour les deux matériaux de l'étude. Cela indique que les antioxydants sont très vite consommés ce qui accroît le risque pour le matériau de s'oxyder en présence de dioxygène. Selon les graphiques de la Figure III-8, les quantités résiduelles d'antioxydants deviennent très faibles aux alentours 300-400kGy, avec des valeurs de TIO relativement faibles (<20min), indiquant que les matériaux ne sont plus ou peu protégés par les antioxydants vis à vis d'une dégradation d'origine radicalaire du réseau.

Le suivi des marqueurs d'oxydation par IRTF est très souvent utilisé dans la littérature car il doit permettre de mettre en évidence la formation de produits d'oxydation. Les principales bandes caractéristiques des différents groupements chimiques d'un EPDM sont résumées dans le Tableau III-1.

Nombres d'ondes (cm^{-1})	Attribution
3420 – 3600	Hydroxyles (alcools)
3415 – 3550	Hydroperoxyde
2800 – 3000	Vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des liaisons CH des groupes méthyl et méthylène
2732	Combinaison de vibrations symétrique de CH et de CH ₃ du propylène
1727 – 1740	Carbonyles
1687	Étirement de la double liaison ENB
1464	Vibration angulaire de cisaillement de -CH ₂
1376	Vibration de déformation symétrique de CH ₃ des motifs propylène
809	Vibration de la double liaison de l'éthylène norborène

Tableau III-1. Attribution des principales bandes d'absorption caractéristiques d'un EPDM et des traceurs d'oxydations (Alagar et al., 2006; Gunasekaran et al., 2007; Rivaton et al., 2005a)

Théoriquement, l'oxydation du matériau peut être révélée en suivant la bande d'absorption IR de la région des carbonyles (aux alentours de 1720cm^{-1}). Cependant, comme le montre la Figure III-9.a, aucun pic n'est observé.

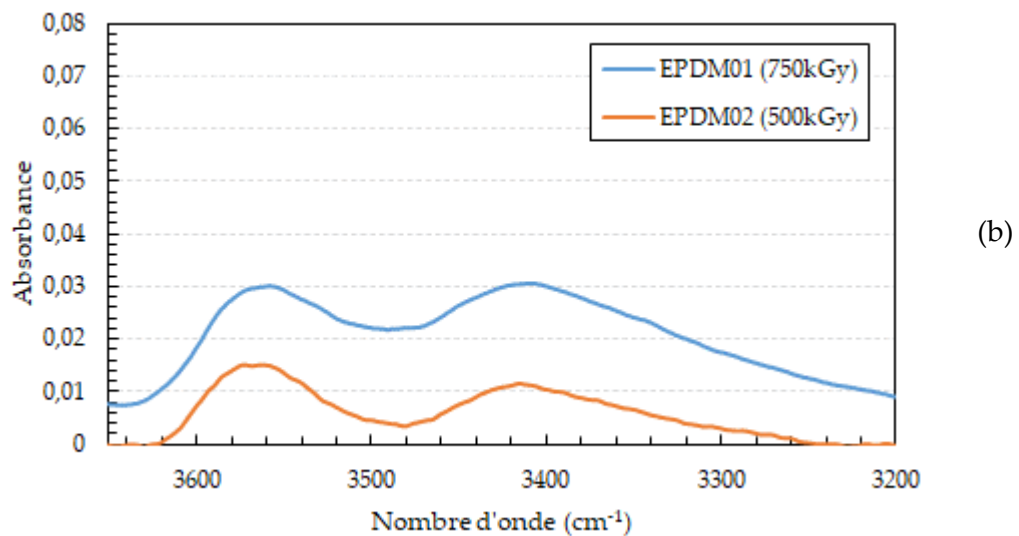
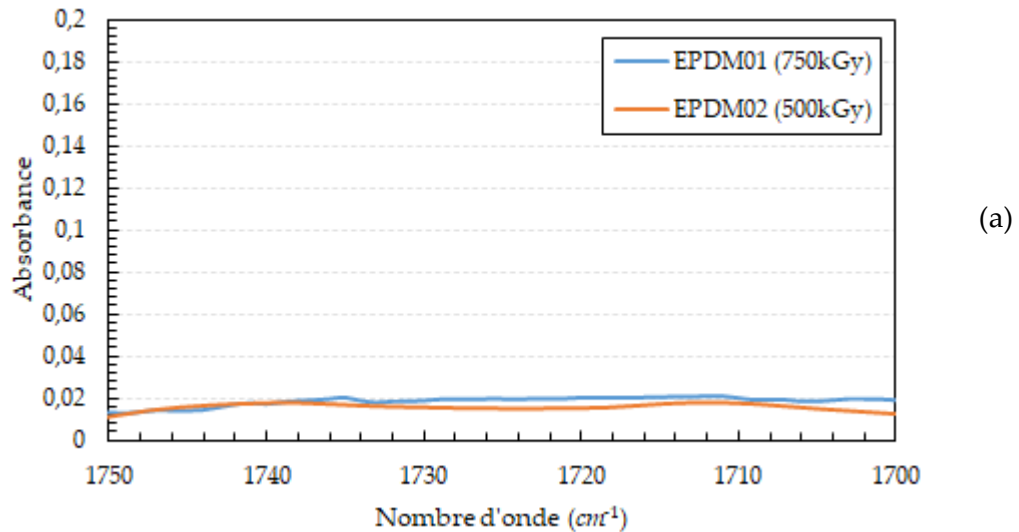


Figure III-9. Spectre IR correspondant aux régions des carbonyles (a) et carboxyles (b) des matériaux de l'étude aux doses maximales absorbées.

La Figure III-9.b représente les bandes d'absorption IR attribuées aux hydroxyles (entre 3200 et 3600cm^{-1}), autre traceur d'oxydation, issus des produits de consommation des antioxydants. Les résultats prouvent que les antioxydants sont bien

activés au cours du vieillissement et jouent bien leur rôle de barrière envers l'oxydation.

L'absence de pic de carbonyle à 1720cm^{-1} et la présence d'hydroxyles au cours du vieillissement laisse penser que des résidus d'antioxydants existent encore, et qu'ils assurent toujours leur rôle de protection, même si les résultats issus des mesures de TIO prétendent le contraire.

Pour les cycles de vieillissement les plus avancés, les valeurs de TIO obtenus deviennent dérisoires, mais dans le même temps les propriétés d'allongement à rupture des matériaux sont conservées. Ainsi, une corrélation directe entre le TIO et cette propriété mécanique n'est pas envisageable.

Cette analyse nous permet donc de conclure que la mesure du temps d'induction à l'oxydation n'est pas une méthode intéressante pour statuer sur la durée de vie des isolants en EPDM.

I.4. Discussion

Les résultats obtenus par caractérisation mécanique (essais de traction uniaxiale) ont permis de démontrer la très bonne tenue des matériaux étudiés face aux irradiations, et ce même dans le cas de l'accident nucléaire. En effet, le critère de fin de vie des isolants en EPDM est resté respecté sur l'ensemble des mesures de traction, avec des valeurs de déformation à rupture nettement supérieures au critère de fin de vie (50% de déformation nominale).

Les différentes analyses ont révélé des similitudes au niveau des cinétiques de dégradation des deux matériaux, et ont mis en évidence un mécanisme de dégradation prédominant par réticulation de chaînes. Ces analyses n'ont pas permis de desceller l'existence d'un mécanisme de scission de chaînes au cours du vieillissement radiatif. Pour le vérifier, des caractérisations supplémentaires sont nécessaires. Toutefois, il est admis de faire l'hypothèse que des scissions de chaînes opèrent de manière

concomitante avec le processus de réticulation de chaînes, mais que leurs nombres restent négligeables.

Les mesures de gonflements semblent être un bon moyen pour caractériser les évolutions du réseau élastomère, elles apportent de nombreux éléments qui peuvent être en partie reliés aux propriétés mécaniques à rupture. Les faiblesses de cette méthode résident dans les différentes hypothèses admises dans le calcul de la concentration en CEA ν , et dans l'aspect qualitatif de la mesure. Elle reste toutefois la technique la plus prometteuse dans la caractérisation de la dégradation subie par le réseau élastomère.

Contrairement aux essais de gonflements, les techniques de caractérisation par DSC (T_g et TIO) et par infrarouge ne semblent pas suffire pour juger de l'état d'avancement de la dégradation. Elles ne permettent pas de définir un critère de sécurité ou un seuil de tolérance vis-à-vis du temps d'exploitation des isolants. En effet, la T_g évolue très peu et le temps d'induction à l'oxydation ne permet pas d'expliquer les évolutions des propriétés mécaniques observées au cours du temps.

Du fait que les techniques de caractérisation n'ont pas montré d'évolution notable des propriétés mécaniques et physico-chimiques (absence de produits d'oxydation type carbonyles et hydroxyles, augmentation mineure de la densité de réticulation, T_g constante), il ne sera pas rediscuté dans la suite de ce manuscrit des mécanismes de dégradation par irradiation. Les résultats des vieillissements thermiques vont donc être primordiaux pour apporter les informations nécessaires à l'estimation de la durée de vie.

II. Vieillissements thermo-oxydatifs : résultats et analyses.

Tel qu'effectué précédemment pour le vieillissement radio-oxydant, nous présenterons dans cette partie, les travaux de caractérisation des différents matériaux

de l'étude issus des vieillissements thermiques. L'ensemble des résultats sera discuté et analysé dans les paragraphes suivants.

Le Tableau III-2 présente les durées de vie des matériaux (50% de la déformation nominale) au cours de leurs expositions sous air aux différentes températures de vieillissement.

Matériau	Température (°C)	Temps (Jours) : $\epsilon_r < 50\%$
EPDM01	150	24
	130	80
	110	Non atteint après 450J
	90	Non atteint après 730J
EPDM02	150	18
	130	80
	110	340
	90	Non atteint après 607J

Tableau III-2. Durée de vie des matériaux EPDM01 et EPDM02 après vieillissement thermique selon le critère de fin de vie.

Aux températures 90 et 110°C, les cinétiques de dégradation sont lentes. Les valeurs de déformation à rupture n'atteignent pas la valeur critique du critère de fin de vie (à l'exception de l'EPDM02 à 110°C), et ce même pour des temps de vieillissement important. En conséquence, l'analyse et la discussion des résultats seront divisées en deux parties, l'une consacrée aux résultats à 90 et 110°C, et la seconde aux températures de 130 et 150°C.

II.1. Vieillissements thermiques à 90 et 110°C

Dans cette partie du manuscrit nous présenterons l'ensemble des résultats obtenus sur les vieillissements thermo-oxydatifs relatives aux températures 90 et 110°C.

II.1.1. Caractérisation à l'échelle macroscopique

La Figure III-10 représente les évolutions de la déformation vraie à rupture des matériaux de l'étude, au cours du vieillissement thermo-oxydant à 90 et 110°C.

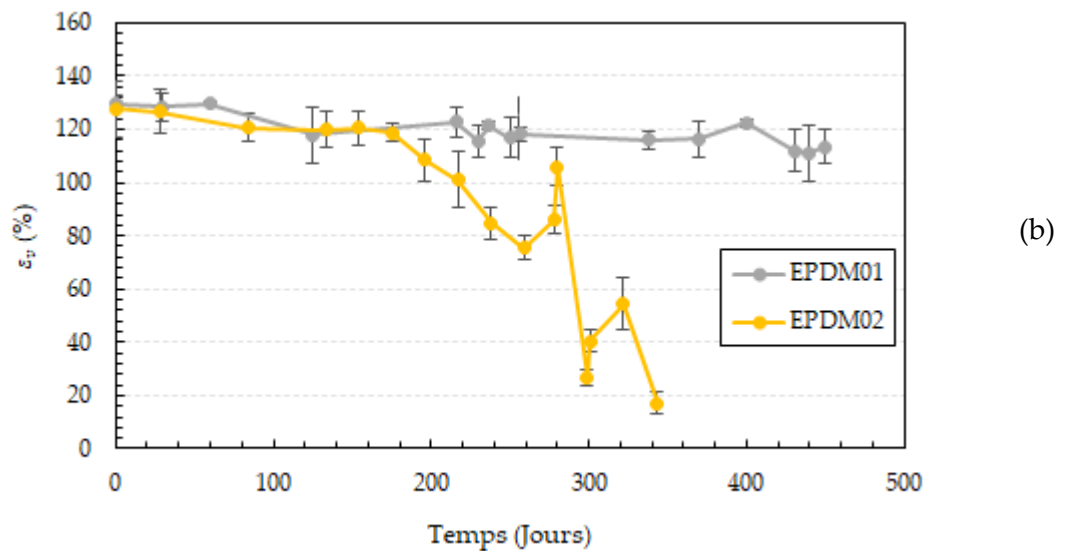
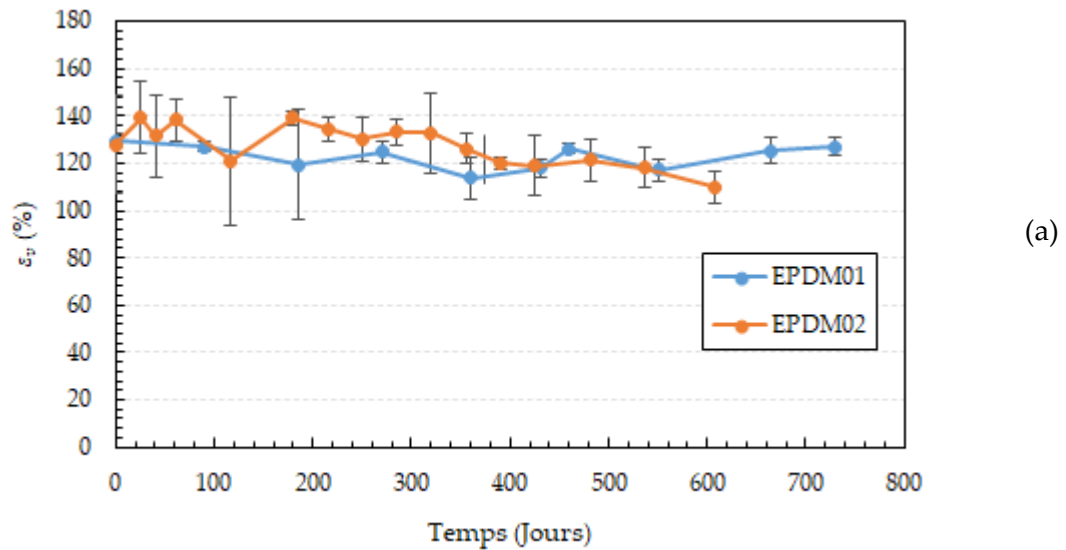


Figure III-10. Évolution de la déformation vraie à rupture en fonction du temps de vieillissement à 90°C (a) et à 110°C (b).

À partir des graphiques de la Figure III-10, les observations sont les suivantes :

- La déformation à rupture à 90°C ne montre pas d'évolution au cours du vieillissement, elle reste toujours proche des valeurs initiales représentatives de l'état non vieilli, et ce pour les deux matériaux. L'exploitation des résultats à cette température n'est donc pas possible, en dehors du fait qu'ils sont rassurants quant à leur durabilité en conditions réelles.

- À 110°C, l'EPDM01 ne présente pas d'évolution de la déformation à rupture au cours du temps, même pour des temps avancés de vieillissement 450 jours, ce qui démontre la bonne tenue de ce matériau vis-à-vis du vieillissement thermo-oxydatif.
- Contrairement à l'EPDM01, l'EPDM02 montre une décroissance de la déformation à rupture au cours du vieillissement thermique, et atteint la valeur seuil au bout d'environ 340 jours. Il semble donc moins résister à l'oxydation thermique.

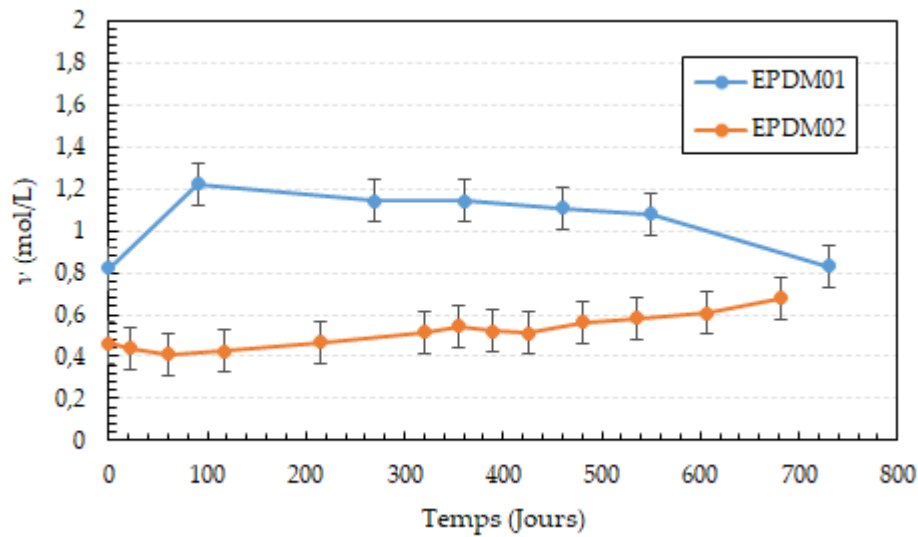
Ces premiers résultats, indiquent que la cinétique de perte des propriétés à rupture est dépendante de la température mais également de la composition chimique des matériaux.

Pour pouvoir analyser et mettre en évidence les causes des non évolutions ou évolutions des propriétés à rupture, des caractérisations supplémentaires sont dès lors nécessaires.

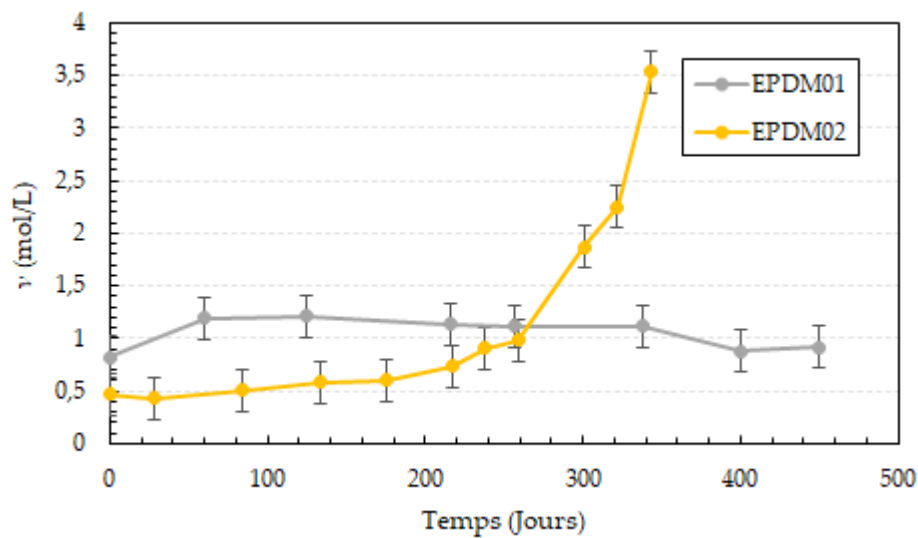
II.1.2. Caractérisation à l'échelle macromoléculaire

La Figure III-11 représente l'évolution de la concentration en CEA (ν) via la technique de gonflement des deux matériaux étudiés, au cours du vieillissement thermo-oxydant à 90°C (a) et 110°C (b).

On remarque que seul l'EPDM02 à 110°C présente des modifications du réseau élastomère au cours du temps de vieillissement. En effet, les autres matériaux ne semblent pas avoir été altérés au cours de leurs vieillissements respectifs, de par la stabilité de leurs concentrations en CEA mesurées au cours du vieillissement. Ceci corrobore les observations faites précédemment sur l'évolution des déformations à rupture, avec l'EPDM02 à 110°C comme seul matériau ayant une décroissance de ses propriétés à rupture.



(a)



(b)

Figure III-11. Évolution de la concentration en CEA en fonction du temps de vieillissement à 90°C (a) et 110°C (b).

Ainsi, les matériaux n'ont pas subi de dégradation préjudiciable au cours de leurs thermo-oxydations à 90°C et 110°C, n'influencent donc pas sur leurs propriétés à rupture, excepté pour l'EPDM02 à 110°C, où l'on observe à travers l'augmentation de la concentration en CEA (cf. Figure III-11) une dégradation du réseau par réticulation de chaînes, pouvant expliquer la nette décroissance des déformations à rupture de ce matériau (cf. Figure III-10).

La Figure III-12 représente l'évolution de la fraction soluble au cours du vieillissement thermo-oxydatifs à 110°C. On distingue une baisse marquée de la fraction soluble pour l'EPDM02. Cette baisse semble s'accélérer après 200 jours de vieillissement, ce qui est corrélé à l'augmentation exponentielle de la concentration en CEA observé sur la Figure III-11.

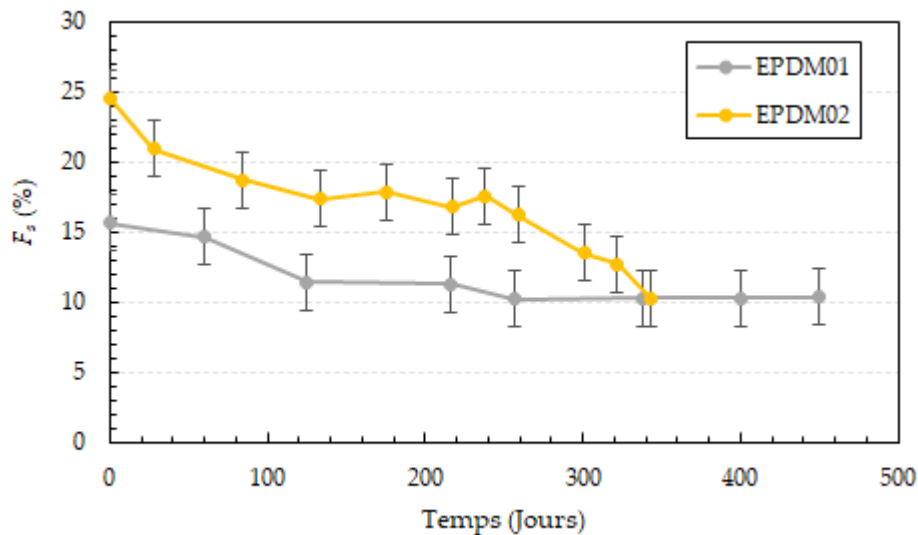


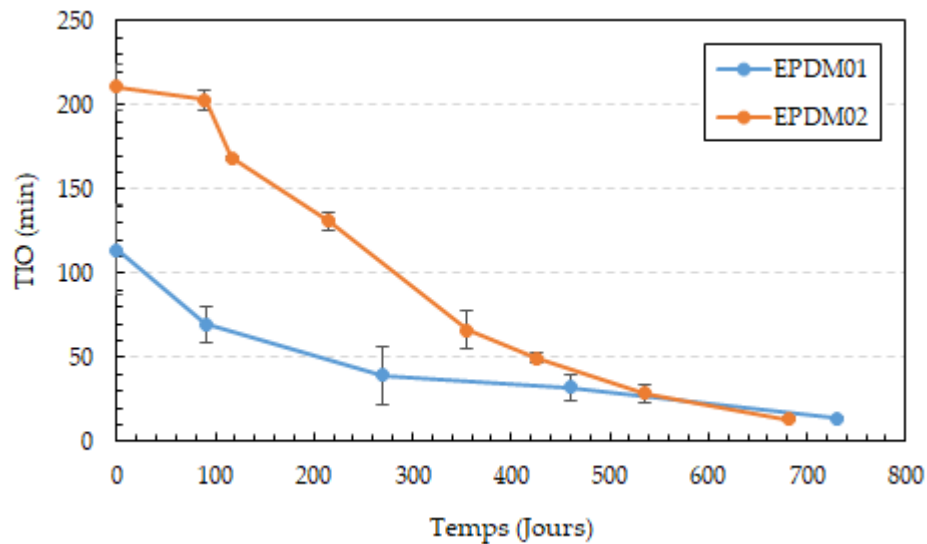
Figure III-12. Évolution de la fraction soluble F_s en fonction du temps de vieillissement à 110°C.

La décroissance de la fraction soluble peut être reliée à la perte au cours du vieillissement des espèces volatiles tels que les plastifiants ou les huiles. Toutefois, la faible quantité introduite lors de la mise en œuvre, ne peut expliquer à elle seul la diminution de F_s . C'est pourquoi, nous admettons l'hypothèse que cette diminution puisse aussi être associée au processus de réticulation : des chaînes initialement libres sont peu à peu reliées, autrement dit « greffées » au réseau principal et ne contribuent ainsi plus à la fraction extractible/soluble.

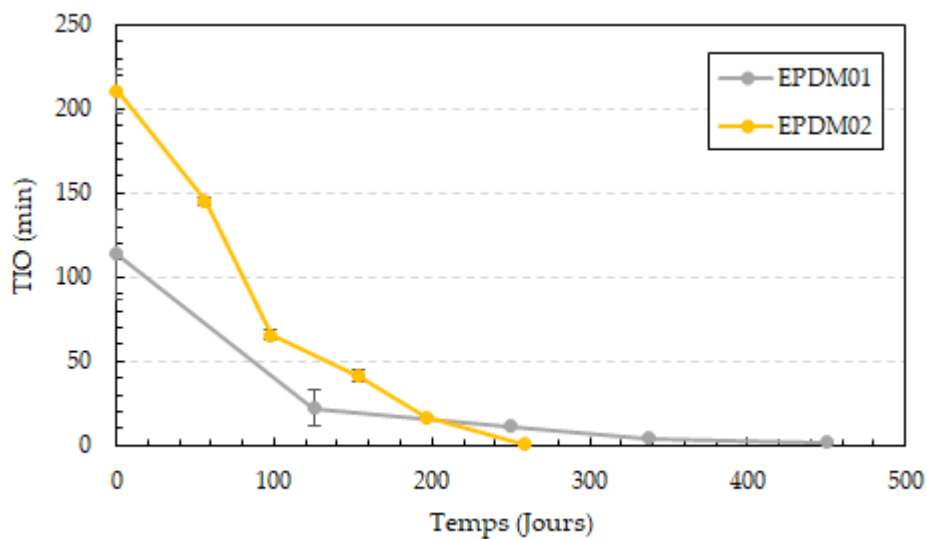
II.1.3. Caractérisation à l'échelle moléculaire

Un suivi de la quantité d'antioxydant présente dans les matériaux au cours du vieillissement a été réalisé via la mesure du temps d'induction à l'oxydation. Les résultats sont représentés sur la Figure III-13. Elle présente les données aux

températures 90°C et 110°C. Ces résultats apportent des informations supplémentaires pour la compréhension des phénomènes mise en jeu.



(a)



(b)

Figure III-13. Évolution du temps d'induction à l'oxydation en fonction du temps de vieillissement à 90°C (a) et 110°C (b).

La Figure III-13 montre une diminution du TIO quel que soit le matériau considéré et la température, marqueur d'une perte de stabilisants au cours du vieillissement. Cependant, la cinétique est dépendante à la fois du matériau et de la température. En effet, le TIO de l'EPDM01 devient inférieur à la valeur seuil de 20min après 730 jours

d'exposition à 90°C, et 250 jours d'exposition à 110°C, donc une cinétique 3 fois plus lente à 90°C qu'à 110°C. Quant à l'EPDM02, on observe une cinétique 3,5 plus lente à 90°C qu'à 110°C.

Les matériaux ont quasiment perdu la totalité de leurs stabilisants après environ 700 et 250 jours d'exposition respectivement à 90°C et 110°C. Cela n'a cependant pas occasionné une dégradation de leurs propriétés à rupture, excepté pour l'EPDM02 à 110°C. Ainsi, comme pour la radio-oxydation, la connaissance de la quantité d'antioxydant résiduelle au cours du vieillissement, au travers des mesures de TIO, ne semble pas être un indicateur fiable de l'état de dégradation du réseau élastomère.

La Figure III-14 compare les évolutions du TIO et de la déformation à rupture de l'EPDM02 à 110°C.

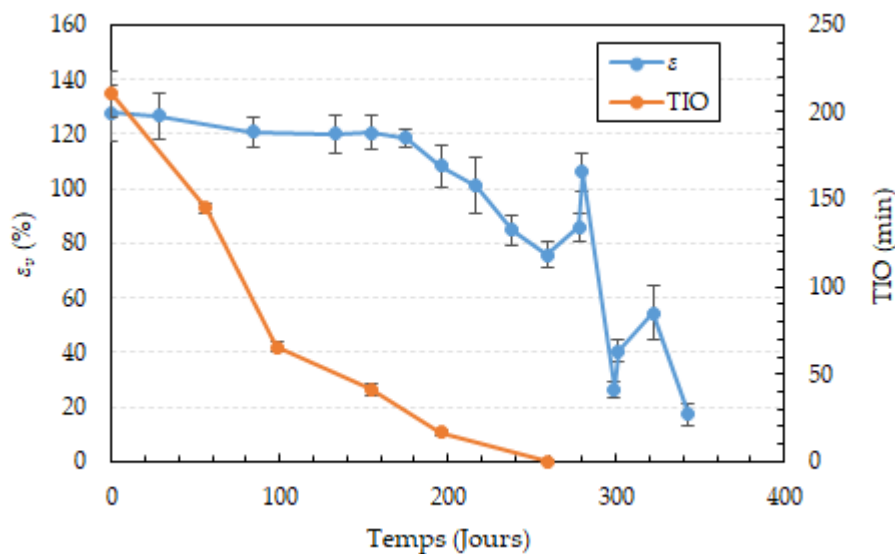
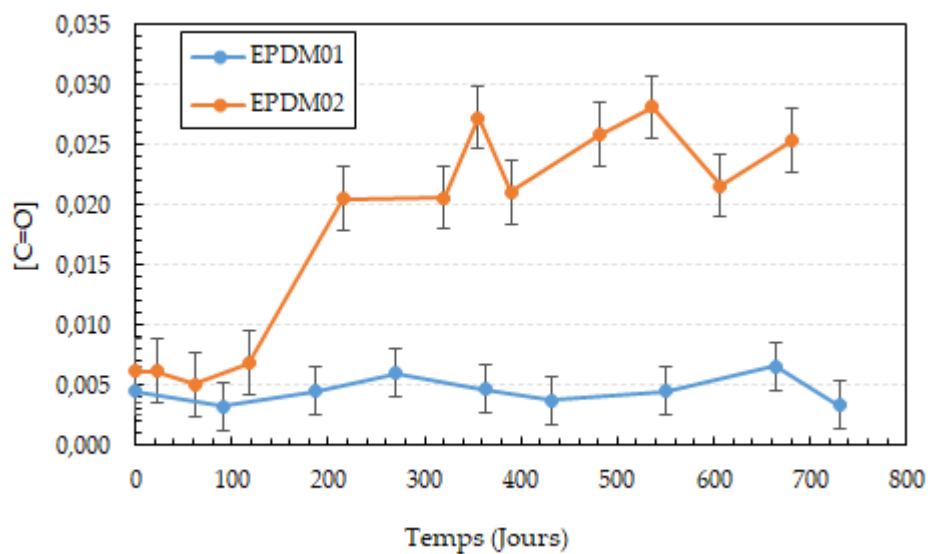


Figure III-14. Évolution de la déformation vraie à rupture et du temps d'induction à l'oxydation de l'EPDM02 au cours du vieillissement thermo-oxydant à 110°C.

On remarque, que lorsque le TIO atteint une valeur seuil d'environ 20min, une rupture de pente des déformations à rupture peut être observée, traduisant une chute accélérée des propriétés à rupture. Ainsi, le TIO pourrait être perçu comme un indicateur d'une transition dans l'évolution des propriétés à rupture, celles-ci chutant très rapidement au-delà de ce seuil.

Les matériaux étant plus vulnérables une fois leurs antioxydants consommés, il est intéressant de compléter cette analyse en suivant les marqueurs de vieillissement par mesure IRTF, c'est-à-dire suivre la libération de produits d'oxydation, plus particulièrement la quantité de carbonyles (C=O) au fur et à mesure du temps de vieillissement. Toutefois, il est important de garder à l'esprit que les résultats obtenus par IRTF ne sont pas quantitatifs, mais plutôt représentatifs des tendances d'évolution des marqueurs étudiés (telle que les carbonyles).

La Figure III-15 représente les évolutions de la quantité de carbonyle dégagée de l'EPDM01 et de l'EPDM02 au cours du vieillissement thermo-oxydant. Ces résultats sont représentatifs de la face externe des échantillons tubulaires, considérée comme la plus exposée à une dégradation thermo-oxydative de par sa position dans l'étuve.



(a)

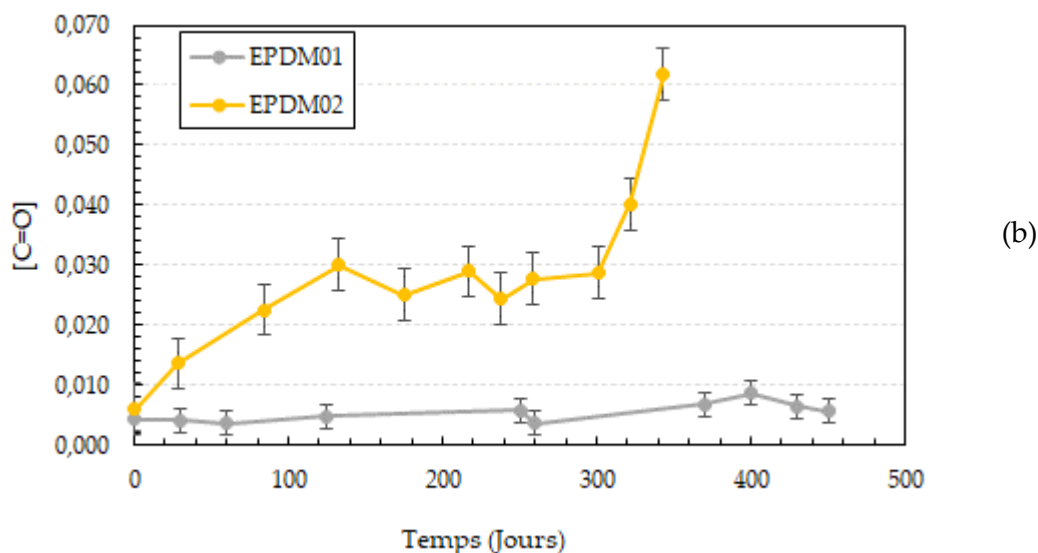


Figure III-15. Évolution de la quantité de carbonyle dégagée au cours du vieillissement thermo-oxydant à 90°C (a) et 110°C (b).

À partir des graphiques de la Figure III-15 on peut noter que :

- Il n'y a pas d'évolution des bandes à 1740cm^{-1} attribuées à la fonction carbonyle (C=O) de l'EPDM01 au cours du vieillissement thermo-oxydants aussi bien à 90 qu'à 110°C. Indiquant qu'il n'y a pas de signe d'oxydation dans les temps considérés, et ce malgré la perte importante d'antioxydant au cours du vieillissement.
- L'EPDM02, à contrario, présente une évolution de la quantité de carbonyle au cours du vieillissement à 90°C et 110°C, indiquant une oxydation progressive à ces températures au fur et à mesure que la durée d'exposition augmente. Cependant, nous avons observé que la déformation à rupture de l'EPDM02 n'est affectée qu'à 110°C. Ainsi, il semblerait qu'à 90°C même si l'on perçoit une augmentation des carbonyles, les valeurs atteintes ne seraient pas suffisantes pour dégrader les propriétés de rupture et donc que le vieillissement n'est pas à un stade suffisamment avancé.
- La quantité de carbonyle de l'EPDM02 à 110°C montre au début du vieillissement, une première augmentation suivie d'un palier, puis d'une

augmentation importante correspondant à environ 300 jours de vieillissement, et traduisant une reprise de l'oxydation. Toutefois, à cette durée, le matériau est du point de vue mécanique largement dégradé, sa déformation à rupture ayant subi une baisse drastique. Il est ainsi difficile de corrélérer les évolutions observées à l'aide des mesures ITRF et les propriétés à rupture.

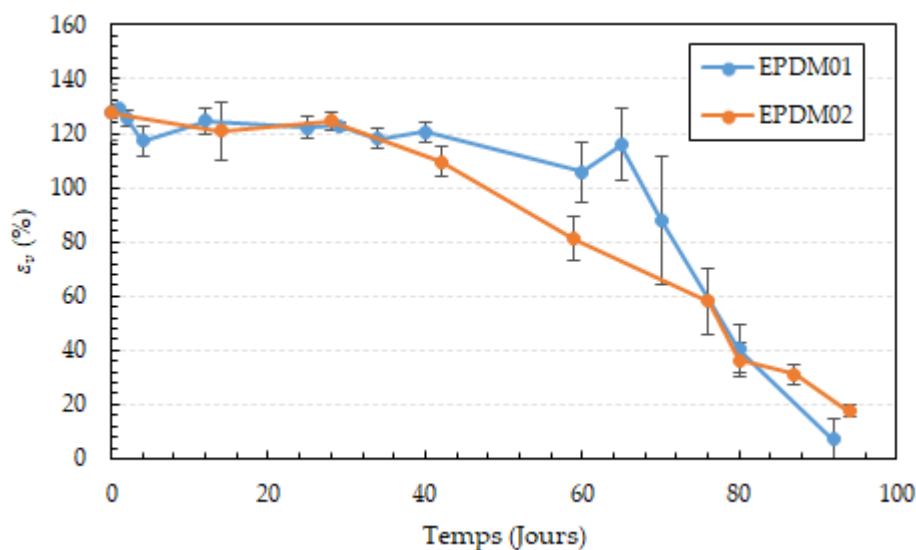
À partir de cette première étude des résultats issus du vieillissement thermo-oxydant des EPDM (EPDM01 et EPDM02), il ressort qu'il n'y a pas de paramètre physico-chimique permettant d'être corrélé directement aux propriétés à rupture, et d'être utilisés pour la prédiction de la durée de vie des isolants en EPDM : la diminution de TIO s'observe bien avant la fragilisation et cette dernière se produit avant l'apparition des produits d'oxydation.

II.2. Vieillissement thermique à 130 et 150°C

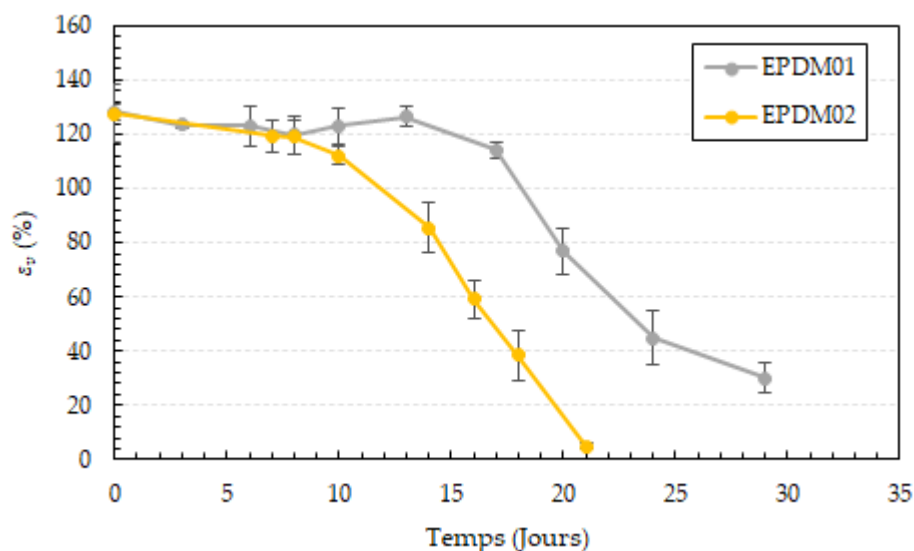
Tel qu'effectué précédemment pour le vieillissement thermique à 90°C et 110°C, nous traiterons dans cette partie des résultats obtenus aux températures de 130°C et 150°C.

II.2.1. Caractérisation à l'échelle macroscopique

La Figure III-16 représente les résultats issus des mesures de traction uniaxiale (déformation vraie à rupture) en fonction du temps de vieillissement.



(a)



(b)

Figure III-16. Évolution des déformations vraie à rupture en fonction du temps de vieillissement thermique à 130°C (a) et 150°C (b).

À partir des graphiques de la Figure III-16, on constate dans un premier temps que la cinétique de perte des propriétés à rupture est dépendante de la température. En effet, à 130°C la perte de propriétés à rupture apparaît similaire pour les deux matériaux étudiés, tandis qu'à 150°C, l'EPDM01 se détache et semble avoir une meilleure tenue au vieillissement thermo-oxydant. La dégradation est par ailleurs 3 fois plus rapide à 150°C qu'à 130°C pour l'EPDM01, et plus de 4 fois pour l'EPDM02.

Dans un second temps, on remarque que la cinétique de perte des propriétés à rupture est similaire pour les deux matériaux EPDM, avec un palier aux faibles temps de vieillissement, où les propriétés à rupture évoluent peu et restent stables, suivi d'une chute où les matériaux perdent rapidement leurs propriétés à rupture. Ce phénomène est appelé effet falaise, où cette chute rapide des propriétés est rapportée à la perte totale des antioxydants dans le matériau. Les prochaines caractérisations permettront de confirmer ou de contredire cette observation.

Ces premières constatations constituent le point de départ de l'étude des résultats du vieillissement thermique à 130°C et 150°C. Dans la suite, elles seront mises en corrélation avec les autres propriétés du matériau : densité de CEA, temps d'induction

à l'oxydation, marqueurs d'oxydation.

II.2.2. Caractérisation à l'échelle macromoléculaire

II.2.2.a. Évolution de la phase vitreuse

La Figure III-17 représente les évolutions de la température de transition vitreuse obtenues par DSC pour les matériaux vieillis à 130°C (a) et à 150°C (b).

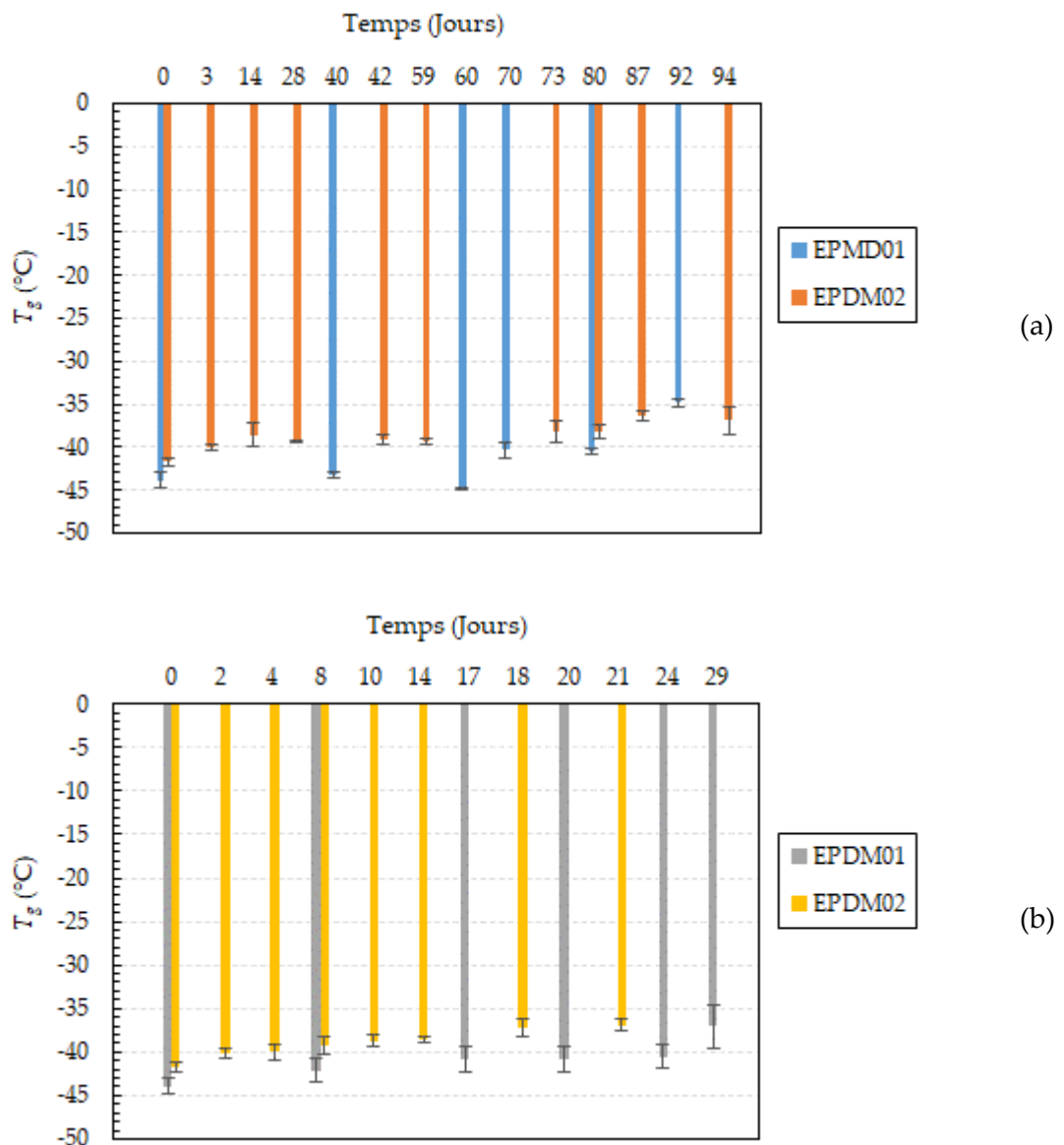


Figure III-17. Évolution de la température de transition vitreuse au cours du vieillissement thermique à 130°C (a) et à 150°C (b).

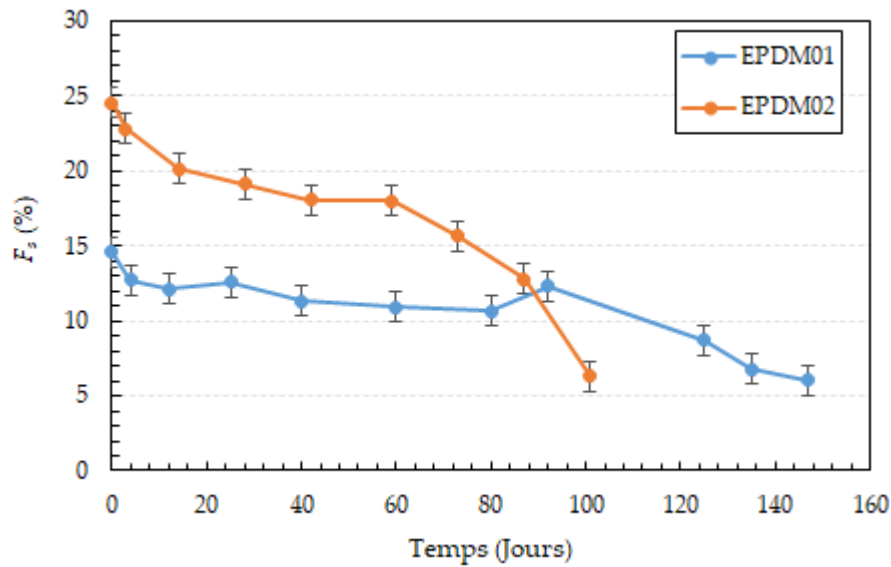
La comparaison entre les différents états de vieillissement semble difficile en raison de l'évolution assez aléatoire de la T_g au cours du vieillissement. C'est pourquoi l'analyse se fera en comparant entre les états extrêmes issus des mesures, c'est-à-dire entre l'état initial non vieilli et l'état le plus vieilli. Ainsi, l'EPDM01 passe d'une T_g de -44°C (état initial) à -35°C , et de -44°C à -37°C , respectivement après 92 jours de vieillissement à 130°C , et 29 jours de vieillissement à 150°C . Tandis que pour l'EPDM02, sa T_g passe de -42°C (état initial) à -37°C , après un vieillissement de 94 jours à 130°C , et après un vieillissement de 21 jours à 150°C .

Les deux matériaux étudiés montrent donc une augmentation de leurs T_g au cours du vieillissement thermique. Cette constatation signifie que les matériaux perdent de leur souplesse et que leurs comportements se rigidifient, d'autant plus que cela a été remarquée lors des mesures sur les isolants les plus vieillis, avec des matériaux rigides non déformables et cassants.

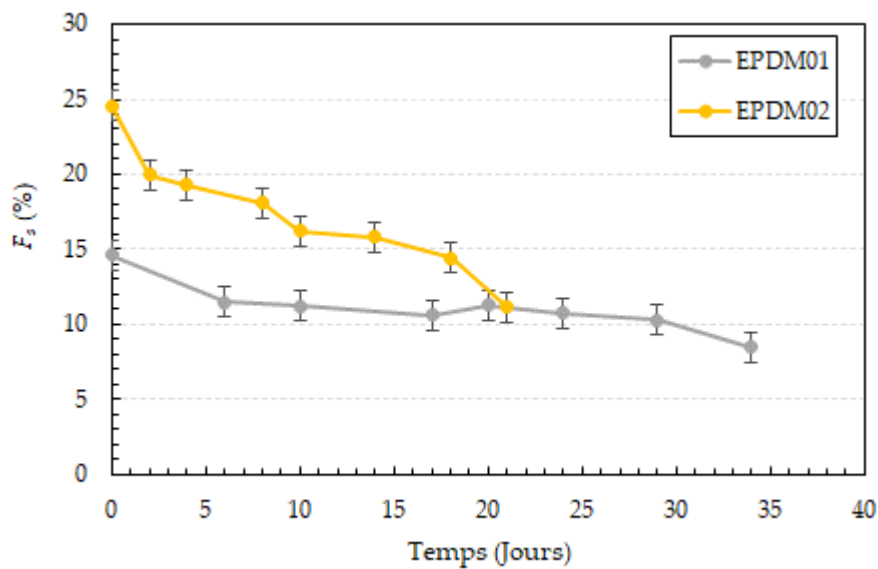
L'augmentation de la T_g signifie une diminution de la mobilité des chaînes dans le réseau, pouvant être attribuée à la dissipation de produits volatiles (comme les plastifiants) au cours du vieillissement, mais aussi à une augmentation de la densité de chaînes actives dans le réseau suite à sa thermo-oxydation. Toutefois, la simple augmentation de la T_g n'explique pas à elle seule cette évolution de comportement. En effet, sachant que les valeurs de T_g restent largement inférieures à la température ambiante, la fragilisation observée ne peut être uniquement attribuée au passage d'un état caoutchoutique à un état vitreux.

II.2.2.b. Évolution du réseau élastomère

La Figure III-18 représente l'évolution de la fraction soluble F_s issues des mesures de gonflements en fonction du temps de vieillissement à 130°C (a) et 150°C (b).



(a)



(b)

Figure III-18. Évolution de la fraction soluble F_s en fonction du temps de vieillissement thermique à 130°C (a) et 150°C (b).

La Figure III-18 montre une décroissance de la fraction soluble quel que soit le matériau et la température de vieillissement. La diminution de F_s laisse supposer que le matériau perd au cours du vieillissement des espèces volatiles qui sont solubles dans le solvant de gonflement. Il peut s'agir essentiellement des plastifiants, des huiles et des antioxydants présents dans la formulation du matériau. Ainsi, ces résultats confirment les interprétations faites précédemment lors de l'analyse des mesures de la

T_g : diminution des valeurs de T_g en partie en raison de la perte de plastifiants au cours du vieillissement. Cependant, comme mentionné dans la partie vieillissement sous irradiation, cette chute de fraction soluble peut être aussi induite par le greffage/réticulation au réseau principal des chaînes initialement libres.

La Figure III-19 représente l'évolution de la concentration en CEA en fonction du temps de vieillissement à 130°C (a) et 150°C (b). Rappelons que ces mesures ont permis dans les conditions de vieillissement thermique à 110°C de nous diriger vers une dégradation de l'EPDM02 par un mécanisme de réticulation de chaîne.

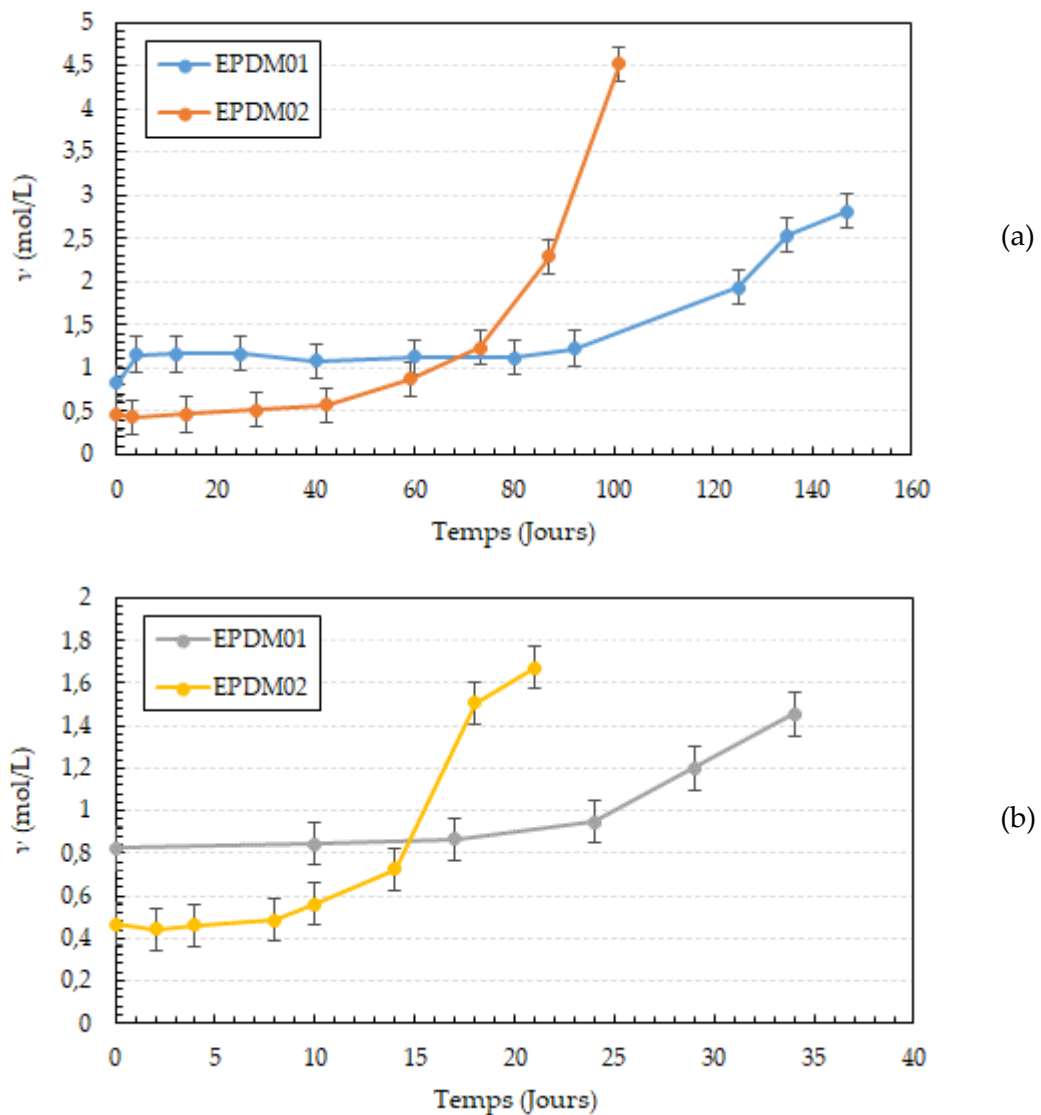
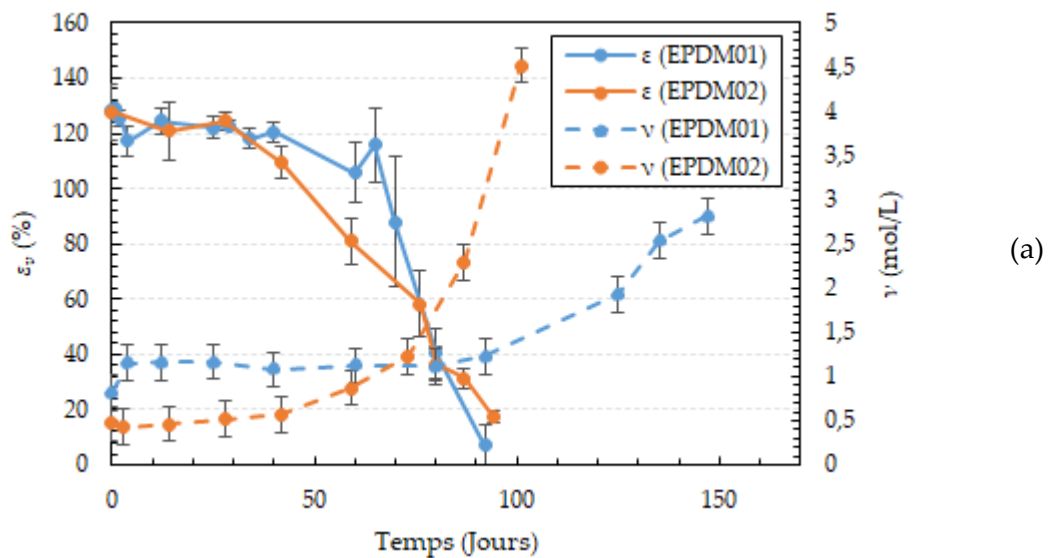


Figure III-19. Évolution de la concentration en CEA en fonction du temps vieillissement thermo-oxydant à 130°C (a) et 150°C (b).

Les résultats obtenus permettent de faire les observations suivantes :

- Une augmentation de la concentration en CEA au cours du temps de vieillissement, synonyme d'un mécanisme de dégradation par réticulation de chaînes, est mise en évidence quel que soit le matériau et quel que soit la température étudiée.
- Les cinétiques observées sont similaires quelles que soient le matériau et les conditions de vieillissement. On observe en début de vieillissement une période où la concentration en CEA évolue peu et reste stable, suivi d'une phase, où la concentration en CEA croît rapidement. Rappelons que cette cinétique a également été observée sur la déformation à rupture. Ainsi, mettre en rapport ces paramètres semble intéressant.

La Figure III-20 montre la comparaison entre les évolutions de la déformation à rupture et de la concentration en CEA au cours du vieillissement thermique à 130°C (a) et 150°C (b).



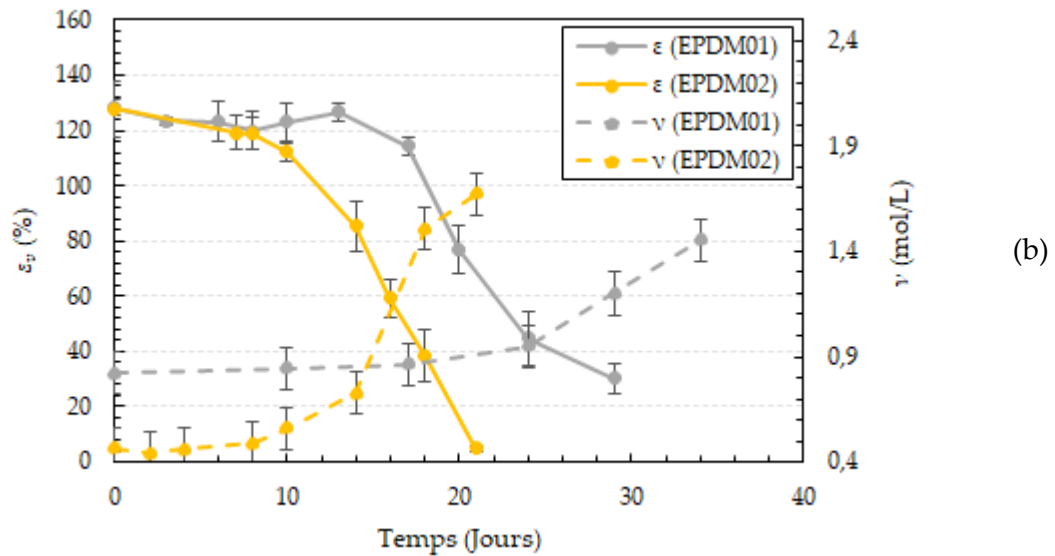


Figure III-20. Évolution de la déformation vraie à rupture et de la concentration en CEA au cours du vieillissement thermique à 130°C (a) et 150°C (b).

L'interprétation des données de la Figure III-20 montre que :

- De manière générale, on observe que la décroissance de la déformation à rupture s'accompagne d'une augmentation de la concentration en CEA, les cinétiques restants dépendantes de la température et du matériau.
- Plus spécifiquement, dans le cas de l'EPDM02, à 130°C comme à 150°C, on remarque que la transition marquant la diminution de la déformation à rupture coïncide avec celle où l'on observe une augmentation de la concentration en CEA. Ainsi, au moment où le réseau commence à se dégrader via un mécanisme de réticulation de chaînes, la perte des propriétés mécaniques débute.

La perte des propriétés à rupture au fur et à mesure que la concentration en CEA augmente peut-être expliquée à travers la physique des chaînes. En effet, plus le réseau est dense en raison des réticulations de chaînes, plus la longueur des CEA est faible, réduisant ainsi l'entropie du réseau et donc sa capacité à supporter de grandes déformations.

Ces constatations montrent l'intérêt de la concentration en CEA comme indicateur du degré de dégradation et donc de l'évolution des propriétés à rupture.

II.2.3. Caractérisation à l'échelle moléculaire

Dans cette partie du document, les déformations à rupture sont comparées aux évolutions des propriétés à l'échelle moléculaire, et ce par le suivi au cours du vieillissement de la quantité résiduelle d'antioxydant (TIO), et par le suivi de la libération de produits d'oxydation via des mesures IRTF.

La Figure III-21 présente l'évolution du temps d'induction à l'oxydation corrélé à l'évolution de la déformation à rupture au cours du vieillissement thermo-oxydant à 130°C (a) et 150°C (b).

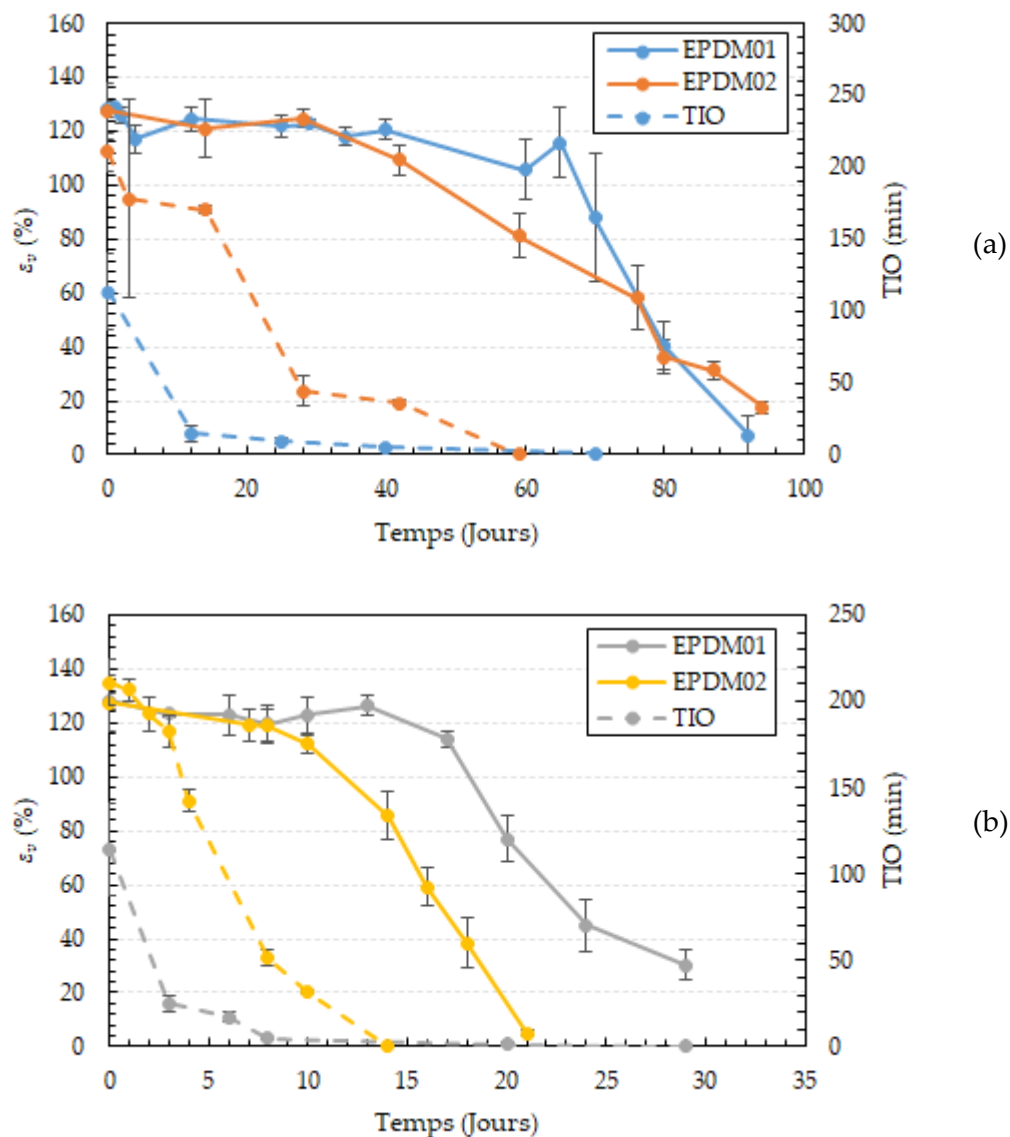


Figure III-21.Évolution de la déformation vraie à rupture et du temps d'induction à l'oxydation en fonction du temps de vieillissement thermique à 130°C (a) et à 150°C (b).

Les résultats montrent dès les premiers jours de vieillissement une perte rapide est importante des antioxydants, quel que soit le matériau et les conditions de vieillissement. Cette importante baisse d'antioxydant peut être due à différents facteurs, notamment à des phénomènes de diffusion et évaporation, mais principalement à une consommation rapide due à l'oxydation.

Selon ces résultats, il semble difficile de déduire une corrélation directe entre quantités résiduelles en antioxydants et perte de propriétés à rupture. En effet, les matériaux étudiés présentent des valeurs de déformations à rupture supérieures à la valeur seuil, malgré qu'ils aient perdu la quasi-totalité de leurs antioxydants. Ainsi, les matériaux semblent être toujours fonctionnels mécaniquement parlant, indépendamment de la présence ou non d'antioxydant dans le matériau.

Afin de confirmer ces observations, il est intéressant de suivre l'évolution des marqueurs d'oxydation, telle que la quantité de carbonyles au cours du temps de vieillissement. Toutefois, il est important de garder à l'esprit que les résultats présentés ci-après ne sont en aucun cas quantitatifs, mais sont plutôt représentatifs des tendances globales d'évolution de cette grandeur.

La Figure III-22 représente les évolutions de la déformation à rupture et de la concentration en carbonyle au cours du vieillissement thermique à 130°C (a) et 150°C (b). Notez que les mesures IRTF ont été réalisées sur la face externe du matériau, considérée comme la plus exposée à une dégradation thermo-oxydative de par sa position dans l'étuve.

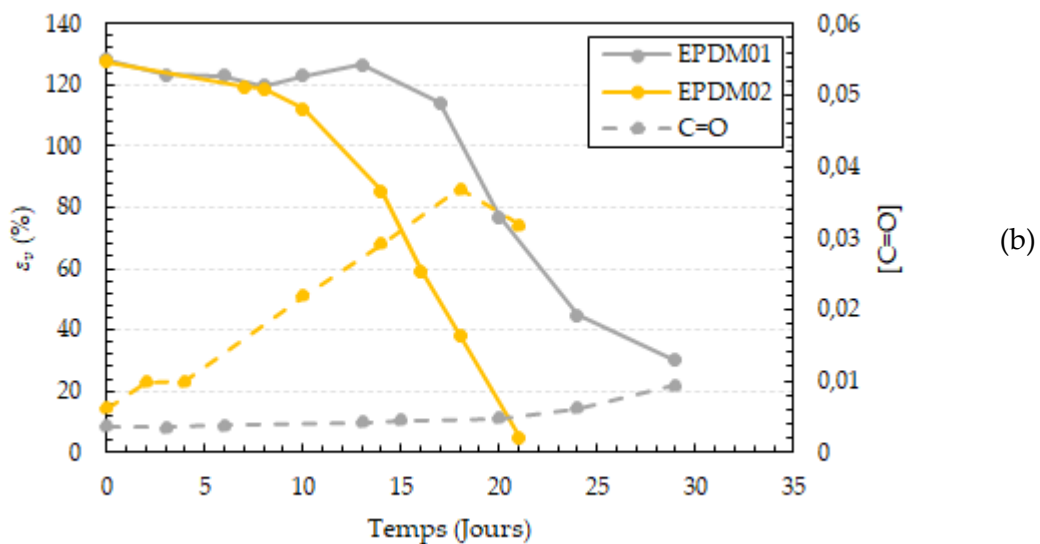
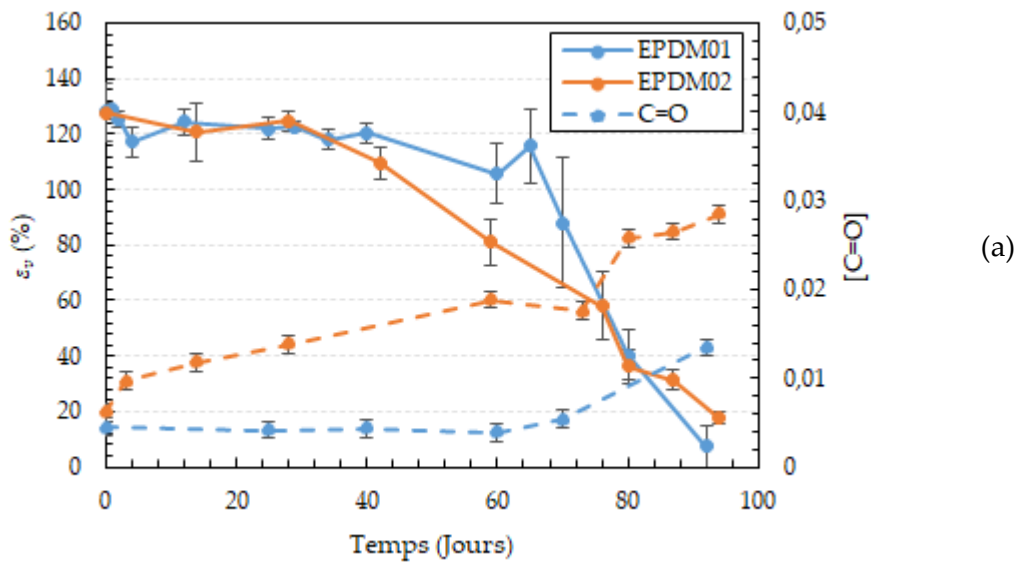


Figure III-22. Évolution de la déformation vraie à rupture et de la concentration en carbonyles au cours du vieillissement thermique à 130°C (a) et 150°C (b).

D'après les graphiques de la Figure III-22 on observe que :

- La concentration en carbonyle de l'EPDM01 reste stable et proche des valeurs initiales (correspondant à l'état non vieilli) sur la majeure période d'exposition à 130°C et 150°C, puis augmente légèrement aux temps de vieillissements les plus avancées. Ainsi, bien que le matériau perde ses antioxydants rapidement dans le temps, le matériau semble résister à l'oxydation.

- Tandis que dans le cas de l'EPDM02, on observe une augmentation des produits d'oxydation carbonyles dès les premiers instants de vieillissements à 130°C comme à 150°C. De ce fait, ce matériau semble être plus vulnérable à l'oxydation malgré la présence résiduelle d'antioxydants, révélée lors des mesures du temps d'induction à l'oxydation (cf. Figure III-21).

Une corrélation directe des mesures IRTF et des mesures de tractions uniaxiale ne semble pas possible au vu des données en notre possession, ce qui confirme les résultats obtenus à partir de l'EPDM02 exposé à 110°C. En effet, les deux matériaux étudiés ont un comportement très différent face à l'oxydation. Quelle que soit la température, l'EPDM01 montre à travers les mesures IRTF des signes de résistance à l'oxydation alors que la perte de propriétés à rupture est à un stade avancé. À l'inverse, l'EPDM02 montre rapidement des signes d'oxydation dès les premiers temps de vieillissement, alors qu'à ce stade les propriétés mécaniques à rupture restent stables et évoluent très peu.

Cette étude semble contredire certaines observations mentionnées dans la littérature (Kartout, 2016; Tidjani et al., 1993). En effet, selon ces auteurs, il est possible de relier directement la déformation à rupture et la quantité de carbonyles via la relation suivante : une augmentation d'un facteur 10 d'espèces carbonyles équivaut à une diminution de 50% des déformations nominales à rupture. Cette conclusion a cependant été établie à partir de résultats sur des matériaux modèles, et ne semble pas transposable aux matériaux industriels étudiés ici.

Le seul suivi des pics à 1740cm^{-1} attribués à la fonction carbonyle ne semble pas optimal. En effet, l'oxydation peut être visible à travers d'autres marqueurs. Les hydroxyles par exemple, visibles entre 3400 et 3600cm^{-1} . Ce sont des produits pouvant être reliés à la formation des hydroperoxydes et leurs augmentations traduit donc une oxydation du matériau. Néanmoins, l'évaluation du niveau d'oxydation à travers ce marqueur est délicate étant donné que l'absorbance des hydroxyles peut être plus

élevée à l'état initial qu'en fin de vieillissement. Ceci est expliqué par le fait qu'après avoir atteint une certaine concentration, les hydroxyles ne sont plus seulement des produits des réactions d'oxydation mais également des réactifs, provoquant ainsi leur diminution au cours du temps. Ainsi, l'absence de pic à 1740cm^{-1} ne signifie pas pour autant que le matériau ne présente aucun signe d'oxydation.

En conséquence, pour une analyse rigoureuse de l'oxydation par mesure IRTF, il est nécessaire de prendre en considération l'ensemble des marqueurs d'oxydation afin d'avoir une vision d'ensemble du vieillissement. Enfin, une analyse IRTF par transmission aurait été préférable car plus rigoureuse sur le plan quantitatif mais la formulation avec la présence de charges "absorbant" le faisceau IR nous en a empêché.

Outre qu'elles ne permettent pas une analyse quantitative par IRTF, l'action des charges vis-à-vis de l'oxydation est attribuée à divers mécanismes. D'après la littérature (Pena et al., 2001; Phease et al., 2000), les charges telles que le noir de carbone, présent fort probablement dans un matériau industriel, peuvent jouer un rôle de stabilisant en raison des groupements phénoliques présents sur la surface des particules de charges. Rappelons que l'analyse thermogravimétrique a montré que l'EPDM01 possède un taux de charge plus important (46%) que l'EPDM02 (36%). Cette donnée est cohérente avec les observations faites précédemment, et pourrait justifier la faible augmentation de la concentration en carbonyles au cours du vieillissement thermo-oxydatif de l'EPDM01. Ainsi, une comparaison avec un autre matériau présentant un taux de charge différent (plus faible) tel que l'EPDM02 est contestable.

II.3. Discussion

Dans ce chapitre, l'étude du vieillissement thermique et radiatif de deux formulations industrielles d'EPDM a été réalisée.

Les résultats issus du vieillissement radiatif ont démontré la bonne tenue des isolants, avec des matériaux possédant des propriétés mécaniques bien supérieures au critère

de fin de vie (50% de la déformation nominale à rupture), malgré des doses absorbées très importantes qu'on ne retrouve que lors d'un incident nucléaire. En raison de la faible dégradation des matériaux suite à leurs expositions aux rayonnements γ , la corrélation entre propriétés physico-chimiques et propriétés à rupture n'a pu être réalisée.

Les vieillissements thermiques (90, 110, 130 et 150°C) menés sur les isolants ont permis de révéler des différences de comportement vis-à-vis de l'oxydation, comme par exemple l'augmentation des produits carbonyles, observé pour l'EPDM02, mais non pour l'EPDM01. Cette différence de comportement vis-à-vis de la thermo-oxydation est en grande partie liée à la composition chimique des matériaux. En effet, de faibles différences au niveau de la formulation, telle qu'une quantité/nature de charge ou de stabilisant différentes, peut avoir un impact prépondérant sur le comportement de l'isolant face à l'oxydation, se répercutant mécaniquement sur l'évolution des propriétés à rupture.

Les analyses effectuées n'ont pas permis de dégager un indicateur physico-chimique qui pourrait être directement corrélé au critère de fin de vie. En d'autres termes, il n'a pas été possible de mettre en évidence une valeur seuil d'un paramètre physico-chimique pouvant refléter une déformation à rupture seuil. Toutefois, à partir des différentes analyses effectuées, la concentration en chaînes élastiquement actives semble être le paramètre le plus pertinent pour relier les évolutions microstructurales aux évolutions macroscopiques (comportement mécanique et propriétés à rupture).

III. Références

Achimsky, L., 1996. Etude cinétique de la thermooxydation du polypropylène. Paris 6.

Alagar, M., Majeed, S.M.A., Selvaganapathi, A., Gnanasundaram, P., 2006. Studies on thermal, thermal ageing and morphological characteristics of EPDM-g-VTES/LLDPE. *European Polymer Journal* 42, 336–347. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.07.013>

De Almeida, 2014. Propriétés mécaniques et dégradation des élastomères EPDM chargés ATH (Matériaux). Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

Gunasekaran, S., Natarajan, R.K., Kala, A., 2007. FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 68, 323–330. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.11.039>

Kartout, C., 2016. Vieillissement thermo-oxydant et rupture d'un EPDM (Physique-chimie des matériaux). Université Pierre et Marie Curie.

Kraus, G., 1963. Swelling of filler-reinforced vulcanizates. *Journal of Applied Polymer Science* 7, 861–871. <https://doi.org/10.1002/app.1963.070070306>

Kruželák, J., Hudec, I., Dosoudil, R., 2012. Influence of thermo-oxidative and ozone ageing on the properties of elastomeric magnetic composites. *Polymer degradation and stability* 97, 921–928.

Pena, J.M., Allen, N.S., Edge, M., Liauw, C.M., Valange, B., 2001. Interactions between carbon black and stabilisers in LDPE thermal oxidation. *Polymer degradation and stability* 72, 163–174.

Phease, T.L., Billingham, N., Bigger, S.W., 2000. The effect of carbon black on the oxidative induction time of medium-density polyethylene. *Polymer* 41, 9123–9130. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00294-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00294-9)

Planes, E., 2008. Influence des charges sur l'évolution des propriétés mécaniques des EPDM chargés lors de leur vieillissement par irradiation (Matériaux). Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

Planes, E., Chazeau, L., Vigier, G., Fournier, J., 2009. Evolution of EPDM networks aged by gamma irradiation – Consequences on the mechanical properties. *Polymer* 50, 4028–4038. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.06.036>

Planes, E., Chazeau, L., Vigier, G., Stuhldreier, T., 2010. Influence of silica fillers on the ageing by gamma radiation of EPDM nanocomposites. *Composites Science and Technology* 70, 1530–1536. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.05.010>

Pubellier, P., 2017. Influence of micrometric filler particles on the ageing of polymer-based composites (Theses). Université Paris-Est.

Rivaton, A., Cambon, S., Gardette, J.-L., 2005. Radiochemical ageing of EPDM elastomers. 2. Identification and quantification of chemical changes in EPDM and EPR films c-irradiated under oxygen atmosphere. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 227, 343–356. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.09.008>

Setnescu, R., Jipa, S., Setnescu, T., Podină, C., Osawa, Z., 1998. Chemiluminescence study on the oxidation of several polyolefins: II. Chemiluminescence from γ -irradiated

polymers. *Polymer Degradation and Stability* 61, 109–117.
[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00137-7](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00137-7)

Shabani, A., 2013. Thermal and Radiochemical Aging of neat and ATH filled EPDM: Establishment of Structure/Property Relationships (Mécanique-Matériaux). École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers.

Tidjani, A., Arnaud, R., Dasilva, A., 1993. Natural and accelerated photoaging of linear low-density polyethylene: Changes of the elongation at break. *Journal of applied polymer science* 47, 211–216.

Verdu, J., 2012. *Oxidative ageing of polymers*, Wiley-ISTE. London.

Zaharescu, T., Jipa, S., Setnescu, R., Brites, J., Esteves, M.A., Gigante, B., 2002. Synergistic effects on thermal stability of ethylene–propylene elastomers stabilized with hindered phenols and secondary amines. *Polymer testing* 21, 149–153.

Chapitre IV : Modélisation mécanique multi-échelle de la rupture d'un EPDM vieilli : outil pour la prédiction de la durée de vie des isolants en EPDM.

Dans ce chapitre, l'influence du vieillissement sur les propriétés mécaniques à la rupture des matériaux élastomères est examinée. Lorsqu'elle est soumise à un vieillissement thermo-oxydant, la structure du réseau macromoléculaire est profondément modifiée par deux principaux mécanismes : la réticulation et la scission de chaînes. Ces mécanismes de vieillissement agissent à la fois sur le comportement mécanique et sur les propriétés à rupture des matériaux élastomères. Le but de ce travail est de proposer un outil prédictif, capable de donner une estimation des propriétés à rupture d'élastomères vieillis.

Pour traiter ce problème nous proposons deux approches :

- Une approche phénoménologique appelée limiteur d'énergie. La méthode consiste à utiliser une nouvelle formulation de la densité d'énergie de déformation, utilisant une fonction d'énergie de déformation classique, et une fonction limiteur d'énergie. Le modèle permet de reproduire l'ensemble du comportement mécanique des matériaux au-delà de la rupture, permettant ainsi des estimations de contraintes et de déformations à rupture.
- Une approche physique et multi-échelle. Le comportement jusqu'à la rupture des matériaux élastomères est modélisé en utilisant une méthode micromécanique. À l'échelle micro, la chaîne est modélisée par une série de deux ressorts, décrivant le stockage d'énergie résultant du changement conformationnel induit par la déformation, et l'énergie interne stockée résultant du déplacement interatomique. Le passage de l'échelle micro à l'échelle macro se fait par l'intermédiaire du modèle de la micro-sphère. Le modèle micromécanique décrit le comportement des caoutchoucs au-delà de la rupture,

nous permettons ainsi d'accéder aux valeurs du couple contrainte-déformation à rupture.

Ce chapitre présentera en premier lieu le cadre théorique des grandes déformations et plus spécifiquement celui de l'hyperélasticité, détaillera les deux approches citées ci-dessus, exposera le couplage des effets du vieillissement à la loi de comportement, puis présentera la prédiction des modèles sur un ensemble de données expérimentales.

I. Introduction

Au vu de leurs propriétés, déformations réversibles particulièrement élevées associées à une faible résistance, et à leurs excellentes propriétés d'amortissement et d'isolation, les matériaux élastomères sont utilisés dans une large gamme d'application. Ils présentent un intérêt pour l'aérospatiale, l'automobile, la production d'électricité, les industries biomédicales et sont utilisés dans les roues, les pare-chocs, l'isolation électrique, les dispositifs médicaux etc. Dans leurs conditions d'utilisations, les matériaux élastomères sont exposés à des sollicitations mécaniques et environnementales extrêmes, telles que des charges mécaniques statiques et dynamiques complexes, des températures élevées, des rayonnements UV ou gamma, de l'oxygène et de l'humidité. Par conséquent, comprendre et modéliser l'influence des conditions de fonctionnement sur les propriétés mécaniques à rupture est d'une grande importance lors de la conception de composants structurels en caoutchouc. Les modèles physiquement informés tiennent compte de la forte dépendance des propriétés mécaniques et ultimes des matériaux en caoutchouc sur l'historique des conditions de chargement, et sur l'historique d'exposition au vieillissement chimique et physique. Ces propriétés sont directement influencées par les changements dans la structure du réseau macromoléculaire induits par une des réactions chimiques, c'est-à-dire l'oxydation mais aussi l'hydrolyse (Colclough et al., 1968; Dunn and Scanlan, 1961; Mullins, 1956; Tobolsky et al., 1950; Yu and Wall, 1965).

Au cours des dernières décennies, de nombreuses recherches se sont concentrées sur l'amélioration de notre compréhension des mécanismes de vieillissement des matériaux élastomères, et de leurs effets sur les propriétés mécaniques. Différents schémas mécanistiques et cinétiques de leurs processus de thermo-oxydation ont été proposés (Bolland and Gee, 1946a; Decker et al., 1973; Decker and Mayo, 1973; J.L.Bolland, 1946; Mayo, 1960; Rincon-Rubio et al., 2001; Rivaton et al., 2005a; Tobolsky et al., 1950). Généralement, le vieillissement thermique altère progressivement la composition chimique des matrices élastomères, ce qui modifie par la suite la structure

de leurs réseau macromoléculaire (Belbachir et al., 2010a; Ben Hassine et al., 2014; Colin et al., 2007d, 2007a, 2007c, 2007b; Delor-Jestin, 1996; Gillen et al., 2006; Ha-Anh and Vu-Khanh, 2005; Rivaton et al., 2005b, 2005a, 2005c, 2005d; Shabani, 2013; Tomer et al., 2007). Un consensus parmi ces études décrit l'altération de la structure du réseau macromoléculaire par un schéma d'oxydation en trois étapes : initiation, propagation et terminaison. L'initiation implique la création de radicaux libres P° . Les radicaux libres P° sont extrêmement réactifs avec l'oxygène et favorisent par conséquent une réaction en chaîne des processus chimiques dans le polymère, appelée propagation. La terminaison consiste en la transformation des différents radicaux du polymère en produits inactifs comme la libération de gaz ou la création de nouvelles réticulations ou coupures de chaînes. Ces deux mécanismes concurrents (réticulations et coupures de chaîne) modifient la structure macromoléculaire du polymère et jouent un rôle important dans la dégradation des propriétés mécaniques (Baba et al., 2003; Belbachir et al., 2010a; Ben Hassine et al., 2014; Howse et al., 2018, 2019; Planes et al., 2010b; Shabani, 2013; Sidi, 2016). La composition chimique, la structure du réseau macromoléculaire et les conditions de vieillissement des matériaux élastomères influent sur la prédominance relative des mécanismes de vieillissement précités (Planes, 2008b; Planes et al., 2010b, 2010a; Pubellier, 2017a). En effet, il a été rapporté que la sévérité du vieillissement dépend de la procédure de vulcanisation qui influence les propriétés physiques et mécaniques des caoutchoucs (Coran, 1994a, 2003a; Kruželák et al., 2012, 2016). Pour démontrer ce point, il a été rapporté que la dégradation des caoutchoucs en EPDM vulcanisés au soufre est principalement induite par la post-réticulation due à des phénomènes de maturation (Ben Hassine et al., 2014; Delor-Jestin, 1996) tandis que les EPDM réticulés au peroxyde se dégradent principalement par le mécanisme de scission de chaîne (Delor-Jestin, 1996; Shabani, 2013). La formation de nouveaux nœuds de réticulation provoquée par le mécanisme de réticulation entraîne l'augmentation de la densité de chaînes élastiquement actives (CEA) dans le réseau tout en diminuant simultanément leur longueur moyenne, augmentant par conséquent la rigidité du matériau. A contrario, les coupures de

chaînes diminuent la densité des CEA, conduisant à la formation de chaînes pendantes et induisant par conséquent un ramollissement mécanique à l'échelle macroscopique du caoutchouc (Azura and Thomas, 2006; White and Shyichuk, 2007). Avec l'augmentation du temps de vieillissement, une diminution des propriétés mécaniques ultimes (rupture) du matériau élastomère indépendamment des mécanismes de dégradation est largement documentée (Ben Hassine, 2013; Celina et al., 2005b; Cristiano et al., 2011; Kashi et al., 2018; Le Gac et al., 2013, 2016; J. E. Mark and Tang, 1984; Nait Abdelaziz et al., 2019; Neuhaus et al., 2017; Planes, 2008a; Planes et al., 2009b; Pourmand et al., 2017; Rivaton et al., 2005b).

Le vieillissement des élastomères est un phénomène qui agit à l'échelle moléculaire des chaînes, et qui a pour conséquence une dégradation des propriétés macroscopiques qu'elles soient mécaniques, physiques ou chimiques. Par conséquent, ce problème complexe nécessite une approche à la fois multi-physique mais aussi multi-échelles (Celina et al., 2005b; Clavreul, 1997; Colin et al., 2007b). Les dommages macroscopiques couplés à des modèles physiques introduisant soit un indicateur de dommage soit une approche d'équivalence temporelle ont été proposés pour rendre compte de l'effet du vieillissement sur les propriétés mécaniques à rupture (Bahrololoumi et al., 2020; Belbachir et al., 2010a; Ben Hassine et al., 2014; Colin et al., 2019; Kashi et al., 2018; Le Gac et al., 2013; Mohammadi et al., 2020; Mohammadi and Dargazany, 2019; Nait Abdelaziz et al., 2019; Planes et al., 2009b). Dans ces modèles, la masse molaire entre nœuds de réticulation mesurée expérimentalement, semble être un indicateur pertinent des dommages induits par le vieillissement. Des modèles micromécaniques décrivant la capacité de conformation de la chaîne et l'énergie de la liaison interatomique ont également été utilisés pour décrire le comportement mécanique des matériaux élastomères (Dal and Kaliske, 2009a; Guo and Zaïri, 2020; Lavoie et al., 2019; Li and Bouklas, 2020; Lu et al., 2020; Mao et al., 2017; Talamini et al., 2018; Tehrani and Sarvestani, 2017).

Au cours du siècle dernier, de nombreux modèles ont été proposés pour décrire la réponse hyperélastique à l'échelle macro des élastomères. Ces modèles peuvent être classés en deux grandes familles : modèles phénoménologiques et modèles à base physique. Les premiers fournissent une description macroscopique du comportement hyperélastique contrainte-déformation des matériaux en caoutchouc qui n'est pas lié à la structure macromoléculaire (Gent and Thomas, 1958; James and Guth, 1943; Kuhn and Gr \ddot{u} n, 1942; Mooney, 1940; Ogden, 1972; Rivlin and Saunders, 1951; Yeoh, 1993). Dans les modèles physiques, on peut distinguer les modèles décrivant la physique des réseaux macromoléculaires utilisant des approches statistiques gaussiennes (Flory, 1953) et non gaussiennes. La mécanique des chaînes associée à la diminution de l'entropie du réseau macromoléculaire a été décrite à l'aide d'un certain nombre de théories non gaussiennes (Arruda and Boyce, 1993; Flory and Rehner, 1943; G \ddot{u} ktepe and Miehe, 2005; James and Guth, 1943; Kaliske and Heinrich, 1999; Miehe, 2004; Miehe and G \ddot{u} ktepe, 2005; Treloar, 1946; Wang and Guth, 1952). En utilisant les distributions de probabilité de Jernigan et Flory (Jernigan and Flory, 1969) et Kuhn et Gr \ddot{u} n (Kuhn and Gr \ddot{u} n, 1942), ces théories statistiques non gaussiennes permettent de traduire la limite d'extensibilité des chaînes moléculaires et ainsi de reproduire le comportement hyperélastique des matériaux élastomères aux grandes déformations. Le comportement mécanique et l'évolution des paramètres microstructuraux des matériaux en caoutchouc soumis à des conditions de chargement multiaxial ont également été étudiés (Bahrololoumi et al., 2020; Diani et al., 2008; Khi \hat{e} m and Itskov, 2017; Vernerey et al., 2018; Xiao et al., 2021; Zhong et al., 2019). Toutefois, il convient de mentionner que la défaillance associée aux changements d'entropie conformationnelle a rarement été prise en compte par ces approches. Belbachir et al (Belbachir et al., 2010a) ont étudié l'effet de la photodégradation sur les propriétés mécaniques du PLA et ont proposé un modèle d'altération du réseau en supposant que la scission de chaîne se produit principalement dans la phase amorphe. Plus tard, Rodriguez et al (Rodriguez et al., 2020) et Ayoub et al (Ayoub et al., 2020) ont étudié de manière approfondie le mécanisme de photodégradation du polyéthylène semi-

cristallin, et ont développé un modèle de type composite basé sur la physique, introduisant des évolutions des dommages phénoménologiques du réseau macromoléculaire pour tenir compte de l'altération des propriétés chimiques et structurelles. Volokh (Volokh, 2007a, 2010a, 2013a, 2014a, 2017) a proposé de modifier le potentiel d'énergie libre, ouvrant la voie au couplage de la fracture macroscopique avec la modélisation constitutive. La théorie de l'approche "limiteur d'énergie" repose sur un axiome évident : un matériau ne peut absorber qu'une quantité limitée d'énergie, dont la valeur doit être bornée par une énergie de rupture maximale, dépendante du matériau mais également des conditions physiques et environnementales : température, humidité, vieillissement, etc. Lake (Lake, 2003) a établi une relation utile entre le taux de restitution d'énergie G (en présence d'une fissure) et la masse molaire, qui a été appliquée avec succès lorsque le mécanisme de réticulation prédomine (Bhowmick et al., 1983; Tsunoda et al., 2000). Cependant, lorsque la scission de chaîne est le mécanisme de vieillissement dominant, ces modèles prédisent une augmentation de l'énergie de rupture avec l'augmentation de la dégradation induite par le vieillissement, ce qui est en contradiction avec la plupart des observations expérimentales rapportées dans la littérature (De Almeida, 2014; De Almeida et al., 2014; Kartout, 2016; Planes et al., 2009b; Shabani, 2013). En effet, la scission de chaînes augmente mécaniquement la valeur moyenne de M_c , entraînant une augmentation du taux de restitution d'énergie. Ainsi, la masse molaire entre deux nœuds de réticulations ne peut être retenue comme un indicateur d'endommagement généralisé indépendamment du mécanisme de vieillissement.

Dal et Kaliske (Dal and Kaliske, 2009a) en soulignant l'insuffisance des modèles hyperélastiques phénoménologiques et statistiques pour modéliser la rupture des matériaux élastomères, ont proposé un modèle d'élasticité entropique modifié décrivant la capacité de conformation de la chaîne et l'énergie de la liaison interatomique. La déformation et la rupture d'une chaîne unique couplés à une transition micro-macro avancée à l'aide du modèle de la micro-sphère (Miehe, 2004;

Miehe and Göktepe, 2005) permet la description de la macro-réponse à déformation finie des matériaux élastomères tout en utilisant des paramètres physiques. Grâce à cette formulation, Dal et Kaliske (Dal and Kaliske, 2009a) ont abordé trois défis clés présentés par les approches développées précédemment : reproduire la réponse élastique de la chaîne (Cai et al., 2019; Kuhn and Grün, 1942; Smith et al., 1996) ; (b) reproduire la stochasticité de la rupture d'une chaîne associée à la rupture des liaisons moléculaires ; (c) proposer une transition micro-macro efficace permettant de décrire la macro-réponse de déformation finie tout en considérant les propriétés statistiques de la chaîne (Dargazany and Itskov, 2009; Diani and Le Tallec, 2019; Itskov and Knyazeva, 2016; Miehe, 2004). Dal et Kaliske (Dal and Kaliske, 2009a) ont également abordé l'effet du vieillissement oxydatif sur le comportement du réseau, qui a été incorporé via le principe de conservation de la masse. Bien que l'approche proposée permette de prédire l'évolution du comportement du matériau avec le vieillissement, l'évolution des propriétés à rupture avec des conditions de vieillissement variables n'est pas prise en compte. De plus, le principe de conservation de la masse ne parvient pas à capter à lui seul de telles évolutions lorsque la scission de chaînes est le mécanisme de dégradation prédominant.

II. Milieu continu non linéaire

Le développement de modèles de comportements pour les élastomères s'inscrit dans le cadre de la mécanique des milieux continus en grandes transformations (transformations finies). Dans ce cadre, il est important de définir les différents tenseurs des déformations et des contraintes qui interviennent dans les équations.

II.1. Cinématique

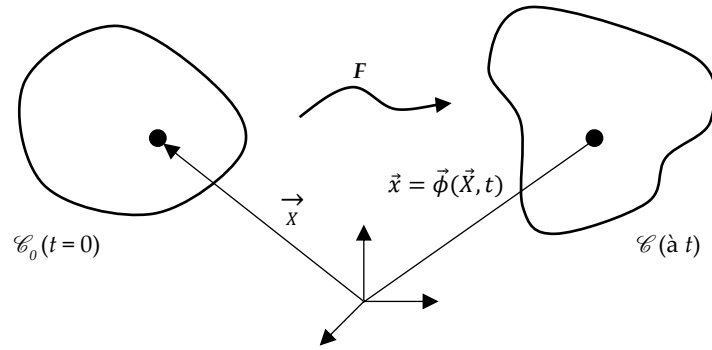


Figure IV-1. Transformation d'un corps matériel

La transformation géométrique locale d'un corps entre les configurations de référence et déformée est définie par le tenseur gradient de la transformation F , c'est-à-dire le gradient de la fonction ϕ régissant le mouvement des particules du corps considéré.

$$F = \left. \frac{\partial \vec{\phi}(\vec{X}, t)}{\partial \vec{X}} \right|_t \quad (\text{IV.1})$$

Avec \vec{X} position d'un point matériel dans la configuration de référence, t temps courant et $\vec{x} = \vec{\phi}(\vec{X}, t)$ position de ce même point matériel dans la configuration déformée à l'instant t (cf. Figure IV-1).

Ainsi F permet de décrire entièrement la transformation géométrique du voisinage infinitésimal d'un point matériel donné (défini par \vec{X} ou \vec{x}).

Ainsi, les transformations unidimensionnel, bidimensionnel et tridimensionnel peuvent être définies :

- Le vecteur \vec{X} se transforme en :

$$d\vec{x} = F d\vec{X} \quad (\text{IV.2})$$

Ce qui implique que :

$$d\vec{X} = \mathbf{F}^{-1} d\vec{x}$$

- En utilisant la formule de Nanson, la surface orientée $dS\vec{N}$ se transforme en :

$$ds\vec{n} = J\mathbf{F}^{-T} dS\vec{N} \quad (\text{IV.3})$$

Où $J = \det(\mathbf{F})$ est le jacobien de la transformation.

- Le volume dV se transforme en :

$$dv = JdV \quad (\text{IV.4})$$

Il est aussi intéressant de définir les tenseurs des dilatations de Cauchy-Green droit et gauche, qui sont déterminés à partir de la transformation du produit scalaire de deux vecteurs de la configuration initiale \mathcal{C}_0 :

$$d\vec{x} \cdot d\vec{y} = d\vec{X} \cdot \mathbf{C} \cdot d\vec{Y} \quad (\text{IV.5})$$

Et

$$d\vec{X} \cdot d\vec{Y} = d\vec{x} \cdot \mathbf{b}^{-1} \cdot d\vec{y} \quad (\text{IV.6})$$

Avec \mathbf{C} et \mathbf{b} , les tenseurs des dilatations de Cauchy-Green droit et gauche, respectivement :

$$\mathbf{C} = \mathbf{F}^T \mathbf{F} \quad (\text{IV.7})$$

Et

$$\mathbf{b} = \mathbf{F}\mathbf{F}^T \quad (\text{IV.8})$$

Dans un cadre tridimensionnel, on définit une mesure de déformation par la quantité de changements de longueur et d'angle entre les deux configurations, déformée et non déformée (référence). Ces quantités sont définies à travers les tenseurs des déformations de Green-Lagrange \mathbf{E} et d'Euler-Almansi \mathbf{e} par :

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2}(\mathbf{C} - \mathbf{I}) \quad (\text{IV.9})$$

Et

$$\mathbf{e} = \frac{1}{2}(\mathbf{I} - \mathbf{b}^{-1}) \quad (\text{IV.10})$$

Avec \mathbf{I} tenseur identité d'ordre deux, \mathbf{C} et \mathbf{b} sont respectivement les tenseurs des dilatations de Cauchy-Green droit et gauche. Le facteur $\frac{1}{2}$ présent dans les équations (IV.9) et (IV.10) assure que les deux tenseurs de déformations se réduisent au tenseur linéarisé des déformations $\boldsymbol{\varepsilon}$, dans le cadre de la transformation infinitésimale.

Les tenseurs \mathbf{C} et \mathbf{E} sont exprimés dans la configuration de référence, ils sont qualifiés de tenseurs lagrangiens. Tandis que les tenseurs, \mathbf{b} et \mathbf{e} expriment les dilatations et déformations subies dans la configuration déformée, ils sont qualifiés de tenseurs eulériens.

Les élastomères sont généralement considérés comme incompressible (Treloar, 1975), ce qui signifie que le module de cisaillement est très inférieur au module de compressibilité. Cette hypothèse importante conduit à :

$$J = \det \mathbf{F} = 1 \quad (\text{IV.11})$$

L'éq.(IV.11) signifie que le matériau se déforme sans variation de volume.

Comme le tenseur de Green Lagrange (\mathbf{C} ou \mathbf{b}) est un tenseur symétrique, sa représentation matricielle est symétrique dans tout repère. Il existe alors une base de vecteurs (\vec{N}_i ou \vec{n}_i) dans laquelle la représentation matricielle de l'application est une matrice diagonale, on dit alors que l'on est dans la base propre ou base principale.

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_1 & 0 & 0 \\ 0 & C_2 & 0 \\ 0 & 0 & C_3 \end{pmatrix}_{\vec{N}_i}$$

En mécanique, les vecteurs de cette base sont appelés directions principales.

La détermination des valeurs des directions principales de déformation conduit aussi à la détermination de trois invariants scalaires du tenseur. En effet, comme pour tout

tenseur du second ordre \mathbf{C} (ou \mathbf{b}), le calcul des valeurs propres passe par l'annulation du polynôme caractéristique P_c . Ce polynôme est obtenu par le déterminant de $(\mathbf{C}-\lambda\mathbf{I})$:

$$P_c(\lambda) = \det(\mathbf{C} - \lambda\mathbf{I}) = -\lambda^3 + I_1\lambda^2 - I_2\lambda + I_3 \quad (\text{IV.12})$$

Les coefficients de ce polynôme I_1, I_2 et I_3 sont les invariants principaux de déformation, et sont définis par :

$$I_1 = \text{tr}\mathbf{C} = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \quad (\text{IV.13})$$

$$I_2 = \frac{1}{2} \left[\text{tr}(\mathbf{C})^2 - \text{tr}(\mathbf{C}^2) \right] = \lambda_1^2\lambda_2^2 + \lambda_2^2\lambda_3^2 + \lambda_3^2\lambda_1^2 \quad (\text{IV.14})$$

$$I_3 = \det\mathbf{C} = \lambda_1^2\lambda_2^2\lambda_3^2 \quad (\text{IV.15})$$

L'interprétation géométrique des invariants est représentée en Figure IV-2, où I_1 est proportionnel au carré de la diagonale, I_2 proportionnel au carré des surfaces du parallélépipède et I_3 proportionnel au carré de son volume. Ainsi, les invariants représentent les changements géométriques respectivement à l'échelle 1D, 2D et 3D.

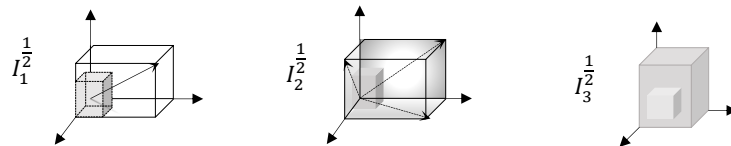


Figure IV-2. Interprétation géométrique des invariants I_1, I_2 et I_3 .

II.2. Tenseur des contraintes

Le tenseur des contraintes est la représentation mathématique des efforts internes de cohésions créé dans un solide sous l'effet de la transformation \mathbf{F} .

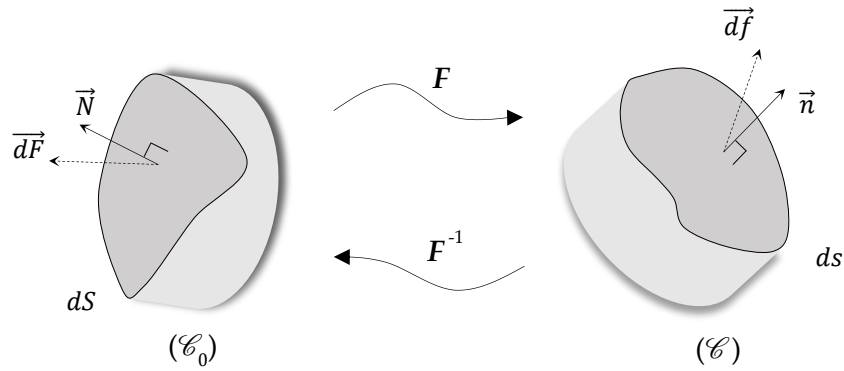


Figure IV-3. Définition des contraintes dans un solide déformé.

Dans la configuration déformée (\mathcal{C}), le tenseur des contraintes de Cauchy σ est défini à partir d'une surface infinitésimale du solide orientée $ds \vec{n}$ sur laquelle s'exerce la force intérieure infinitésimale $d\vec{f}$:

$$d\vec{f} = \sigma ds \vec{n} \quad (\text{IV.16})$$

Le tenseur de contrainte de Cauchy (contrainte vraie), est qualifié de tenseur eulérien parce qu'il relie les efforts internes dans la configuration déformée à la géométrie dans cette même configuration.

Comme précédemment dans le cas des tenseurs des déformations, le tenseur des contraintes peut être défini à travers différentes formulations mathématiques. Ainsi, à travers la formule de Nanson nous pouvant définir le tenseur des contraintes de Piola-Kirchhoff P :

$$d\vec{f} = P dS \vec{N} \quad (\text{IV.17})$$

Aussi appelé premier tenseur des contraintes de Piola-Kirchhoff (contraintes nominale), il lie les forces internes dans la configuration déformée (\mathcal{C}) à la géométrie de la configuration non déformée (\mathcal{C}_0), il est donc qualifié de tenseur mixte.

Le second tenseur des contraintes de Piola-Kirchhoff S relie les forces internes et la géométrie dans la configuration de référence (tenseur lagrangien), il n'a donc pas de sens physique car l'effort est décrit dans la configuration de référence. Pour le définir

on doit d'abord définir le pseudo-effort $d\vec{F}$, qui est le transformé inverse de l'effort réel $d\vec{f}$ par le gradient de la transformation F : $d\vec{F} = F^{-1}d\vec{f}$, ainsi S peut s'écrire :

$$d\vec{F} = S dS \vec{N} \quad (\text{IV.18})$$

Les tenseurs des contraintes définis précédemment sont liés entre eux par la relation suivante :

$$S = F^{-1}P = JF^{-1}\sigma F^{-T} \quad (\text{IV.19})$$

III. Aux origines de l'élasticité caoutchoutique

L'élasticité inhérente de la molécule à longue chaîne est suffisante en soi pour conférer des propriétés hautement élastiques au matériau élastomère, ce concept et cette hypothèse fondamentale est maintenant généralement acceptés dans la théorie de l'élasticité du caoutchouc. Pour plus de détails, voir Meyer, von Susich et Valko (Meyer et al., 1932). L'examen explicite des phénomènes thermoélastiques des matériaux élastomères se fait à travers la première et la deuxième loi de la thermodynamique. Cet examen permet de définir le cadre théorique des lois de comportement des matériaux élastiques soumis à de grandes déformations : l'hyperélasticité.

Dans cette section du chapitre, cette théorie est présentée sans fournir de démonstration, ensuite quelques modèles hyperélastiques sont présentés et organisés selon leurs bases théoriques.

III.1. Cadre théorique de l'hyperélasticité

La théorie générale de l'hyperélasticité postule l'existence d'une densité d'énergie de déformation dont dérivent les contraintes et est le plus souvent notée $W(F)$.

Dans le cadre plus général de la thermodynamique, W correspond à l'énergie libre d'Helmholtz Ψ :

$$\Psi = u - Ts \quad (\text{IV.20})$$

Où u est l'énergie interne, T la température et s l'entropie.

Lorsqu'on se place dans le cas d'un processus isotherme et isochore, il existe deux contributions distinctes dans le processus de déformation : une variation d'énergie interne, d'une part, et une variation d'entropie, d'autre part.

Au-dessus de la température de transition vitreuse T_g , c'est le caractère entropique qui contribue à la majeure partie de la réponse mécanique, la contribution d'énergie interne dans cet état est très réduite (Kurt H. Meyer and Ferri, 1935; Treloar, 1975). Ainsi l'équation (IV.20) se réduit à :

$$\Psi = -Ts \quad (\text{IV.21})$$

En effet, la réponse mécanique des élastomères est liée à l'entropie des chaînes macromoléculaires, plus précisément à leurs conformations possibles dans la configuration déformée (cf. Chapitre I partie II.2).

Les modèles basés sur la mécanique statistique déterminent l'entropie d'une chaîne polymère par l'équation de Boltzmann :

$$s = k \ln(p) \quad (\text{IV.22})$$

Où k est la constante de Boltzmann et p décrit la fonction de densité de probabilité liée aux conformations possibles d'une chaîne polymère libre.

Pour une approximation gaussienne de p , la variation d'entropie d'un réseau affine s'écrit selon Flory (Flory and Rehner, 1943) comme suit :

$$\Delta s = -\frac{nk}{2}(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (\text{IV.23})$$

Où λ_i sont les valeurs propres du gradient de la transformation F (c'est-à-dire les étirements principaux).

L'énergie libre $\Delta\Psi$ impliquée dans la déformation du réseau affine peut donc être déduite :

$$\Delta\Psi = -T\Delta s = \frac{nkT}{2}(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (\text{IV.24})$$

L'équation (IV.24) correspond au modèle Néo-Hookéen $W=C(I_1 - 3)$, elle est l'une des formes les plus simples d'un modèle hyperélastique. Comme son nom l'indique, c est une extension de la loi de Hooke en grande déformation. Ce modèle est peu utilisé car son domaine de validité est assez restreint. En traction uniaxiale, l'approximation n'est satisfaisante qu'aux extensions modérées.

Les élastomères sont souvent considérés isotropes. En conséquence, W peut être écrite en fonction des invariants du tenseur \mathbf{C} (ou \mathbf{b}) ou bien en fonction des valeurs propres du tenseur \mathbf{F} : λ_1 , λ_2 et λ_3 . Ainsi, la loi de comportement d'un matériau élastomère isotrope peut s'écrire sous une forme lagrangienne :

$$\mathbf{S} = 2 \sum_{i=1}^3 \frac{\partial W}{\partial I_i} \frac{\partial I_i}{\partial \mathbf{C}} \quad (\text{IV.25})$$

L'hypothèse d'incompressibilité : déformation sans variation de volume, est généralement admise pour les matériaux élastomères. L'hypothèse d'incompressibilité s'écrit : $J=\det(\mathbf{F})=1$ ou bien $I_3=1$. Ceci implique que W n'est plus fonction que des deux premiers invariants $W(I_1, I_2)$. Cela provoque une inconsistance dans la relation (IV.25) vu que $\partial W/\partial I_3$ devient inconnu. Pour que le problème soit bien posé, une inconnue supplémentaire est ajoutée, il s'agit de la pression hydrostatique q , elle traduit le fait que quelle que soit la valeur de la pression s'appliquant sur la matière, son volume ne varie pas. Ainsi, l'équation (IV.25) peut être réécrite sous la forme suivante :

$$\mathbf{S} = 2 \frac{\partial W(I_1, I_2)}{\partial \mathbf{C}} - q\mathbf{C}^{-1} \quad (\text{IV.26})$$

De façon similaire on peut établir la forme eulérienne de cette équation :

$$\boldsymbol{\sigma} = 2\mathbf{F} \frac{\partial W(I_1, I_2)}{\partial \mathbf{C}} \mathbf{F}^T - q\mathbf{I} \quad (\text{IV.27})$$

L'équation (IV.27) (ou (IV.26)) est la loi de comportement d'un matériau hyperélastique isotrope et incompressible.

Pour conclure, le comportement hyperélastique d'un élastomère isotrope incompressible est défini par sa densité d'énergie de déformation $W(I_1, I_2)$, les tenseurs des contraintes lagrangiens et eulériens sont calculés respectivement à partir des équations (IV.26) et (IV.27), le tenseur des contraintes nominales P peut être déduit de la relation (IV.19).

III.2. Modèles de comportement hyperélastique

Depuis 1940, de très nombreuses fonctions ont été proposées pour formuler la densité d'énergie de déformation W , il en a résulté deux grandes familles :

- Les modèles dit phénoménologiques (empirique), fondés sur des développements mathématiques qui visent à la reproduction fidèle des résultats expérimentaux ;
- et les modèles dit micromécaniques, qui reposent sur la physique statistique des chaînes et réseaux polymères (Heinrich et al., 1988).

Un excellent aperçu de ces modèles peut être trouvé dans les travaux de Boyce et Arruda (Boyce and Arruda, 2000) ou de Marckmann et Verron (Marckmann and Verron, 2006).

III.2.1. Modèle de Mooney-Rivlin (phénoménologique)

Après avoir étudié les réponses en traction et en cisaillement des élastomères, Mooney (Mooney, 1940) a proposé la forme phénoménologique reliant la variation d'énergie de déformation aux deux premiers invariants I_1 et I_2 du tenseur des déformations à travers la relation suivante :

$$W = C_1(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3) \quad (\text{IV.28})$$

Où C_1 et C_2 sont des paramètres matériau.

Malgré que ce modèle fût proposé en premier par Mooney (Mooney, 1940), il porte souvent le nom de Mooney-Rivlin en raison de l'emblématique développement limité de Rivlin (Rivlin, 1948).

$$W(I_1, I_2) = \sum_{i=0, j=0}^{\infty, \infty} C_{ij} (I_1 - 3)^i (I_2 - 3)^j \quad (\text{IV.29})$$

Vu sa simplicité mathématique et ces performances, il est l'un des modèles les plus utilisés dans la prédiction du comportement des matériaux hyperélastiques. Il est capable de fournir des résultats valides allant des extensions les plus faibles aux extensions modérées (cf. Figure IV-4).

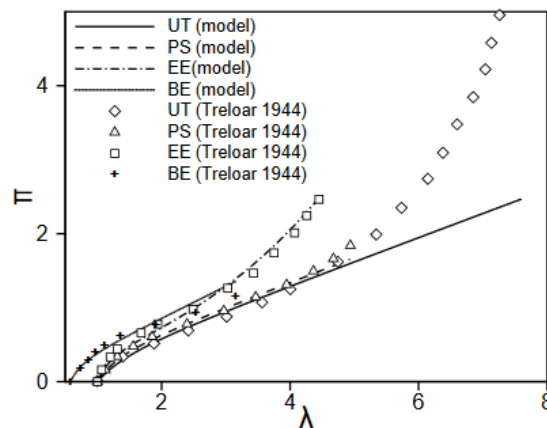


Figure IV-4. Comparaison entre les prédictions du modèle de Mooney-Rivlin et les données expérimentales (Marckmann and Verron, 2006).

III.2.2. Modèle d'Ogden (phénoménologique)

L'approche d'Ogden (Ogden, 1972) s'affranchit de la restriction aux puissances paires des taux d'extension principaux liés à l'utilisation des invariants. Il propose de remplacer les exposants du développement de Rivlin (Rivlin, 1948) par une série de puissance des extensions principales :

$$W(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{\alpha_i} (\lambda_1^{\alpha_i} + \lambda_2^{\alpha_i} + \lambda_3^{\alpha_i} - 3) \quad (\text{IV.30})$$

Où μ_i et α_i sont les paramètres matériau.

Les exposants utilisés dans la formulation peuvent prendre n'importe quelle valeur réelle, faisant augmenter ainsi le nombre de paramètres matériaux à identifier. Néanmoins, ce type d'expression, permet de décrire le comportement réel d'un élastomère pour des cas de sollicitations quelconques, et ce, même pour de très grandes déformations, tel que décrit sur la Figure IV-5.

Notez qu'à l'ordre un et pour $\alpha=2$, le modèle d'Ogden (Ogden, 1972) retrouve une forme correspondante au modèle Neo-Hookéen.

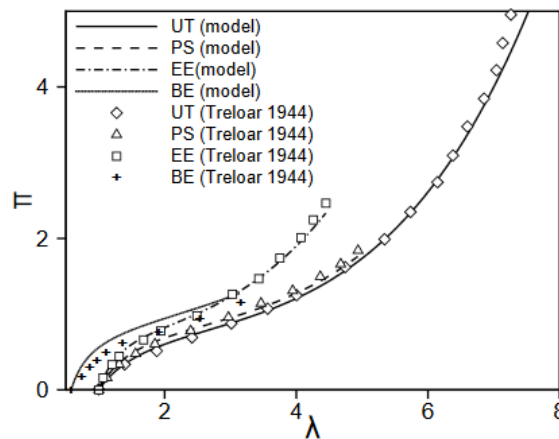


Figure IV-5. Comparaison entre les prédictions du modèle d'Ogden et les données expérimentales (Marckmann and Verron, 2006).

III.2.3. Modèle d'Arruda-Boyce (physique)

Connu aussi sous le nom de modèle à huit chaînes, le modèle d'Arruda-Boyce (Arruda and Boyce, 1993) est basé sur une approche micromécanique. Comme son nom l'indique, sa modélisation consiste à considérer un réseau formé de 8 chaînes polymères non gaussiennes partant du centre vers les huit coins d'un cube (cf. Figure IV-6).

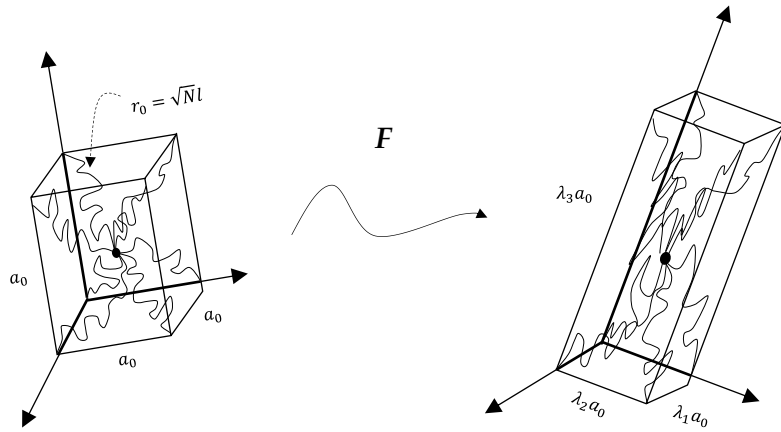


Figure IV-6. Schématisation du modèle à 8 chaînes.

La chaîne est représentée par un nombre important N de segment de Kuhn, de longueur fixe l , sa longueur totale une fois dépliée est $L=N.l$.

En utilisant la statistique non gaussienne de conformation des chaînes, l'entropie d'une chaîne peut s'écrire sous la forme suivante :

$$s = c - kN \left(\frac{r_{chain}}{Nl} \beta + \ln \frac{\beta}{\sinh \beta} \right) \quad (\text{IV.31})$$

Avec $\beta = \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{r_{chain}}{Nl} \right)$ la fonction inverse de Langevin.

L'énergie libre d'Helmholtz peut donc en être déduite :

$$\psi = kTN \left(\frac{r_{chain}}{Nl} \beta + \ln \frac{\beta}{\sinh \beta} \right) \quad (\text{IV.32})$$

Le vecteur chaîne partant du centre du cube vers un des coins peut être écrit pour une chaîne comme étant :

$$\vec{r}_{chain} = \frac{a_0}{2} (\lambda_1 \vec{i} + \lambda_2 \vec{j} + \lambda_3 \vec{k})$$

La longueur de la chaîne peut donc être calculée : $r_{chain} = \frac{a_0}{2} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)^{\frac{1}{2}}$. Après quelques simplifications ($2r_0 = a_0 \sqrt{3}$), la densité d'énergie de déformation W du modèle d'Arruda-Boyce peut être déduite :

$$W = CN \left[\sqrt{\frac{I_1}{3N}} \beta + \ln \left(\frac{\beta}{\sinh \beta} \right) \right] \quad (IV.33)$$

Où $\beta = \mathcal{L}^{-1} \left(\sqrt{\frac{I_1}{3N}} \right)$ est la fonction inverse de Langevin et $C=nkT$ le module de cisaillement.

Les résultats obtenus aux grandes déformations avec ce modèle sont en général très satisfaisants comparés aux données expérimentales. La modélisation du raidissement observé aux grandes déformations se fait à travers la réponse non gaussienne des chaînes (la fonction inverse de Langevin) comme expliqué dans le Chapitre I section II.2 du manuscrit.

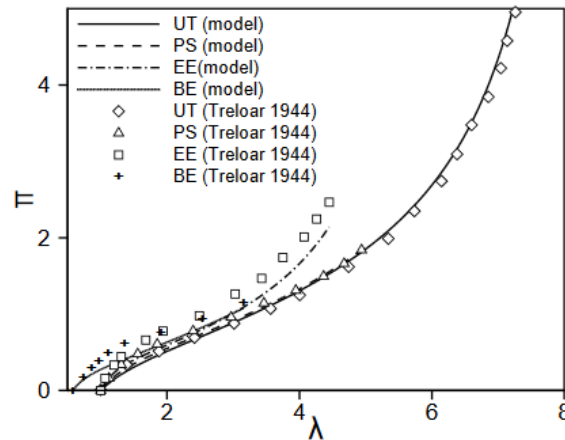


Figure IV-7. Comparaison entre les prédictions du modèle à 8 chaînes et les données expérimentales (Marckmann and Verron, 2006).

Ce modèle se démarque des précédents par son faible nombre de paramètres (C et N) pour des performances au moins équivalentes à celles des modèles précédents.

IV. Influence du vieillissement sur les propriétés à rupture : mécanismes et paramètres d'endommagement

Dans ses conditions de fonctionnement, le matériau en caoutchouc peut être soumis à des conditions environnementales sévères qui affectent les propriétés du matériau. Une combinaison de changements physiques et chimiques dans le réseau macromoléculaire au fil du temps est responsable du vieillissement et de la dégradation du matériau.

Les mécanismes chimiques de radio-oxydation (cf. Chapitre III, section III) et de thermo-oxydation des matériaux EPDM sont connus (Bolland and Gee, 1946a; Decker et al., 1973; Rincon-Rubio et al., 2001; Rivaton et al., 2005e, 2005d; Tobolsky et al., 1950), ils restent globalement similaires et sont décrits comme un mécanisme de réaction en chaîne en trois étapes : initiation, propagation et terminaison.

Deux mécanismes principaux sont impliqués : la scission et la réticulation de chaînes, comme illustré schématiquement sur la Figure IV-8. La prédominance de l'un ou l'autre dans les mécanismes de dégradation est dû à divers facteurs, en particulier à la formulation chimique du matériau (Belbachir et al., 2010b; Ben Hassine, 2013; De Almeida, 2014; Ehrenstein and Pongratz, 2007; Planes, 2008a; Shabani, 2013; Sidi, 2016).

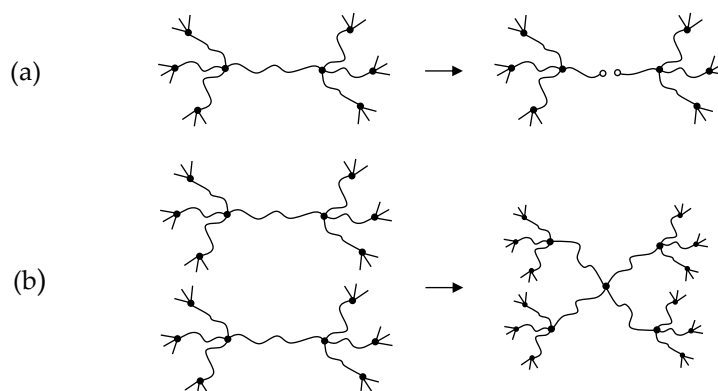


Figure IV-8. Schématisation d'une coupure (a) et d'une réticulation (b) de chaîne aléatoire dans le réseau

Lorsque la réticulation est majoritaire, la concentration en chaînes élastiquement actives CEA augmente, dans le même temps, la longueur des CEA diminue, limitant donc l'extensibilité des chaînes. Ce mécanisme de dégradation induit un durcissement du comportement mécanique à l'échelle macroscopique (comportement fragile). Si les coupures de chaînes sont majoritaires, la concentration en chaînes élastiquement actives diminue, des chaînes pendantes se créent, ces dernières n'étant pas liées au squelette, elles ne contribuent plus à la réponse mécanique. Ainsi, les élastomères subissant ce type de phénomène ramollissent.

IV.1. Propriétés mécaniques à l'état non vieilli

Pour les caoutchoucs, le processus de vulcanisation permet au matériau d'améliorer ses propriétés mécaniques en créant des liens chimiques entre les chaînes moléculaires. Ces réactions de réticulation et leurs évolutions dans le temps peuvent être mesurées à l'aide d'un rhéomètre : le couple C nécessaire pour déformer l'échantillon est proportionnel à la densité de réticulation². Le processus de réticulation est achevé lorsque C atteint sa valeur maximale, caractérisé par le temps de réticulation optimal $t_{90}(\text{min})$ attribué au couple C_{90} . Le paramètre $t_{90}(\text{min})$ peut donc être considéré comme le temps nécessaire pour obtenir la valeur optimale de la propriété mécanique considérée, et correspond à la densité de réticulation optimale des vulcanisats finaux (Ghosh et al., 2003; Visakh and Thomas, 2013).

En tenant compte des changements de densité de réticulation, les propriétés physico-mécaniques des vulcanisats sont influencées de différentes manières. Les principaux effets sur les propriétés mécaniques sont idéalement illustrés par la Figure IV-9.

² La densité de réticulation n correspond au nombre de chaînes élastiquement actives par unité de volume. Elle est proportionnelle à la concentration en chaînes élastiquement actives ν . Ces deux grandeurs sont reliées au module de cisaillement μ par la relation suivante : $\mu = nkT = \nu RT$. Où k est la constante de Boltzmann, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue.

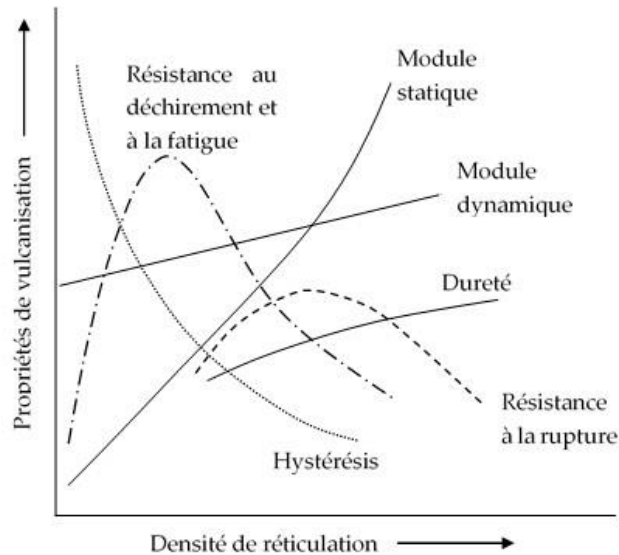


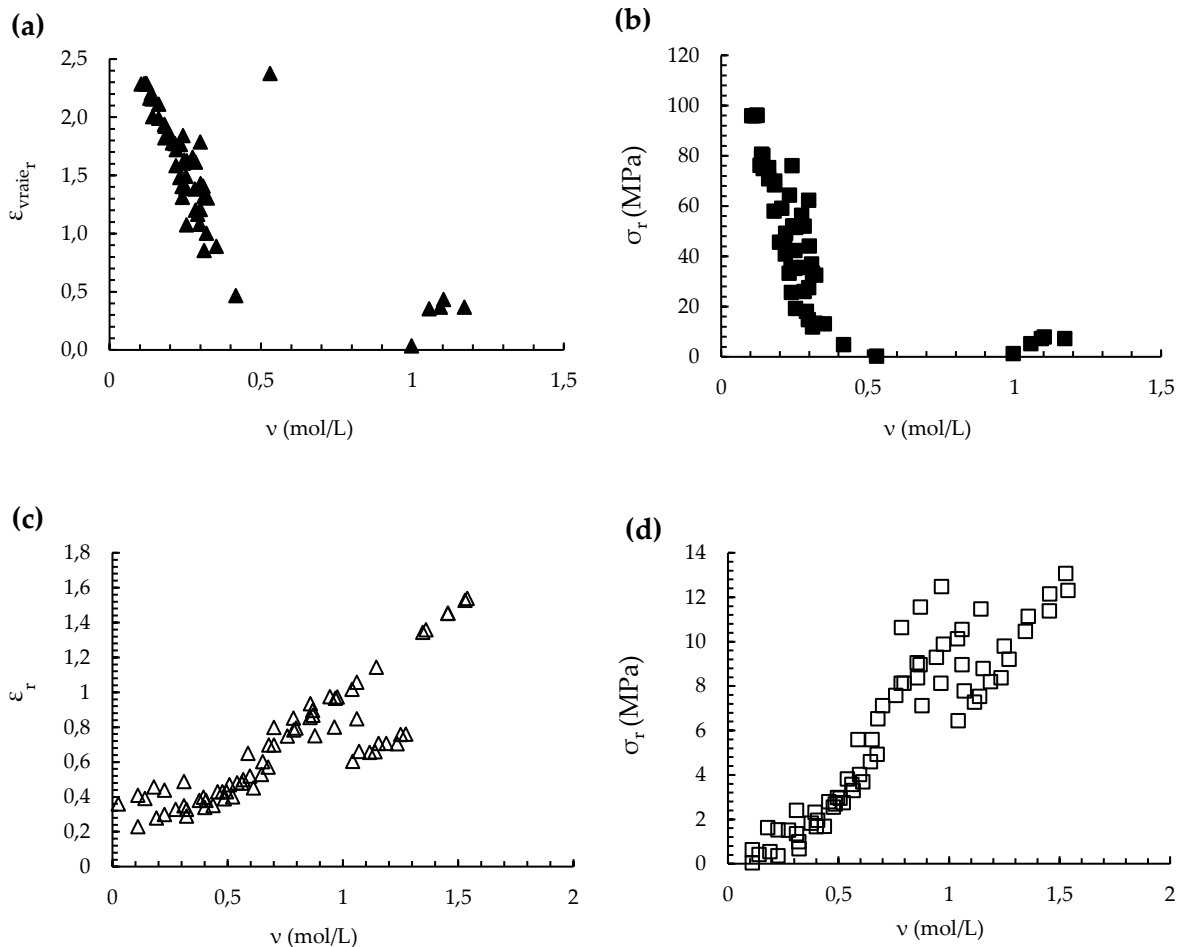
Figure IV-9. Dépendance entre propriétés de vulcanisation et densité de réticulation (Coran, 2003b, 1994b).

Le module et la dureté sont directement proportionnels à la densité de réticulation. La résistance à la rupture présente un maximum correspondant à un degré optimal de réticulation, correspondant théoriquement au temps optimal t_{90} (min). La même évolution est observée pour la résistance à la déchirure et la résistance à la fatigue mais la densité de réticulation optimal diffère de celle mentionné ci-dessus (Coran, 2003b, 1994b).

Ainsi, il existe un optimum de densité de réticulation correspondant aux propriétés à ruptures maximales (cas de la résistance à la rupture). Il est donc intéressant de corrélérer cela avec des données expérimentales d'élastomères vieillis. En effet, les mécanismes de vieillissement ont une répercussion directe sur la densité du réseau, induisant soit une baisse de la densité de réticulation, cas des scissions de chaînes, soit une augmentation de celle-ci, cas de la réticulation de chaînes.

Différentes études (Ben Hassine, 2013; De Almeida, 2014; Kartout, 2016; Planes, 2008a; Pubellier, 2017b; Shabani, 2013; Sidi, 2016) des effets du vieillissement thermique et radiatif sur les propriétés à ruptures des EPDM ont été réalisés. Une partie de ces données expérimentales a été retracée et est représentée sur la Figure IV-10.

Les Figure IV-10.a et Figure IV-10.b tracent respectivement les évolutions de la contrainte vraie et de la déformation vraie à rupture d'un EPDM vulcanisé au soufre et chargé de noir de carbone, rapporté par Ben Hassine et al (Ben Hassine, 2013). Les Figure IV-10.c et Figure IV-10.d représentent les résultats expérimentaux obtenus par De Almeida et al (De Almeida, 2014) en termes de propriétés mécaniques vraies à rupture sur deux EPDM semi-cristallins. Ces derniers ont été réticulés au peroxyde et chargés à un taux de 50phr, l'un d'eux est chargé de trihydrate d'aluminium (ATH) et le second chargé de silice. Enfin, la Figure IV-10.e montre les déformations vraies à rupture d'un EPDM amorphe non chargé et chargé à différents taux de charge 33 et 100phr d'ATH (Shabani, 2013).



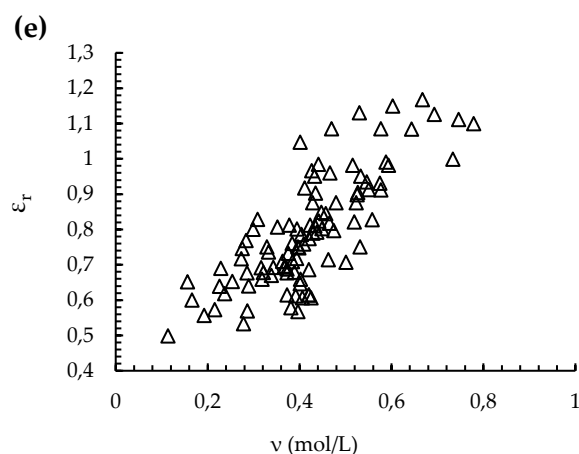


Figure IV-10. Évolution expérimentale des propriétés à la rupture d'EPDMs : (a) et (b) réticulation majoritaire dans le réseau, (c), (d) et (e) coupure de chaînes majoritaire dans le réseau (Ben Hassine, 2013; De Almeida, 2014; Kartout, 2016; Shabani, 2013).

Le mécanisme de dégradation prédominant est la réticulation sur les Figure IV-10.a et Figure IV-10.b, tandis que la coupure de chaîne domine sur la Figure IV-10.c, Figure IV-10.d et Figure IV-10.e.

Les graphiques de la Figure IV-10 nous apportent les renseignements suivants :

- Quel que soit le mécanisme, les propriétés à rupture diminuent d'une manière monotone ;
- La paramètre "densité de chaînes" semble être un paramètre pertinent permettant de décrire la dégradation que subit le réseau quel que soit le mécanisme de dégradation ;
- Les propriétés à rupture décroissent à partir d'une valeur maximale correspondant à l'état initial non vieilli des matériaux EPDM.

Associé aux observations précédentes, nous pouvons faire l'hypothèse que quel que soit le matériau EPDM, la procédure de vulcanisation a été strictement suivie en fonction de la durée de vulcanisation optimale t_{90} . Ainsi, l'état initial (non vieilli) possède les propriétés à rupture optimal, correspondant au sommet de la courbe de la Figure IV-9. De part et d'autre du sommet la propriété étudiée à la rupture diminue ce qui est la conséquence d'un manque de réticulation (similaire à la coupure de chaîne)

ou d'une réticulation excessive (similaire à la post-réticulation). Hypothèse qui semble plus ou moins réaliste dans le cas d'un matériau industriel.

IV.2. M_c comme paramètre de dégradation généralisé ?

Les effets des modifications du réseau macromoléculaire sur les propriétés à rupture ont été étudiés par Mark et al (Andrady et al., 1981; Llorente and Mark, 1980; Mark et al., 2004). Ils ont analysé des matériaux modèles composés de différentes longueurs de chaînes. Une baisse de l'allongement à rupture a été remarquée lorsque la longueur de la chaîne devient trop courte, ce qui est similaire à une augmentation de la densité de réticulation du réseau. En effet, selon la théorie de l'élasticité caoutchoutique (Wall and Flory, 1951), l'étirement maximal λ_r est proportionnel à la racine carrée de la masse molaire entre deux nœuds de réticulation $M_c^{1/2}$ (cf. Figure IV-11). Ainsi, la prédiction des propriétés à rupture peut être basée sur la théorie de l'élasticité caoutchoutique lorsque la réticulation de chaînes est le mécanisme de dégradation prédominant.

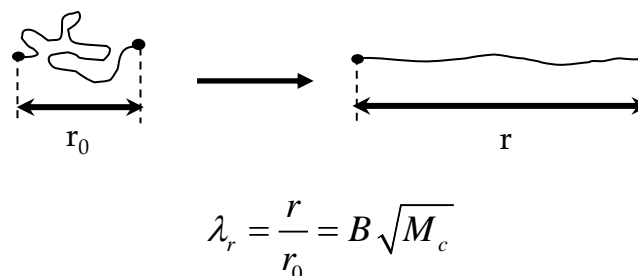


Figure IV-11. Rapport d'étirage maximale d'une chaîne.

Dans la littérature (Belbachir et al., 2010b; Ben Hassine et al., 2014; Colin et al., 2019; Nait Abdelaziz et al., 2019; Wall and Flory, 1951), la masse molaire entre deux nœuds de réticulation M_c a souvent été employée comme indicateur pertinent de la dégradation du réseau macromoléculaire, et a été associée aux propriétés à rupture, notamment d'allongement à rupture. Selon Lake (Lake, 2003) il existe une relation simple entre la masse molaire M_c et le taux de restitution d'énergie critique G_0 :

$$G_0 = K.M_c^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.34})$$

Avec K l'énergie de rupture d'une seule chaîne. Cette théorie a été appliquée avec succès pour de nombreux cas où la réticulation est prédominante (Le Gac et al., 2014). Cependant, dans le cas de la scission de chaînes, la pertinence de cet indicateur pour décrire la dégradation matérielle est discutable car la signification physique de M_c est perdue puisque le mécanisme de scission de chaînes conduit à l'apparition de chaînes pendantes ou de chaînes libres non attachées au réseau. La scission de chaîne conduit à augmenter mécaniquement la valeur moyenne de M_c , et donc à augmenter les propriétés de rupture prédites par la théorie précédente, ce qui est contradictoire avec les observations expérimentales de la littérature.

Pour partiellement conclure, compte tenu des considérations énoncées ci-dessus, la masse molaire entre deux nœuds de réticulation M_c ne peut être prise comme indicateur généralisé, permettant de décrire au cours du vieillissement l'évolution du réseau macromoléculaire quel que soit le mécanisme de dégradation (réticulation ou scission de chaînes).

IV.3. Analyse du processus de scission de chaînes

Selon la fonctionnalité³ du réseau élastomère (cf. Figure IV-12), le mécanisme de scission de chaînes entraîne à la fois une diminution du nombre de CEA, et une augmentation du nombre de chaînes non mécaniquement actives. Par conséquent, le réseau s'écarte progressivement du réseau idéalisé (Gillen et al., 1996), rendant les tendances beaucoup plus difficiles à prévoir.

³ La fonctionnalité est le nombre de chaînes partant d'un nœud de réticulation

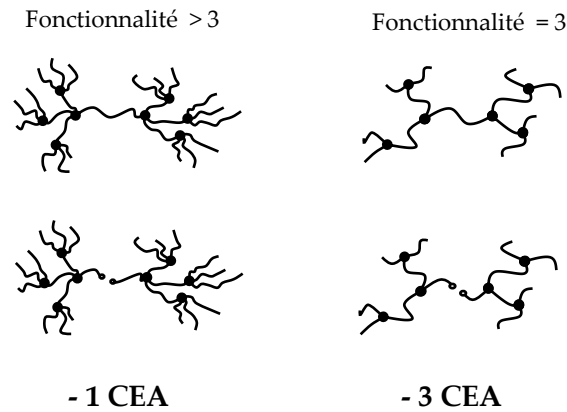


Figure IV-12. Influence de la fonctionnalité sur la scission de chaînes.

Pour traiter l'effet de ce mécanisme sur les propriétés à rupture, nous faisons l'hypothèse suivante :

Le mécanisme de coupure de chaînes génère des sous-réseaux de différentes longueurs de chaînes, rendant ainsi le réseau macromoléculaire hétérogène. Lorsque le réseau est sollicité, la répartition des contraintes n'est pas uniforme, étant donné que les chaînes les plus courtes sont les premières à subir le chargement. Lorsque le niveau de contrainte devient trop élevé, les chaînes les plus courtes rompent ce qui conduit à une surcharge des autres sous-réseaux. Par conséquent, une rupture en cascade est générée.

Le processus de coupures peut être modélisé de la manière suivante :

$$v = v_0 - \alpha s \quad (\text{IV.35})$$

Où s est le nombre de coupure et α un paramètre qui exprime la fonctionnalité f des nœuds :

$$\alpha = 3 \rightarrow f = 3$$

$$\alpha = 1 \rightarrow f > 3$$

Théoriquement, plus la densité de réticulation est élevée, correspondant à une valeur de fonctionnalité élevée, plus les chaînes sont courtes. Ainsi, selon l'hypothèse que les chaînes courtes pilotent la rupture du réseau, suivre l'évolution de la densité de CEA

les plus courtes semble être pertinent pour caractériser la dégradation subit par le réseau à travers le mécanisme de scission de chaînes.

Langley (Langley, 1969, 1968; Langley and Polmanteer, 1974) a proposé une relation permettant d'avoir une description statistique de la concentration des nœuds dans le réseau. Cette relation s'écrit de la façon suivante :

$$\nu_{LG} = \left(\frac{q\rho}{M_0} \right) (1 - F_s) (1 - \sqrt{F_s})^2 + 2\epsilon (1 - \sqrt{F_s})^4 \quad (\text{IV.36})$$

Les paramètres q , F_s , M_0 et ϵ sont respectivement la probabilité qu'un monomère soit chimiquement modifié, la fraction soluble, la masse de l'unité monomère et la concentration effective en enchevêtrements.

La concentration effective en enchevêtrements ϵ peut être déterminée empiriquement en traçant l'évolution de la concentration en CEA issue des mesures mécaniques ν_{meca} (raideur aux faibles déformations E), en fonction de la concentration en CEA issus des mesures de gonflement ν_Q .

Selon l'équation (IV.37), l'évolution obtenue peut être ajustée par une droite, l'intersection avec l'axe des ordonnées correspond à la valeur de ϵ et la pente de la courbe correspond à la valeur du paramètre g .

$$\frac{E}{3} = \nu_{meca} RT = g \nu_Q RT \quad (\text{IV.37})$$

Avec E le module aux faibles déformations (module d'Young), R la constante des gaz parfaits et T la température absolue.

Le premier terme de droite de l'équation (IV.36) correspond à la contribution en nœuds chimiques notée ν_c , tandis que le second décrit celle des nœuds physiques (enchevêtrements) notée ν_e .

Selon Langley, principalement deux types de nœud sont présents dans le réseau, les nœuds tétrafonctionnels et les nœuds trifonctionnels. Leurs concentrations respectives $v_{\text{tétra}}$ et v_{tri} sont reliées par l'expression suivante :

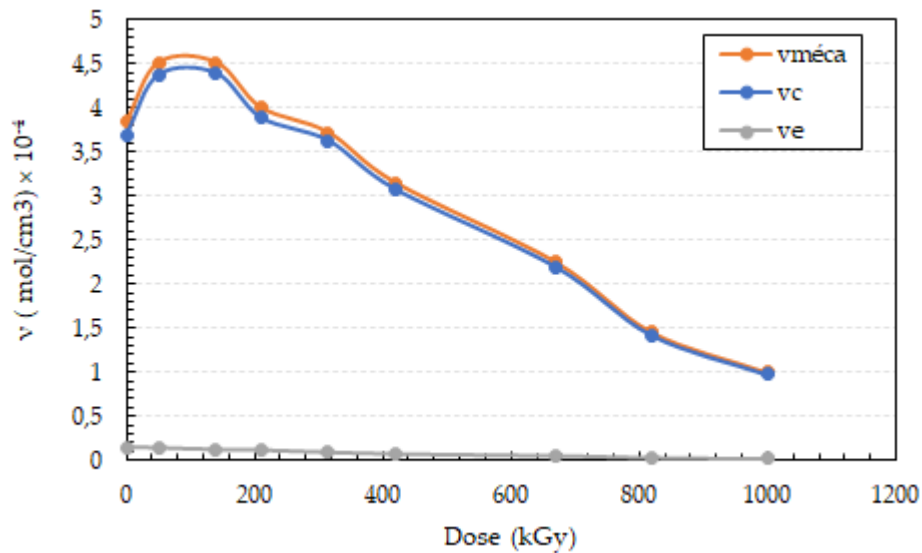
$$v_c = v_{\text{trif}} + 2v_{\text{tétra}} \quad (\text{IV.38})$$

Avec

$$v_{\text{tétra}} = \left(\frac{q\rho}{2M_0} \right) (1 - \sqrt{F_s})^4 \quad (\text{IV.39})$$

$$v_{\text{trif}} = \left(\frac{q\rho}{M_0} \right) (1 - F_s) (1 - \sqrt{F_s})^2 - (1 - \sqrt{F_s})^4 \quad (\text{IV.40})$$

Nous avons appliqué la théorie de Langley (Langley and Polmanteer, 1974) sur les résultats expérimentaux issues des travaux de A. De Almeida (De Almeida et al., 2014), sur un EPDM amorphe référencé (A-X-CR), réticulé au peroxyde (3phr), contenant 51.5%w de PE, 44.3%w en PP et 4.2% d'ENB. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure IV-13.



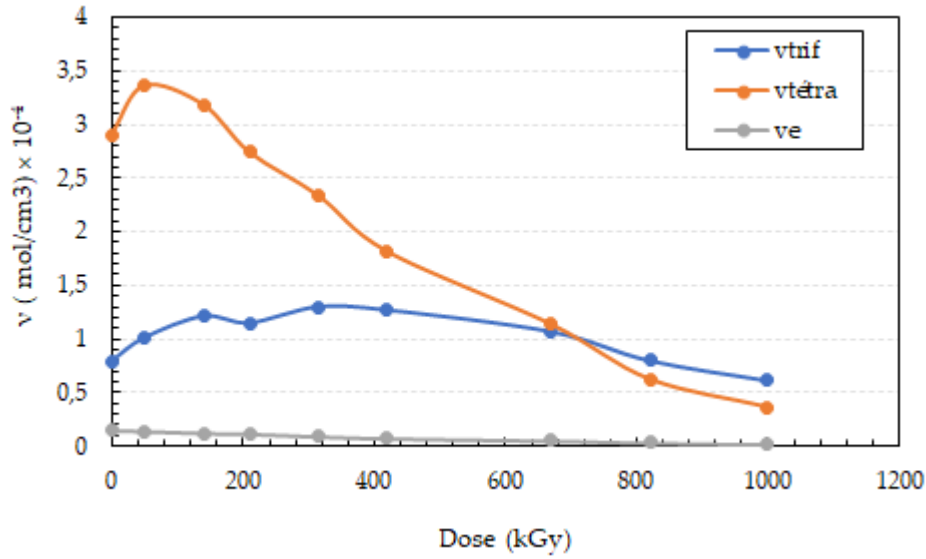


Figure IV-13. Description statistique de la distribution des densités de chaînes élastiquement actives de l'EPDM référencé A-X-CR

Les résultats montrent que l'évolution de la concentration des nœuds tétrafonctionnels $v_{t\acute{e}tra}$ (supposée représenter les chaînes les plus courtes) suit les mêmes tendances que $v_{m\acute{e}ca}$ et v_c . Ainsi, v_c (ou $v_{m\acute{e}ca}$) semble être un paramètre pertinent suffisant pour décrire la dégradation du réseau, et permet donc d'éviter des calculs supplémentaires.

La concentration en chaînes élastiquement actives dites effectives v_c est déduite des mesures de module $v_{m\acute{e}cat}$ et des mesures de gonflement v_Q . Cette dernière étant évaluée à travers la relation de Kraus (Kraus, 1963) (tel que discuté dans le Chapitre II partie III.3) que nous rappelons ici :

$$v_Q = \frac{V_{r_0}}{V_s} \frac{V_r + \chi V_r^2 + \ln(1 - V_r)}{\left(\frac{2V_r}{f} - V_r^{1/3} V_{r_0}^{2/3} \right)} \quad (\text{IV.41})$$

Notez que v_Q dépend de la fonctionnalité f , qui est souvent prise égale à 4 ou 3.5 (Valentín et al., 2008). Cependant, lorsque le mécanisme de coupure de chaînes prévaut dans le réseau, et que la dégradation est à un stade avancé, f évolue certainement et ne reste pas constant, ce qui remet donc en cause la fiabilité des valeurs de v_Q . Ainsi, l'approche décrite plus haut présente une faiblesse, du fait qu'elle ne

prend pas en compte l'évolution de f , cette dernière étant difficile à estimer au cours du vieillissement.

En plus de ne pas tenir compte de l'évolution de f au cours du vieillissement, le calcul de ν_Q se base sur plusieurs hypothèses. Nous n'allons pas en faire une liste exhaustive, mais plutôt citer les plus importantes en rapport avec notre étude :

- L'une d'elle est la considération d'un réseau idéalisé, c'est-à-dire un réseau ne possédant pas de chaînes pendantes, or la dégradation par scission de chaîne implique inévitablement le contraire ;
- En plus des additifs qui peuvent influencer la mesure de ν_Q , l'introduction de charges dans la matrice crée d'énormes complications. Selon les hypothèses faites sur les interactions charge-matrice, interactions physiques ou chimiques, les résultats peuvent différer (Bueche, 1955; James and Guth, 1947; Kraus, 1963, 1957; Lorenz and Parks, 1961; Mark and Erman, 2007).
- L'aptitude du polymère à gonfler dépend des interactions entre le solvant et les macromolécules polymère. Cet aspect physique du phénomène est pris en considération à travers le paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ , qui est considéré constant dans le calcul de ν_Q . Or, il a été démontré qu'en raison de l'oxydation, la capacité de gonflement du polymère diminue. Cela revient au fait que les produits d'oxydation transforment les groupes chimiques non polaires des macromolécules, en groupes chimiques hautement polaires, influent par conséquent sur l'interaction solvant/polymère. Ce phénomène diminue anormalement le taux de gonflement du réseau, équivalent à une augmentation anormale de ν_Q . Ainsi, la validité de la méthode est limitée par la concentration des produits d'oxydation (Shabani, 2013).

À partir de cette analyse, nous pouvons émettre des limitations quant à l'interprétation des valeurs obtenues par les mesures de gonflements. Ainsi, pour les raisons citées ci-dessus, $\nu_{méca}$ est choisi comme paramètre de dégradation décrivant les différents

mécanismes, réticulation et scission de chaînes, subis par le réseau élastomère au cours du vieillissement.

Ce choix est également motivé par le fait que les valeurs de $\nu_{méca}$ peuvent être déduites à partir de mesures non destructives : indentation, pouvant être réalisé directement sur l'isolant sans enlèvement de matière, avantage que ne présente pas la mesure de gonflement.

V. Modélisation de la rupture du caoutchouc, approche du limiteur d'énergie

Dans le cadre classique de l'hyperélasticité, la densité d'énergie de déformation W n'étant pas seuillée, elle peut croître jusqu'à l'infini lorsque les déformations augmentent. La rupture des caoutchoucs qui se produit lors de l'atteinte d'un certain niveau de contrainte ou de déformation n'est pas prise en compte par les modèles mentionnés précédemment. Pour tenir compte du fait que le matériau ne peut pas absorber une quantité infinie d'énergie, Volokh (Trapper and Volokh, 2010; Volokh, 2007b, 2014b, 2013b, 2010b) a proposé le concept de limiteur d'énergie.

Volokh (Volokh, 2007b) a proposé de limiter l'énergie maximale que le matériau peut absorber en intégrant une constante φ , appelée énergie de défaillance matérielle, vérifiant la condition suivante :

$$C \rightarrow \infty \Rightarrow \psi(W(C)) = \varphi \quad (\text{IV.42})$$

Une expression de l'énergie libre ψ qui suit la limite d'énergie donnée par l'équation (IV.42) a donc été développée. Ce développement conduit à la nouvelle "énergie libre" suivante :

$$\psi(W) = \varphi - \varphi \exp\left(-\frac{W}{\varphi}\right) \quad (\text{IV.43})$$

D'après Volokh (Volokh, 2007b) l'équation (IV.43) permet de décrire le comportement mécanique au-delà de l'initiation de la rupture de matériaux mous, tels que les tissus biologiques, qui présentent une rupture progressive, et qui se traduit sur la courbe contrainte-déformation par une diminution douce et continue de la contrainte.

La Figure IV-14 représente la réponse mécanique en traction uniaxiale d'un élastomère en EPDM et les résultats issus de l'eq.(IV.43). On remarque aisément la différence de comportement entre mesure expérimentale (élastomère en EPDM) et modèle (Volokh, 2007b) eq.(IV.43).

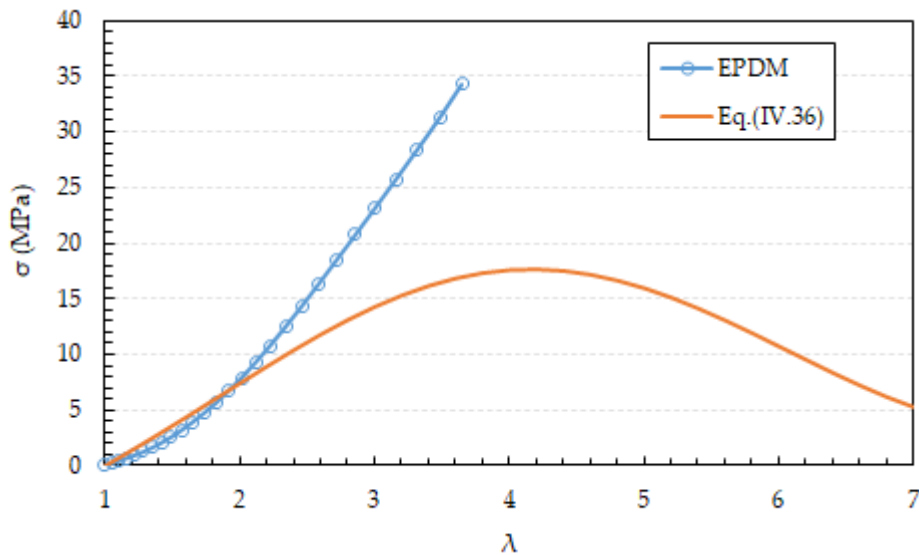


Figure IV-14. Courbe de traction uniaxiale d'un élastomère EPDM : comparaison avec le modèle limiteur d'énergie eq.(IV.43).

La loi de comportement issue de l'équation (IV.43) n'est pas en mesure de décrire la chute brutale accompagnant la rupture des matériaux élastomères. Pour résoudre ce problème, Volokh (Volokh, 2010b) a proposé une formulation alternative de l'énergie libre :

$$\psi = \frac{\varphi}{m} \left\{ \Gamma\left(\frac{1}{m}, 0\right) - \Gamma\left(\frac{1}{m}, \frac{W^m}{\varphi^m}\right) \right\} \quad (\text{IV.44})$$

Où Γ est la fonction gamma supérieur $\Gamma(s, x) = \int_x^\infty t^{s-1} \exp(-t) dt$ et m un paramètre matériau contrôlant la brutalité de la rupture (rupture fragile à ductile) (cf. Figure IV-16).

La Figure IV-15 permet de mieux apprécier l'approche du limiteur d'énergie, elle représente une comparaison entre valeurs d'énergie de déformations issues de mesures expérimentales et modèles.

On remarque que dans le cas du modèle d'Arruda-Boyce (eq.(IV.33)) : l'énergie augmente en fonction de l'extension appliquée sans constater de limite, correspondant donc à un matériau pouvant absorber une quantité d'énergie infinie, ce qui n'est pas observable expérimentalement : le matériau se déforme jusqu'à une certaine extension correspondant à une énergie d'absorption maximale, puis rompt brutalement. On arrive à reproduire ce comportement grâce à l'approche du limiteur d'énergie (eq.(IV.44)), qui seuille l'énergie maximale que peut absorber le matériau à travers le paramètre φ , permettant ainsi de modéliser la rupture de l'élastomère.

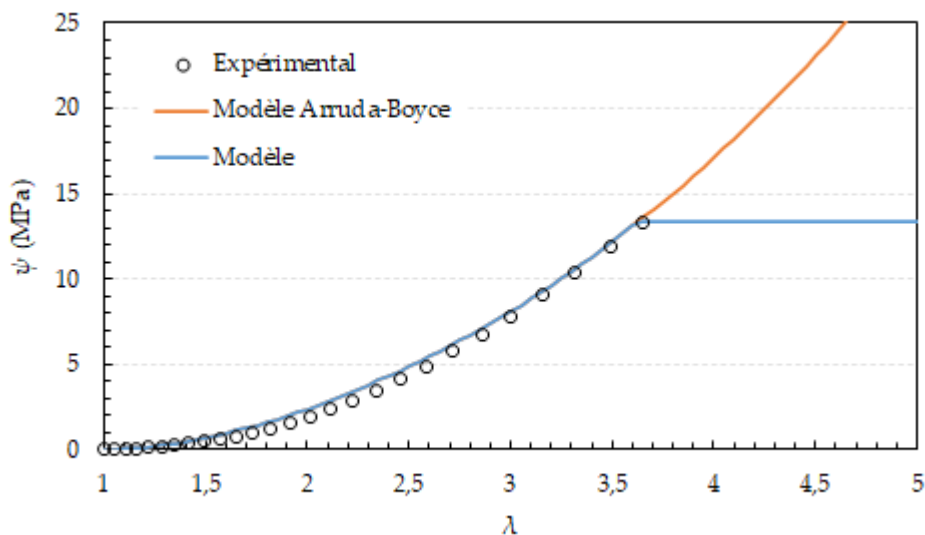


Figure IV-15. Évolution de la densité d'énergie de déformation.

Sachant que $\frac{\partial \psi}{\partial W} = \exp\left(-\frac{W^m}{\phi^m}\right)$, le tenseur des contraintes de Cauchy peut être exprimé par la relation suivante :

$$\sigma = 2J^{-1}F \frac{\partial W}{\partial C} F^T \exp\left(-\frac{W^m}{\phi^m}\right) \quad (\text{IV.45})$$

La Figure IV-16, représente une comparaison entre la réponse en traction uniaxiale d'un élastomère EPDM, et le modèle limiteur d'énergie. Les calculs représentés sur la figure correspondent à l'éq.(IV.45) avec une densité W issue du modèle d'Arruda-Boyce eq.(IV.33).

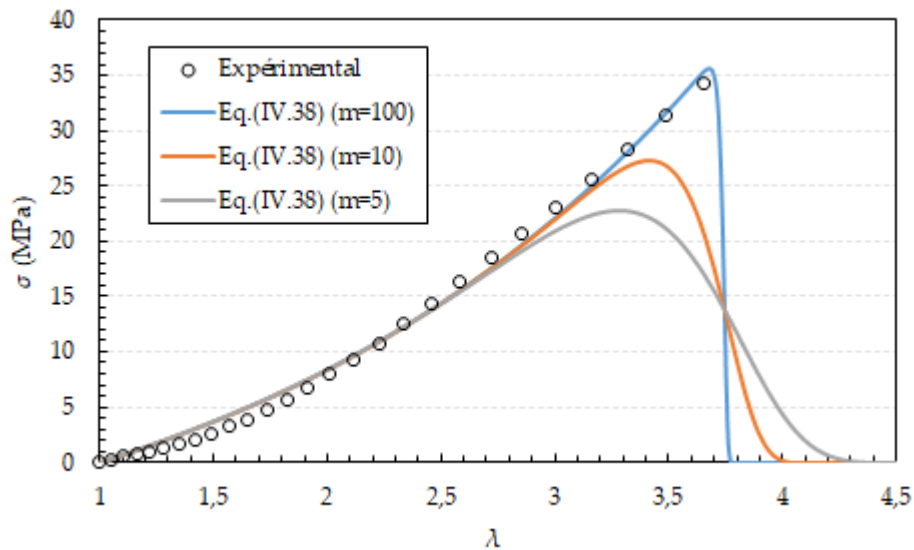


Figure IV-16. Réponse mécanique en traction uniaxiale d'un élastomère EPDM, comparaison entre l'approche limiteur d'énergie et les données expérimentales.

Un accord satisfaisant est mis en évidence, confirmant la robustesse de cette approche. Le modèle limiteur d'énergie permet de capturer la réponse mécanique des caoutchoucs au-delà de la rupture : estimation du couple contrainte-déformation à rupture.

L'influence du paramètre m est également représentée sur la Figure IV-16. Plus la valeur de m est faible, plus la rupture est douce, permettant ainsi de modéliser différents comportements à rupture.

Dans la suite du document, notre objectif sera donc de coupler les paramètres du modèle (n et φ) à l'évolution du réseau au cours du vieillissement afin de prédire aussi bien le comportement mécanique que les propriétés à rupture.

A ce stade, il est important de noter que la formulation de Volokh (Volokh, 2014b) n'est valide qu'en situation de chargement monotone. En effet, une fois dépassé la limite de rupture, le processus est irréversible, ce qui n'est pas assuré par la formulation précédente.

Pour remédier à cela, Volokh (Volokh, 2014b) a proposé de récrire le potentiel

$$\psi = \psi_{failure} - H(\alpha)\psi_{elastic}. \text{ Où } \dot{\alpha} = -H\left(\xi - \frac{\psi_{elastic}}{\psi_{failure}}\right) \text{ avec } \alpha(t=0) = 0 \text{ et } H(z) \text{ la fonction}$$

d'Heaviside :

$$H(z) = \begin{cases} 0, & z < 0 \\ 1, & z \geq 0 \end{cases}$$

$0 < \xi \ll 1$ est un paramètre de précision adimensionnel.

L'introduction du paramètre α tout en utilisant les propriétés de la fonction d'Heaviside (H) permet de rendre le processus de défaillance irréversible. La formulation adoptée conduit, si α est nul, à une réponse mécanique hyperélastique (donc réversible) car l'énergie stockée par le matériau reste en dessous de sa limite de rupture $\psi_{failure}$. Par contre, si α devient inférieur à zéro, le matériau rompt d'une manière irréversible car ψ reste constante.

V.1. Modélisation du vieillissement

Dans la littérature (Andrews et al., 1946; Ayoub et al., 2020, 2011; Hamed and Zhao, 1999; Marckmann et al., 2002) utilisant la statistique non gaussienne, tel que le modèle d'Arruda Boyce, le principe de conservation de masse est souvent utilisé pour décrire l'effet du vieillissement sur le comportement mécanique des matériaux élastomères. En effet, lorsque le mécanisme prédominant est la réticulation, la densité de CEA n

augmente, ce qui provoque simultanément la diminution de la longueur moyenne des chaînes N , et par conséquent la diminution de leurs extensibilité maximale. De plus, un durcissement précoce du matériau est induit. Ce changement de rigidité est généralement bien reproduit en supposant une conservation de la masse, exprimée par la relation suivante :

$$n(t)N(t) = n_0N_0 \quad (\text{IV.46})$$

N_0 et n_0 sont respectivement le nombre moyen de segment de Kuhn d'une chaîne et la densité de CEA à l'état de référence (matériau non vieilli).

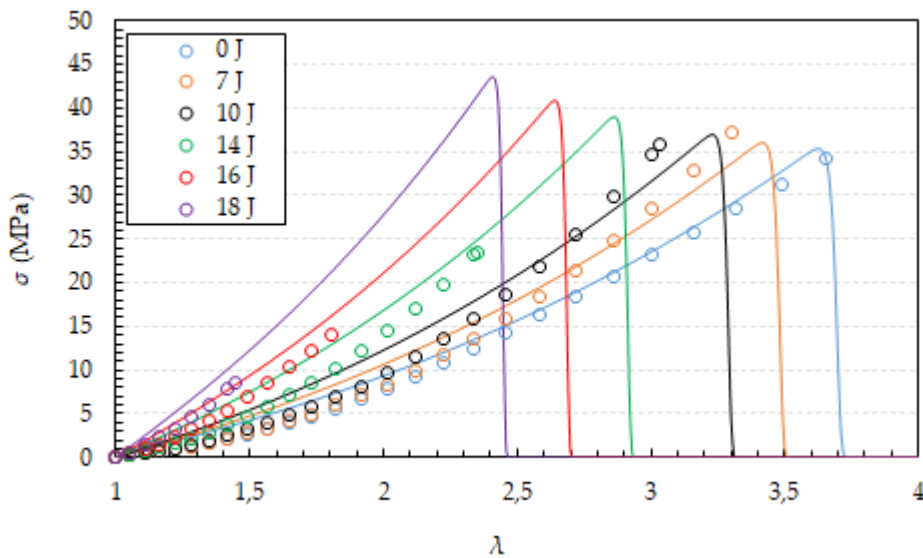


Figure IV-17. Contrainte vraie en fonction de l'étirement appliqué pour un EPDM vieilli à 150°C pendant différentes périodes.

La Figure IV-17 montre l'évolution du comportement en traction uniaxiale de l'EPDM02 à différentes périodes de vieillissement thermique à 150°C. Rappelons que pour ce matériau, le mécanisme de dégradation prédominant est la réticulation de chaînes. Les données expérimentales montrent une augmentation de la rigidité ainsi qu'une diminution des propriétés à rupture avec l'augmentation du temps d'exposition. De plus, la Figure IV-17 présente une comparaison entre les prédictions du modèle limiteur d'énergie (utilisant le modèle d'Arruda-Boyce) en supposant la conservation de la masse et les expériences. On observe que l'hypothèse de

conservation de la masse permet de reproduire la réponse mécanique (comportement) du matériau et sa dégradation (augmentation de la rigidité) avec le vieillissement. Cependant, le modèle ne parvient pas à prédire l'évolution à la fois de la contrainte et de la déformation à rupture, sauf pour l'état de référence qui est utilisé pour calibrer les paramètres. En effet, selon l'équation (IV.44), l'énergie de défaillance matérielle φ restant inchangée, cela signifie que le matériau garde sa capacité initiale à absorber l'énergie de déformation. Or, les différentes données expérimentales montrent qu'une fois vieilli, la capacité maximale du matériau à absorber de l'énergie décroît avec le temps de vieillissement. Il faut donc, en plus de l'hypothèse de conservation de la masse, ajouter une hypothèse supplémentaire sur la dépendance de l'énergie de défaillance vis-à-vis du vieillissement.

Lorsque la scission de chaînes est le mécanisme prédominant au cours du vieillissement, la densité de CEA n diminue. Le principe de conservation de la masse implique mécaniquement que le nombre de segments de Kuhn d'une chaîne N augmente en fonction du nombre de coupures, et ce afin que le produit $n(t).N(t)$ reste constant. Cependant, la conservation de la masse ne doit pas être considérée strictement lorsque la scission de chaînes est le mécanisme prédominant. En effet, la conservation de la masse ne s'applique qu'aux segments de Kuhn affectant la rigidité du caoutchouc. Lorsque le réseau se dégrade, les chaînes coupées se transforment en chaînes pendantes et ne contribuent donc pas à la rigidité du matériau. Ainsi, théoriquement, le produit peut diminuer.

D'autre part, la prédominance du mécanisme de scission de chaînes conduit à une diminution de la densité de CEA n . Par conséquent, selon le principe de conservation de la masse, la longueur moyenne de chaîne augmente, ce qui provoque théoriquement une augmentation de la déformation à rupture (résultant de la dépendance de λ_r et N). Ceci contraste avec les observations expérimentales rapportées par de nombreuses études disponibles (De Almeida, 2014; Kartout, 2016; Planes, 2008b; Pubellier, 2017b; Shabani, 2013).

Contrairement au mécanisme de réticulation qui a une influence double : augmentation de la densité de CEA et réduction de la longueur moyenne des chaînes, le mécanisme de scission de chaînes n'impacte que la densité de CEA du réseau. En effet, la scission de chaîne opère sur les CEA et crée des chaînes pendantes, supprimant donc leurs contributions à la réponse mécanique macroscopique, les CEA restantes n'évoluent pas tant qu'elles n'ont pas subi ce même phénomène. Par conséquent, la longueur des CEA est maintenue constante, mettant en évidence une incohérence avec l'application du principe de conservation de la masse, tel que précité, lorsque la scission de chaînes est le mécanisme prédominant au cours du vieillissement.

Pour partiellement conclure, l'hypothèse seule de la conservation de la masse ne suffit pas pour décrire :

- Les propriétés à rupture des caoutchoucs lorsque le mécanisme de vieillissement est la réticulation de chaînes ;
- À la fois l'évolution du comportement mécanique et les propriétés à rupture lorsque le mécanisme de vieillissement est la scission de chaînes.

Dans ces conditions, l'hypothèse supplémentaire que nous devons introduire est la dépendance de l'énergie de défaillance vis-à-vis du vieillissement. En effet, Les résultats expérimentaux ont permis d'établir que le vieillissement des élastomères réduisait la capacité de dissipation maximale du matériau, conséquence de la dégradation du réseau élastomère.

Ainsi, à partir des conclusions faites précédemment :

- Lorsque le matériau élastomère est fabriqué selon la procédure de vulcanisation, des propriétés optimisées à la rupture sont théoriquement obtenues. Nous supposons donc que la fabrication des matériaux a strictement suivi la procédure de vulcanisation, et par conséquent les matériaux non vieillis présentent des propriétés à rupture optimales (Coran, 2003b, 1994b; Ghosh et al., 2003; Visakh and Thomas, 2013). Par conséquent, la scission de chaîne peut

être assimilée à un manque de réticulation et un mécanisme de réticulation au cours du vieillissement à une réticulation excessive. Dans les deux cas, cela induira une diminution des propriétés à rupture comme déjà commenté Figure IV-10.

- La densité de CEA n peut être considérée comme indicateur de l'état de dégradation du réseau, et peut être utilisés comme paramètre pertinent pour caractériser le réseau et ses modifications au cours du vieillissement.

Compte tenu des considérations ci-dessus, nous faisons l'hypothèse que l'énergie de défaillance du caoutchouc φ est fonction du paramètre de dégradation n , et dans, une première approche simplifiée, nous faisons l'hypothèse d'une évolution linéaire s'écrivant sous la forme suivante :

$$\varphi(n) = \varphi_0 \frac{n - n_t}{n_0 - n_t} \quad (\text{IV.47})$$

Avec n la densité de réticulation du réseau issue des mesures mécaniques⁴. φ_0 et n_t sont respectivement l'énergie de défaillance matérielle à l'état initial (non vieilli) et la valeur seuil du paramètre d'endommagement, au-delà (ou en deçà)⁵ de laquelle le matériau est supposé être totalement dégradé, c'est-à-dire plus en capacité de supporter un chargement mécanique.

Dans la section suivante, nous présentons les résultats expérimentaux confrontés aux estimations données par cette modélisation.

⁴ Il est bien entendu que cette densité de réticulation du réseau pourrait être également estimée à partir des mesures de gonflement. Nous avons bien sûr exploré cette voie qui donne également de bons résultats. Cependant, pour ne pas alourdir le chapitre, nous avons volontairement ignoré cet aspect.

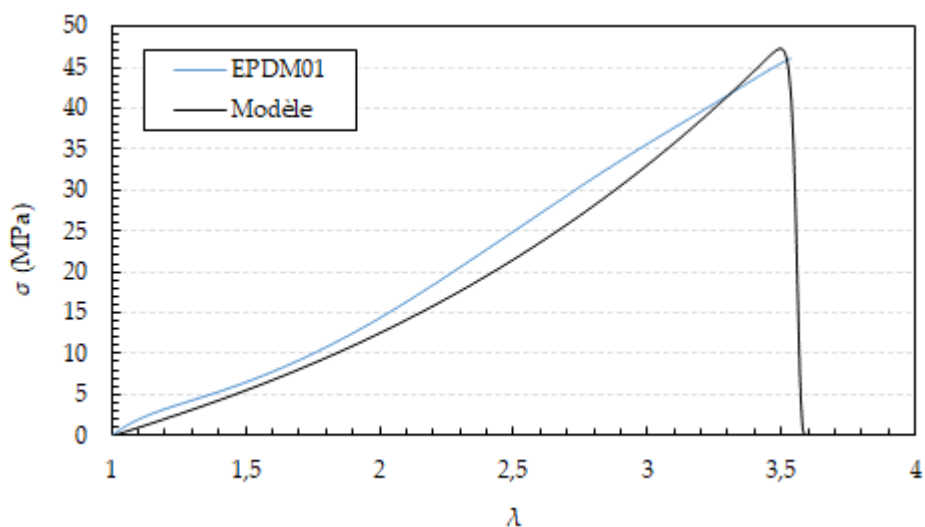
⁵ Dans le cas de la réticulation, n augmente alors que dans le cas de la scission n diminue

V.2. Application aux isolants en EPDM

Dans cette section, nous proposons une méthodologie pour la prédiction des propriétés à rupture des matériaux EPDM (EPDM01 et EPDM02) en utilisant l'approche du limiteur d'énergie.

Notez que les résultats présentés ci-après sont obtenus en utilisant le modèle limiteur d'énergie eq.(IV.44) associé au modèle d'Arruda-Boyce eq.(IV.33), et que le paramètre m contrôlant la chute brutale de la contrainte est fixé pour tous les calculs à une valeur de 100 (cf. Figure IV-16).

La Figure IV-18 montre la réponse expérimentale en traction uniaxiale et l'estimation donnée par l'approche limiteur d'énergie, des matériaux EPDM01 et EPDM02 à l'état non vieilli. Cette calibration permet la détermination des paramètres du modèle résumés dans le Tableau IV-1.



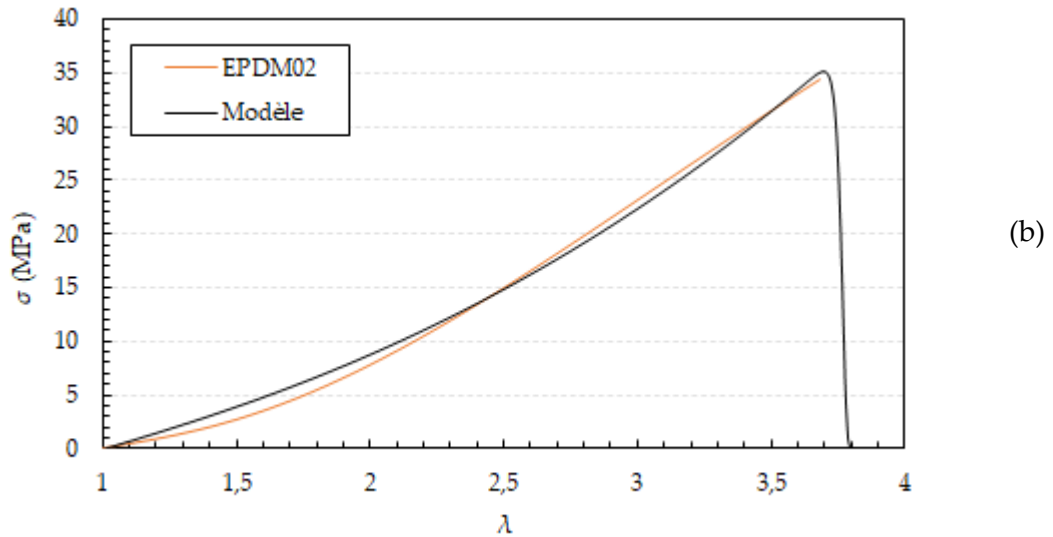


Figure IV-18. Réponse en traction uniaxiale expérimentale et modèle de l'EPDM01 (a) et de l'EPDM02 (b) à l'état non vieilli.

Il faut remarquer que les valeurs des paramètres du modèle obtenus à partir de la calibration sont en adéquation avec les valeurs obtenues lors de la caractérisation initiale des échantillons présentée dans le Chapitre II section 0. En effet, la caractérisation initiale a révélé que le réseau élastomère de l'EPDM01 est plus dense que celui de l'EPDM02, ce qui est corrélé avec les résultats de la calibration mécanique $n_{0_{EPDM01}} > n_{0_{EPDM02}}$. De même, la masse molaire des CEA de l'EPDM01 est plus faible que celle de l'EPDM02, signifiant que les CEA de l'EPDM02 sont plus longues que celle de l'EPDM01. La calibration confirme également ce point : $N_{0_{EPDM02}} > N_{0_{EPDM01}}$. Cette brève analyse démontre l'intérêt d'utiliser un modèle basé sur la physique et la statistique non gaussienne des chaînes (Arruda-Boyce).

Tableau IV-1. Paramètres du modèle (eq.(IV.45))

	EPDM01	EPDM02
n_0 (cm ⁻³)	8.51e20	4.98e20
N_0	10	16
φ_0 (MPa)	19	14

Notez que la valeur de densité de CEA initiale n_0 est déduite du module de cisaillement μ (cf. eq.(IV.33)) à travers la relation suivante :

$$\mu = nkT \quad (IV.48)$$

Où k est la constante de Boltzmann et T la température absolue.

Pour prédire l'évolution du comportement mécanique au cours du vieillissement, il est nécessaire de décrire la cinétique de dégradation du réseau. Ainsi, sur la base des considérations établies dans la section IV, la cinétique de dégradation s'appuie sur l'évolution de la densité de CEA issue des mesures mécaniques, obtenues lors du vieillissement accéléré de référence, c'est-à-dire à 150°C.

La Figure IV-19 montre la cinétique de dégradation du réseau élastomère de l'EPDM01 et de l'EPDM02 au cours du vieillissement accéléré à 150°C. Cette cinétique est décrite par l'évolution du taux de dégradation relative à la densité du réseau en fonction du temps de vieillissement. Les cinétiques de dégradation sont approchées empiriquement par une fonction exponentielle de la forme : $a+b.exp(c.t)$.

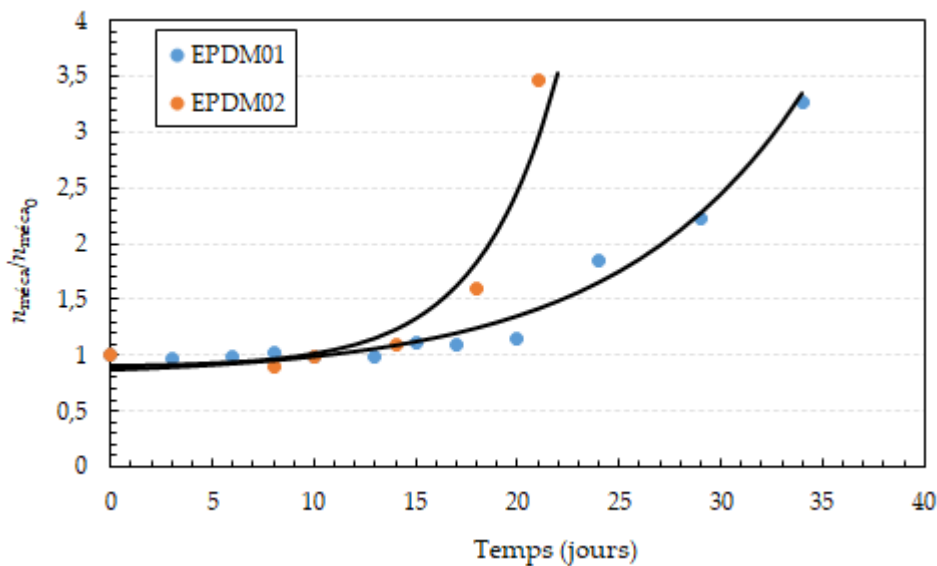


Figure IV-19. Évolution du taux de dégradation du réseau à 150°C des matériaux EPDM01 et EPDM02.

La valeur du paramètre densité seuil n_t de l'eq.(IV.47) est identifiée à partir de l'évolution de la déformation vraie à rupture obtenus lors du vieillissement accéléré à 150°C. Rappelons qu'au-delà de la valeur seuil n_v , les propriétés mécaniques du matériau sont considérées comme nulles (matériau totalement dégradé). Ainsi, à partir de la Figure IV-20 on peut constater que les propriétés à rupture de l'EPDM01 deviennent négligeables entre 25 et 29 jours de vieillissement accéléré, correspondant à une augmentation d'environ 190% de la densité du réseau (cf. Figure IV-19). Tandis que pour l'EPDM02, ses propriétés à rupture deviennent dérisoires après environ 21 jours de vieillissement accéléré, ce qui correspond à une évolution d'environ 320% de la densité du réseau (cf. Figure IV-19). Cette différence, en termes de capacité de réticulation (190% comparé à 320%) s'explique par le fait que l'EPDM02 possède des chaînes plus longues que l'EPDM01, ce qui lui confère de meilleures dispositions à la réticulation.

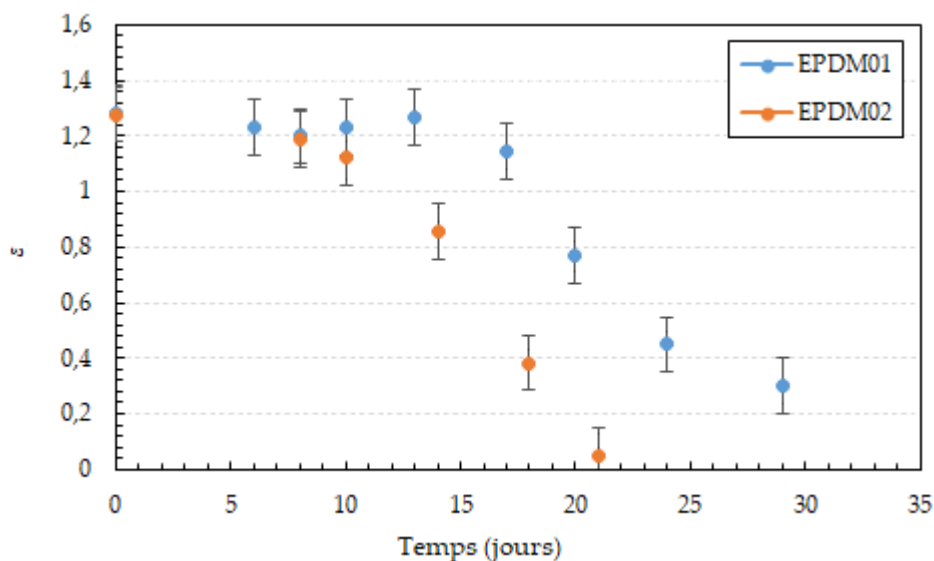


Figure IV-20. Évolution de la déformation vraie à rupture de l'EPDM01 et de l'EPDM02 en fonction du temps de vieillissement thermo-oxydant à 150°C.

Lorsqu'on s'intéresse aux valeurs absolues de densité de réticulation n obtenus à ce niveau de dégradation (190% pour l'EPDM01 et 320% pour l'EPDM02), on obtient une densité seuil n_t de $1.62e21$ ($190\% \times n_{0_{EPDM01}}$) et $1.59e21\text{cm}^{-3}$ ($320\% \times n_{0_{EPDM02}}$)

respectivement pour l'EPDM01 et l'EPDM02. Ces valeurs sont relativement proches, et nous pouvons donc admettre une valeur critique de densité de CEA $n_t=1.6e21 \text{ cm}^{-3}$ commune aux deux matériaux au-delà de laquelle ils sont considérés comme étant totalement dégradés. C'est un résultat intéressant et qu'il faudrait certainement vérifier sur d'autres formulations d'EPDM pour en faire un critère généralisé pour les matériaux EPDM.

La Figure IV-21 représente les évolutions des courbes de traction expérimentales et modèles de l'EPDM02 à différentes périodes du vieillissement thermique à 150°C.

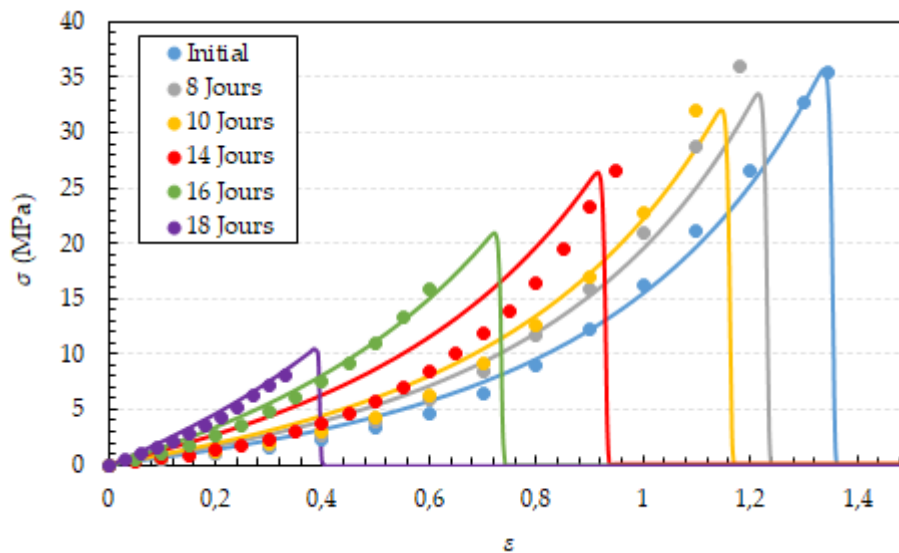


Figure IV-21. Réponse expérimentale en traction uniaxiale (points) et estimation du modèle (trait) pour l'EPDM02 à 150°C et pour différents temps d'exposition.

Sur la Figure IV-21, montre clairement que l'introduction d'une évolution de l'énergie de défaillance (eq.(IV.47)) dans le modèle initial, permet de décrire à la fois le comportement et les propriétés à rupture du matériau considéré et ce de manière très satisfaisante. Ceci constitue bien sûr une nette amélioration par rapport au modèle initial dont les résultats reportés sur Figure IV-17 ont été discutés précédemment.

Le principe d'équivalence temps-température est utilisé pour construire une courbe maîtresse à partir des essais réalisés à différentes températures. Il permet d'extrapoler le comportement à rupture issu des températures élevées (conditions de

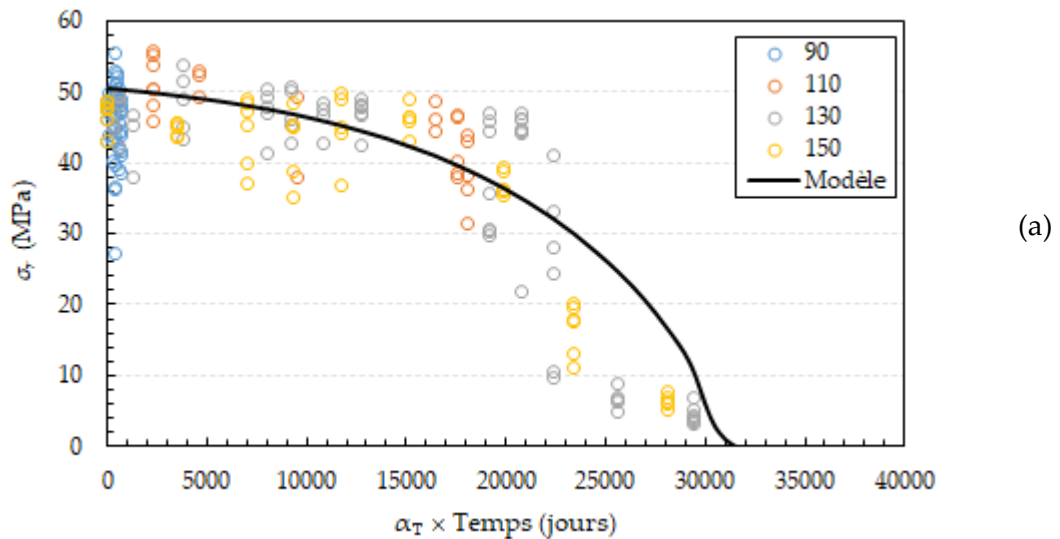
vieillissements accélérées), à travers un facteur de glissement α_T vers une température de référence T_0 . Les deux approches les plus souvent adoptées par les auteurs sont celles d'Arrhenius⁶ et de Williams-Landel-Ferry⁷ notée WLF.

Dans notre cas, les courbes maitresses de déformations et contraintes à ruptures sont construites en utilisant la loi d'Arrhenius, avec une valeur d'énergie d'activation E_a de 92 kJ/mol, déterminée sur la base des déformations à rupture. La température de référence T_0 est définie à 60°C, température légèrement supérieure aux conditions thermiques maximales (55°C) auxquelles sont confrontées les isolants en conditions normales de service.

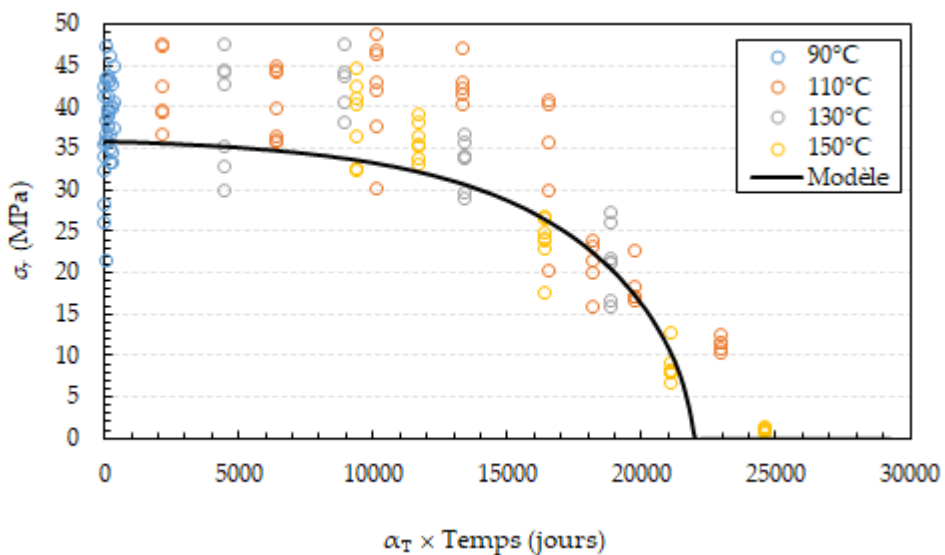
La Figure IV-22 représente une comparaison des évolutions expérimentales et des estimations du modèle de la contrainte vraie à rupture en fonction du temps réduit ($\alpha_T \times \text{temps}$).

⁶ La loi d'Arrhenius est exprimée comme suit : $\ln(\alpha_T) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$, où E_a est l'énergie d'activation exprimée en kJ/mol, R la constante des gaz parfait et T la température.

⁷ La relation de Williams-Landel-Ferry notée WLF (Williams, Landel, et Ferry 1955) s'écrit sous la forme suivante : $\ln(\alpha_T) = \frac{C_1(T-T_0)}{C_2+T-T_0}$, où C_1 et C_2 sont des paramètres à identifier en ajustant directement sur les données expérimentales, T la température.



(a)



(b)

Figure IV-22. Évolution de la contrainte vraie à rupture en fonction du temps réduit ($\alpha_T \times \text{Temps}$) pour une température de référence de 60°C de l'EPDM01 (a) et de l'EPDM02 (b).

La contrainte à rupture, correspond à la valeur maximale atteinte par l'évolution des contraintes calculées à partir de l'éq.(IV.45).. Même si les données expérimentales sont assez dispersées, le modèle reproduit de manière satisfaisante les tendances observées, confirmant ainsi la pertinence de l'approche utilisée.

La Figure IV-23 représente la même comparaison mais cette fois pour la déformation vraie à rupture en fonction du temps réduit ($\alpha_T \times \text{temps}$).

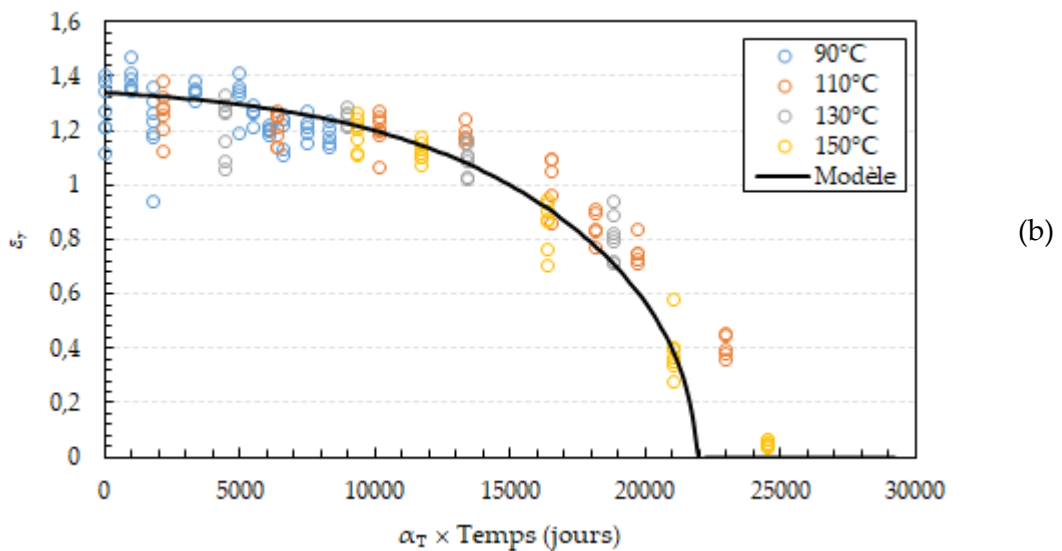
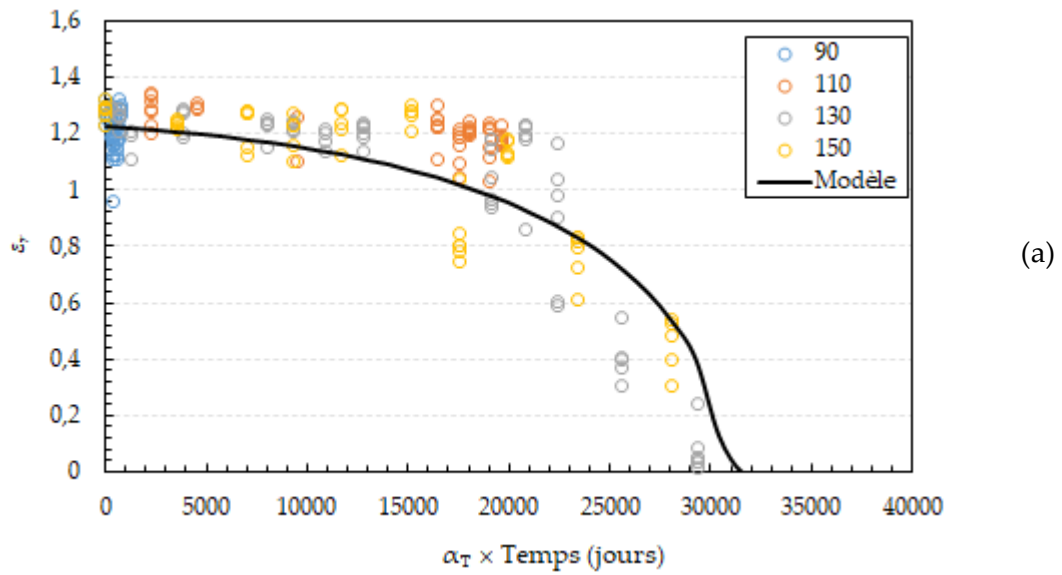


Figure IV-23. Évolution de la déformation vraie à rupture en fonction du temps réduit ($\alpha_T \times \text{Temps}$) pour une température de référence de 60°C de l'EPDM01 (a) et de l'EPDM02 (b).

La Figure IV-23 montre un bon accord entre les données expérimentales et l'évolution de la déformation à rupture prédite par le modèle. Rappelons que pour décrire cette évolution le paramètre seuil de dégradation n_t est unifié pour les deux matériaux de l'étude, et que lorsque la densité de réseau n atteint cette valeur seuil les propriétés à rupture s'annulent. On remarque que cette valeur surestime légèrement le temps au bout duquel la déformation à rupture devient nulle par rapport aux données expérimentales de l'EPDM01, et le sous-estime légèrement dans le cas de l'EPDM02.

Toutefois, les estimations restent malgré tout satisfaisantes, démontrant ainsi la pertinence du modèle pour la prédiction des propriétés à rupture des isolants en EPDM subissant des réticulations de chaînes au cours du vieillissement.

V.3. Extension du modèle au mécanisme de scission de chaîne

Afin d'étudier la possible extension du modèle limiteur d'énergie au mécanisme de dégradation par scission de chaînes, et étant donné que les matériaux objet de notre étude ne présentent pas ce mode de dégradation, nous nous sommes attelés à rechercher des données expérimentales exploitables issues de la littérature et présentant ce type de mécanisme. Ainsi, les résultats expérimentaux des travaux de (Le Gac et al., 2013) et de (Kashi et al., 2018) qui ont observé au cours du vieillissement de leurs matériaux respectifs une dégradation par un mécanisme de scission de chaînes, nous ont paru appropriés pour évaluer les capacités du modèle proposé.

Le Gac et al (Le Gac et al., 2013) ont étudié un matériau polyuréthane (PU) industriel, dont la formulation n'est pas renseignée, soumis à un vieillissement pendant dix-huit mois dans de l'eau de mer chauffée à différentes températures (70, 90, 100, 110 et 120°C). Kashi et al (Kashi et al., 2018) ont étudié, quant à eux, le vieillissement thermique d'un silicone (SR) à une seule température de 195°C.

La calibration de l'état initial (non vieilli) des deux matériaux étudiés PU et SR par la loi de comportement (eq.(IV.45)) a permis d'identifier les paramètres du modèle, et sont reportés dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2. Paramètres du modèle.

	PU	SR
n_0 (cm ⁻³)	2.066e21	5.024e19
N_0	120	345
φ_0 (MPa)	42	62.5

La Figure IV-24 représente la cinétique de dégradation de ces deux matériaux. Quel que soit le matériau considéré, la figure montre bien une décroissance de la densité du réseau au cours du vieillissement, témoignant ainsi d'un processus de dégradation par scission de chaînes. Notez que les mesures de densités de réticulations n ont été déduites à partir de mesures mécaniques.

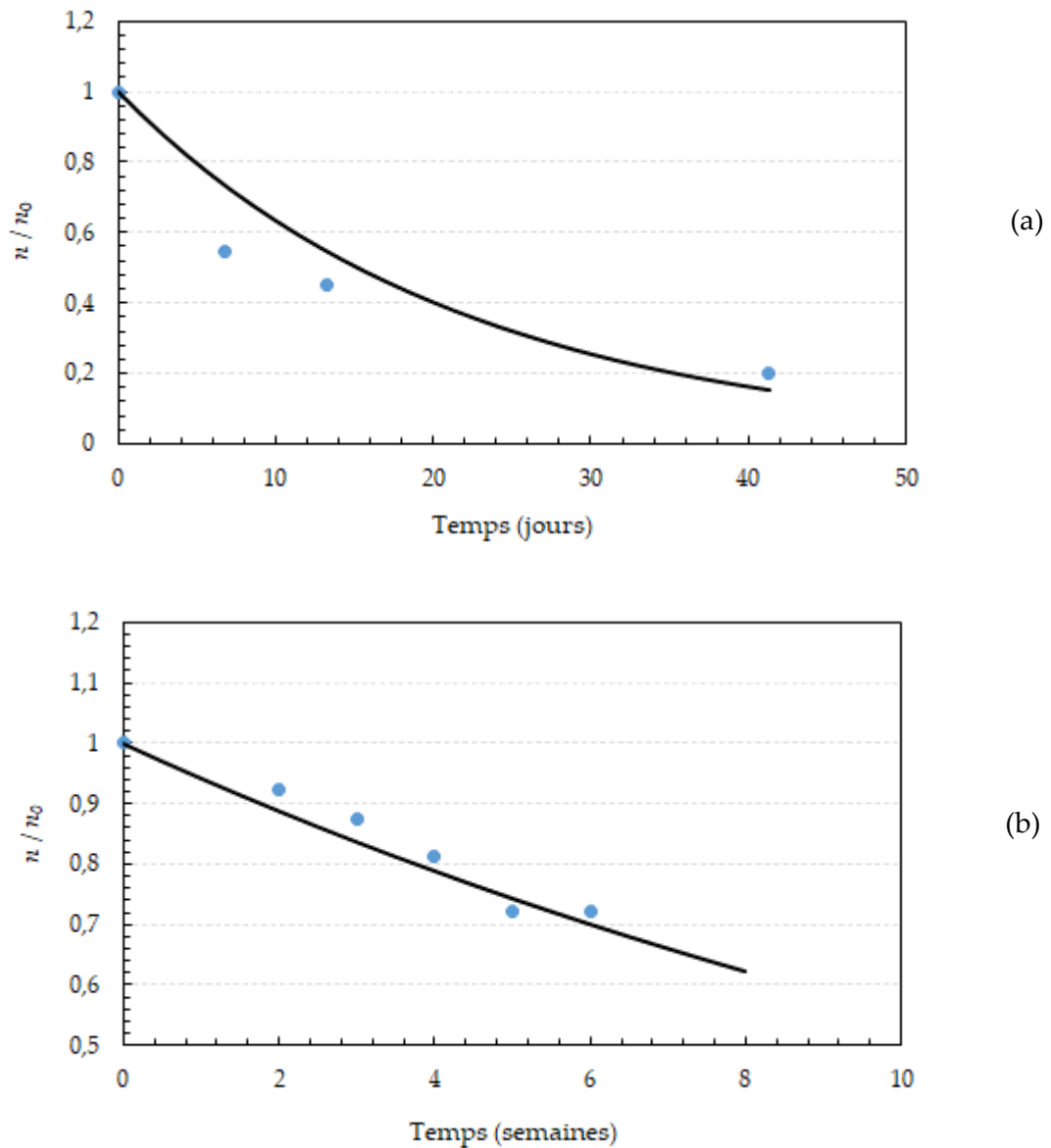


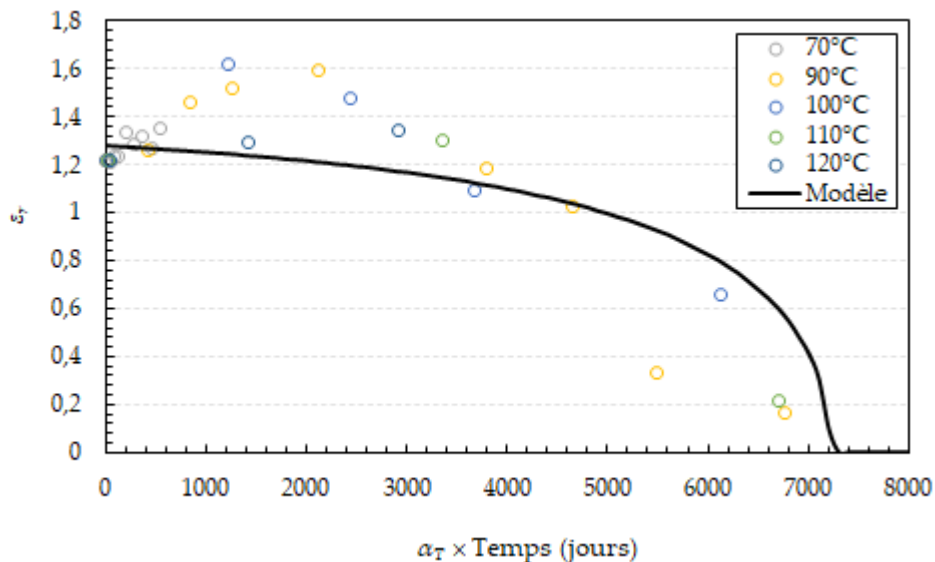
Figure IV-24. Évolution de la densité de réticulation en fonction du temps : pour le PU dans de l'eau de mer à 120°C (a) et le SR à 195°C (b).

Les mesures de tractions uniaxiale du PU ont permis d'établir que la déformation à rupture devient nulle au bout d'environ 42 jours de vieillissement accéléré à 120°C,

correspondant donc à une décroissance d'environ 80% de la densité de CEA du réseau initiale. Tandis que pour le SR, les mesures mécaniques ont révélé que le matériau perdait ses propriétés à rupture après 6 semaines de vieillissement accéléré à 195°C, correspondants à une décroissance d'environ 30% de la densité de réticulation initiale. Cette analyse permet de déterminer la densité seuil de dégradation n_t des deux matériaux étudiés à savoir : $n_{t_{PU}}=4.1e20$ et $n_{t_{SR}}=3.5e19cm^{-3}$.

Pour le PU, disposant de plusieurs températures, le principe d'équivalence temps température basé sur la loi d'Arrhenius, est de nouveau utilisé, avec une énergie d'activation égale à 120 kJ/mol.

La Figure IV-25 présente une comparaison des valeurs expérimentales et de l'estimation donnée par le modèle en termes de déformation vraie à rupture pour les deux matériaux. Il est à noter que dans le cas du silicone (SR), une seule température était disponible. Dès lors, pour ce matériau, il ne s'agit pas de prédiction mais simplement de calibration.



(a)

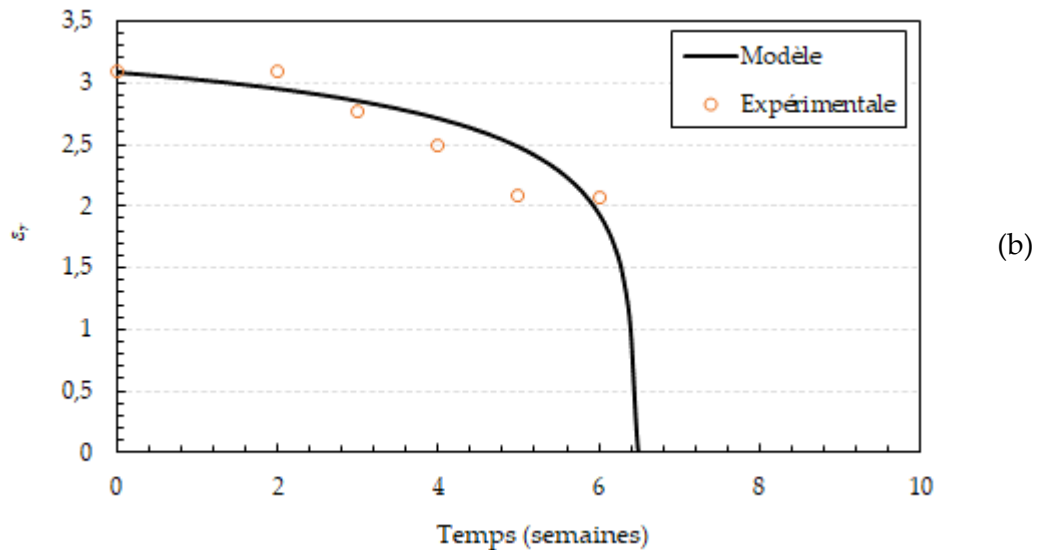


Figure IV-25. Évolution expérimentale et estimations du modèle de la déformation vraie à rupture du PU (a) et du SR (b) en fonction du temps de vieillissement.

Les résultats montrent que l'approche du limiteur d'énergie conduit à des prédictions satisfaisantes des tendances observées dans le cas du PU. On peut noter toutefois que dans le cas du PU, l'augmentation initiale de la déformation à rupture n'est pas reproduite par le modèle. Dans le cas du Silicone, il n'est pas possible de conclure sur le caractère prédictif du modèle, une seule température d'essai étant disponible. Néanmoins, le fait que les tendances générales soient assez bien respectées confirme la pertinence de l'approche employée.

La Figure IV-26 représente l'évolution de la contrainte vraie à rupture obtenus expérimentalement et les estimations du modèle limiteur d'énergie au cours des vieillissement respectifs du PU (a) et du SR (b).

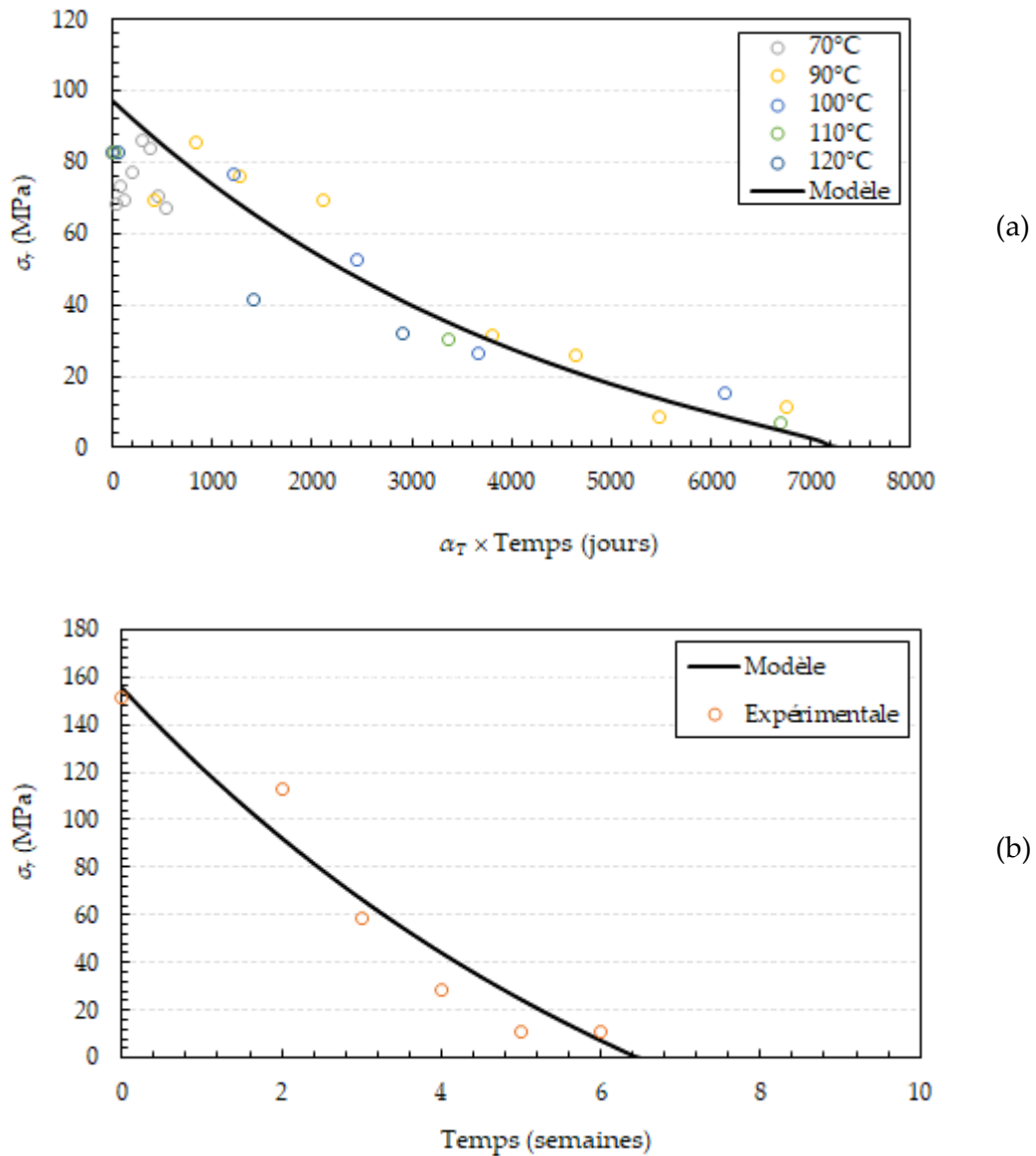


Figure IV-26. Évolution expérimentale et modèle de la contrainte vraie à rupture du PU (a) et du SR (b) en fonction du temps de vieillissement

La Figure IV-26 montre un bon accord entre la prédiction du modèle et l'évolution de la contrainte à rupture quel que soit le matériau étudié, démontrant ainsi la capacité du modèle à prédire l'évolution des propriétés à rupture lorsque la scission de chaînes est le mécanisme prédominant au cours du vieillissement.

Contrairement à l'évolution de la déformation à rupture, qui observe une certaine stabilité de sa valeur avant de chuter brutalement aux taux de dégradations les plus importants, la contrainte décroît dès lors que le mécanisme de scission de chaînes

opère dans le réseau élastomère. C'est pourquoi, dans le cas d'une dégradation par scission de chaîne, la contrainte à rupture semble être un indicateur plus sensible que la déformation à rupture.

V.4. Conclusion partielle

Au terme de cette première modélisation, il nous apparaît important d'en rappeler les principaux résultats :

Sur la base de nos résultats expérimentaux sur les deux matériaux EPDM, nous avons pu mesurer la pertinence du modèle limiteur d'énergie (Volkh, 2013a) couplé à une dégradation de l'énergie de défaillance. Cette dégradation a été supposée linéairement dépendante de la densité du réseau et limitée par une valeur seuil de n . Il est remarquable de constater que cette valeur seuil identifiée à partir de nos résultats, semblerait identique pour les deux matériaux EPDM traités. Enfin, le caractère prédictif de cette modélisation dans le cas du mécanisme de réticulation de chaînes a pu être évalué sur la base de l'équivalence temps température.

Une tentative d'extension du modèle au mécanisme de scission de chaîne a pu être amorcée dans ce travail. Cette tentative est de fait limitée par la pauvreté en termes de résultats expérimentaux disponibles dans la littérature. Néanmoins, les premiers résultats obtenus dans le cas de deux matériaux issus de la bibliographie permettent un certain optimisme au vu des résultats produits et quant à la pertinence de cette approche.

Enfin, il s'agit là d'une approche macroscopique phénoménologique. Il nous a paru intéressant de revenir aux échelles inférieures pour mieux cerner les phénomènes et tenter une modélisation au plus près de la physique des chaînes.

VI. Modélisation micromécanique de la rupture du caoutchouc

La microstructure d'un élastomère peut être conceptualisée de manière hiérarchique, à partir de la méso-échelle, c'est-à-dire à l'échelle du réseau macromoléculaire enfermant un grand nombre de chaînes réticulées et élastiquement actives, orientées au hasard, et à partir de la micro-échelle avec les segments de Kuhn qui composent la chaîne. Le comportement macroscopique hyperélastique hautement non linéaire des matériaux élastomères est associé à la diminution de l'entropie du réseau macromoléculaire. Le comportement du réseau macromoléculaire peut être obtenu en combinant la statistique des chaînes avec une transition micro-macro utilisant le modèle de la micro-sphère (Miehe, 2004; Miehe and Göktepe, 2005). Au niveau de la simple chaîne, celle-ci se déplie avec la déformation, et elle se rompt lorsque sa limite d'extensibilité est atteinte. Par conséquent, le comportement micromécanique d'une seule chaîne polymère peut être obtenu en tenant compte de la capacité de conformation de la chaîne et du potentiel de leurs liaisons interatomiques. Ce type d'approche nous a paru intéressante à explorer en s'appuyant sur la base des développements réalisés par Dal et Kaliske (Dal and Kaliske, 2009a) décrivant la rupture des élastomères à l'échelle de la chaîne puis du réseau. Nous en rappelons brièvement les éléments principaux.

VI.1. Micromécanique d'une chaîne polymère

La chaîne polymère dans le réseau est représentée par un grand nombre de segments rigides N (segments de Kuhn) de longueur l . La longueur de la chaîne totalement dépliée est $L=lN$. La distance entre les extrémités de la chaîne r est approximée par $\|r\| = r = l\sqrt{N}$.

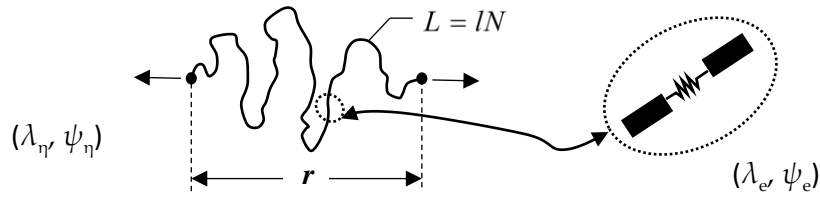


Figure IV-27. Représentation schématique d'une seule chaîne avec des liaisons interatomiques représentées comme un ressort reliant deux segments de Kuhn.

Dans ce cadre, les liaisons entre segments rigides de Kuhn sont susceptibles de se déformer, et donc une énergie mécanique peut être stockée et libérée, ce qui contraste avec les descriptions mathématiques classiques. La capacité conformationnelle de la chaîne dans le réseau est caractérisée par le couple $(\lambda_\eta, \psi_\eta)$, où λ_η correspond à la partie entropique de la déformation et ψ_η à la densité d'énergie d'origine entropique de la chaîne. L'extension et l'énergie interne de la chaîne (liaisons interatomiques) sont notées respectivement λ_e et ψ_e . Cette dernière régit la rupture de la chaîne polymère supposée être exclusivement due à la rupture de cette liaison à l'échelle microscopique.

VI.1.1. Entropie d'une chaîne

La théorie de l'hyperélasticité postule l'existence d'une densité d'énergie de déformation ψ à partir de laquelle les déformations et les contraintes peuvent être dérivées. Cette densité d'énergie de déformation correspond à l'énergie libre de Helmholtz :

$$\psi = u - Ts = \psi_e + \psi_\eta \quad (\text{IV.49})$$

Où u est l'énergie interne, T la température absolue et s l'entropie. Un processus de déformation isotherme et isochore induit une variation de l'énergie interne, résultant

du changement de la distance interatomique, et une variation d'entropie, résultant de l'évolution conformationnelle de la chaîne.

La partie entropique de l'énergie de déformation est exprimée comme suit :

$$\psi_{\eta} = -Ts \quad (\text{IV.50})$$

Les modèles physiques commencent généralement par analyser l'entropie d'une chaîne polymère à l'aide de l'équation de Boltzmann :

$$s = k \ln(z) \quad (\text{IV.51})$$

Où k est la constante de Boltzmann et z décrit la fonction de densité de probabilité liée aux conformations possibles d'une chaîne polymère libre. Par conséquent, une approche statistique est nécessaire pour décrire la loi de comportement associant le comportement mécanique aux conformations de la chaîne. Pour une approximation non gaussienne de z , la fonction d'énergie libre d'une seule chaîne s'écrit comme suit (Kuhn and Grun, 1942):

$$\psi_{\eta} = NkT \left(\lambda_r \mathcal{L}^{-1}(\lambda_r) + \ln \frac{\mathcal{L}^{-1}(\lambda_r)}{\sinh \mathcal{L}^{-1}(\lambda_r)} \right) \quad (\text{IV.52})$$

Où λ_r correspond à l'extension relative de la chaîne $\lambda_r = \lambda_{\eta} / \sqrt{N}$, et $\mathcal{L}^{-1}(\lambda_r)$ est la fonction inverse de Langevin, qui peut être évaluée à l'aide de l'approximation de Padé:

$$\mathcal{L}^{-1}(\lambda_r) \approx \lambda_r \frac{(3 - \lambda_r^2)}{(1 - \lambda_r^2)} \quad (\text{IV.53})$$

Dans la configuration dépliée, et sur la base de la théorie non gaussienne, l'étirement maximal que la chaîne supporte (étirement limite de la chaîne) est $\lambda_{\eta_{\text{limite}}} = \sqrt{N}$. La force associée (micro force de la contribution entropique) agissant sur une seule chaîne en supposant la statistique de Langevin s'exprime comme suit :

$$f_\eta = \frac{d\psi_\eta(\lambda_\eta)}{d\lambda_\eta} = kT\lambda_\eta \left(\frac{3N - \lambda_\eta^2}{N - \lambda_\eta^2} \right) \quad (\text{IV.54})$$

VI.1.2. Énergie des liaisons d'une chaîne

Dans ce travail, nous nous intéressons à la modélisation et à la prédiction des propriétés à rupture des matériaux en caoutchouc. Par conséquent, l'énergie interne et l'étirement associés à la liaison interatomique ne peuvent être négligés au voisinage de l'étirement limite $\lambda_{\eta_{\text{limite}}}$. En conséquence, dans cette sous-section, les équations constitutives décrivant la contribution de la liaison interatomique à la déformation totale de la chaîne sont décrites. Dal et Kaliske (Dal and Kaliske, 2009b) ont utilisé le potentiel de Morse (Morse, 1929) pour dériver une expression de la contribution de l'énergie interne à la réponse mécanique :

$$\psi_e = e \left[\exp(-2\gamma) - 2 \exp(-\gamma) + 1 \right] \quad (\text{IV.55})$$

Avec :

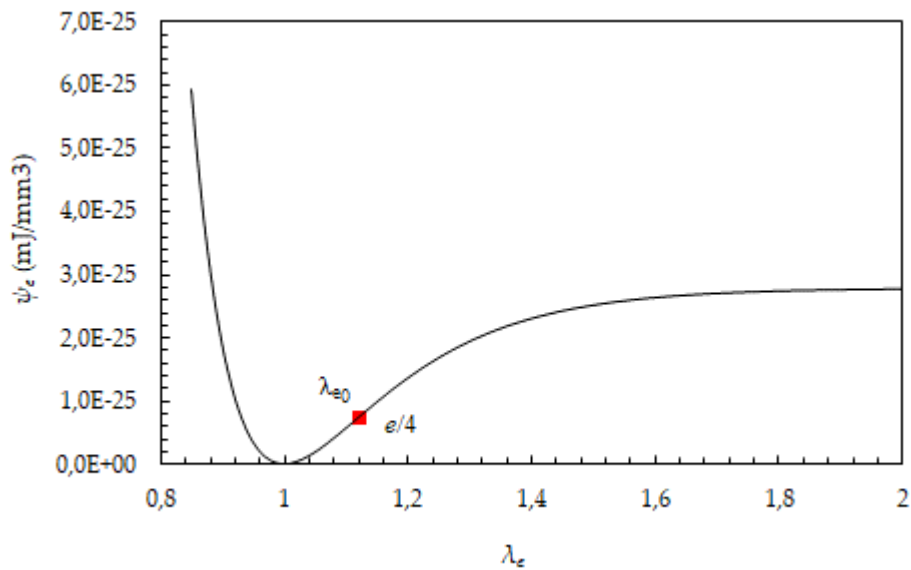
$$\gamma = \alpha_1(\lambda_e - 1) \quad (\text{IV.56})$$

Où e correspond à l'énergie de dissociation d'une paire d'atomes, et α_1 paramètre contrôlant la pente de la chute d'énergie.

La micro force associée à l'apport d'énergie interne agissant sur la chaîne s'exprime comme suit :

$$f_e = \frac{\partial \psi_e}{\partial \lambda_e} = 2\alpha_1 e (-\exp(-2\gamma) + \exp(-\gamma)) \quad (\text{IV.57})$$

La Figure IV-28 illustre l'évolution de l'énergie interne d'une chaîne, et de la micro-force associée.



(a)

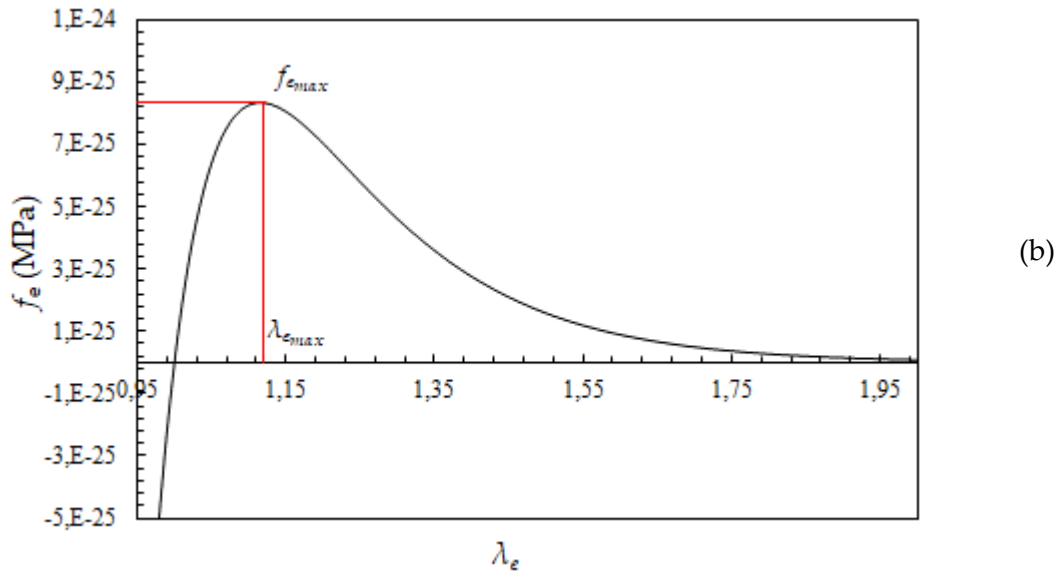


Figure IV-28. Évolution de l'énergie interne d'une chaîne (a) et de la micro-force associée (b).

On observe que ψ_e diminue rapidement avec l'augmentation de λ_e , s'annule au repos puis augmente progressivement et se rapproche d'une valeur asymptotique. Lorsque l'on comprime la liaison, on obtient les valeurs les plus élevées du potentiel ψ_e , ce qui induit une micro-force f_e négative. Lorsque la chaîne est étirée, (augmentation de λ_e) ψ_e et f_e augmentent, et f_e atteint une valeur maximale lorsque l'extension atteint $\lambda_{e,max}$, au-delà de laquelle la chaîne rompt de manière irréversible. À $\lambda_{e,max}$ le potentiel est approximativement égal au quart de l'énergie de dissociation $\psi_e(\lambda_{e,max}) \approx e/4$, qui sera notée comme l'énergie de liaison seuil.

Au-dessus de la température de transition vitreuse T_g , la réponse mécanique est principalement associée au changement d'entropie (Kurt H Meyer and Ferri, 1935). Cette simplification est souvent admise dans les modélisations hyperélastiques classiques, ces dernières ne considérant pas la rupture des chaînes, et par extension la rupture du réseau élastomère.

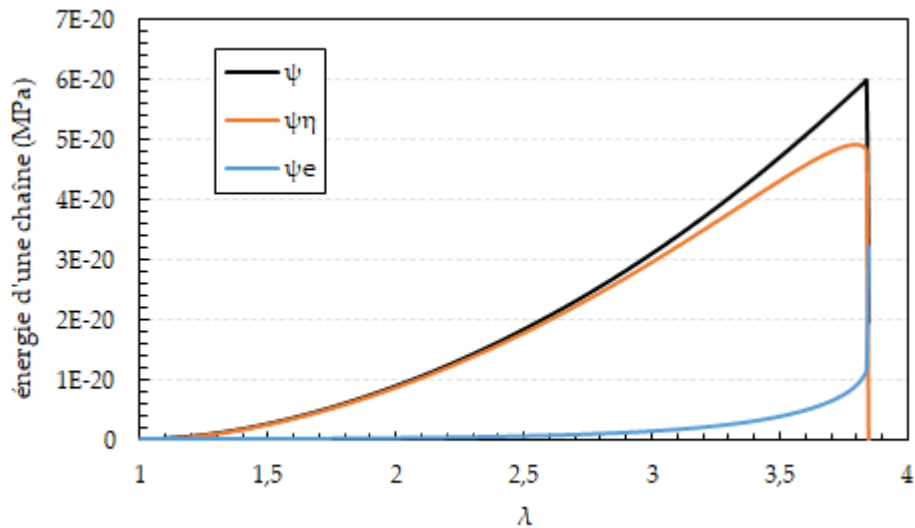


Figure IV-29. Évolution de l'énergie de déformation, de l'énergie entropique et de l'énergie interne d'une chaîne en fonction de l'étirement macroscopique.

La Figure IV-29 montre l'évolution à la fois de l'énergie interne ψ_e et de l'énergie associée aux variations d'entropie ψ_η en fonction de l'étirement macroscopique λ . Ces évolutions sont présentées à des fins de comparaison qualitative. On peut clairement observer que l'énergie interne est négligeable devant celle liée aux variations d'entropie, sauf aux extensions extrêmes, voisine de l'extension de rupture de la chaîne. Ainsi, à travers cette modélisation micromécanique, la physique de rupture d'une chaîne est relativement bien décrite.

VI.2. Mécanique du réseau macromoléculaire

Le comportement du réseau macromoléculaire est défini à l'échelle macroscopique, et est lié à la mécanique et à la thermodynamique des milieux continus. La transition de la chaîne vers l'échelle macroscopique est effectuée en utilisant le modèle de la microsphère (Göktepe and Miehe, 2005; Miehe et al., 2004).

Le modèle rhéologique représente chaque chaîne par une série de deux ressorts, permettant le stockage d'énergie résultant du changement conformationnelle induit par la déformation, et celle résultant du déplacement interatomique (cf. Figure IV-30).

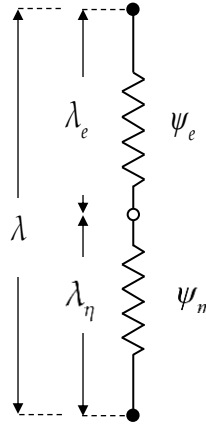


Figure IV-30. Représentation rhéologique d'une chaîne

La représentation rhéologique proposée est inspirée de la représentation du ressort non linéaire (Kuhn and Grun, 1942), l'interaction des liaisons interatomiques entre les segments rigides (assimilés à des unités monomères) est représentée par l'un des ressorts, la liaison présentant une défaillance lorsque la charge seuil est atteinte.

Sur la base de la description rhéologique (cf. Figure IV-30), l'extension totale de chaque chaîne est égale au produit de l'étirement dans chaque ressort $\lambda = \lambda_\eta \cdot \lambda_e$.

L'énergie libre du réseau macromoléculaire correspond à la somme des contributions entropique et énergétique, des chaînes composant le réseau macromoléculaire. Elle peut être exprimée comme suit :

$$\Psi = n\psi_n(\lambda_\eta) + n\psi_e(\gamma) \quad (\text{IV.58})$$

Où n correspond à la densité de CEA par unité de volume dans le réseau élastomère.

La transition micro-macro est obtenus en utilisant le modèle de la micro-sphère (Göktepe and Miehe, 2005; Miehe et al., 2004). Par conséquent, l'étirement moyen du réseau λ est obtenu par une intégration sur la surface unitaire de la micro-sphère :

$$\lambda = \left(\frac{1}{|S|} \int_S \bar{\lambda}^q dS \right)^{1/q} \quad (\text{IV.59})$$

Où q est le paramètre de non affinité entre l'extension micro et macro. Les matériaux élastomères sont généralement supposés incompressibles, par conséquent, la fonction d'énergie libre peut être décomposée en une partie isochorique (déviatorique) et une partie volumique (sphérique), et peut être réécrite sous la forme suivante :

$$\Psi = U(J) + \bar{\Psi}(\mathbf{g}; \bar{\mathbf{F}}) \quad (\text{IV.60})$$

Où \mathbf{g} est la métrique spatiale et $\bar{\mathbf{F}} = J^{-\frac{1}{3}}\mathbf{F}$ correspond à la partie isochorique du tenseur gradient de la transformation \mathbf{F} .

De la même manière, la contrainte peut être découpée en deux parties déviatorique et hydrostatique :

$$\boldsymbol{\tau} = p\mathbf{g}^{-1} + \mathbb{P} : \bar{\boldsymbol{\tau}} \quad (\text{IV.61})$$

Où \mathbb{P} est le tenseur identité du quatrième ordre :

$$\mathbb{P}_{cd}^{ab} = \frac{[\delta_c^a \delta_d^b + \delta_d^a \delta_c^b]}{2} - \frac{1}{3} \delta^{ab} \delta_{cd} \quad (\text{IV.62})$$

Avec δ le symbole de Kronecker. La contrainte hydrostatique p est obtenue par la dérivée de la partie volumétrique U de l'énergie libre :

$$p = J \frac{\partial U(J)}{\partial J} \quad (\text{IV.63})$$

U est une contrainte d'incompressibilité qui peut prendre différentes formes (Horgan and Murphy, 2009), elle est considérée comme une fonction de pénalité pour approcher la réponse incompressible dans le cas de simulations numériques (éléments finis).

La partie déviatorique de la contrainte $\bar{\tau}$ est dérivée de la partie isochore de la fonction d'énergie libre $\bar{\Psi}$, et ce en utilisant la dérivée intermédiaire proposée par Miehe et al (Göktepe and Miehe, 2005; Miehe et al., 2004) $2 \frac{\partial \lambda}{\partial \mathbf{g}} = \lambda^{1-p} \mathbf{h}$ avec $\mathbf{h} = \langle \bar{\lambda}^{p-2} \mathbf{t} \otimes \mathbf{t} \rangle$:

$$\bar{\tau} = 2 \frac{\partial \bar{\Psi}(\mathbf{g}; \bar{\mathbf{F}})}{\partial \mathbf{g}} = \Psi' \lambda^{1-p} \mathbf{h} \quad (\text{IV.64})$$

$\Psi' = n f$ est la dérivée de la fonction d'énergie libre du réseau macromoléculaire, et f la micro-force totale d'une chaîne définie comme étant : $f = \partial \Psi / \partial \lambda$.

Puisque nous assumons une disposition en série des ressorts, la contrainte dans chaque ressort est supposée égale à la contrainte totale, λ_η et λ_e sont donc calculées en utilisant la condition d'équilibre donnée par relation suivante :

$$f_\eta \lambda_\eta - f_e \lambda_e = 0 \quad (\text{IV.65})$$

Où $f_\eta = \partial \Psi_\eta / \partial \lambda_\eta$ et $f_e = \partial \Psi_e / \partial \lambda_e$ sont respectivement les micro-forces entropiques et énergétique (énergie interne). Le problème peut être résolu en utilisant n'importe quel schéma itératif. Dans ce travail, une procédure de type Newton est utilisée pour résoudre la quantité résiduelle $r = f_\eta \lambda_\eta - f_e \lambda_e \approx 0$.

Une fois les différentes contributions de micro-étirements déterminées, la contrainte eulérienne de Kirchhoff τ peut être calculée via le calcul de la contrainte hydrostatique

$$p = J \alpha_2 n \frac{\partial \psi_e(\gamma)}{\partial J} \text{ et de la contrainte déviatorique } \bar{\tau} = 2n \frac{\partial \lambda}{\partial \mathbf{g}} \left[\frac{\partial \psi_\eta}{\partial \lambda_\eta} \frac{\partial \lambda_\eta}{\partial \lambda} + \frac{\partial \psi_e}{\partial \lambda_e} \frac{\partial \lambda_e}{\partial \lambda} \right].$$

Les dérivées partielles $\frac{\partial \lambda_\eta}{\partial \lambda}$ et $\frac{\partial \lambda_e}{\partial \lambda}$ sont déterminées à l'aide des égalités suivantes :

$\frac{dr}{d\lambda} = \frac{\partial r}{\partial \lambda} + \frac{\partial r}{\partial \lambda_\eta} \frac{\partial \lambda_\eta}{\partial \lambda} = 0$. Après calcul, les formes simplifiées suivantes sont obtenues :

$$\frac{\partial \lambda_\eta}{\partial \lambda} = \frac{\bar{\tau}_e}{\lambda_\eta \bar{\tau}_\eta + \lambda_e \bar{\tau}_e} \quad \text{et} \quad \frac{\partial \lambda_e}{\partial \lambda} = \frac{\bar{\tau}_\eta}{\lambda_\eta \bar{\tau}_\eta + \lambda_e \bar{\tau}_e} \quad (\text{IV.66})$$

Où

$$\bar{c}_\eta = f_\eta + \lambda_\eta \frac{\partial f_\eta}{\partial \lambda_\eta} \quad \text{et} \quad \bar{c}_e = f_e + \lambda_e \frac{\partial f_e}{\partial \lambda_e} \quad (\text{IV.67})$$

Enfin, la contribution isochorique de la contrainte macroscopique prend la forme suivante :

$$\bar{\tau} = n \left(f_\eta \frac{\partial \lambda_\eta}{\partial \lambda} + f_e \frac{\partial \lambda_e}{\partial \lambda} \right) \lambda^{1-p} \mathbf{h} = n f \lambda^{1-p} \mathbf{h} \quad (\text{IV.68})$$

La Figure IV-31 illustre la capacité du modèle à reproduire qualitativement le comportement hyperélastique et à la rupture des élastomères. De plus, si l'on observe sur cette même figure, l'évolution des sous-étirements au cours du chargement mécanique, on peut noter que λ_e présente des valeurs beaucoup plus faibles que λ_η , ce qui est en accord avec les évolutions énergétiques présentées dans la Figure IV-29. Nous pouvons également conclure que la rupture de la chaîne dépend de sa longueur et se produit lorsque celle-ci est complètement étirée le long de la direction de chargement. La Figure IV-31 montre que l'étirement associé à l'énergie interne est négligeable au début de la déformation et commence à augmenter lorsque la chaîne moléculaire commence à s'aligner avec la direction de chargement. Au niveau du réseau macromoléculaire, le processus de rupture de chaîne dépend de la distribution statistique de la longueur de chaîne. Cette distribution statistique de longueur de chaîne est prise en compte par l'approche non gaussienne et la transition micro-macro que nous effectuons à travers le modèle de micro-sphère.

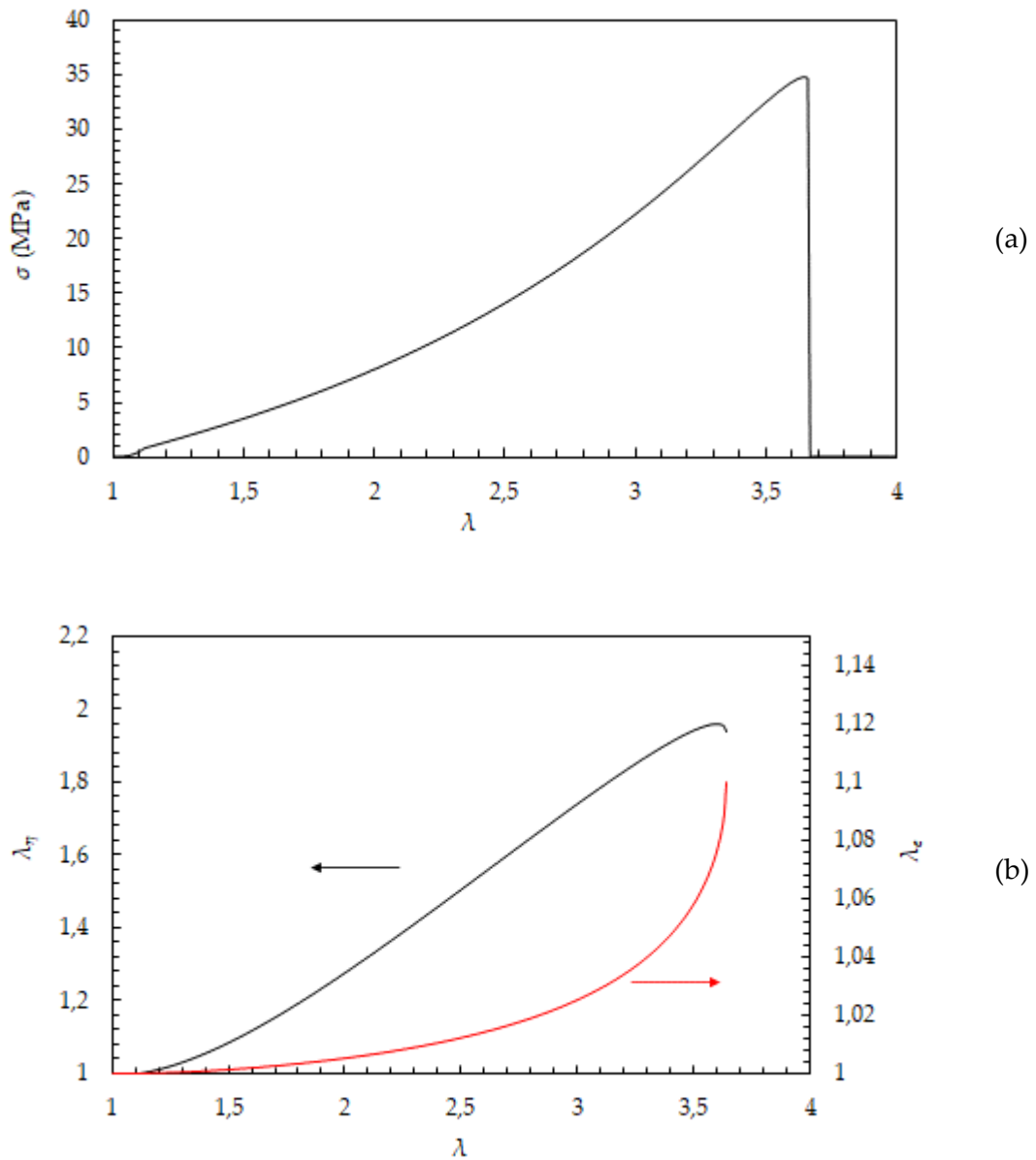


Figure IV-31. (a) La contrainte micromécanique vraie en fonction de l'étirement total λ , (b) évolution des sous-étirements λ_η et λ_e en fonction de l'étirement macroscopique λ .

VI.3. Analyse paramétrique

Dans cette section, une étude paramétrique est menée pour fournir des informations importantes concernant les influences respectives des paramètres du modèle.

L'influence de l'énergie de liaison e sur l'évolution à la fois de l'énergie interne ψ_e et de la force associée f_e est représentée sur la Figure IV-32 pour trois valeurs de celle-ci.

L'augmentation de l'énergie interatomique de liaison e (Figure IV-32.a et Figure

IV-32.b) entraîne une augmentation de la capacité du réseau à supporter des charges plus élevées. En effet, la Figure IV-32.b montre que l'augmentation de e induit une augmentation de la micro-force maximale, son étirement correspondant étant maintenu constant. De plus, une augmentation notable du potentiel énergétique interne avec l'augmentation de e est observée dans la deuxième partie de la courbe sur la Figure IV-32.a.

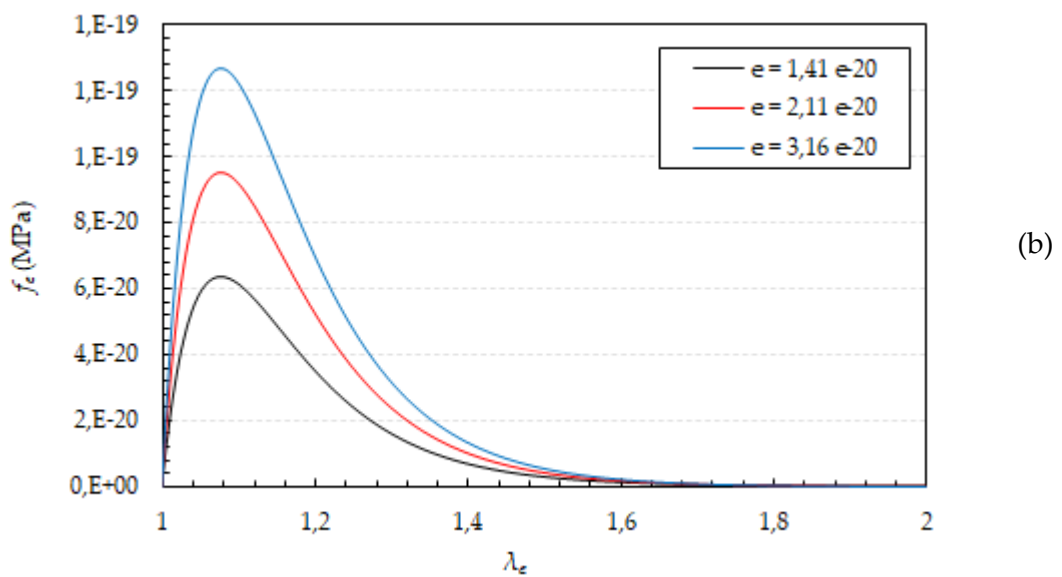
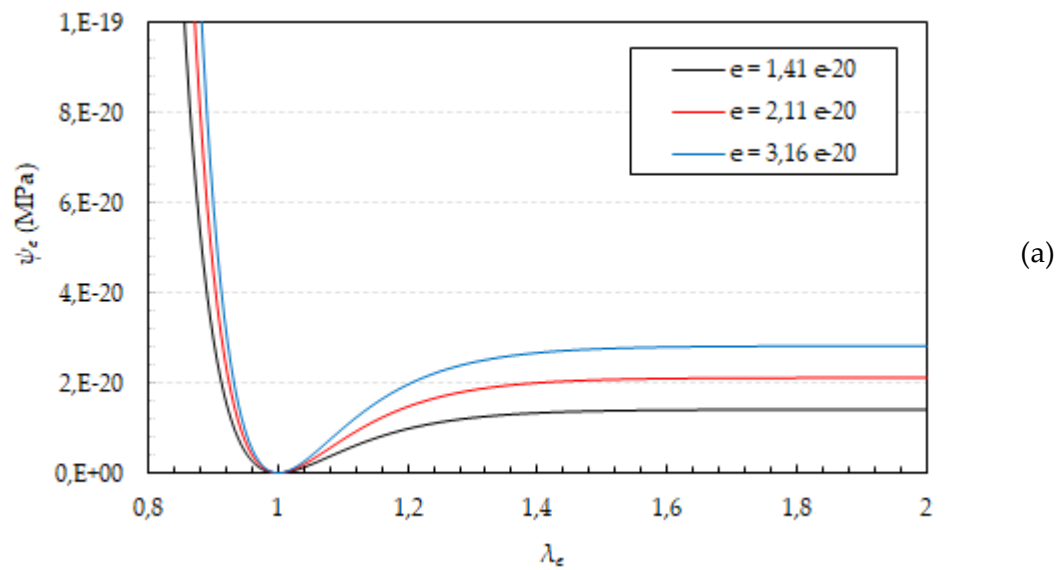


Figure IV-32. Effet de l'énergie de liaison e sur l'énergie interne (a) et sur la micro-force (b).

Le paramètre α_1 modifie la rigidité de la liaison et indirectement la valeur de l'énergie de liaison seuil (Figure IV-33.a). Cela a pour conséquence une influence sur la valeur maximale de la micro-force (Figure IV-33.b). De plus, l'évolution de α_1 affecte de manière significative la vitesse de chute des micro-forces et par conséquent, des contraintes macroscopiques. Ces paramètres mettent en évidence la flexibilité d'ajustement du modèle.

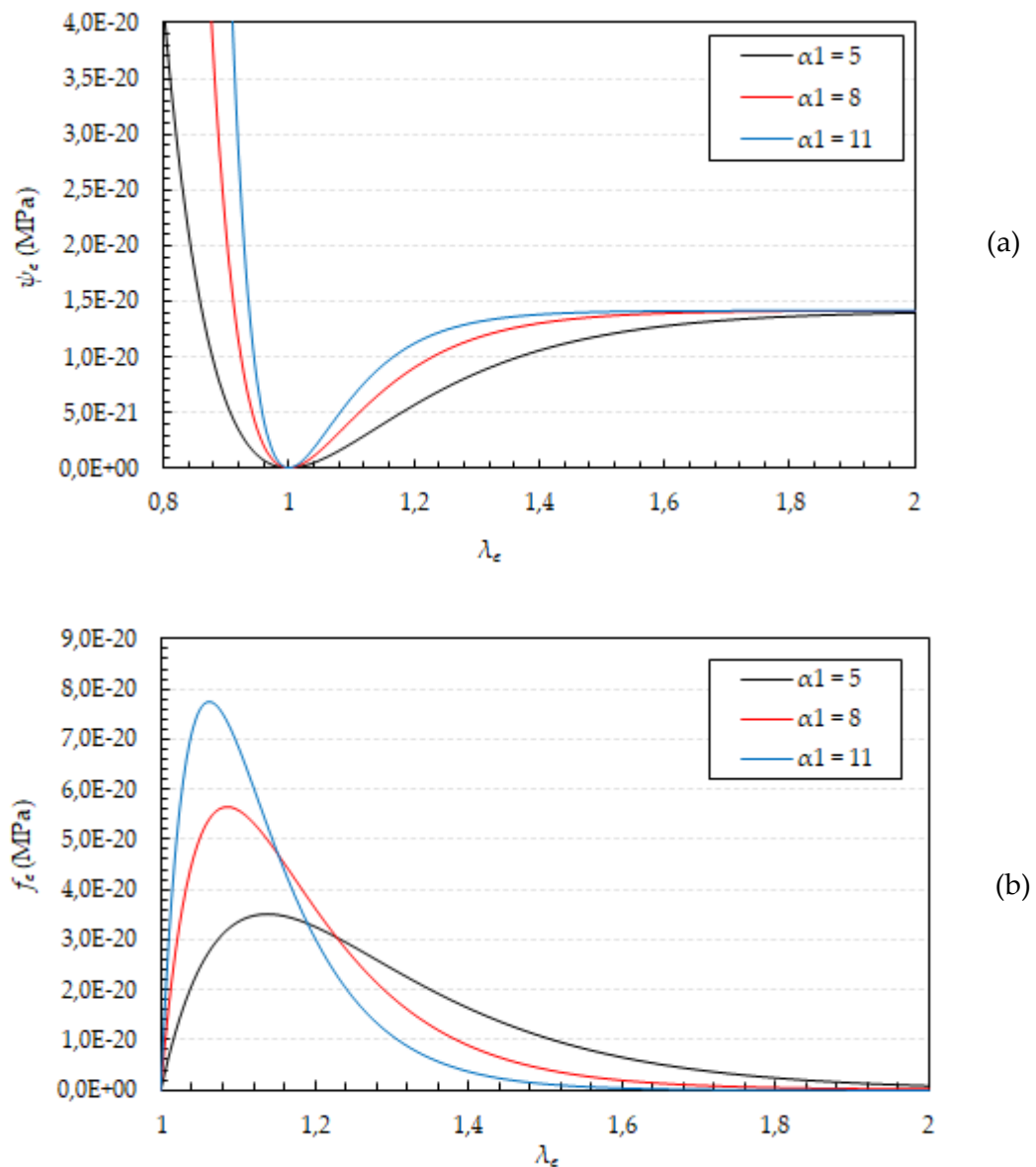
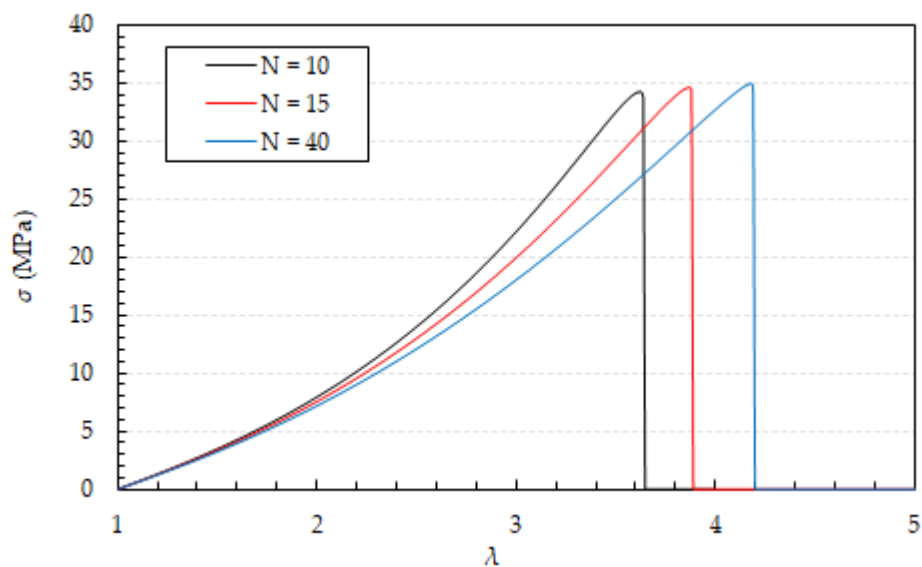


Figure IV-33. Effet du paramètre α_1 sur l'énergie interne (a) et sur la micro-force associée (b).

L'influence des paramètres entropiques, à savoir la densité de CEA n et le nombre moyen de segments de Kuhn N (longueur de la chaîne), sont représentés sur la Figure IV-34, les valeurs des paramètres e et α_1 étant maintenues constantes. Lors de l'étirement du réseau jusqu'au voisinage de la valeur de verrouillage λ_{lock} , son entropie diminue jusqu'à une valeur limite. A proximité de cette région limite, la contribution de l'énergie interne n'est plus négligeable et évolue très rapidement, provoquant la rupture de la chaîne puis la rupture du réseau. Parce que λ_{lock} est proportionnel au paramètre N , ce dernier modifie d'une manière directe la valeur d'allongement à la rupture, comme mis en évidence sur la Figure IV-34.a mais très peu la contrainte. Le paramètre densité de CEA n affecte directement la rigidité du matériau. Plus la valeur de n est élevée (correspondant au mécanisme de réticulation lors du vieillissement), plus le matériau est rigide. En revanche, lorsque n diminue (correspondant au mécanisme de scission de chaîne au cours du vieillissement), on observe l'effet inverse (Figure IV-34.b). Le paramètre densité de CEA n n'a aucun effet sur la déformation à la rupture, mais influence plutôt sur la valeur de contrainte à rupture.



(a)

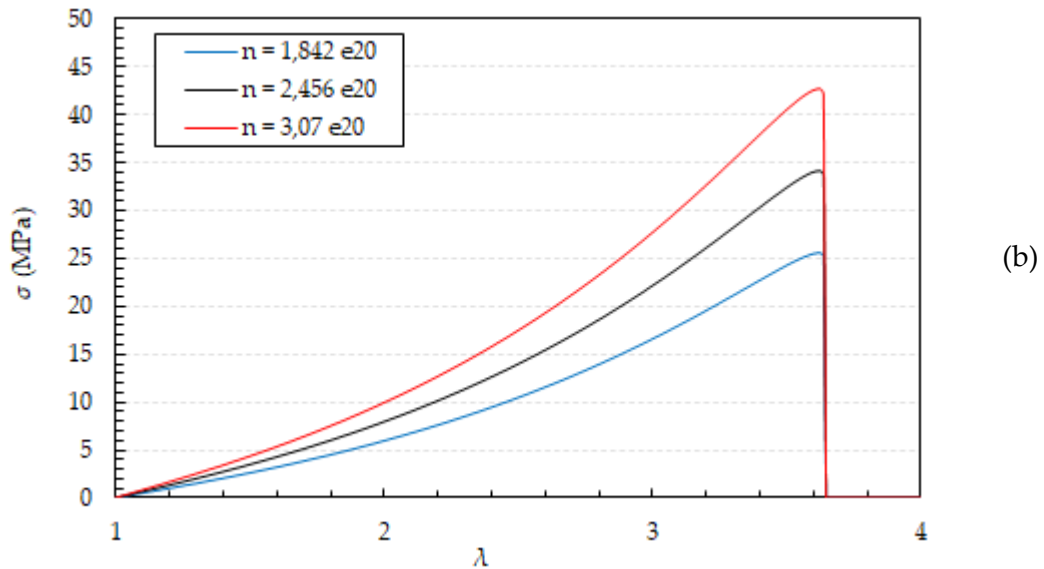


Figure IV-34. Effet de la longueur de chaîne N (a) et de la densité de CEA n (b) sur la réponse mécanique du modèle micromécanique (les valeurs de e et α_1 étant maintenues constantes).

VI.4. Modèle micromécanique modifié pour le vieillissement des matériaux élastomères

Le vieillissement environnemental induit une altération lente et irréversible du réseau macromoléculaire du caoutchouc. Rappelons que cette altération est déclenchée par deux mécanismes, la réticulation et la scission de chaînes qui agissent de manière concurrentielle mais dont l'un est généralement prédominant.

Tel que discuté dans la section 0 de ce chapitre, la conservation de la masse ($n(t) \cdot N(t) = n_0 \cdot N_0$) est souvent utilisée pour quantifier les évolutions du réseau au cours du vieillissement. En n'utilisant que cette hypothèse, nous avons analysé ses effets sur les réponses données par le modèle micromécanique. La Figure IV-35 présente les courbes de traction du matériau EPDM02 vieilli à 150°C pendant différentes durées d'exposition. Ces résultats sont comparés aux estimations données par le modèle micro-mécanique.

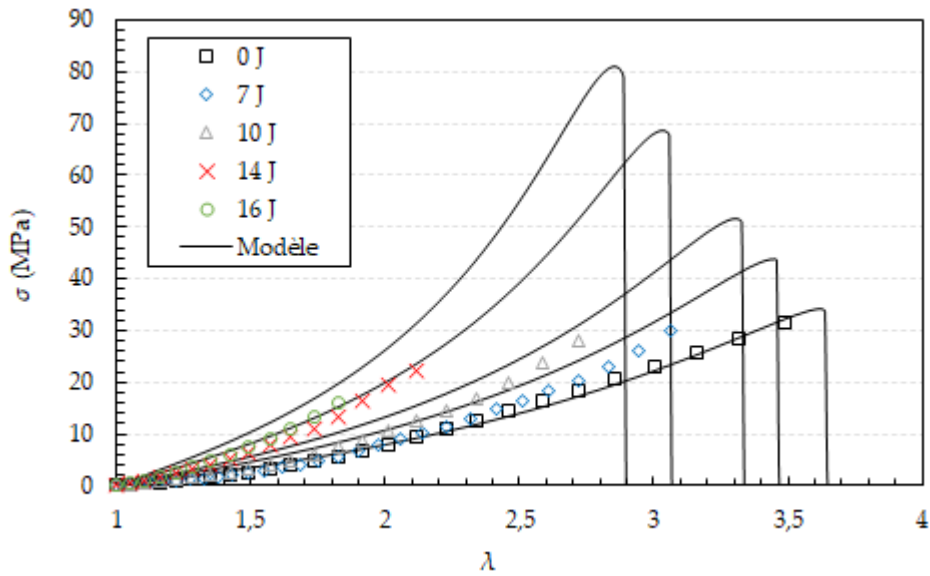


Figure IV-35. Contrainte en fonction de l'étirement appliqué pour un EPDM vieilli à 150°C pendant différentes périodes.

Du point de vue qualitatif, les résultats sont comparables à ceux obtenus avec le modèle limiteur d'énergie. Effectivement, on remarque que le principe de conservation de la masse permet de décrire l'évolution du comportement mécanique (raideur macroscopique) induit par le mécanisme de réticulation de chaîne au cours du vieillissement, mais ne permet pas de reproduire le trajet complet jusqu'à rupture. En effet, selon l'équation (IV.58), l'énergie libre augmente avec la densité CEA n . Étant donné que le matériau réticule, n augmente, ce qui entraîne une augmentation à la fois de la rigidité et de l'énergie libre du réseau. Ceci induit mécaniquement une augmentation de la contrainte à la rupture, ce qui est en contradiction avec les observations expérimentales (comme le montre la Figure IV-35). On comprend, dès lors, que l'hypothèse de conservation de la masse à elle seule, ne suffit pas pour répondre à notre problème de rupture. Par ailleurs, à l'échelle microscopique, il n'y a aucun fondement physique qui permettrait de faire l'hypothèse d'une énergie de liaison dépendante du vieillissement. Dès lors, il est nécessaire d'approfondir cette question en développant un concept permettant, tout en conservant constante l'énergie de liaison, de décrire les diminutions des déformations et contraintes à rupture observées macroscopiquement.

Étant donné que les mécanismes de réticulation et de scission de chaînes sont physiquement différents, et que le modèle micromécanique est basé sur une approche physique, il faut dès lors développer un concept différencié pour les deux mécanismes si l'on veut utiliser cette approche. C'est l'objet des paragraphes suivants où des modifications spécifiques à chaque mécanisme sont apportées au modèle.

VI.4.1. Mécanisme de réticulation de chaîne

Lorsque la réticulation est le mécanisme de vieillissement prédominant, de nouveaux nœuds de réticulation sont créés, ce qui entraîne simultanément une augmentation de la densité de CEA et une diminution de la longueur des chaînes. Comme mentionné précédemment, la réduction des longueurs de chaînes N , en raison du mécanisme de réticulation, contribue à la diminution de l'entropie du réseau. Dans ces travaux Plazek (Plazek, 1966) rapporte que la diminution de la longueur de chaînes avec une densité de réticulation croissante diminue l'activité des chaînes enchevêtrées en les piégeant. De plus, la diminution de la longueur de chaîne moyenne du réseau, induite par la formation de nouvelles réticulations, augmente la rigidité et la fragilité du matériau élastomère. En effet, la déformation à la rupture diminue avec la diminution de la longueur moyenne de chaîne. L'augmentation de la densité du réseau accompagnée de la diminution de la longueur moyenne des chaînes induit, et c'est notre hypothèse de travail, des contraintes internes et par conséquent un micro-étirement des chaînes. Ce concept de micro-étirement résiduel qui est proposé, est schématiquement décrit sur la Figure IV-36.a.

La rupture prématurée des caoutchoucs induite par le vieillissement n'est pas seulement associée aux variations de l'énergie conformationnelle : réduction de l'entropie en raison de la densification du réseau macromoléculaire, mais aussi aux variations de l'énergie interne, conséquence des contraintes internes induites par le raccourcissement des chaînes. Ce concept n'implique pas la modification de l'énergie de dissociation de la paire d'atomes, celle-ci n'étant pas influencée par la thermo-

oxydation. On peut conclure que le micro-étirement résiduel est la conséquence simultanée, de la réduction d'entropie et du raccourcissement de la chaîne (conséquences du mécanisme de réticulation des chaînes).

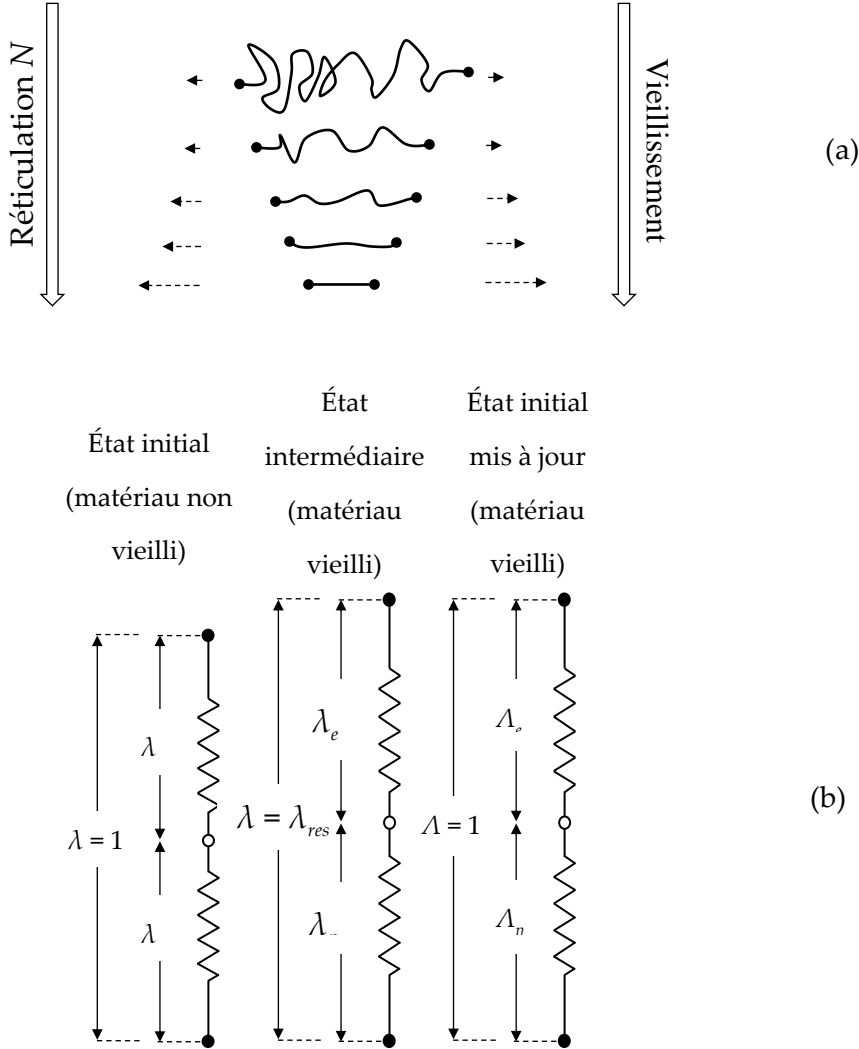


Figure IV-36. Représentation schématique à l'échelle microscopique de l'étirement de la chaîne induit par une augmentation de la densité de réticulation (a). Représentation rhéologique du modèle modifié pour tenir compte de la réticulation et de l'étirement résiduel induit (b).

La Figure IV-36.b présente schématiquement notre approche pour tenir compte de l'augmentation de l'étirement résiduel avec l'augmentation de la densité de réticulation. En effet, cet étirement résiduel est incorporé dans le modèle macromoléculaire en ajoutant à l'état initial un pré-étirement dont la valeur dépend de l'importance du vieillissement, et ce avant d'appliquer la charge externe. Enfin, cet état

intermédiaire est mis à jour pour créer un nouvel état de référence. Dans cet état de référence, la diminution de l'énergie pouvant être absorbée par le réseau macromoléculaire dépend des conditions de vieillissement. Nous proposons d'exprimer le pré-étirement résiduel dépendant du vieillissement sous la forme générale suivante :

$$\lambda_{res} = \left(\frac{n}{n_0} \right)^\beta \quad (\text{IV.69})$$

Avec n la densité de CEA au cours du temps (issus des mesures expérimentales), n_0 la densité de CEA initiale (matériau non vieilli), et β le paramètre de non affinité de la dégradation macro-micro, il permet de relier la dégradation à l'échelle macro au micro-étirement de la chaîne ($\lambda_{n_{res}}$ et $\lambda_{e_{res}}$). Pour le matériau en caoutchouc vierge $\lambda_{res} = 1$, par conséquent, aucun micro-étirement résiduel n'est appliqué.

Le Tableau IV-3 résume le schéma de mise en œuvre numérique du modèle micromécanique modifié, qui prend en compte l'effet du mécanisme de réticulation au cours du vieillissement.

Tableau IV-3. Schéma d'implémentation du modèle

1. Gradient de la transformation F (traction uniaxiale), vecteurs d'orientations discrets r^i avec leurs poids respectifs w^i pour les points d'intégration de la microsphère m (Miehe et al., 2004)
2. Calcul de l'extension non affine

$$t^i = \bar{F} r^i$$

$$\bar{\lambda}^i = |t^i|$$

$$\lambda = \left[\sum_{i=1}^m (\bar{\lambda}^i)^q w^i \right]^{1/q}$$

(Miehe et al., 2004)

3. Mettre à jour l'extension pour pré-étirer le système

$$\lambda = \lambda_{res}$$

4. Itération d'équilibre interne

4.a Propriétés de la représentation rhéologique en série

$$\lambda_{\eta}^0 = \lambda_{res} \quad \text{and} \quad \lambda_e = \frac{\lambda_{res}}{\lambda_{\eta}}$$

λ_{η} est l'inconnue du problème

4.b Équation résiduelle

$$r = f_{\eta} \lambda_{\eta} - f_e \lambda_e \approx 0$$

Équation à résoudre à travers n'importe quelle méthode numérique (nous avons utilisé une méthode de Newton-Raphson)

4.c Itération de type Newton

$$\lambda_{\eta}^{k+1} = \lambda_{\eta}^k - \frac{r}{r'}$$

$$\text{Où } r' = \frac{\partial r}{\partial \lambda_{\eta}}$$

Permet d'identifier les valeurs de λ_{η} et λ_e pour chaque incrément de chargement

5. Mettre à jour l'état de référence

$$\Lambda = \Lambda_{\eta} = \Lambda_e = 1$$

Avec

$$\Lambda = \frac{\lambda_{res}^k}{\lambda_{res}^1}, \quad \Lambda_{\eta} = \frac{\lambda_{\eta}^k}{\lambda_{\eta}^1} \quad \text{et} \quad \Lambda_e = \frac{\lambda_e^k}{\lambda_e^1}$$

6. Calcul des micro-forces

$$f_{\eta} = kT\Lambda_{\eta} \left(\frac{3N - \Lambda_{\eta}^2}{N - \Lambda_{\eta}^2} \right)$$

$$f_e = 2\alpha_1 e (-\exp(-2\gamma) + \exp(-\gamma))$$

$$f = \frac{f_{\eta} \bar{c}_e + f_e \bar{c}_{\eta}}{\Lambda_{\eta} \bar{c}_{\eta} + \Lambda_e \bar{c}_e}$$

7. Calcul de la contrainte macroscopique

$$\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau}_{iso} + \boldsymbol{\tau}_{vol}$$

Avec

$$\boldsymbol{\tau}_{iso} = \mathbb{P} : \bar{\boldsymbol{\tau}}$$

Et

$$\boldsymbol{\tau}_{vol} = p \mathbf{g}^{-1}$$

VI.4.2. Mécanisme de scission de chaînes

(J. E. ; Mark and Tang, 1984) ont étudié l'effet des réseaux bimodaux sur les propriétés mécaniques des matériaux en caoutchouc. Ils ont rapporté que lorsque les chaînes longues sont prédominantes par rapport aux courtes chaînes, synonyme pour (J. E. ; Mark and Tang, 1984) d'un mécanisme de scission de chaînes, la rupture est principalement contrôlée par les premières : la déformation à rupture augmente. (Planes et al., 2009c) ont signalé une diminution de la contrainte et déformation à rupture lorsque la scission de chaînes est le mécanisme de vieillissement prédominant. Il a été également rapporté qu'une distribution multimodale des longueurs de chaînes associée à une hétérogénéité du réseau macromoléculaire ne peut pas expliquer ces observations contradictoires. Cependant, pour expliquer ce phénomène nous faisons le postulat, qu'en conséquence des scissions de chaînes, des sous-réseaux avec des longueurs de chaînes différentes se créent. Ainsi, deux réseaux d'architecture différente peuvent être distingués : des sous-réseaux porteurs où existe une masse

molaire moyenne de CEA, et des zones fragilisées comprenant de gros agglomérats libres et non porteurs. Par conséquent, dans ce travail, nous supposons que le réseau devient hétérogène avec la présence de sous-réseaux de longueurs de chaînes différentes, notés zones "saines" et "dégradées", comme le décrit schématiquement la Figure IV-37. En effet, cette hétérogénéité à l'échelle microstructurale modifie la répartition des contraintes, la charge étant essentiellement supportée par la zone "saines". En cas de rupture, seule la partie "saine" du réseau est concernée. En effet, même si la zone "dégradées" contient des CEA, ces dernières ne peuvent contribuer pleinement au processus de rupture car elles sont entourées de chaînes pendantes. En résumé, l'ensemble du réseau macromoléculaire contrôle la réponse mécanique des matériaux élastomères vieillis, cependant, seule une partie de ce réseau macromoléculaire est impliquée lors de la rupture.

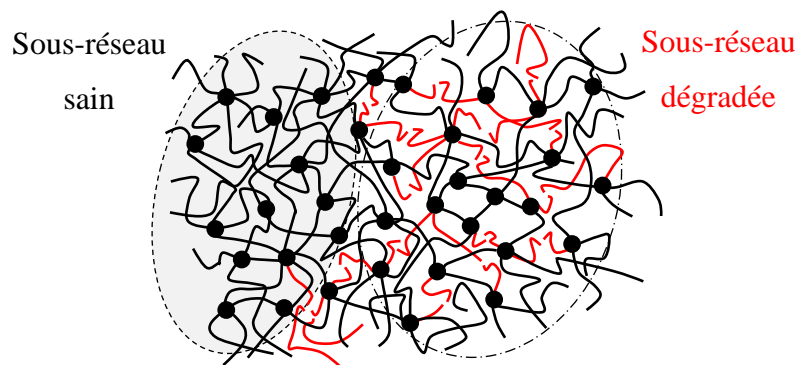


Figure IV-37. Représentation schématique du réseau bimodal induit par la scission de chaîne au cours du vieillissement.

Compte tenu des considérations ci-dessus, une densité de CEA "saine", notée n_{sn} , est donc introduite comme paramètre d'endommagement pour quantifier l'évolution des propriétés à rupture lorsque la scission de chaînes est le mécanisme prédominant. Le réseau macromoléculaire "sain" affectant principalement la rupture, n_{sn} ne s'applique donc qu'à l'énergie interne. Ce paramètre d'endommagement est exprimé sous la forme linéaire la plus simple comme suit :

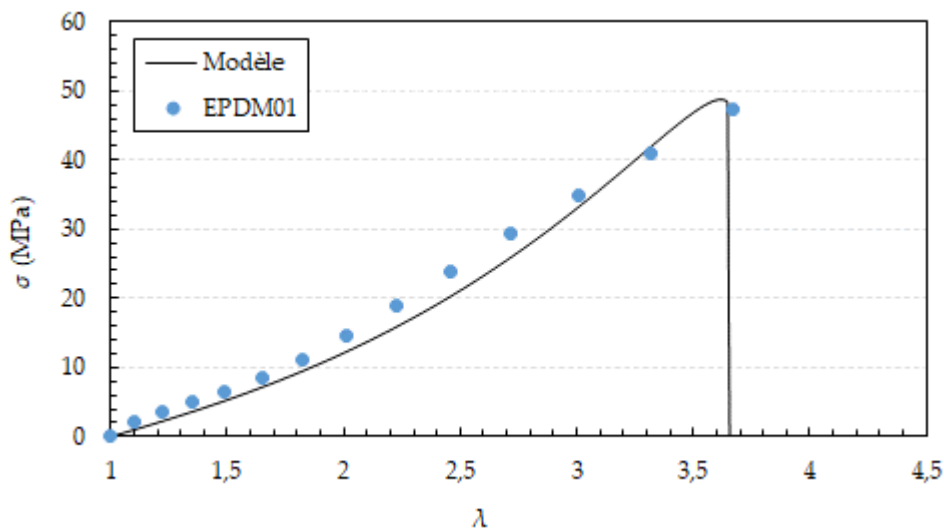
$$n_{sn} = n_0 \frac{n - n_{th}}{n_0 - n_{th}} \quad (\text{IV.70})$$

Où n_0 correspond au matériau vierge non vieilli, n_{th} correspond à la densité seuil de CEA en dessous de laquelle le matériau est supposé être complètement dégradé (c'est-à-dire qu'aucune charge ne peut être supportée), et n la densité de CEA globale.

VI.5. Application aux isolant en EPDM (réticulation de chaînes)

Dans cette section du document nous appliquerons le modèle micromécanique modifié pour décrire et prédire l'évolution des propriétés à rupture des matériaux objet de notre étude : EPDM01 et EPDM02.

Pour ce faire, le modèle a besoin de paramètres d'entrée correspondant aux propriétés initiales du matériau étudié. Une calibration sur la courbe de traction expérimentale à l'état non vieilli est réalisée et permet d'identifier les différents paramètres associés au modèle. Les résultats de la calibration sont représentés sur la Figure IV-38.



(a)

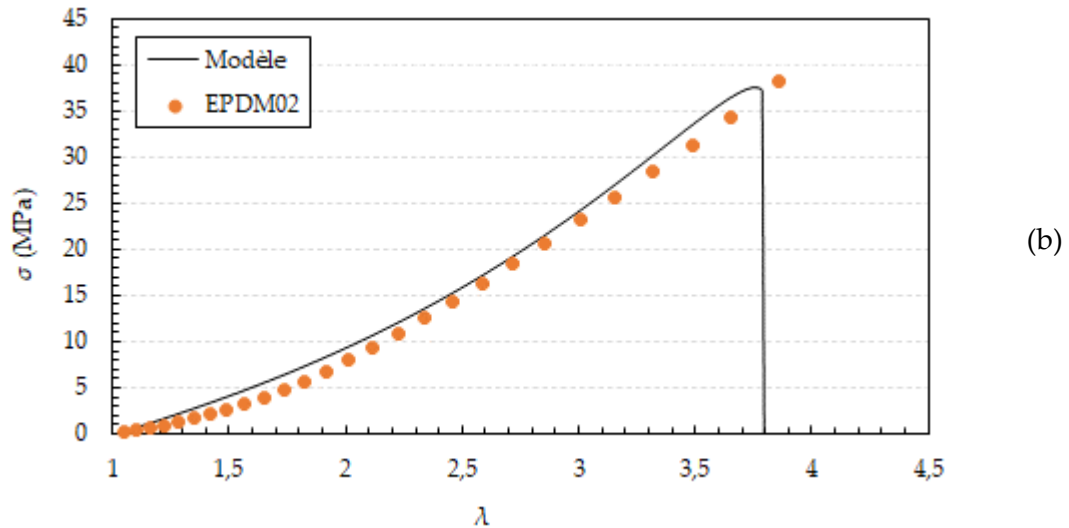


Figure IV-38. Réponse en traction uniaxiale expérimentale et modèle dans le cas de l'EPDM01 (a) et de l'EPDM02 (b) à l'état non vieilli.

La Figure IV-38 montre que l'écart entre mesures expérimentales et calibration n'est pas totalement satisfaisant. Toutefois, pour une cohérence des résultats, les paramètres communs aux deux modèles étudiés (modèle limiteur d'énergie et modèle micromécanique) sont conservés identiques. Les valeurs des paramètres du modèle micromécanique sont résumées dans le Tableau IV-4.

Tableau IV-4. Paramètres modèle micromécanique

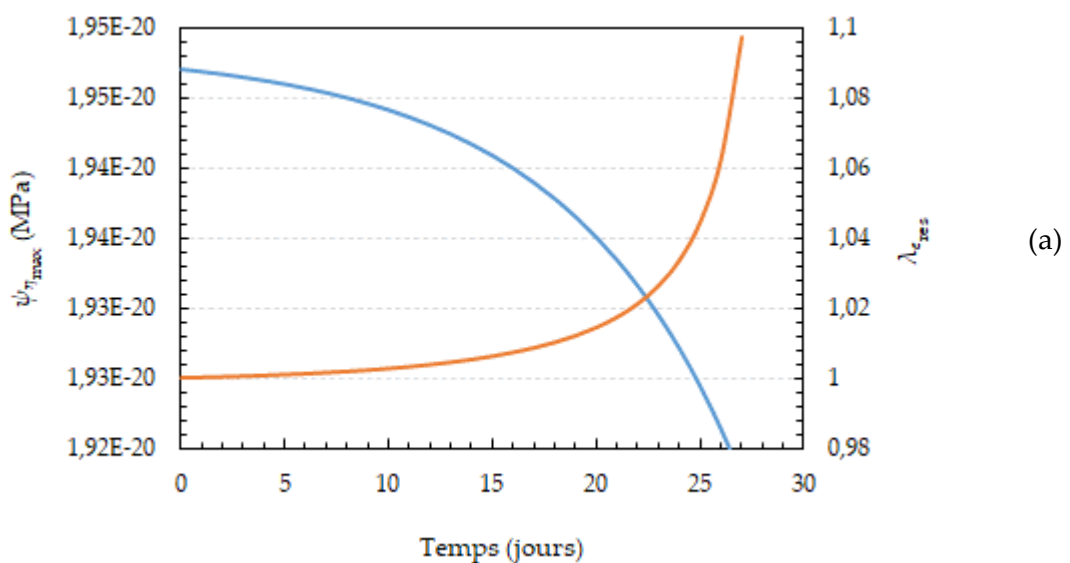
	EPDM01	EPDM02
n_0 (cm ⁻³)	8.51e20	4.98e20
N_0	10	16
e (MPa)	1.8e-20	1.8e-20
$\alpha 1$	9	6
p	2	3.5
β	0,8	0,8

Pour décrire l'évolution des propriétés à rupture à travers le modèle micromécanique modifié, et tel qu'employé précédemment avec le modèle de limiteur d'énergie, nous avons besoin de renseigner une cinétique de dégradation du réseau élastomère au cours du vieillissement, plus précisément au cours du vieillissement accéléré de

référence (150°C). La cinétique de dégradation à cette température a été présentée et discutée dans la section V.2 de ce chapitre, c'est pourquoi, pour qu'il n'y ait pas de redondance, nous ne rappellerons pas cet aspect du travail dans cette section.

Lorsque le mécanisme de dégradation prédominant est la réticulation de chaînes, le modèle micromécanique modifié se base sur le concept du pré-étirement résiduel λ_{res} et intègre le paramètre β de non affinité entre la dégradation subie à l'échelle macro et la dégradation à l'échelle micro. Ce paramètre β est à déterminer par méthode inverse à partir de l'évolution des propriétés à rupture à la température de référence 150°C, la valeur obtenue est indiquée dans le Tableau IV-4.

L'approche se base sur le principe selon lequel la réticulation engendre simultanément une augmentation de la densité de CEA et une réduction des longueurs de chaînes, induisant donc une réduction de l'entropie et de l'allongement à rupture. La Figure IV-39 permet de mieux comprendre l'approche du pré-étirement résiduel λ_{res} en donnant plus de détail sur les évolutions subies par la chaîne élastomère. La figure représente les évolutions de l'entropie et du micro-étirement résiduel $\lambda_{e, res}$ d'une chaîne EPDM01 (prise pour l'exemple), ainsi que de l'influence de $\lambda_{e, res}$ sur la déformation à rupture macroscopique.



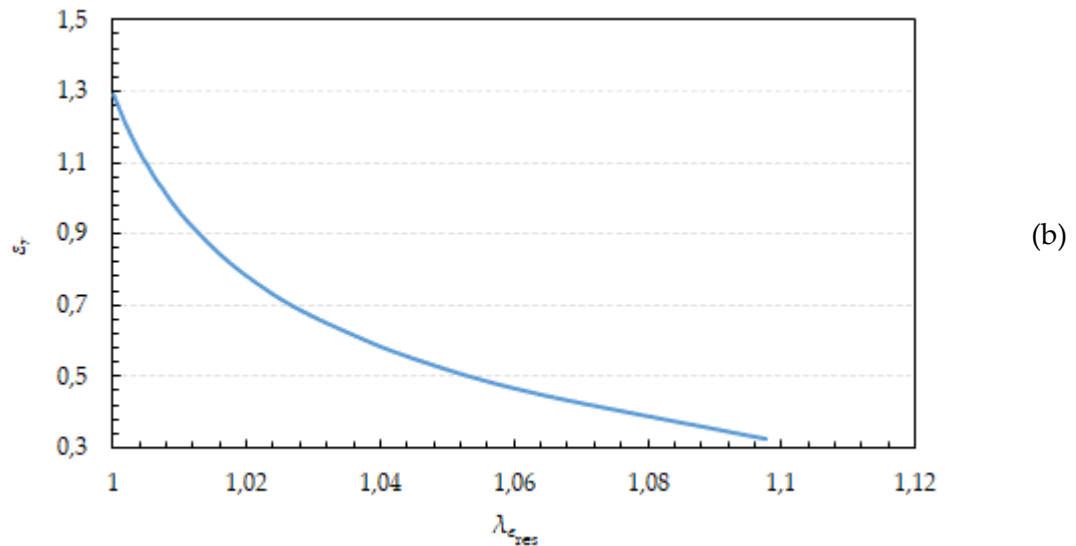


Figure IV-39. (a) évolution de l'entropie et du micro-étirement d'une chaîne EPDM01 au cours du vieillissement thermo-oxydant à 150°C, (b) influence du micro-étirement sur l'évolution de la déformation vraie à rupture.

La Figure IV-39.a montre qu'au fur et à mesure de l'avancée du vieillissement et de l'altération du réseau élastomère EPDM01, l'entropie de la chaîne décroît, conséquence des réticulations de chaînes opérant au sein du réseau. Dans le même temps la décroissance de l'entropie fait croître le micro-étirement résiduel de la chaîne $\lambda_{e_{res}}$, conséquence du raccourcissement des chaînes. L'augmentation de $\lambda_{e_{res}}$ engendre la décroissance de l'allongement à rupture macroscopique (cf. Figure IV-39.b). Ainsi, la modélisation établit respecte bien et transpose le phénomène complexe de dégradation par réticulation de chaînes.

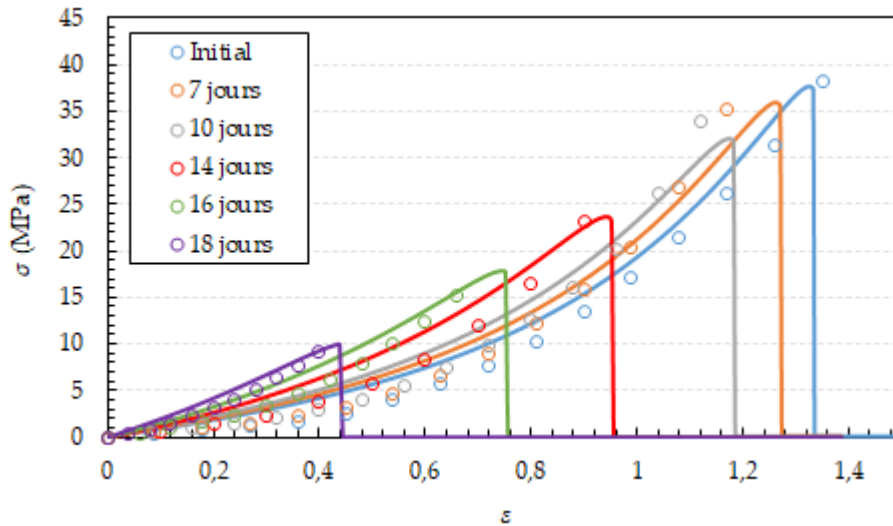


Figure IV-40. Évolution de la réponse en traction uniaxiale de l'EPDM02 au cours du vieillissement thermo-oxydant à 150°C.

La Figure IV-40 présente les prédictions du modèle micromécanique modifié comparé aux données expérimentales en traction uniaxiale du matériau EPDM02 vieilli à 150°C. Une comparaison similaire a été présentée sur la Figure IV-35 en supposant uniquement le principe de conservation de la masse. Le modèle micromécanique modifié permet d'obtenir une estimation satisfaisante du comportement mécanique jusqu'à la rupture, et améliore nettement le modèle initial, ce qui confirme l'intérêt et l'apport de l'approche employée.

La prédiction des propriétés à rupture par le modèle est représentée sur la Figure IV-41 et la Figure IV-42. Notez que la construction de la courbe maîtresse, a été réalisée en utilisant la loi d'Arrhenius, avec $E_a = 92$ kJ/mol et $T_0 = 60^\circ\text{C}$.

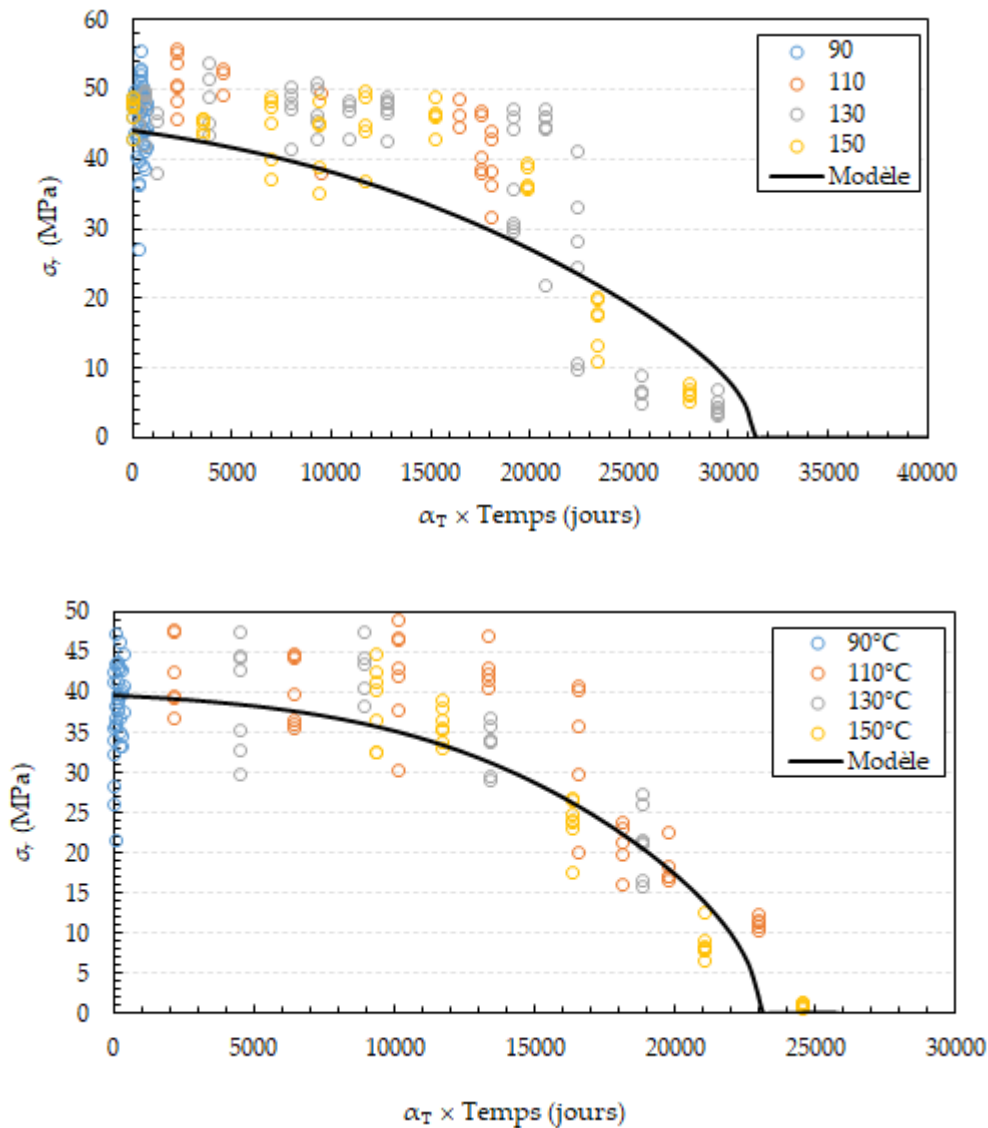


Figure IV-41. Contrainte vraie à rupture au cours du vieillissement thermo-oxydant en fonction du temps réduit pour l'EPDM01 (a) et l'EPDM02 (b) : comparaison entre résultats expérimentaux et modélisation.

Les résultats montrent que les tendances sont bien reproduites par le modèle, compte tenu d'une dispersion expérimentale non négligeable. Cela confirme la pertinence de l'approche proposée couplé au concept de micro-étirement consécutif à la réticulation des chaînes.

Les résultats des déformations à rupture représentés sur la Figure IV-42, montrent également un bon accord entre données expérimentales et modèle, mettant à nouveau

en évidence l'intérêt d'utiliser le modèle micromécanique modifié comme outil pour la prédiction des propriétés à rupture des isolants en EPDM.

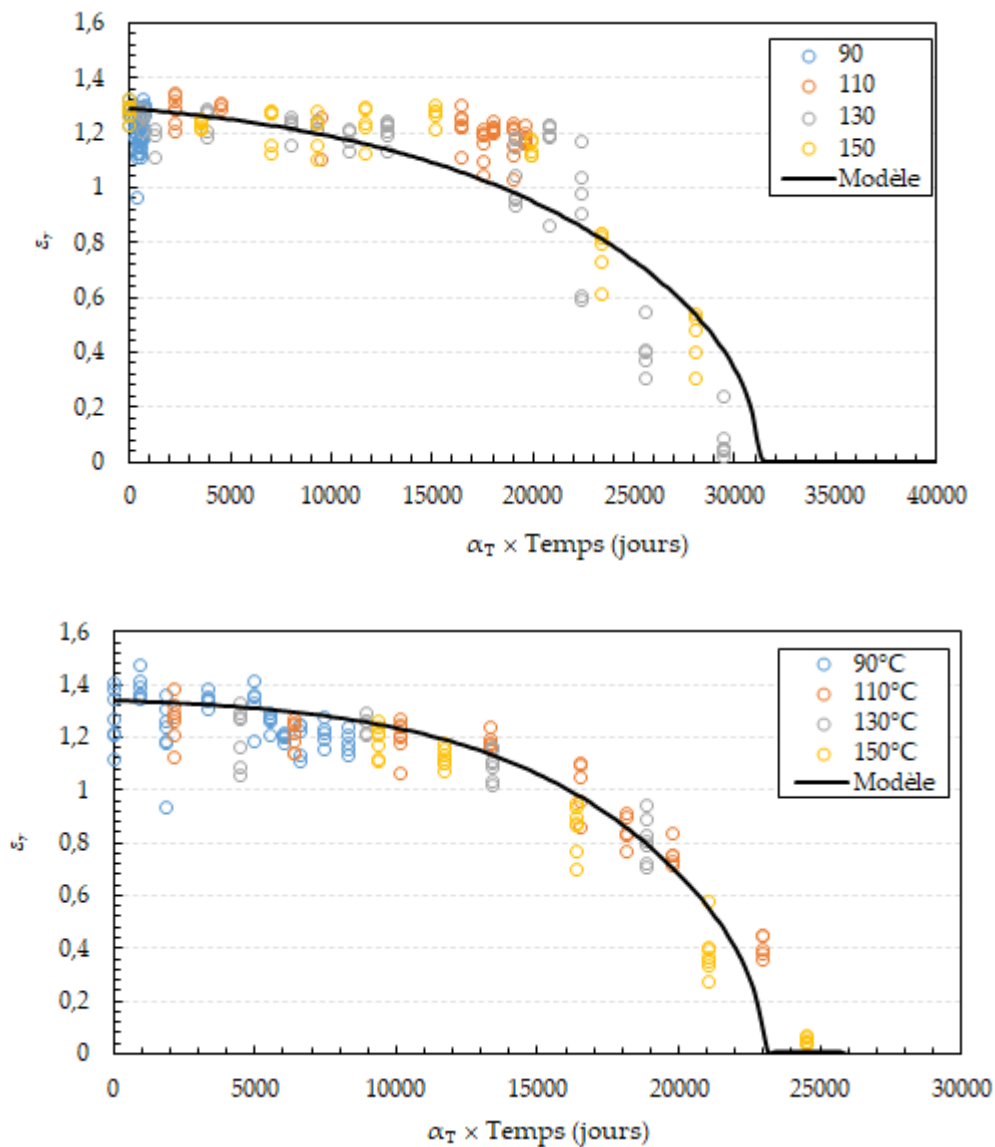


Figure IV-42. Évolution expérimentale et modèle de la déformation vraie à rupture au cours du vieillissement thermo-oxydant à 60°C de l'EPDM01 (a) et de l'EPDM02 (b).

VI.6. Application à des matériaux issus de la littérature (scission de chaînes)

Comme pour le modèle du limiteur d'énergie, nous avons vérifié la pertinence du modèle micromécanique modifié pour la prédiction des propriétés à rupture de matériaux présentant une dégradation par scission de chaînes. Pour ce faire, nous avons repris les données expérimentales de P.Y. Le Gac et al (Le Gac et al., 2013) et de

Kashi et al (Kashi et al., 2018), dans le but d'employer l'approche micromécanique modifiée décrite en section VI.4.2 de ce chapitre.

Rappelons que le polyuréthane PU (Le Gac et al., 2013) a subi une hydrolyse dans de l'eau de mer à différentes températures 70, 90, 100, 110 et 120°C. Tandis que le silicone SR (Kashi et al., 2018) a subi un vieillissement thermique à 195°C.

La calibration de l'état initial des matériaux PU et SR a permis d'identifier les valeurs des paramètres modèle, et sont résumés dans le Tableau IV-5.

Tableau IV-5. Valeurs des paramètres modèle micromécanique modifié du PU et SR

	PU	SR
n_0 (cm ⁻³)	2.066e21	5.024e19
N_0	120	345
e (MPa)	42	62.5
α_1	7	7
p	2	2

L'analyse de la cinétique de dégradation du PU et du SR (cf. Figure IV-24), effectuée dans la section V.3 de ce chapitre, a permis d'établir que :

- Le matériau PU est considéré totalement dégradé au bout de 42 jours de vieillissement accéléré à 120°C, correspondant à une décroissance d'environ 80% de la densité de CEA initiale ;
- Le matériau SR est considéré totalement dégradé après 6 semaines de vieillissement accéléré à 195°C, correspondant à une décroissance d'environ 30% de la densité de réticulation initiale.

Le paramètre n_{th} de la fonction d'endommagement (IV.70) est déterminé à travers la relation suivante : $n_{th} = (1 - \text{taux de dégradation seuil}) \times n_0$. Ainsi, les densités seuils de CEA du PU et du SR sont respectivement égales à 4.1e20 et 3.5e19cm⁻³.

Les estimations fournies par le modèle sont comparées aux données expérimentales sur la Figure IV-43 et Figure IV-44.

La loi d'Arrhenius a été utilisée pour l'équivalence temps-température dans le cas du matériau PU avec une énergie d'activation de 120 kJ/mol à la température de référence 70°C.

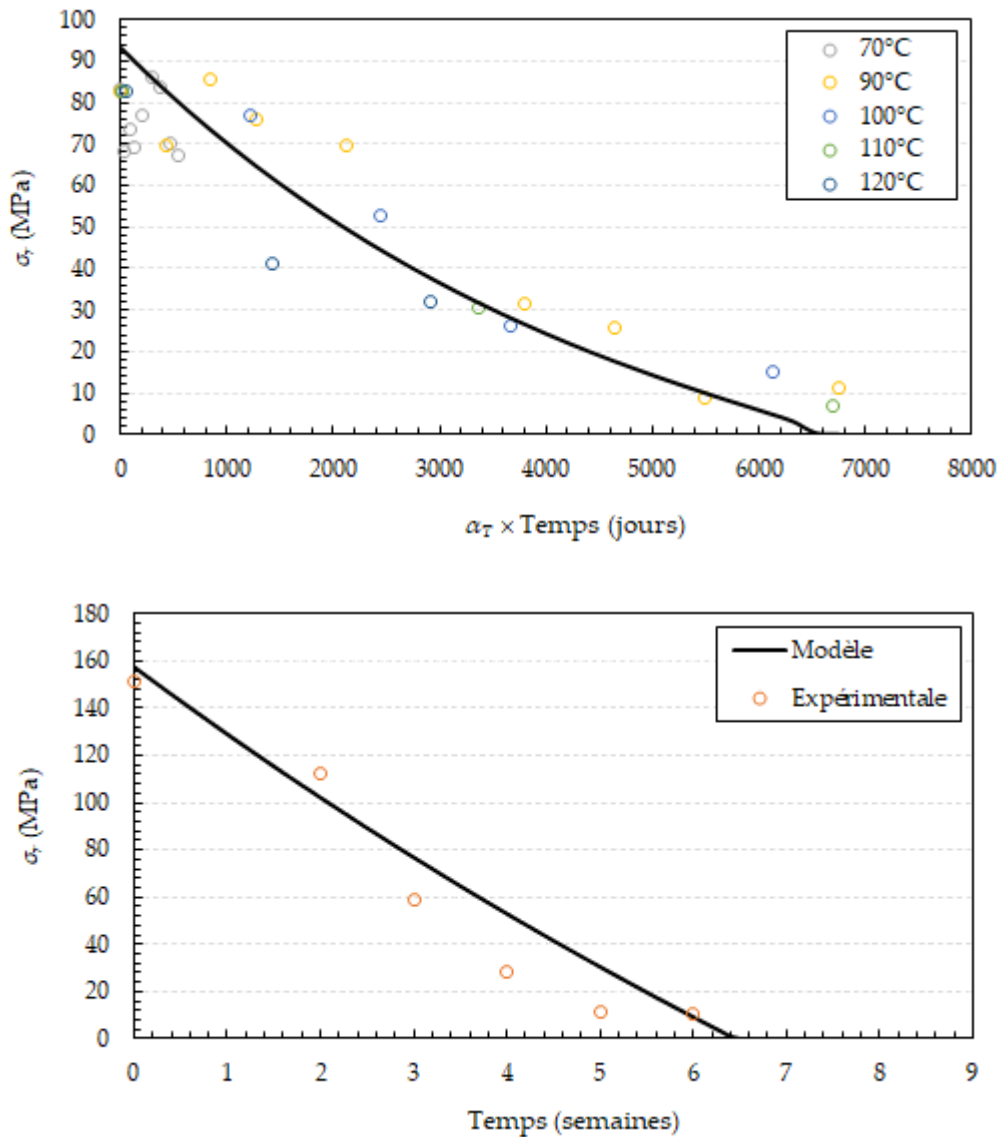


Figure IV-43. Contrainte vraie à rupture au cours du vieillissement en fonction du temps pour le PU (a) et le SR (b) : comparaison modèle-expérience.

Les résultats obtenus montrent clairement la pertinence du concept de zone saine et de zone dégradée dans le réseau pour décrire les évolutions des contraintes et

déformations à rupture. En effet, nous remarquons un bon accord entre le modèle et les données expérimentales à rupture (en termes de contraintes ou de déformations à rupture). Les données expérimentales forment une dispersion autour du modèle, prouvant la validité de l'approche proposée.

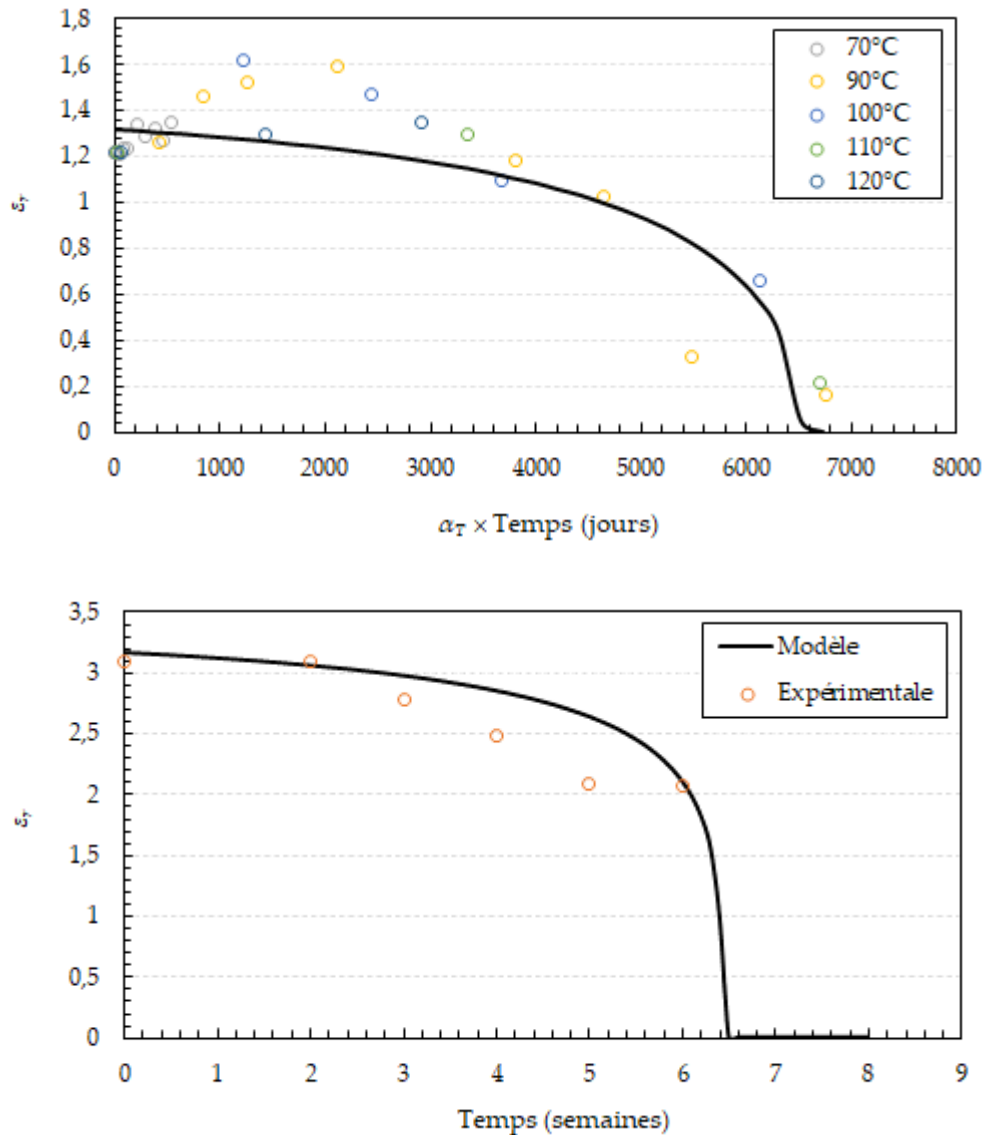


Figure IV-44. Évolution expérimentale et modèle de la déformation vraie à rupture au cours du vieillissement du PU (a) et du SR (b) respectivement à 70 et 195°C.

Rappelons que pour le matériau SR, une seule température est disponible (vieillessement thermique à 195°C). Pour ce matériau, il ne s'agit donc pas de prédiction mais simplement de calibration. L'utilisation des données pour le SR dans la validation est simplement de montrer la capacité de l'approche proposée à

reproduire l'évolution du comportement mécanique de différents matériaux élastomères.

VII. Discussion

Dans ce chapitre nous avons utilisé deux approches permettant de décrire le comportement mécanique des caoutchoucs au-delà de la rupture : le modèle limiteur d'énergie basé sur une approche phénoménologique, et le modèle micromécanique s'appuyant sur la physique des chaînes.

Sur la base d'observations expérimentales et dans un objectif de simplicité des calculs, nous avons établi que la densité de CEA du réseau élastomère pouvait être utilisée comme paramètre de dégradation permettant de décrire les évolutions du réseau macromoléculaire au cours du vieillissement, et ce quel soit le mécanisme, réticulation ou scission de chaînes.

Afin de tenir compte de l'effet du vieillissement sur l'évolution du comportement mécanique, notamment les propriétés à rupture, le modèle limiteur d'énergie a été modifié pour prendre en compte l'influence du vieillissement sur le paramètre énergie de défaillance. Une formulation simple d'évolution a été proposée, avec un seul paramètre à identifier, à savoir la densité de dégradation seuil, la valeur de ce paramètre correspondant à l'état totalement dégradé, du point de vue de la résistance mécanique.

Concernant le modèle micromécanique, l'approche de Dal et Kaliske (Dal and Kaliske, 2009b), où la chaîne est représentée par un modèle rhéologique, comportant deux raideurs en série, l'une représentant l'élasticité d'origine entropique, l'autre l'énergie due aux liaisons interatomiques. La rupture est occasionnée par cette dernière, lorsque la distance interatomique dépasse une valeur seuil fixé par le potentiel de Morse. Le passage micro-macro, de la chaîne au réseau macromoléculaire, est réalisé en faisant appel au modèle de la micro-sphère (Göktepe and Miehe, 2005; Miehe et al., 2004).

Pour prendre en compte les effets du vieillissement à l'échelle de la chaîne, il a fallu distinguer les deux mécanismes et ce sont ces modifications qui constituent notre contribution pour ce modèle : micro-étirement résiduel dans le cas de la réticulation introduit à l'échelle de la chaîne, et zone-dégradée-zone saine dans le cas de la scission de chaîne, mais introduit à l'échelle de la microsphère.

La validité des approches proposées a été validée à l'aide d'un large ensemble de données expérimentales, dont certaines, pour le mécanisme de scission de chaînes, ont été extraites de la littérature. La comparaison entre les résultats expérimentaux et les estimations données par les modèles, ont permis de s'assurer de leur robustesse et de leurs capacités prédictives en termes de comportement monotone et de propriétés à rupture, quel que soit le mécanisme de vieillissement.

L'analyse des résultats a également démontré que lorsque le mécanisme de dégradation prédominant est la scission de chaînes, la définition d'un critère de fin de vie devrait être plutôt construit sur la valeur de contrainte à rupture au lieu de la déformation à rupture. En effet, cette dernière grandeur montre une stabilité au cours du vieillissement, puis décroît brusquement à des taux de dégradation avancés

Pour le mécanisme de scission de chaînes, nous ne disposons pas de résultats propres et il est nécessaire d'approfondir cette étude sur cet aspect, en accumulant beaucoup plus de données expérimentales pour une validation plus rigoureuse des approches utilisées.

VIII. Références

- Andrady, A.L., Llorente, M.A., Sharaf, M.A., Rahalkar, R.R., Mark, J.E., Sullivan, J.L., Yu, C.U., Falender, J.R., 1981. Model networks of end-linked polydimethylsiloxane chains. XII. Dependence of ultimate properties on dangling-chain irregularities. *J. Appl. Polym. Sci.* 26, 1829–1836. <https://doi.org/10.1002/app.1981.070260608>
- Andrews, R.D., Tobolsky, A.V., Hanson, E.E., 1946. The theory of permanent set at elevated temperatures in natural and synthetic rubber vulcanizates. *Journal of Applied Physics* 17, 352–361.
- Arruda, E.M., Boyce, M.C., 1993. A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 41, 389–412. [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(93\)90013-6](https://doi.org/10.1016/0022-5096(93)90013-6)
- Ayoub, G., Naït-Abdelaziz, M., Zaïri, F., 2014. Multiaxial fatigue life predictors for rubbers: Application of recent developments to a carbon-filled SBR. *International Journal of Fatigue* 66, 168–176. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2014.03.026>
- Ayoub, G., Naït-Abdelaziz, M., Zaïri, F., Gloaguen, J.M., Charrier, P., 2011. A continuum damage model for the high-cycle fatigue life prediction of styrene-butadiene rubber under multiaxial loading. *International Journal of Solids and Structures* 48, 2458–2466. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2011.04.003>
- Ayoub, G., Rodriguez, A.K., Mansoor, B., Colin, X., 2020. Modeling the visco-hyperelastic-viscoplastic behavior of photodegraded semi-crystalline low-density polyethylene films. *International Journal of Solids and Structures* 204, 187–198.
- Azura, A.R., Thomas, A.G., 2006. Effect of heat ageing on crosslinking, scission and mechanical properties, in: *Elastomers and Components*. Elsevier, pp. 27–38.
- Baba, M., Nedelec, J.-M., Lacoste, J., Gardette, J.-L., Morel, M., 2003. Crosslinking of elastomers resulting from ageing: use of thermoporosimetry to characterise the polymeric network with n-heptane as condensate. *Polymer Degradation and Stability* 80, 305–313. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00014-4](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00014-4)
- Bahrololoumi, A., Morovati, V., Poshtan, E.A., Dargazany, R., 2020. A multi-physics constitutive model to predict hydrolytic aging in quasi-static behaviour of thin cross-linked polymers. *International Journal of Plasticity* 130, 102676.
- Belbachir, S., Zaïri, F., Ayoub, G., Maschke, U., Naït-Abdelaziz, M., Gloaguen, J.M., Benguediab, M., Lefebvre, J.M., 2010a. Modelling of photodegradation effect on elastic-viscoplastic behaviour of amorphous polylactic acid films. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 58, 241–255. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2009.10.003>
- Belbachir, S., Zaïri, F., Ayoub, G., Maschke, U., Naït-Abdelaziz, M., Gloaguen, J.M., Benguediab, M., Lefebvre, J.M., 2010b. Modelling of photodegradation effect on

elastic–viscoplastic behaviour of amorphous polylactic acid films. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 58, 241–255. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2009.10.003>

Ben Hassine, M., 2013. Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid (Mécanique-Matériaux). École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers.

Ben Hassine, M., Naït-Abdelaziz, M., Zaïri, F., Colin, X., Tourcher, C., Marque, G., 2014. Time to failure prediction in rubber components subjected to thermal ageing: A combined approach based upon the intrinsic defect concept and the fracture mechanics. *Mechanics of Materials* 79, 15–24. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2014.07.015>

Bhowmick, A.K., Gent, A.N., Pulford, C.T.R., 1983. Tear Strength of Elastomers under Threshold Conditions. *Rubber Chemistry and Technology* 56, 226–232. <https://doi.org/10.5254/1.3538115>

Bolland, J.L., Gee, G., 1946. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins. *Transactions of the Faraday Society* 42, 236. <https://doi.org/10.1039/tf9464200236>

Boyce, M.C., Arruda, E.M., 2000. Constitutive models of rubber elasticity: a review. *Rubber chemistry and technology* 73, 504–523.

Bueche, A.M., 1955. Interaction of polydimethylsiloxanes with swelling agents. *Journal of Polymer Science* 15, 97–103.

Cai, W., Lu, S., Wei, J., Cui, S., 2019. Single-chain polymer models incorporating the effects of side groups: an approach to general polymer models. *Macromolecules* 52, 7324–7330.

Celina, M., Gillen, K.T., Assink, R.A., 2005. Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes. *Polymer Degradation and Stability* 90, 395–404. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.05.004>

Clavreul, R., 1997. Evolution of ethylene propylene copolymers properties during ageing. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 131, 192–197.

Colclough, T., Cunneen, J.I., Higgins, G.M.C., 1968. Oxidative aging of natural rubber vulcanizates. Part III. Crosslink scission in monosulfidic networks. *Journal of Applied Polymer Science* 12, 295–307.

Colin, X., Audouin, L., Verdu, J., 2007a. Kinetic modelling of the thermal oxidation of polyisoprene elastomers. Part 1: Unvulcanized unstabilized polyisoprene. *Polymer degradation and stability* 92, 886–897.

- Colin, X., Audouin, L., Verdu, J., 2007b. Kinetic modelling of the thermal oxidation of polyisoprene elastomers. Part 3: Oxidation induced changes of elastic properties. *Polymer degradation and stability* 92, 906–914.
- Colin, X., Audouin, L., Verdu, J., Le Huy, M., 2007c. Kinetic modelling of the thermal oxidation of polyisoprene elastomers. Part 2: effect of sulfur vulcanization on mass changes and thickness distribution of oxidation products during thermal oxidation. *Polymer degradation and stability* 92, 898–905.
- Colin, X., Fayolle, B., Audouin, L., Verdu, J., 2007d. A non empirical model for the lifetime prediction of polymers exposed in oxidative environment, in: 233rd American Chemical Society National Meeting & Exposition. Chicago, United States, p. CDrom.
- Colin, X., Hassine, M.B., Nait-Abelaziz, M., 2019. CHEMO-MECHANICAL MODEL FOR PREDICTING THE LIFETIME OF EPDM RUBBERS. *Rubber Chemistry and Technology* 92, 722–748. <https://doi.org/10.5254/rct.19.81469>
- Coran, A.Y., 2003a. Chemistry of the vulcanization and protection of elastomers: A review of the achievements. *J. Appl. Polym. Sci.* 87, 24–30. <https://doi.org/10.1002/app.11659>
- Coran, A.Y., 2003b. Chemistry of the vulcanization and protection of elastomers: A review of the achievements. *J. Appl. Polym. Sci.* 87, 24–30. <https://doi.org/10.1002/app.11659>
- Coran, A.Y., 1994a. Vulcanization, in: *Science and Technology of Rubber*. Elsevier, pp. 339–385. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-051667-7.50012-3>
- Coran, A.Y., 1994b. Vulcanization, in: *Science and Technology of Rubber*. Elsevier, pp. 339–385. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-051667-7.50012-3>
- Cristiano, A., Marcellan, A., Keestra, B.J., Steeman, P., Creton, C., 2011. Fracture of model polyurethane elastomeric networks. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 49, 355–367.
- Dal, H., Kaliske, M., 2009a. A micro-continuum-mechanical material model for failure of rubber-like materials: Application to ageing-induced fracturing. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 57, 1340–1356. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2009.04.007>
- Dal, H., Kaliske, M., 2009b. A micro-continuum-mechanical material model for failure of rubber-like materials: Application to ageing-induced fracturing. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 57, 1340–1356. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2009.04.007>
- Dargazany, Roozbeh, Itskov, M., 2009. A network evolution model for the anisotropic Mullins effect in carbon black filled rubbers. *International Journal of Solids and Structures* 46, 2967–2977.

- Dargazany, R, Itskov, M., 2009. A network evolution model for the anisotropic Mullins effect in carbon black filled rubbers. *International Journal of Solids and Structures* 46, 2967–2977. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2009.03.022>
- De Almeida, 2014. Propriétés mécaniques et dégradation des élastomères EPDM chargés ATH (Matériaux). Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- De Almeida, A., Chazeau, L., Vigier, G., Marque, G., Goutille, Y., 2014. Influence of PE/PP ratio and ENB content on the degradation kinetics of γ -irradiated EPDM. *Polymer Degradation and Stability* 110, 175–183. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.08.029>
- Decker, C., Mayo, F.R., 1973. Aging and degradation of polyolefins. II. γ -initiated oxidations of atactic polypropylene. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 11, 2847–2877. <https://doi.org/10.1002/pol.1973.170111109>
- Decker, C., Mayo, F.R., Richardson, H., 1973. Aging and degradation of polyolefins. III. Polyethylene and ethylene–propylene copolymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 11, 2879–2898. <https://doi.org/10.1002/pol.1973.170111110>
- Delor-Jestin, F., 1996. Long Term Thermal and Photochemical Behavior of Elastomers For Applications in the Automotive Field. Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France.
- Diani, J., Le Tallec, P., 2019. A fully equilibrated microsphere model with damage for rubberlike materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 124, 702–713.
- Diani, J., Ortega, A.M., Gall, K., Kasprzak, S., Greenberg, A.R., 2008. On the relevance of the 8-chain model and the full-network model for the deformation and failure of networks formed through photopolymerization of multifunctional monomers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 46, 1226–1234.
- Dunn, J.R., Scanlan, J., 1961. Changes in the stress-strain properties of natural rubber vulcanizates during ageing. *Transactions of the Faraday Society* 57, 160–166.
- Ehrenstein, G.W., Pongratz, S., 2007. *Beständigkeit von Kunststoffen*. Bd. 2: ... Hanser, München.
- Flory, P.J., 1953. *Principles of polymer chemistry* Ithaca. Cornell University: New York, NY, USA.
- Flory, P.J., Rehner, J., 1943. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling. *The Journal of Chemical Physics* 11, 521–526. <https://doi.org/10.1063/1.1723792>
- Gent, A.N., Thomas, A.G., 1958. Forms for the stored (strain) energy function for vulcanized rubber. *Journal of Polymer Science* 28, 625–628.
- Ghosh, P., Katare, S., Patkar, P., Caruthers, J.M., Venkatasubramanian, V., Walker, K.A., 2003. Sulfur Vulcanization of Natural Rubber for Benzothiazole Accelerated

Formulations: From Reaction Mechanisms to a Rational Kinetic Model. *Rubber Chemistry and Technology* 76, 592–693. <https://doi.org/10.5254/1.3547762>

Gillen, K.T., Bernstein, R., Clough, R.L., Celina, M., 2006. Lifetime predictions for semi-crystalline cable insulation materials: I. Mechanical properties and oxygen consumption measurements on EPR materials. *Polymer Degradation and Stability* 91, 2146–2156. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.01.009>

Gillen, K.T., Clough, R.L., Wise, J., 1996. Prediction of Elastomer Lifetimes from Accelerated Thermal-Aging Experiments, in: Clough, R.L., Billingham, N.C., Gillen, K.T. (Eds.), *Polymer Durability, Advances in Chemistry*. American Chemical Society, Washington, DC, pp. 557–575. <https://doi.org/10.1021/ba-1996-0249.ch034>

Göktepe, S., Miehe, C., 2005. A micro–macro approach to rubber-like materials. Part III: The micro-sphere model of anisotropic Mullins-type damage. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 53, 2259–2283. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2005.04.010>

Guo, Q., Zaïri, F., 2020. A physically-based thermo-mechanical model for stretch-induced crystallizable rubbers: Crystallization thermodynamics and chain-network crystallization anisotropy. *International Journal of Plasticity* 131, 102724.

Ha-Anh, T., Vu-Khanh, T., 2005. Prediction of mechanical properties of polychloroprene during thermo-oxidative aging. *Polymer Testing* 24, 775–780. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2005.03.016>

Hamed, G.R., Zhao, J., 1999. Tensile behavior after oxidative aging of gum and black-filled vulcanizates of SBR and NR. *Rubber chemistry and technology* 72, 721–730.

Heinrich, G., Straube, E., Helmig, G., 1988. Rubber elasticity of polymer networks: Theories, in: *Polymer Physics*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 33–87. <https://doi.org/10.1007/BFb0024050>

Horgan, C.O., Murphy, J.G., 2009. On the volumetric part of strain-energy functions used in the constitutive modeling of slightly compressible solid rubbers. *International Journal of Solids and Structures* 46, 3078–3085. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2009.04.007>

Howse, S., Porter, C., Mengistu, T., Pazur, R.J., 2018. Experimental determination of the quantity and distribution of chemical crosslinks in unaged and aged natural rubber, part 1: Peroxide vulcanization. *Polymer Testing* 70, 263–274.

Howse, S., Porter, C., Mengistu, T., Petrov, I., Pazur, R.J., 2019. Experimental determination of the quantity and distribution of chemical crosslinks in unaged and aged natural rubber. II: A sulfur donor system. *Rubber Chemistry and Technology* 92, 513–530.

- Itskov, M., Knyazeva, A., 2016. A rubber elasticity and softening model based on chain length statistics. *International Journal of Solids and Structures* 80, 512–519.
- James, H.M., Guth, E., 1947. Theory of the increase in rigidity of rubber during cure. *The Journal of Chemical Physics* 15, 669–683.
- James, H.M., Guth, E., 1943. Theory of the Elastic Properties of Rubber. *The Journal of Chemical Physics* 11, 455–481. <https://doi.org/10.1063/1.1723785>
- Jernigan, R.L., Flory, P.J., 1969. Distribution functions for chain molecules. *The Journal of Chemical Physics* 50, 4185–4200.
- J.L.Bolland, 1946. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. I. The thermal oxidation of ethyl linoleate. *Proc. R. Soc. Lond. A* 186, 218–236. <https://doi.org/10.1098/rspa.1946.0040>
- Kaliske, M., Heinrich, G., 1999. An Extended Tube-Model for Rubber Elasticity: Statistical-Mechanical Theory and Finite Element Implementation. *Rubber Chemistry and Technology* 72, 602–632. <https://doi.org/10.5254/1.3538822>
- Kartout, C., 2016. Vieillissement thermo-oxydant et rupture d'un EPDM (Physique-chimie des matériaux). Université Pierre et Marie Curie.
- Kashi, S., Varley, R., De Souza, M., Al-Assafi, S., Di Pietro, A., de Lavigne, C., Fox, B., 2018. Mechanical, Thermal, and Morphological Behavior of Silicone Rubber during Accelerated Aging. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 57, 1687–1696. <https://doi.org/10.1080/03602559.2017.1419487>
- Khiêm, V.N., Itskov, M., 2017. An averaging based tube model for deformation induced anisotropic stress softening of filled elastomers. *International Journal of Plasticity* 90, 96–115.
- Kraus, G., 1963. Swelling of filler-reinforced vulcanizates. *Journal of Applied Polymer Science* 7, 861–871. <https://doi.org/10.1002/app.1963.070070306>
- Kraus, G., 1957. Degree of cure in filler-reinforced vulcanizates by the swelling method. *Rubber chemistry and technology* 30, 928–951.
- Kruželák, J., Hudec, I., Dosoudil, R., 2012. Influence of thermo-oxidative and ozone ageing on the properties of elastomeric magnetic composites. *Polymer degradation and stability* 97, 921–928.
- Kruželák, J., Sýkora, R., Hudec, I., 2016. Sulphur and peroxide vulcanisation of rubber compounds – overview. *Chemical Papers* 70. <https://doi.org/10.1515/chempap-2016-0093>
- Kuhn, W., Grün, F., 1942. Beziehungen zwischen elastischen Konstanten und Dehnungsdoppelbrechung hochelastischer Stoffe. *Kolloid-Zeitschrift* 101, 248–271. <https://doi.org/10.1007/BF01793684>

- Kuhn, W., Grun, F., 1942. Relationships between elastic constants and stretching double refraction of highly elastic substances. *Kolloid Z.* 101.
- Lake, G.J., 2003. Fracture mechanics and its application to failure in rubber articles. *Rubber chemistry and technology* 76, 567–591.
- Langley, N.R., 1969. Elastically Effective Strand Density in Polymer Networks. *Rubber Chemistry and Technology* 42, 1285–1293. <https://doi.org/10.5254/1.3539298>
- Langley, N.R., 1968. Elastically Effective Strand Density in Polymer Networks. *Macromolecules* 1, 348–352. <https://doi.org/10.1021/ma60004a015>
- Langley, N.R., Polmanteer, K.E., 1974. Relation of elastic modulus to crosslink and entanglement concentrations in rubber networks. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 12, 1023–1034. <https://doi.org/10.1002/pol.1974.180120601>
- Lavoie, S.R., Long, R., Tang, T., 2019. Modeling the mechanics of polymer chains with deformable and active bonds. *The Journal of Physical Chemistry B* 124, 253–265.
- Le Gac, P.Y., Broudin, M., Roux, G., Verdu, J., Davies, P., Fayolle, B., 2014. Role of strain induced crystallization and oxidative crosslinking in fracture properties of rubbers. *Polymer* 55, 2535–2542. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.03.023>
- Le Gac, P.Y., Celina, M., Roux, G., Verdu, J., Davies, P., Fayolle, B., 2016. Predictive ageing of elastomers: Oxidation driven modulus changes for polychloroprene. *Polymer Degradation and Stability* 130, 348–355.
- Le Gac, P.Y., Choqueuse, D., Melot, D., 2013. Description and modeling of polyurethane hydrolysis used as thermal insulation in oil offshore conditions. *Polymer Testing* 32, 1588–1593. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.10.009>
- Li, B., Bouklas, N., 2020. A variational phase-field model for brittle fracture in polydisperse elastomer networks. *International Journal of Solids and Structures* 182, 193–204.
- Llorente, M.A., Mark, J.E., 1980. Model Networks of End-Linked Poly(dimethylsiloxane) Chains. 8. Networks Having Cross-Links of Very High Functionality. *Macromolecules* 13, 681–685. <https://doi.org/10.1021/ma60075a038>
- Lorenz, O., Parks, C.R., 1961. The crosslinking efficiency of some vulcanizing agents in natural rubber. *Journal of Polymer Science* 50, 299–312.
- Lu, T., Wang, Z., Tang, J., Zhang, W., Wang, T., 2020. A pseudo-elasticity theory to model the strain-softening behavior of tough hydrogels. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 137, 103832.
- Mao, Y., Talamini, B., Anand, L., 2017. Rupture of polymers by chain scission. *Extreme Mechanics Letters* 13, 17–24.

- Marckmann, G., Verron, E., 2006. Comparison of Hyperelastic Models for Rubber-Like Materials. *Rubber Chemistry and Technology* 79, 835–858. <https://doi.org/10.5254/1.3547969>
- Marckmann, G., Verron, E., Gornet, L., Chagnon, G., Charrier, P., Fort, P., 2002. A theory of network alteration for the Mullins effect. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 50, 2011–2028. [https://doi.org/10.1016/S0022-5096\(01\)00136-3](https://doi.org/10.1016/S0022-5096(01)00136-3)
- Mark, J., Ngai, K., Graessley, W., Mandelkern, L., Samulski, E., Koenig, J., Wignall, G., 2004. *Physical Properties of Polymers*.
- Mark, J.E., Erman, B., 2007. *Rubberlike elasticity: a molecular primer*. Cambridge University Press.
- Mark, J.E., Tang, M.-Y., 1984. Dependence of the elastomeric properties of bimodal networks on the lengths and amounts of the short chains. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 22, 1849–1855.
- Mark, J.E., Tang, M.Y., 1984. Dependence of the elastomeric properties of bimodal networks on the lengths and amounts of the short chains. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics* 22, 1849–1855.
- Mayo, F.R., 1960. Some New Ideas on Oxidation. *Ind. Eng. Chem.* 52, 614–618. <https://doi.org/10.1021/ie50607a035>
- Meyer, Kurt H., Ferri, C., 1935. Sur l'élasticité du caoutchouc. *Helvetica Chimica Acta* 18, 570–589. <https://doi.org/10.1002/hlca.19350180176>
- Meyer, Kurt H, Ferri, C., 1935. Sur l'élasticité du caoutchouc. *Helvetica Chimica Acta* 18, 570–589. <https://doi.org/10.1002/hlca.19350180176>
- Meyer, K.H., Susich, G. v, Valko, E., 1932. Die elastischen Eigenschaften der organischen Hochpolymeren und ihre kinetische Deutung. *Kolloid-Zeitschrift* 59, 208–216.
- Miehe, C., 2004. A micro-macro approach to rubber-like materials?Part I: the non-affine micro-sphere model of rubber elasticity. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 52, 2617–2660. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2004.03.011>
- Miehe, C., Göktepe, S., 2005. A micro–macro approach to rubber-like materials. Part II: The micro-sphere model of finite rubber viscoelasticity. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 53, 2231–2258. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2005.04.006>
- Miehe, C., Göktepe, S., Lulei, F., 2004. A micro-macro approach to rubber-like materials - Part I: The non-affine micro-sphere model of rubber elasticity. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 52, 2617–2660. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2004.03.011>

- Mohammadi, H., Dargazany, R., 2019. A micro-mechanical approach to model thermal induced aging in elastomers. *International Journal of Plasticity* 118, 1–16.
- Mohammadi, H., Morovati, V., Poshtan, E., Dargazany, R., 2020. Understanding decay functions and their contribution in modeling of thermal-induced aging of cross-linked polymers. *Polymer Degradation and Stability* 175, 109108.
- Mooney, M., 1940. A Theory of Large Elastic Deformation. *Journal of Applied Physics* 11, 582–592. <https://doi.org/10.1063/1.1712836>
- Morse, P.M., 1929. Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels. *Physical Review* 34, 57–64. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.34.57>
- Mullins, L., 1956. Determination of degree of crosslinking in natural rubber vulcanizates. Part I. *Journal of Polymer Science* 19, 225–236.
- Nait Abdelaziz, M., Ayoub, G., Colin, X., Benhassine, M., Mouwakeh, M., 2019. New developments in fracture of rubbers: Predictive tools and influence of thermal aging. *International Journal of Solids and Structures* 165, 127–136. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2019.02.001>
- Neuhaus, C., Lion, A., Johlitz, M., Heuler, P., Barkhoff, M., Duisen, F., 2017. Fatigue behaviour of an elastomer under consideration of ageing effects. *International Journal of Fatigue* 104, 72–80.
- Ogden, R.W., 1972. Large Deformation Isotropic Elasticity - On the Correlation of Theory and Experiment for Incompressible Rubberlike Solids. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 326, 565–584. <https://doi.org/10.1098/rspa.1972.0026>
- Planes, E., 2008a. Influence des charges sur l'évolution des propriétés mécaniques des EPDM chargés lors de leur vieillissement par irradiation (Matériaux). Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- Planes, E., 2008b. Influence des charges sur l'évolution des propriétés mécaniques des EPDM chargés lors de leur vieillissement par irradiation (Matériaux). Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- Planes, E., Chazeau, L., Vigier, G., Fournier, J., 2009a. Evolution of EPDM networks aged by gamma irradiation – Consequences on the mechanical properties. *Polymer* 50, 4028–4038. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.06.036>
- Planes, E., Chazeau, L., Vigier, G., Fournier, J., 2009b. Evolution of EPDM networks aged by gamma irradiation – Consequences on the mechanical properties. *Polymer* 50, 4028–4038. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.06.036>
- Planes, E., Chazeau, L., Vigier, G., Fournier, J., Stevenson-Royaud, I., 2010a. Influence of fillers on mechanical properties of ATH filled EPDM during ageing by gamma

irradiation. *Polymer Degradation and Stability* 95, 1029–1038. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.008>

Planes, E., Chazeau, L., Vigier, G., Stuhldreier, T., 2010b. Influence of silica fillers on the ageing by gamma radiation of EPDM nanocomposites. *Composites Science and Technology* 70, 1530–1536. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.05.010>

Plazek, D.J., 1966. Effect of crosslink density on the creep behavior of natural rubber vulcanizates. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* 4, 745–763. <https://doi.org/10.1002/pol.1966.160040507>

Pourmand, P., Hedenqvist, M.S., Furo, I., Gedde, U.W., 2017. Deterioration of highly filled EPDM rubber by thermal ageing in air: Kinetics and non-destructive monitoring. *Polymer Testing* 64, 267–276.

Pubellier, P., 2017a. Influence of micrometric filler particles on the ageing of polymer-based composites (Theses). Université Paris-Est.

Pubellier, P., 2017b. Influence de charges micrométriques sur le vieillissement de composites à matrice polymère (Sciences des Matériaux). Université Paris Est.

Rincon-Rubio, L.M., Fayolle, B., Audouin, L., Verdu, J., 2001. A general solution of the closed-loop kinetic scheme for the thermal oxidation of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* 74, 177–188. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00154-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00154-9)

Rivaton, A., Cambon, S., Gardette, J.-L., 2005a. Radiochemical ageing of EPDM elastomers. 2. Identification and quantification of chemical changes in EPDM and EPR films c-irradiated under oxygen atmosphere. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 227, 343–356. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.09.008>

Rivaton, A., Cambon, S., Gardette, J.-L., 2005b. Radiochemical ageing of EPDM elastomers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 227, 343–356. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.09.008>

Rivaton, A., Cambon, S., Gardette, J.-L., 2005c. Radiochemical ageing of EPDM elastomers. 3. Mechanism of radiooxidation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 227, 357–368. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.09.009>

Rivaton, A., Cambon, S., Gardette, J.-L., 2005d. Radiochemical ageing of EPDM elastomers. 3. Mechanism of radiooxidation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 227, 357–368. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.09.009>

Rivaton, A., Cambon, S., Gardette, J.-L., 2005e. Radiochemical ageing of EPDM elastomers. 2. Identification and quantification of chemical changes in EPDM and EPR

films c-irradiated under oxygen atmosphere. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 227, 343–356. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.09.008>

Rivlin, R.S., 1948. Large Elastic Deformations of Isotropic Materials. IV. Further Developments of the General Theory. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 241, 379–397. <https://doi.org/10.1098/rsta.1948.0024>

Rivlin, R.S., Saunders, D.W., 1951. Large elastic deformations of isotropic materials VII. Experiments on the deformation of rubber. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 243, 251–288.

Rodriguez, A.K., Mansoor, B., Ayoub, G., Colin, X., Benzerga, A.A., 2020. Effect of UV-aging on the mechanical and fracture behavior of low density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability* 180, 109185.

Shabani, A., 2013. Thermal and Radiochemical Aging of neat and ATH filled EPDM: Establishment of Structure/Property Relationships (Mécanique-Matériaux). *École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers*.

Sidi, A., 2016. Etude de la dégradation radiolytique de polymères constitutifs de câbles contrôle/commande K1 en ambiance nucléaire (Chimie-Physique). *Université Blaise Pascal*.

Smith, S.B., Cui, Y., Bustamante, C., 1996. Overstretching B-DNA: the elastic response of individual double-stranded and single-stranded DNA molecules. *Science* 271, 795–799.

Talamini, B., Mao, Y., Anand, L., 2018. Progressive damage and rupture in polymers. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 111, 434–457.

Tehrani, M., Sarvestani, A., 2017. Effect of chain length distribution on mechanical behavior of polymeric networks. *European Polymer Journal* 87, 136–146.

Tobolsky, A.V., Metz, D.J., Mesrobian, R.B., 1950. Low Temperature Autoxidation of Hydrocarbons: the Phenomenon of Maximum Rates^{1,2}. *J. Am. Chem. Soc.* 72, 1942–1952. <https://doi.org/10.1021/ja01161a023>

Tomer, N.S., Delor-Jestin, F., Singh, R.P., Lacoste, J., 2007. Cross-linking assessment after accelerated ageing of ethylene propylene diene monomer rubber. *Polymer degradation and stability* 92, 457–463.

Trapper, P., Volokh, K.Y., 2010. Modeling dynamic failure in rubber. *Int J Fract* 162, 245–253. <https://doi.org/10.1007/s10704-010-9448-y>

Treloar, L.R.G., 1975. *The physics of rubber elasticity*.

- Treloar, L.R.G., 1946. The elasticity of a network of long-chain molecules. — III. *Trans. Faraday Soc.* 42, 83–94. <https://doi.org/10.1039/TF9464200083>
- Tsunoda, K., Busfield, J.J.C., Davies, C.K.L., Thomas, A.G., 2000. Effect of materials variables on the tear behaviour of a non-crystallising elastomer. *Journal of Materials Science* 35, 5187–5198. <https://doi.org/10.1023/A:1004860522186>
- Valentín, J.L., Carretero-González, J., Mora-Barrantes, I., Chassé, W., Saalwächter, K., 2008. Uncertainties in the Determination of Cross-Link Density by Equilibrium Swelling Experiments in Natural Rubber. *Macromolecules* 41, 4717–4729. <https://doi.org/10.1021/ma8005087>
- Vernerey, F.J., Brighenti, R., Long, R., Shen, T., 2018. Statistical damage mechanics of polymer networks. *Macromolecules* 51, 6609–6622.
- Visakh, P.M., Thomas, S. (Eds.), 2013. *Advances in elastomers. 2: Composites and nanocomposites, Advanced structured materials.* Springer, Berlin.
- Volokh, K., 2007a. Hyperelasticity with softening for modeling materials failure. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 55, 2237–2264. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2007.02.012>
- Volokh, K., 2007b. Hyperelasticity with softening for modeling materials failure. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 55, 2237–2264. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2007.02.012>
- Volokh, K.Y., 2017. Loss of ellipticity in elasticity with energy limiters. *European Journal of Mechanics - A/Solids* 63, 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.euromechsol.2016.10.003>
- Volokh, K.Y., 2014a. On Irreversibility and Dissipation in Hyperelasticity With Softening. *Journal of Applied Mechanics* 81, 074501. <https://doi.org/10.1115/1.4026853>
- Volokh, K.Y., 2014b. On Irreversibility and Dissipation in Hyperelasticity With Softening. *Journal of Applied Mechanics* 81, 074501. <https://doi.org/10.1115/1.4026853>
- Volokh, K.Y., 2013a. REVIEW OF THE ENERGY LIMITERS APPROACH TO MODELING FAILURE OF RUBBER. *Rubber Chemistry and Technology* 86, 470–487. <https://doi.org/10.5254/rct.13.87948>
- Volokh, K.Y., 2013b. REVIEW OF THE ENERGY LIMITERS APPROACH TO MODELING FAILURE OF RUBBER. *Rubber Chemistry and Technology* 86, 470–487. <https://doi.org/10.5254/rct.13.87948>
- Volokh, K.Y., 2010a. On modeling failure of rubber-like materials. *Mechanics Research Communications* 37, 684–689. <https://doi.org/10.1016/j.mechrescom.2010.10.006>
- Volokh, K.Y., 2010b. On modeling failure of rubber-like materials. *Mechanics Research Communications* 37, 684–689. <https://doi.org/10.1016/j.mechrescom.2010.10.006>

- Wall, F.T., Flory, P.J., 1951. Statistical Thermodynamics of Rubber Elasticity. *The Journal of Chemical Physics* 19, 1435–1439. <https://doi.org/10.1063/1.1748098>
- Wang, M.C., Guth, E., 1952. Statistical Theory of Networks of Non-Gaussian Flexible Chains. *The Journal of Chemical Physics* 20, 1144–1157. <https://doi.org/10.1063/1.1700682>
- White, J.R., Shyichuk, A.V., 2007. Macromolecular scission and crosslinking rate changes during polyolefin photo-oxidation. *Polymer degradation and stability* 92, 1161–1168.
- Xiao, R., Mai, T.-T., Urayama, K., Gong, J.P., Qu, S., 2021. Micromechanical modeling of the multi-axial deformation behavior in double network hydrogels. *International Journal of Plasticity* 137, 102901.
- Yeoh, O.H., 1993. Some Forms of the Strain Energy Function for Rubber. *Rubber Chemistry and Technology* 66, 754–771. <https://doi.org/10.5254/1.3538343>
- Yu, H., Wall, L.A., 1965. Radiolytic Stress Relaxation of an Ethylene-Propylene Copolymer1. *The Journal of Physical Chemistry* 69, 2072–2078.
- Zhong, D., Xiang, Y., Yin, T., Yu, H., Qu, S., Yang, W., 2019. A physically-based damage model for soft elastomeric materials with anisotropic Mullins effect. *International Journal of Solids and Structures* 176–177, 121–134.

Chapitre V : Modélisation chemo-mécanique du vieillissement thermique des isolants en EPDM

Dans le présent chapitre nous présentons les mécanismes réactionnels de la thermo-oxydation des matrices EPDM à l'échelle moléculaire. Différents schémas mécanistiques de stabilisation seront discutés. Un schéma mécanistique regroupant l'ensemble des réactions d'oxydation et de stabilisation est défini et correspond au modèle cinétique de la thermo-oxydation des isolants en EPDM.

Le modèle cinétique est couplé aux modèles mécaniques présentés dans le chapitre précédent, et les résultats des simulations obtenus y sont discutés. Quelques points d'amélioration sont également proposés en perspective.

I. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de proposer une modélisation chemo-mécanique, plus précisément, de proposer une modélisation cinétique du vieillissement thermique de l'EPDM industriel couplé à une modélisation mécanique. En effet, le modèle cinétique permet de nous renseigner sur les évolutions moléculaires, tel que les évolutions des différentes espèces chimiques au cours du vieillissement, ainsi que d'évaluer le nombre d'actes de réticulations et de scissions de chaînes, permettant donc de suivre la densité de CEA du réseau macromoléculaire au cours du vieillissement. Cette dernière grandeur, tel que décrit dans le précédent chapitre est une donnée d'entrée des modèles mécaniques qui permettent de prédire le comportement mécanique ainsi que propriétés à rupture au cours du vieillissement. Ce travail va permettre finalement de proposer un modèle chemo-mécanique complet pouvant être considéré comme un outil d'estimation de la durée de vie des isolants EPDM en ambiance nucléaire.

Cette problématique complexe fait l'objet de beaucoup d'efforts de recherche scientifique depuis quelques décennies. En effet, celle-ci fait intervenir différents mécanismes physico-chimiques comme par exemple l'oxydation de la matrice polymère, ou la consommation chimique et la perte physique par évaporation des antioxydants. Certaines questions restent en suspens et n'ont pas encore été soulevées, tel que celles liées à l'existence d'un effet de synergie ou d'antagonisme lors de l'utilisation de mélange d'antioxydants phénol (famille des Irganox) et amine encombré (dit HAS ou HALS pour Hindered Amine Light Stabilisé).

Pour décrire le mécanisme général d'oxydation de l'EPDM industriel, il faut tenir compte de l'ensemble des réactions chimiques intervenant directement ou indirectement dans le processus d'oxydation. En d'autres termes, il faut tenir compte des réactions d'oxydation des macromolécules EPDM, des réactions de stabilisation par les phénols, des réactions de stabilisation par les amines HALS, ainsi que des réactions de scission et de réticulation des chaînes. Les mécanismes physico-chimiques sont transcrits sous forme de réactions chimiques élémentaires faisant intervenir des

paramètres cinétiques associés aux différentes réactions et groupement chimique, ces paramètres étant identifiés expérimentalement par méthode inverse.

Nos motivations sont fondées sur le fait que l'utilisation de la pseudo loi d'Arrhenius sur un large intervalle de température est très critiquées par la communauté scientifique (BERNSTEIN and LEE, 1975; Bernstein and Lee, 1975; Celina et al., 2005a; Gillen et al., 1997; Nadjat Khelidj, 2006; Kramer and Koppelman, 1986; Langlois et al., 1993). Cette méthode est décriée pour deux principales raisons :

- Certains travaux ont démontré que l'énergie d'activation globale d'un phénomène telle que la thermo-oxydation ne suivait pas une évolution linéaire avec la température (cf. Figure V-1),
- Les actes chimiques élémentaires entrant dans le processus de leurs sommes n'y obéissent pas forcément. Autrement dit, la somme d'exponentielles n'est pas égale à l'exponentielle de la somme.

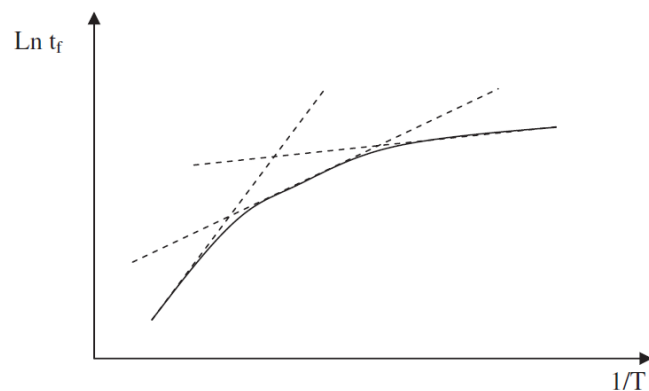


Figure V-1. Hypothèse selon Audouin et al. (Audouin et al., 2007) de l'évolution générale d'un graphe d'Arrhenius sur une large plage de température de vieillissement.

Pour mieux illustrer nos propos, prenant l'exemple d'une estimation de la durée de vie basée sur une approche empirique utilisant la loi d'Arrhenius :

$$t_f = t_{f_0} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (V.1)$$

Avec t_f le temps de fin de vie, t_{f_0} et E des paramètres caractéristiques du matériau, R et T respectivement la constante des gaz parfaits et la température absolue.

À partir de nos résultats expérimentaux de l'EPDM02, nous connaissons les valeurs de fin de vie du matériau aux températures 150,130 et 110°C. Noter que nous avons choisi l'EPDM02 par rapport à l'EPDM01 en raison du plus grand nombre de températures d'exposition où une fragilisation/fin de vie est observée, ici à 150,130 et 110°C. Ainsi, nous pouvons construire le diagramme d'Arrhenius tel que représenté sur la Figure V-2.

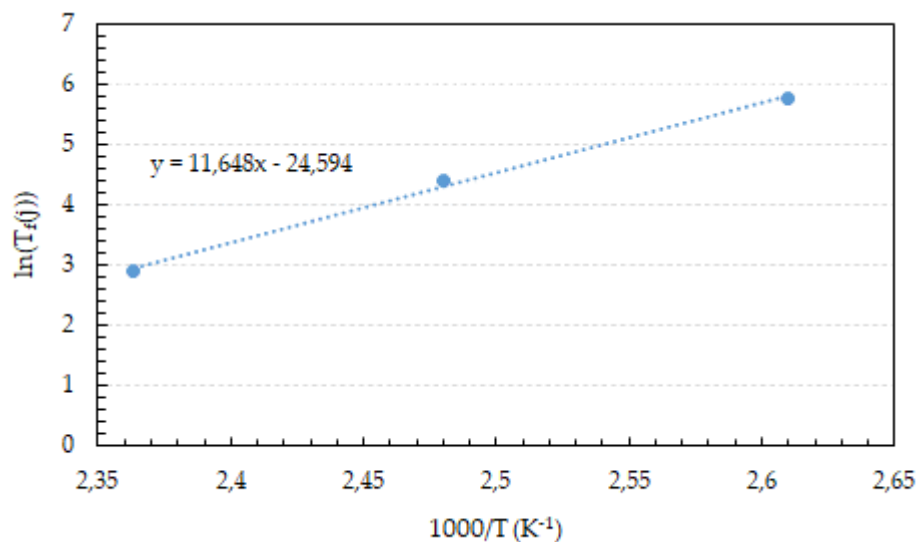


Figure V-2. Graphe d'Arrhenius de la durée de vie de l'EPDM02 en fonction de la température

L'extrapolation linéaire de la courbe d'Arrhenius à une plus faible température comme 55°C, température correspondant aux conditions thermiques maximales dans le bâtiment réacteur, donne une durée de vie de l'EPDM02 estimé à environ 150ans. À plus faible température 30°C, correspondant aux conditions normales de service de l'isolant, la durée de vie cette fois-ci est estimée à plus de 2800ans.

Dans la littérature il est cité des cas de matériaux non Arrhensiens. Prenons l'exemple du Polyéthylène non stabilisé qui possède certaines similitudes avec l'EPDM par le fait que l'EPDM est constitué de séquences éthylènes. Il a été montré que l'énergie

d'activation associée au temps de fragilisation t_f diminue pour des températures inférieures à 80°C. Rapporté à notre étude, les résultats obtenus à travers l'extrapolation de la loi d'Arrhenius à des températures inférieures à 80°C aboutissent donc forcément à des divergences des prédictions, ce qui explique en partie la valeur sans doute surestimée de 2800ans obtenus à 30°C. Cette brève analyse démontre les limites, et les dangers de l'utilisation de la loi d'Arrhenius, sur une large plage de températures pour la prédiction de la DDV des isolants en EPDM.

Afin de construire un modèle de durée de vie de nos EPDM, on se place ici dans le cadre d'une approche multi échelles non empirique, intégrant une modélisation cinétique, basée sur la connaissance des mécanismes physico-chimiques, responsables de la dégradation du réseau macromoléculaire, et une modélisation mécanique reliant ces évolutions microstructurales au comportement macroscopique et au critère de fin de vie des isolant en EPDM.

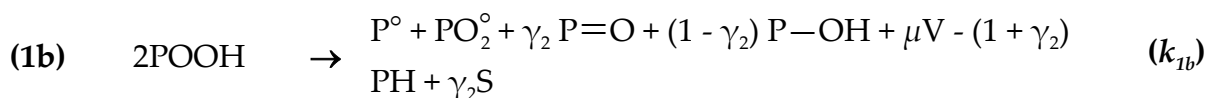
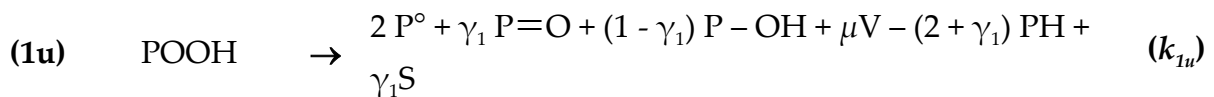
II. Modélisation cinétique de la thermo-oxydation d'une matrice EPDM

Le mécanisme radicalaire de thermo-oxydation d'un polymère hydrocarboné est divisé en trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison. Bolland et Gee (Bolland, 1950, 1948; Bolland and Gee, 1946a, 1946b; Bolland and Ten Have, 1947a, 1947b; J.L.Bolland, 1946) furent parmi les premiers à proposer un schéma mécanistique expliquant la dégradation oxydative des élastomères. Depuis, de nombreux travaux ont permis d'enrichir et d'étendre ce schéma à différentes familles de polymères.

EDF R&D a menée différentes études sur le sujet, les dernières en date sont celles de M.Ben Hassine (Ben Hassine, 2013) et de W.Bannouf (Bannouf, 2014). Dans ces travaux, il a été fait l'hypothèse que l'EPDM suit un schéma d'oxydation proche du polyéthylène qui a été préalablement établi (Colin et al., 2007e). Ce dernier a été étendu aux terpolymères EPDM en particulier en incorporant les réactions de terminaison entre les radicaux et les doubles liaisons portées par la séquence Diène de l'EPDM.

Dans les mécanismes présentés par la suite, on fera l'hypothèse que le site oxydable (PH) correspond à un site moyen entre les sites oxydables issus des séquences éthylènes (E) et propylènes (P) de l'EPDM. On appellera par la suite P° le radical issu de l'arrachement de l'hydrogène H du site oxydable PH.

La littérature (Achimsky et al., 1997; Audouin et al., 2000; Benson, 1964; Brown and Fish, 1969, 1969; Brown, 1995; Iring et al., 1978; Setnescu et al., 1998; J. Verdu, 2012) s'accorde à dire que la principale source de radicaux est la décomposition thermique des hydroperoxydes POOH, eux-mêmes formés par la réaction en P° et l'oxygène. On notera ici le caractère en "boucle fermée" de l'oxydation, autrement dit les réactions d'oxydation produisent leur propre amorceur. On partira de l'hypothèse qu'il existe toujours des POOH en début d'exposition, sachant qu'ils peuvent être formés lors de la phase de mise en forme. D'après cette même littérature, la décomposition des hydroperoxydes s'opère selon deux modes, décomposition unimoléculaire et bimoléculaire :



k_{1i} sont les constantes de vitesses, γ_i sont les rendements des réactions concernées et S le nombre (concentration) de coupures de chaînes.

Les deux types de décompositions (unimoléculaire et bimoléculaire) coexistent au cours de la thermo-oxydation d'un polymère. Toutefois, il est établi qu'aux températures élevées la décomposition unimoléculaire est favorisée (Achimsky, 1996), et inversement lorsque les températures sont faibles. Ainsi, la vitesse de décomposition thermique bimoléculaire est relativement lente par rapport à la décomposition unimoléculaire (Colin et al., 2003). Les constantes de vitesses sont déterminées par méthode inverse et sont disponibles dans la littérature (Bannouf, 2014; Colin et al., 2019; J. Verdu, 2012).

Au contraire des coupures de chaîne S formées à l'étape d'amorçage, les radicaux sont très réactifs vis à vis de l'oxygène. Ainsi, les molécules d'oxygène dissoutes dans le polymère réagissent très vite, et indépendamment de la température, avec les radicaux alkyles (P°) formés lors de l'étape d'amorçage, conduisant donc à la formation de radicaux peroxyles PO_2° :

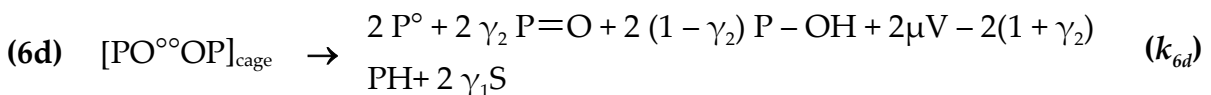
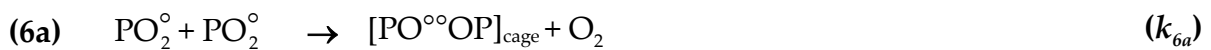
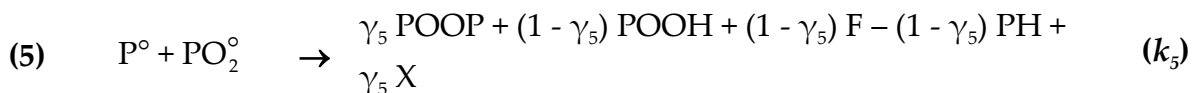
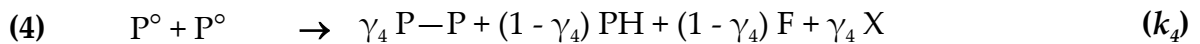


Dans un second temps, le macroradical peroxy PO_2° créé va réagir avec les macromolécules EPDM (PH) en leur arrachant un atome d'hydrogène, créant ainsi un nouveau macroradical alkyle P° et un hydroperoxyde POOH. Ce dernier, va intégrer le processus d'amorçage créant ainsi un mécanisme réactionnel en chaîne :



Cette étape est relativement lente par rapport à l'étape précédente (2).

Les radicaux présents dans le substrat polymère, c'est-à-dire les peroxyles PO_2° et les alkyles P° , vont interagir entre eux : $P^\circ + P^\circ$, $P^\circ + PO_2^\circ$, $PO_2^\circ + PO_2^\circ$. Ces interactions impliquent différentes réactions chimiques de terminaisons :



Avec X le nombre (concentration) d'actes de réticulation. On retiendra ici que si les actes associés aux coupures de chaîne sont essentiellement formés en amorçage, ceux associés aux réticulations sont formés dans les réactions dites de terminaison.

La présence d'ENB dans les EPDM est motivée principalement par le fait qu'ils facilitent et améliorent l'étape de réticulation lors de la mise en œuvre du matériau. Toutefois, les radicaux créés lors de l'oxydation des chaînes polymères, engendre une interaction entre les doubles liaisons de l'ENB et les radicaux créés lors de l'oxydation, pouvant être une source importante d'acte de réticulation. Ainsi, tenir compte de l'addition des radicaux issus de l'oxydation des chaînes polymère semble nécessaire dans la modélisation cinétique :



Les différents termes intervenant dans l'ensemble des réactions élémentaires du schéma mécanistique d'oxydation de la matrice EPDM sont résumés dans le Tableau V-1.

Paramètres	Attribution
POOH	Hydroperoxyde
P°	Radical alkyl
PO ₂ °	Radical peroxyde
P=O	Fonction carbonyle
P-OH	Fonction alcool
PH	Hydrogène de la matrice EPDM
P-P	Macromolécule réticulé
POOP	Peroxyde
O ₂	Dioxygène
F	Double liaison carbone-carbone
F _{ENB}	Double liaison carbone-carbone de la fonction 5-éthylène-2-norbornène
V	Produits volatils
γ ₁	Rendement de décomposition des hydroperoxydes par décomposition unimoléculaire
γ ₂	Rendement de décomposition des hydroperoxydes par décomposition bimoléculaire
γ ₄	Rendement de formation des P-P
γ ₅	Rendement de formation des POOP
μ	Rendement moyen de formation de produits volatils

Tableau V-1. Définition des différents paramètres utilisés dans le schéma mécanistique de thermo-oxydation d'une matrice EPDM.

III. Modélisation cinétique de la thermo-oxydation d'un EPDM Stabilisé

L'efficacité des stabilisants dépend de certains paramètres propres à leurs structures chimiques. Les plus importants sont leurs vitesses de réaction, leurs encombrements stériques, ainsi que leurs volatilités aux températures de fonctionnement.

Les antioxydants opèrent selon deux modes de stabilisation : le premier consiste à capturer les radicaux libres, bloquant en conséquence la propagation de l'oxydation. Le second mode agit en décomposant les hydroperoxydes selon une voie sécurisée, retardant ainsi l'amorçage de l'oxydation. Les stabilisants les plus couramment employés sont les phénols et les amines encombrés HALS.

Dans le cas où la coloration du matériau ne pose pas de problème, le noir de carbone est souvent employé lors de la mise en œuvre du matériau, aussi bien pour des raisons économiques que pour ces propriétés de renfort. Toutefois, la présence de groupements oxygénés (hydroxyles, quinones etc.) sur la surface des particules de charge lui confèrent des propriétés stabilisantes significatives, accentuées lorsque la dispersion des particules de noir de carbone dans la matrice EPDM est correctement réalisée. Ainsi, les charges de noir de carbone peuvent jouer un rôle non négligeable dans la stabilisation de l'EPDM envers l'oxydation.

D'une manière générale, les industriels incorporent un mélange de différents antioxydants, chacun réagissant selon une voie différente, pour inhiber et ralentir l'oxydation des chaînes macromoléculaires.

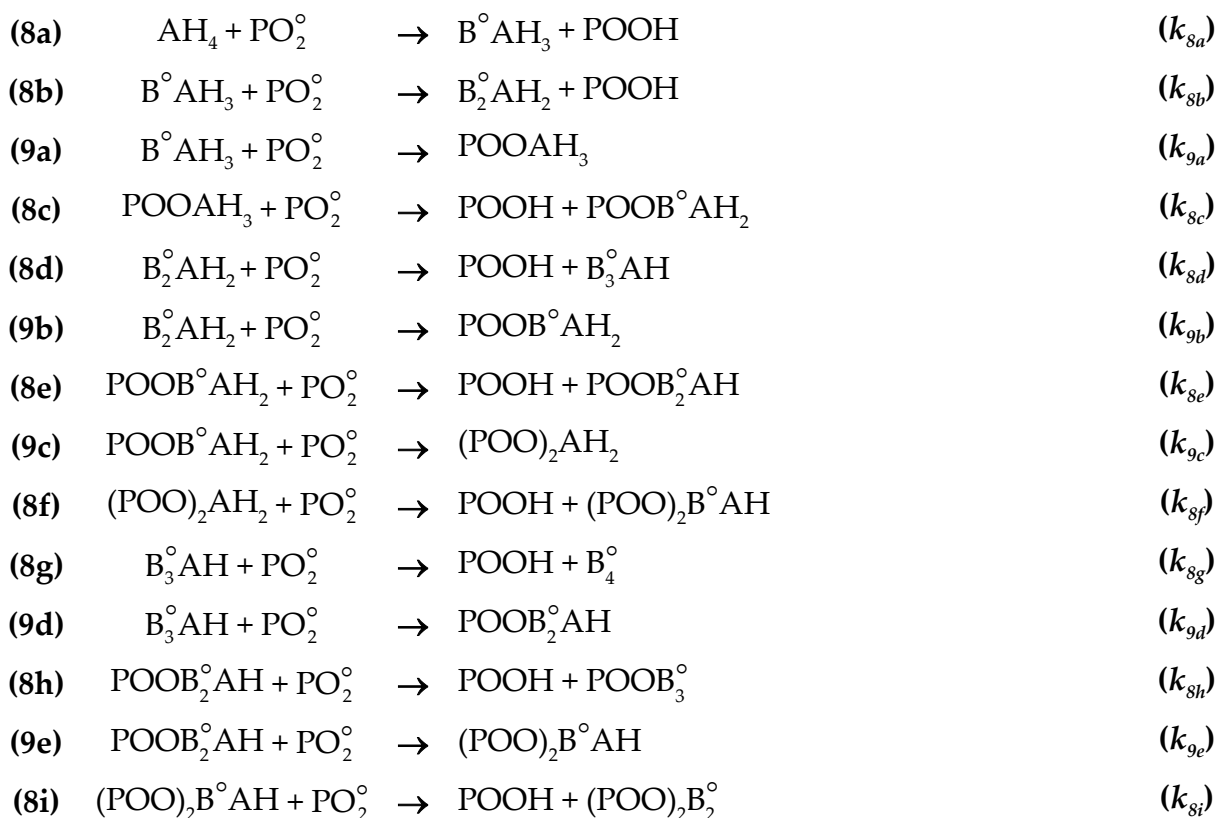
III.1. Stabilisation par les phénols

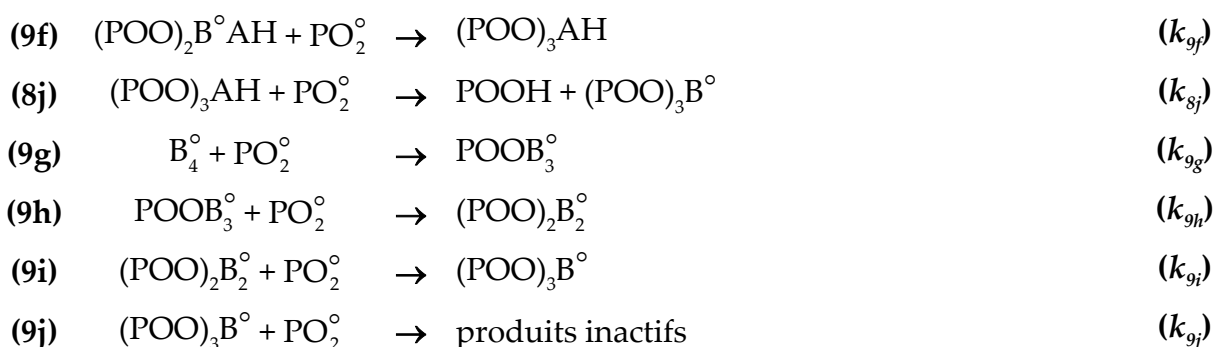
Les antioxydants phénoliques font partie de la famille des capteurs de radicaux. Leurs mécanismes de stabilisation sont maintenant clairement établis : les radicaux

peroxydes PO_2° arrachent un atome d'hydrogène labile aux groupements phénoliques AH et créent des hydroperoxydes POOH. Cette réaction entraîne l'isomérisation du radical restant A° en un radical plus stable B° qui réagit une nouvelle fois avec les radicaux issus de l'oxydation PO_2° libérant des produits inactifs, ne propageant donc pas l'oxydation. Ce mécanisme réactionnel des phénols peut être traduit sous la forme des mécanismes élémentaires suivants :



Il existe de nombreux types de phénols que l'on peut différencier par leurs fonctionnalités : des phénols mono-, bi- et tétrafonctionnels. Les stabilisants phénoliques les plus communément employés dans la formulation des câbles utilisés en ambiance nucléaire sont les 2,4-di-ter-butylphénol et l'Irganox 1010. Ce dernier possède quatre fonctions stabilisantes AH, ses réactions de stabilisation peuvent être schématisées comme suit (Bannouf, 2014) :

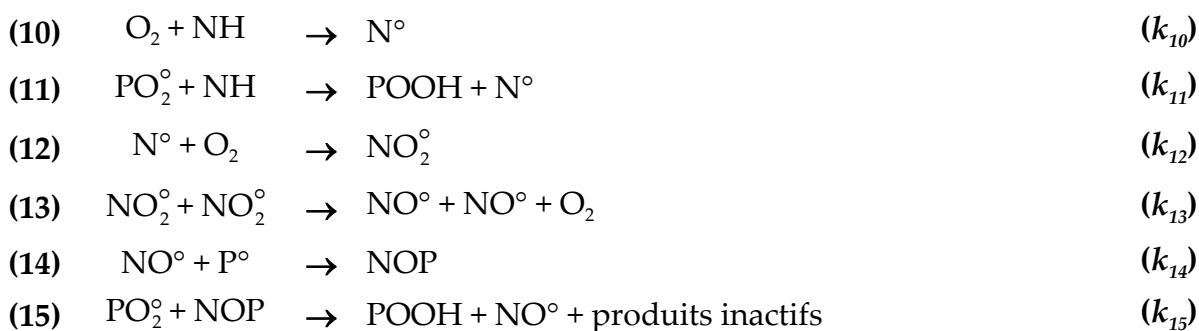




Où AH_4 , $\text{B}^\circ\text{AH}_3$, POOAH_3 , $\text{B}_2^\circ\text{AH}_2$, $\text{POOB}^\circ\text{AH}_2$, $(\text{POO})_2\text{AH}_2$, $\text{B}_3^\circ\text{AH}$, $\text{POOB}_2^\circ\text{AH}$, $(\text{POO})_2\text{B}^\circ\text{AH}$, $(\text{POO})_3\text{AH}$, POOB_3° , $(\text{POO})_2\text{B}_2^\circ$, $(\text{POO})_3\text{B}^\circ$ et B_4° sont respectivement l'antioxydant phénolique tétrafonctionnel et ses différents produits de réaction de fonctionnalité décroissante (Bannouf, 2014).

III.2. Stabilisation par les HALS

En présence d'oxygène les amines à encombrement stérique (HALS : Hindered Amine Light Stabilisers) se transforment rapidement en radicaux nitroxyles NO° , ces derniers étant la forme active du stabilisant. Le mécanisme réactionnel de ce type de stabilisant a fait l'objet de nombreuses études (Carlsson et al., 1982; Chakraborty, 1980; Denisov, 1989; Faucitano et al., 1984; Gugumus, 1993; Klemchuk and Gande, 1988; Sedlar et al., 1982; Zaharescu et al., 2000), suggérant différents schémas réactionnels des radicaux et de régénération des fonctions stabilisantes. Le schéma mécanistique général de l'action des HALS peut être résumé comme suit :



Les différentes espèces réactives intervenant dans la stabilisation par les HALS sont résumées dans le Tableau V-2.

Abréviation	Attribution
NH	Hydrogène d'une amine encombrée
N°	Radical aminyl
NO°	Radical nitroxyl
NO ₂ °	Radical aminoperoxy
NOP	Amine alkyl hydroxyl

Tableau V-2. Attribution des abréviations du schéma mécanistique de stabilisation des HALS

IV. Système d'équations différentielles des différentes espèces réactives

Les schémas mécanistiques présentés en section II et 0 de ce chapitre, sont retranscrits sous forme d'équations différentielles régissant l'évolution temporelle des différentes espèces chimiques, intervenant dans le mécanisme de thermo-oxydation des isolants EPDM. Toutefois, il faut noter que certaines hypothèses simplificatrices sont admises, et notamment :

- La diffusion des espèces volatiles est instantanée, n'intervenant donc pas dans les calculs (V et H₂O) ;
- La vitesse de diffusion des espèces macromoléculaires (POOH, P°, PO₂°, PH) est intégrée dans les constantes de vitesse lorsque ces espèces sont des réactifs ;
- La perte physique par évaporation ou exsudation des anti-oxydants est négligée ;
- Les stabilisants phénoliques sont de type monofonctionnel i.e. toutes les fonctions AH ont la même réactivité même si elles sont portées par une molécule tétrafonctionnelle;
- L'effet stabilisants des charges, en particulier l'effet associé au noir de carbone, n'est pas pris en compte.

Ainsi, la cinétique de thermo-oxydation des isolants en EPDM peut être suivie à travers le système d'équations différentielles suivant :

$$\begin{aligned} \frac{d[POOH]}{dt} &= -k_{1u}[POOH] - 2k_{1b}[POOH]^2 + k_3[PO_2^\circ][PH] + (1-\gamma_5)k_5[P^\circ] \\ &+ [PO_2^\circ] + k_8[AH][PO_2^\circ] + k_{11}[NH][PO_2^\circ] - k_{15}[NOP][PO_2^\circ] \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[P^\circ]}{dt} &= 2k_{1u}[POOH] + k_{1b}[POOH]^2 - k_2[O_2][P^\circ] + k_3[PO_2^\circ][PH] - 2k_4[P^\circ]^2 \\ &- k_5[P^\circ][PO_2^\circ] + 2k_{6d}[PO^\circ OP]_{cage} + k_{7b}[PO_2^\circ][F_{ENB}] - k_{14}[NO^\circ][P^\circ] \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[PO_2^\circ]}{dt} &= k_{1b}[POOH]^2 + k_2[O_2][P^\circ] - k_3[PO_2^\circ][PH] - k_5[P^\circ][PO_2^\circ] - 2k_{6a} \\ &[PO_2^\circ]^2 - k_{7b}[PO_2^\circ][F_{enb}] - k_8[AH][PO_2^\circ] - k_9[B^\circ][PO_2^\circ] - k_{11}[NH][PO_2^\circ] \\ &- k_{15}[NOP][PO_2^\circ] \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{d[PO^\circ OP]_{cage}}{dt} = k_{6a}[PO_2^\circ]^2 - (k_{6b} + k_{6c} + k_{6d})[PO^\circ OP]_{cage} \quad (\text{A.4})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[PH]}{dt} &= -(2 + \gamma_1)k_{1u}[POOH] - (1 + \gamma_2)k_{1b}[POOH]^2 - k_3[PH][PO_2^\circ] - \\ &(1 - \gamma_5)k_5[P^\circ][PO_2^\circ] - 2(1 + \gamma_2)k_{6d}[PO^\circ OP]_{cage} + (1 - \gamma_4)k_4[P^\circ]^2 \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{d[F_{enb}]}{dt} = -k_{7a}[P^\circ][F_{enb}] - k_{7b}[PO_2^\circ][F_{enb}] \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{d[AH]}{dt} = -k_8[AH][PO_2^\circ] \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{d[B^\circ]}{dt} = k_8[AH][PO_2^\circ] - k_9[B^\circ][PO_2^\circ] \quad (\text{A.8})$$

$$\frac{d[NH]}{dt} = -k_{10}[NH][O_2] - k_{11}[NH][PO_2^\circ] \quad (\text{A.9})$$

$$\frac{d[N^\circ]}{dt} = k_{10}[NH][O_2] + k_{11}[PO_2^\circ][NH] - k_{12}[N^\circ][O_2] \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{d[NO_2^\circ]}{dt} = k_{12}[N^\circ][O_2] - 2k_{13}[NO_2^\circ]^2 \quad (\text{A.11})$$

$$\frac{d[NO^\circ]}{dt} = k_{13}[NO^\circ]^2 - k_{14}[NO^\circ][P^\circ] + k_{15}[PO_2^\circ][NOP] \quad (\text{A.12})$$

$$\frac{d[NOP]}{dt} = k_{14}[NO^\circ][P^\circ] - k_{15}[PO_2^\circ][NOP] \quad (\text{A.13})$$

D'autres grandeurs peuvent être mesurées, telle que la concentration au cours du temps des espèces carbonyles :

$$\frac{d[C=O]}{dt} = \gamma_1 k_{1u} [POOH] + \gamma_2 k_{1b} [POOH]^2 + 2\gamma_2 k_{6d} [PO^{\circ\circ}OP]_{cage} + k_{6c} [PO^{\circ\circ}OP]_{cage} \quad (\text{A.14})$$

Le modèle cinétique a été implémenté en utilisant le logiciel Matlab. La validation du modèle a été réalisée sur des résultats issus de la littérature (Bannouf, 2014). Pour des raisons de concision et de clarté cette partie du travail ne sera pas discutée dans le présent chapitre.

V. Évolution de la structure du réseau macromoléculaire

Les processus de réticulation et de scission de chaînes sont responsables des évolutions de la structure du réseau macromoléculaire. Leurs concentrations respectives peuvent également être déduites des quantités moléculaires primaires. Les scissions de chaînes souvent notées S dérivent des réactions élémentaires 1u, 1b et 6d, et leur évolution au cours du vieillissement peut être exprimée sous la forme différentielle suivante :

$$\frac{dS}{dt} = \gamma_1 k_{1u} [POOH] + \gamma_2 k_{1b} [POOH]^2 + 2\gamma_2 k_{6d} [PO^{\circ\circ}OP]_{cage} \quad (\text{A.15})$$

Le processus de réticulation de chaînes souvent noté X résulte du couplage d'espèces radicalaires dans les réactions 4, 5 et 6b, de l'addition d'espèces radicalaires sur les doubles liaisons éthylidène dans les réactions 7a et 7b. Ainsi, l'évolution des actes de réticulation au cours du vieillissement peut être suivie conformément à la relation différentielle suivante :

$$\frac{dX}{dt} = \gamma_4 k_4 [P^{\circ}]^2 + \gamma_5 k_5 [P^{\circ}] [PO_2^{\circ}] + k_{6b} [PO^{\circ\circ}OP]_{cage} + k_{7a} [P^{\circ}] [F_{ENB}] + k_{7b} [PO_2^{\circ}] [F_{ENB}] \quad (\text{A.16})$$

L'évolution du réseau macromoléculaire au cours du vieillissement peut être déterminée une fois les nombres d'actes S et X calculés. Dans le cas d'un polymère linéaire ces évolutions sont déduites à travers l'équation de Saito (Saito, 1958b, 1958c). Toutefois, nous ne nous trouvons pas dans ce cas. Pour les réseaux élastomères, S et X sont directement liés à la concentration en CEA du réseau.

En admettant l'hypothèse que les nœuds du réseau sont tétrafonctionnels, un acte de scission de chaîne supprime une chaîne élastiquement active, crée deux chaînes pendantes et transforme deux nœuds tétrafonctionnels en nœuds trifonctionnels (cf. Figure V-3). En revanche, chaque acte de réticulation de chaîne crée deux nouvelles chaînes élastiquement actives et un nœud tétrafonctionnel (cf. Figure V-3). Ainsi, la concentration en CEA au cours du vieillissement peut être calculée à travers la relation suivante :

$$\nu = \nu_0 - S + 2X \quad (\text{V.2})$$

Avec ν_0 la concentration en CEA à l'état non vieilli.

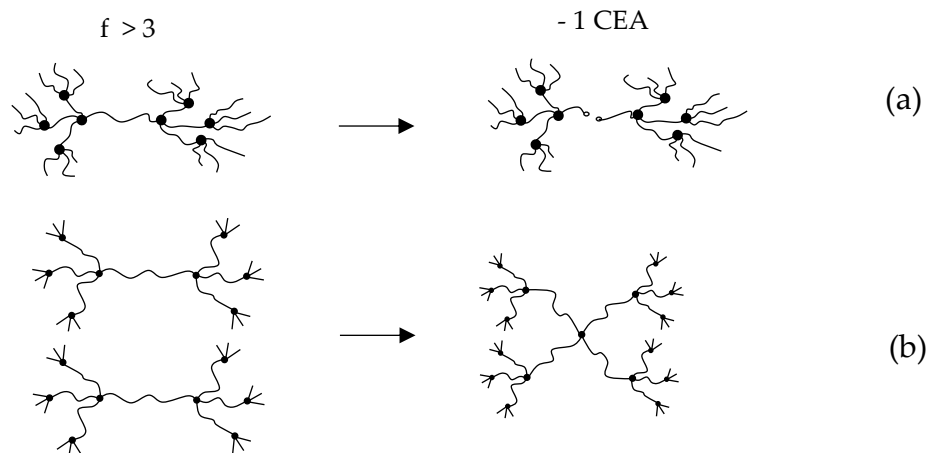


Figure V-3. Effet de la scission de chaîne (a) et de la réticulation de chaîne (b) sur nœud tétrafonctionnel (schéma).

De ce fait, le modèle cinétique nous permet de décrire l'évolution temporelle de la dégradation que subit le réseau élastomère, subséquemment de connaître l'évolution du paramètre de dégradation (densité de CEA n) utilisé dans la modélisation

mécanique pour décrire le comportement mécanique des élastomères au cours du vieillissement.

VI. Modélisation chemo-mécanique : application aux isolants en EPDM

Les constantes de vitesses utilisées dans le modèle cinétique sont issues de la littérature. L'évolution en fonction de la température de ces paramètres cinétiques suivent la loi d'Arrhenius, leurs valeurs et leurs énergies d'activations sont renseignées dans la littérature (Bannouf, 2014) et sont résumées dans le Tableau V-3.

Constante de vitesse k_i	Facteur pré-exponentiel k_{i0}	Energie d'activation (kJ.mol ⁻¹) E_i
k_{1u} (s ⁻¹)	1.0e11	136.5 ± 2.
k_{1b} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	1.0e7	105.6
k_2 (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	1e8	-
k_3 (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	1.92e10	73.8
k_4 (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	8e11	-
k_5 (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	2.3e11	-
k_{6a} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	3.8e19	79.1
k_{6b} (s ⁻¹)	2e6	-
k_{6c} (s ⁻¹)	1.25e6	5.1
k_{6d} (s ⁻¹)	9.46e12	50.6
k_{7a} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	6.9e7	21.7
k_{7b} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	2e7	41.3
k_8 (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	1.26e20	115.6
k_9 (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	1e9	-
k_{10} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	4.41e2	31.3
k_{11} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	1.26e20	138.5 ± 1.5
k_{12} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	1e8	-
k_{13} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	1e6	-

$k_{14} (L.mol^{-1}.s^{-1})$	1e11	-
$k_{15} (L.mol^{-1}.s^{-1})$	6.17e24	151.9
γ_1 (%)	90	-
γ_2 (%)	10	-
γ_4 (%)	50	-
γ_5 (%)	50	-
μ	35	-
S_{O_2}	1.8e-8	-
P_{O_2}	2.1e-4	-

Tableau V-3. Ensemble des constantes de vitesses utilisées pour simuler le vieillissement thermique des isolant en EPDM.

Notez que les facteurs pré-exponentielles k_{1u} et k_{1b} ont été modifiés (légèrement diminués). Cette modification est motivée par le fait que les phosphites, autre type de stabilisants, sont souvent utilisés en association avec les phénols car ils donnent un fort effet synergique (Chirinos-Padrón et al., 1987; Zweifel, 1996), en plus de limiter la détérioration d'aspect (couleur) induite par les antioxydants phénoliques lors de la mise en œuvre des polymères. Une controverse existe autour des mécanismes impliqués dans le processus de stabilisation des phosphites. Différents travaux ont traité du sujet (Barrio et al., 2004; Denney et al., 1960; Hiatt et al., 1971; Pobedimskii, 1971; Schwetlick et al., 1987; Schwetlick and Habicher, 1996; Scott, 1972; Walling and Rabinowitz, 1959), proposant différentes voies possibles pour la réaction des phosphites, parmi elles : la décomposition des hydroperoxydes, la réaction avec les radicaux ou bien la réaction directe avec l'oxygène.

Toutefois, le processus de stabilisation le plus probable faisant consensus dans la communauté scientifique, est la décomposition non radicalaire des hydroperoxydes, par transformation des phosphites en phosphates (Djouani et al., 2011; Humphris and Scott, 1973; Schwetlick and König, 1989). Ainsi, pour tenir compte de cette potentielle action du phosphite, les valeurs des paramètres cinétiques relatives à la décomposition radicalaire des hydroperoxydes ont été abaissées par rapport à celles proposées dans la littérature. Cette modification est la seule que nous nous sommes autorisées pour

rendre compte de nos résultats expérimentaux issus d'EPDM industriels et non pas de matériaux modèles.

La résolution du système d'équations différentielles demande de renseigner les conditions initiales du problème à résoudre. Dans notre cas, il nous faut renseigner l'état initial du matériau, c'est-à-dire les concentrations initiales des différentes espèces chimiques. Ne connaissant pas avec précision les concentrations initiales des différentes espèces chimiques du matériau industriel, nous utilisons les valeurs issues de la littérature (Bannouf, 2014; Ben Hassine, 2013), à l'exception des concentrations initiales en antioxydants phénoliques $[AH]_0$ et amines HALS $[NH]_0$, qui ont été modifiés selon les résultats expérimentaux de l'oxydation des isolants en EPDM. Les conditions initiales du modèle cinétique sont résumées dans le Tableau V-4.

Espèces chimique	Condition initial à $t = 0$
$[POOH]_0$ (mol. L ⁻¹)	1e-3
$[PO_2^\circ]_0$ (mol. L ⁻¹)	0
$[PH]_0$ (mol. L ⁻¹)	65
$[P^\circ]_0$ (mol. L ⁻¹)	0
$[PO^{\circ\circ}OP]_{cage_0}$ (mol. L ⁻¹)	0
$[F_{ENB}]_0$ (mol. L ⁻¹)	1.4e-3
$[O_2]_0$ (mol. L ⁻¹)	3.8e-4
$[AH]_0$ (mol. L ⁻¹)	3.0e-3 (EPDM01) et 1.6e-3 (EPDM02)
$[NH]_0$ (mol. L ⁻¹)	1.6e-5

Tableau V-4. Conditions aux initiales utilisées pour la résolution du modèle cinétique de la thermo-oxydation des isolants en EPDM.

La Figure V-4 montre l'évolution du taux de dégradation expérimentale et numérique (modèle cinétique) de l'EPDM01 et EPDM02 au cours du vieillissement thermique à 150°C en terme de densité en CEA n/n_0 . L'EPDM01 présente un temps d'induction à l'oxydation plus important que celui de l'EPDM02, ce qui est traduit du point de vue

de la modélisation par des concentrations initiales en stabilisants différentes entre les deux matériaux.

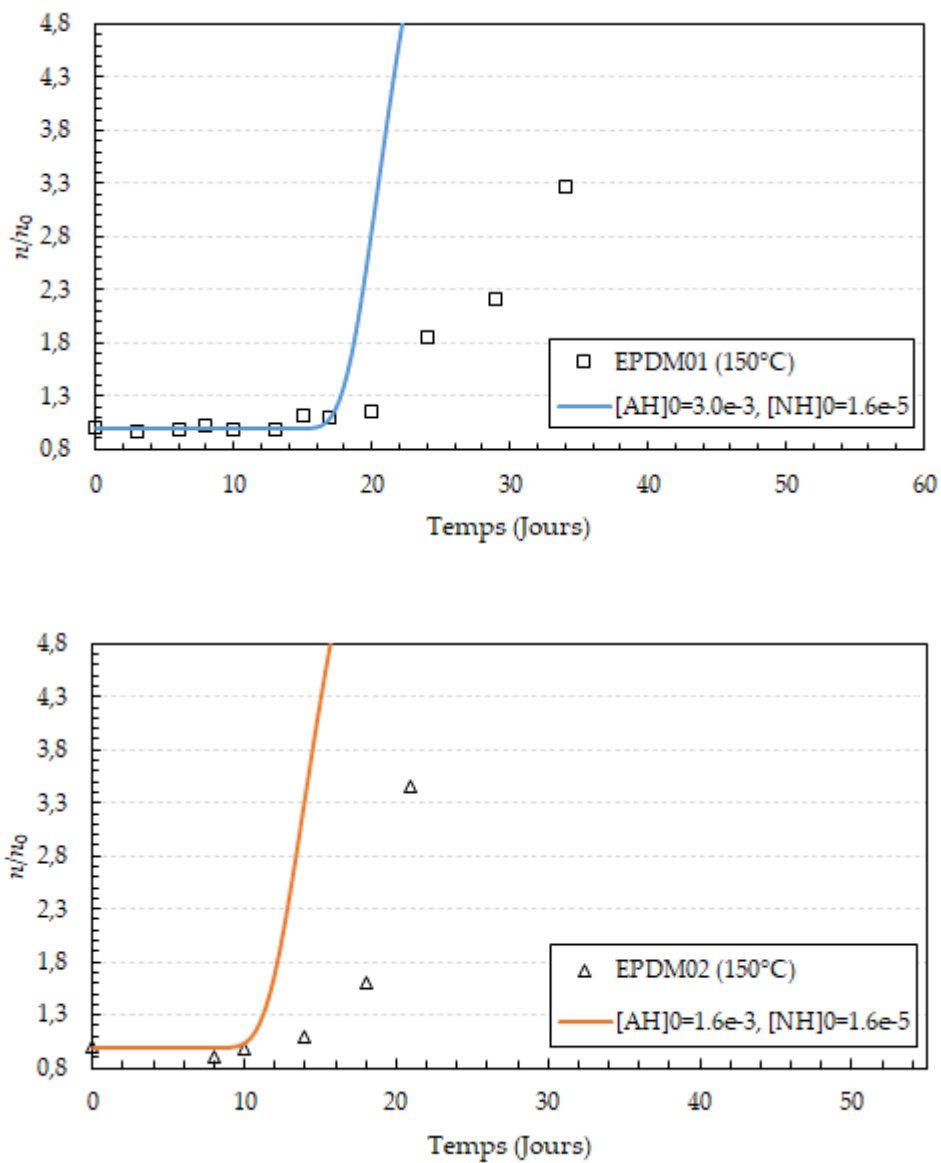


Figure V-4. Évolution du taux de dégradation (n/n_0) de l'EPDM01 et de l'EPDM02 au cours du vieillissement thermo-oxydant à 150°C.

L'évolution du taux de dégradation issu de la simulation numérique observe une pente plus abrupte que celle issue des mesures expérimentales, et ce quel que soit le matériau.

Cette différence est somme toute logique. En effet, les résultats de la simulation numérique correspondent à la surface (sans épaisseur) en exposition directe à

l'oxydation. Or les mesures expérimentales sont issues de mesures effectuées sur un volume de matière dans l'épaisseur. Plus précisément à partir de mesures effectuées sur des éprouvettes haltère de 2mm d'épaisseur environ.

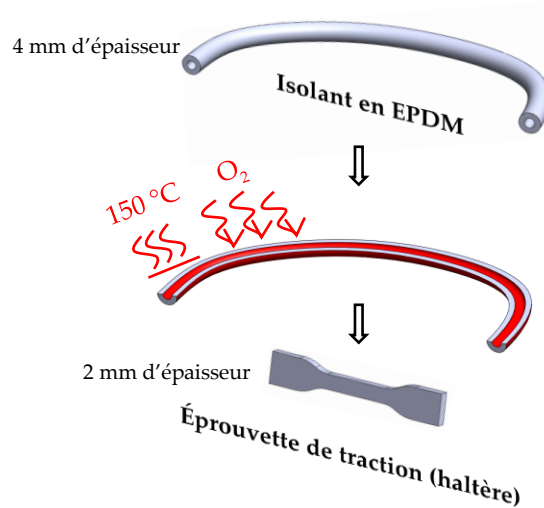


Figure V-5. Schéma du mode d'obtention des éprouvettes de tractions Haltère.

La Figure V-5 schématise les étapes successives pour l'obtention des éprouvettes haltères sur lesquelles les expérimentations sont effectuées. Les tronçons d'isolants EPDM d'environ 30cm de longueur et 4mm d'épaisseur sont placés dans l'étuve. La ventilation de l'air à l'intérieur de l'étuve permet l'oxydation des deux faces de l'isolant, tel que schématisé en rouge dans la Figure V-5. Les tronçons d'isolants EPDM sont découpés longitudinalement, puis une réduction de l'épaisseur (à travers une machine à parer) des deux parties produites est effectuée, et ce en allant de la face interne vers la face externe pour avoir une épaisseur finale d'environ 2mm. Enfin, à partir de ces dernières, les éprouvettes haltères (2mm d'épaisseur) sont découpées à l'emporte-pièce. Ainsi, une des faces de l'éprouvette correspond à la face externe de l'isolant, alors que la seconde face correspond à la matière située à une profondeur de 2mm de l'isolant.

La divergence expérience/modélisation des résultats présentés sur la Figure V-4 est donc principalement dûe à la non prise en compte d'un gradient d'oxydation dans l'épaisseur de l'isolant EPDM. Pour remédier à cela, le modèle cinétique a été modifié

afin de prendre en considération le phénomène de diffusion de l'oxygène (cf. Figure V-6). En effet, pour les matériaux épais (>1mm) tels que les isolants, l'oxydation devient pilotée par la diffusion de l'oxygène.

Problème de diffusion de l'O₂

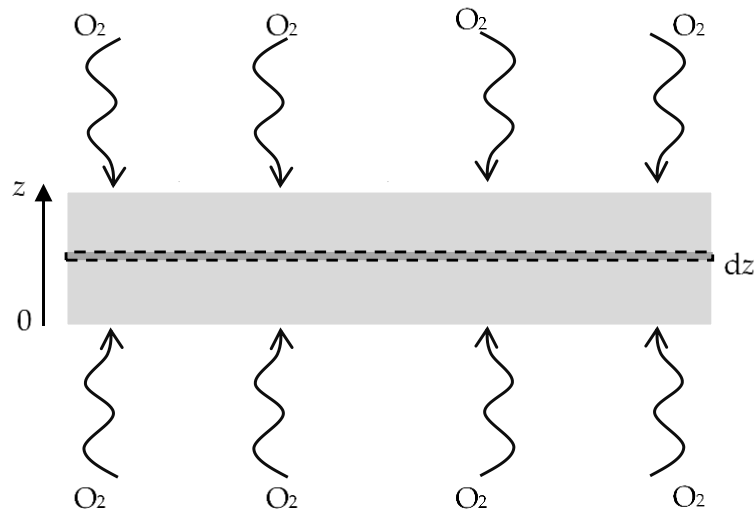


Figure V-6. Phénomène de diffusion de l'oxygène dans l'épaisseur.

Les gradients de concentration des différentes espèces peuvent être décrits à travers la prise en compte de la diffusion de l'oxygène modélisée par la seconde loi de Fick :

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -k_2 [P^\circ][O_2] + k_{6a} [PO_2^\circ] + D_{O_2} \frac{d^2[O_2]}{dz^2} \quad (\text{A.16})$$

Où D_{O_2} est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'EPDM. D_{O_2} suit la loi puissance d'Arrhenius en fonction de la température, son coefficient pré-exponentiel est égale à $1.44e-5$ et son énergie d'activation est prise égale à 30kJ/mol (Rutherford et al., 2007).

La résolution du système d'équation différentielles prenant en compte la diffusion de l'oxygène nécessite de renseigner les conditions initiales et les conditions aux limites. Les hypothèses et les paramètres utilisés sont repris dans le Tableau V-5.

Dans l'épaisseur A $t = 0$	Aux extrémités quel que soit t
$[\text{POOH}]_0 = 1.0\text{e-}3 \text{ (mol. L}^{-1}\text{)}$ $[\text{PO}_2^\circ]_0 = [\text{P}^\circ]_0 = [\text{PO}^\circ\text{OP}]_{\text{cage}_0} = 0 \text{ (mol. L}^{-1}\text{)}$ $[\text{PH}]_0 = 65.0 \text{ (mol. L}^{-1}\text{)}$ $[\text{O}_2]_0 = 0 \text{ (mol. L}^{-1}\text{)}$ $[\text{F}_{\text{ENB}}]_0 = 1.4\text{e-}3 \text{ (mol. L}^{-1}\text{)}$ $[\text{AH}]_0 = 3.0\text{e-}3 \text{ (EPDM01) et } 1.6\text{e-}3 \text{ (EPDM02) (mol. L}^{-1}\text{)}$ $[\text{NH}]_0 = 1.6\text{e-}5 \text{ (mol. L}^{-1}\text{)}$	$[\text{O}_2]_t = 3.8\text{e-}4 \text{ (mol. L}^{-1}\text{)}$

Tableau V-5. Conditions initiales et aux limites utilisées pour la résolution du modèle cinétique de l'oxydation d'isolant épais en EPDM.

La Figure V-7 représente la simulation du vieillissement thermique au travers de la concentration d'oxygène absorbé dans l'épaisseur par l'isolant EPDM01 après 35 jours à 150°C. Ces simulations sont réalisées après avoir implanté un programme de différences finies permettant le couplage entre le schéma mécanistique adopté et la diffusion d'oxygène dans le logiciel Matlab.

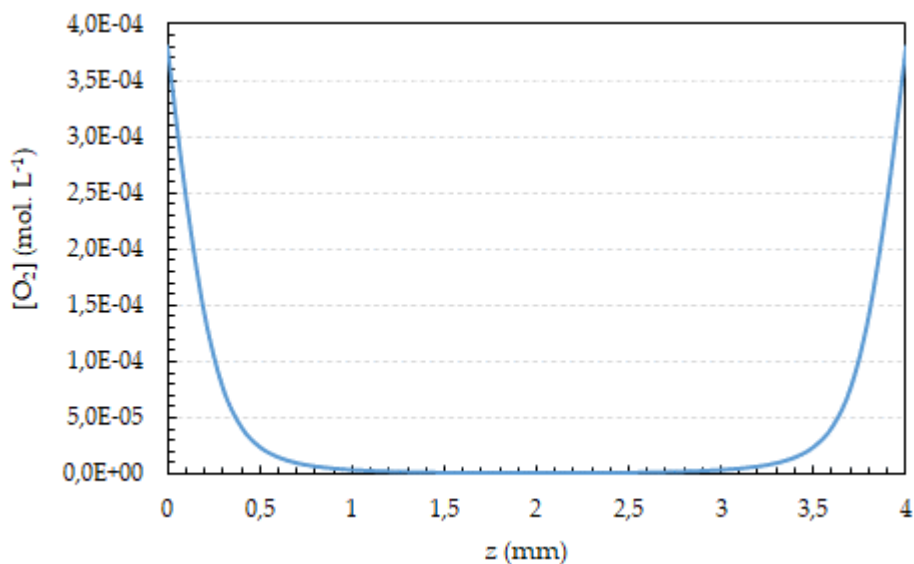


Figure V-7. Profil numérique de concentration en oxygène de l'isolant EPDM01 après 35 jours de vieillissement thermique à 150°C.

On remarque un gradient important entre la concentration en oxygène consommé/absorbé par l'oxydation, en surface et à cœur de l'isolant. On remarque

aussi qu'après 35 jours de vieillissement à 150°C, une couche superficielle de 1mm des deux faces de l'isolant se forme, alors qu'en cœur (au-delà de 1mm) l'oxydation n'est pas encore ou peu entamée.

À partir des résultats obtenus, le profil d'oxydation de l'éprouvette haltère de 2mm devrait donc correspondre à l'une des deux moitiés symétriques de la courbe représentée sur la Figure V-7.

La Figure V-8 représente les profils de dégradation en termes de densité en CEA n/n_0 dans l'épaisseur issus de la simulation numérique de la thermo-oxydation des isolants en EPDM.

On remarque, effectivement qu'à environ 1 mm de profondeur la dégradation devient minime par rapport à la dégradation des couches proches de la surface directement exposée à l'oxydation. Sur la même figure est représentée l'évolution du taux de dégradation n/n_0 expérimentale et moyen, qui correspond à la moyenne arithmétique des différents taux de dégradation calculés sur l'épaisseur totale de 2mm.

On observe que la simulation du taux de dégradation moyen (en rouge) suit relativement bien au faible à moyen degré de vieillissement l'évolution de la dégradation expérimentale, mais diverge aux degrés avancés où le matériau atteint des niveaux de dégradation très importants, ces niveaux se produisant de toute façon après la fragilisation. Cela est nettement plus prononcé pour l'isolant EPDM02.

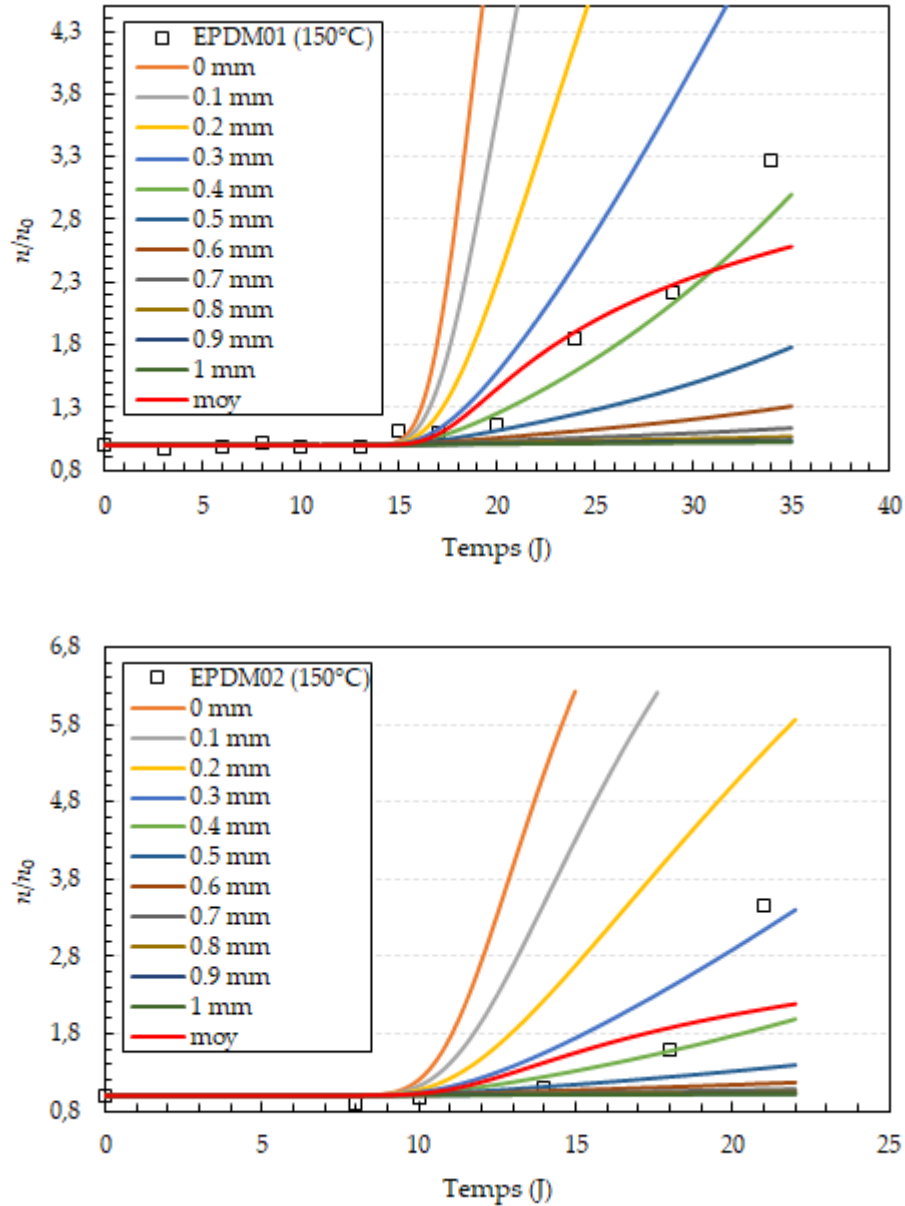


Figure V-8. Profil d'endommagement selon l'épaisseur au cours du vieillissement thermique de l'EPDM01 et de l'EPDM02 à 150°C.

Ainsi le profil de dégradation de l'éprouvette haltère de 2mm d'épaisseur correspond au taux de dégradation moyen calculé numériquement, et représenté en rouge sur la Figure V-8. Même si les résultats ne correspondent pas parfaitement aux résultats expérimentaux, il est toutefois intéressant de vérifier la prédiction au cours du vieillissement des propriétés à rupture calculé par le modèle, c'est-à-dire en associant la modélisation cinétique et la modélisation mécanique présenté dans le chapitre précédent.

La Figure V-9 représente l'évolution des déformations à rupture obtenues à partir des simulations numériques du modèle chemo-mécanique pour les vieillissements thermiques à 90, 110, 130 et 150°C de l'isolant EPDM01 et EPDM02. Ces estimations sont comparées aux résultats expérimentaux. Il s'agit ici du modèle du limiteur d'énergie.

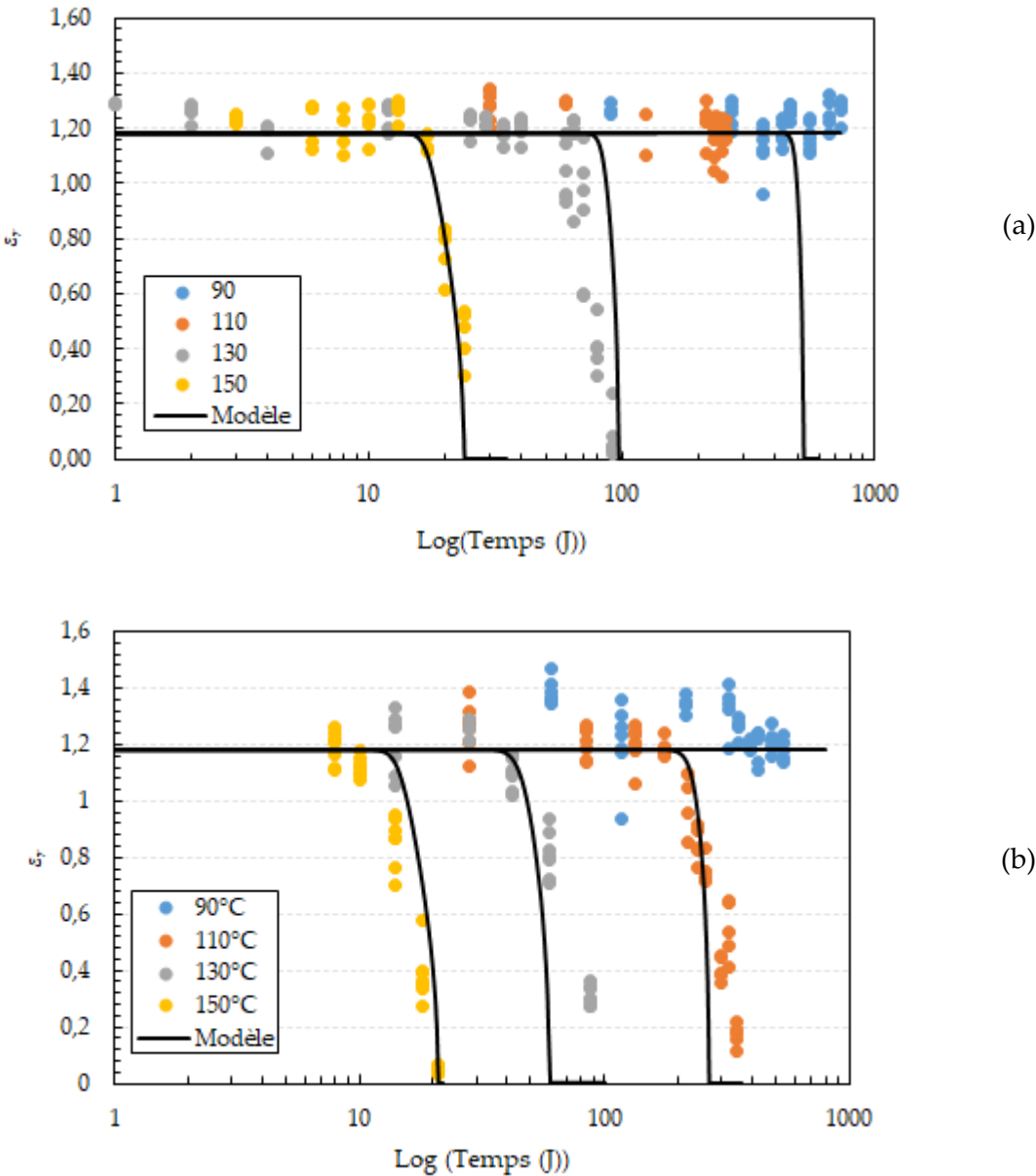


Figure V-9. Prédiction par le modèle chemo-mécanique de l'évolution de la déformation vraie à rupture de l'EPDM01 (a) et de l'EPDM02 (b) au cours du vieillissement thermique à 90, 110, 130 et 150°C.

Rapporté à l'objectif de notre étude (critère de fin de vie ~50% de déformation nominale à rupture), on remarque qu'à la température de référence, c'est-à-dire à 150°C, le modèle suit les tendances expérimentales d'une manière satisfaisante quel que soit le matériau. Cependant, la prédiction obtenue par le modèle aux températures inférieures (130, 110 et 90°C) montre une légère surestimation de la DDV dans le cas de l'EPDM01, et une sous-estimation de la DDV dans le cas de l'EPDM02. Cela peut être due à différentes raisons, parmi lesquelles :

- Une ou des valeurs d'énergies d'activation incorrectes ;
- Le choix d'identifier les concentrations initiales en stabilisants à 150°C est discutable. En effet, à cette température une postréticulation du matériau est envisageable, d'autres phénomènes peuvent donc s'ajouter à la thermo-oxydation ;
- Des constantes cinétiques non représentatives de l'EPDM industriel. En effet, les constantes cinétiques utilisés sont issues de la littérature, et ont été identifiées sur des matériaux EPDM modèles ayant des formulations différentes des EPDM industriels de notre étude.

Pour une modélisation plus précise, il est donc nécessaire de connaître avec précision la formulation des isolants étudiées. Cela permettrait de connaître et d'identifier avec précision les concentrations des acteurs chimiques de la matrice EPDM, et ainsi d'améliorer la construction du modèle cinétique.

Une identification des constantes cinétiques propres aux isolants est aussi souhaitable. En effet, même si ces dernières aient été identifiées sur des matériaux de même nature, il n'est pas exclu, voire probable, qu'une différence minime au niveau de la composition chimique peut entraîner des variations notables de cinétique d'oxydation.

Toutefois, le modèle cinétique proposé constitue une première approche pour modéliser la thermo-oxydation des isolants en EPDM. Des améliorations sont nécessaires et sont à prévoir en perspectives.

VII. Discussion

Dans ce chapitre le mécanisme d'oxydation de l'isolant EPDM a été modélisé en tenant compte des réactions d'oxydation des chaînes EPDM (k_{1u} à k_{7b}), les réactions de stabilisation par les structures phénoliques (k_8 et k_9), les réactions de stabilisation par les HALS (k_{10} à k_{15}) ainsi que de l'effet de diffusion de l'oxygène dans l'épaisseur à travers la seconde loi de Fick. L'ensemble de ces réactions constitue le mécanisme général d'oxydation des isolants en EPDM.

La résolution du modèle cinétique donne accès à l'évolution des concentrations des différentes espèces réactives, mais aussi aux nombres d'actes de réticulations et de scissions de chaîne, permettant ainsi de simuler la concentration en CEA au cours d'une exposition à une température donnée. La moyenne des profils de dégradation des différentes couches constituant le volume de l'isolant permet de connaître le taux de dégradation moyen, représentatif des dommages microstructuraux subit par l'isolant EPDM au cours du vieillissement.

Le modèle cinétique a été couplé aux modèles mécaniques afin de construire un outil de prédiction de la durée de vie. Les résultats des simulations numériques ont montré une surestimation des valeurs de durée de vie des isolants étudiés. Différents facteurs peuvent être la cause de cette surestimation. Des points d'amélioration ont été proposés en perspective à ce travail, notamment une étude approfondie de la formulation des isolants, et des acteurs chimiques influents la cinétique d'oxydation.

On pourrait compléter le modèle établi en rajoutant des mécanismes pour prendre en compte des phénomènes physiques complexes, tels que la diffusion/évaporation des stabilisants au cours du vieillissement, ou la stabilisation par des phénols tétrafonctionnels communément utilisé dans la mise en œuvre industrielle, au lieu de phénols monofonctionnels. L'addition de l'ensemble de ces réactions et la construction d'un schéma mécanistique global, n'est pas un problème majeur en soi, puisque le système d'équations différentielles dérivé de ce schéma mécanistique est résolu grâce

à des outils numériques. Cependant, toute évaluation de la contribution relative de chacun de ces mécanismes à travers les différents paramètres cinétiques correspondant serait extrêmement difficile, car une infinité de solutions mathématiques pour simuler les résultats expérimentaux est possible. C'est pourquoi l'identification et la vérification des valeurs des différentes constantes cinétiques d'une façon indépendante est primordiale, et constitue sans doute un point d'amélioration non négligeable de ce type de modélisation cinétique.

VIII. Références

Achimsky, L., 1996. Etude cinétique de la thermooxydation du polypropylène. Paris 6.

Achimsky, L., Audouin, L., Verdu, J., Rychly, J., Matisova-Rychla, L., 1997. On a transition at 80 C in polypropylene oxidation kinetics. *Polymer Degradation and Stability* 58, 283–289.

Audouin, L., Achimsky, L., Verdu, J., 2000. Kinetic modeling of low-temperature oxidation of hydrocarbon polymers, in: *Handbook of Polymer Degradation*. CRC Press, pp. 753–764.

Audouin, L., Colin, X., Fayolle, B., Verdu, J., 2007. Sur l'utilisation de la loi d'Arrhenius dans le domaine du vieillissement des polymères. *Mater. Tech.* 95, 167–177. <https://doi.org/10.1051/mattech:2008001>

Bannouf, W., 2014. 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 (Mécanique-Matériaux). École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers.

Barrio, L., Toribio, P.P., Campos-Martin, J.M., Fierro, J.L.G., 2004. An experimental and theoretical study of the catalytic effect of quaternary ammonium salts on the oxidation of hydrocarbons. *Tetrahedron* 60, 11527–11532.

Ben Hassine, M., 2013. Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid (Mécanique-Matériaux). École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers.

Benson, S.W., 1964. Kinetics of pyrolysis of alkyl hydroperoxides and their O–O bond dissociation energies. *The Journal of Chemical Physics* 40, 1007–1013.

BERNSTEIN, B., LEE, P., 1975. OXIDATIVE STABILITY OF HIGH-DENSITY POLYETHYLENE CABLES, PAPER FROM PROCEEDINGS OF THE 24 TH INTERNATIONAL WIRE AND CABLE SYMPOSIUM. INSULATION(LONDON).

Bernstein, B.S., Lee, P.N., 1975. Proceedings 20th International Wire & Cable Symposium.

Bolland, J.L., 1950. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. VII.—influence of chemical structure on the α -methylene reactivity of olefins. Transactions of the Faraday Society 46, 358–368.

Bolland, J.L., 1948. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. VI. The benzoyl peroxide-catalysed oxidation of ethyl linoleate. Transactions of the Faraday Society 44, 669–677.

Bolland, J.L., Gee, G., 1946a. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins. Transactions of the Faraday Society 42, 236. <https://doi.org/10.1039/tf9464200236>

Bolland, J.L., Gee, G., 1946b. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. III. Thermochemistry and mechanisms of olefin oxidation. Transactions of the Faraday Society 42, 244–252.

Bolland, J.L., Ten Have, P., 1947a. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. IV. The inhibitory effect of hydroquinone on the thermal oxidation of ethyl linoleate. Transactions of the Faraday Society 43, 201–210.

Bolland, J.L., Ten Have, P., 1947b. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. V. The inhibitory effect of phenolic compounds on the thermal oxidation of ethyl linoleate. Discussions of the Faraday Society 2, 252–260.

Brown, D.M., Fish, A., 1969. The extension to long-chain alkanes and to high temperatures of the hydroperoxide chain mechanism of autoxidation. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences 308, 547–568.

Brown, R.P., 1995. Predictive techniques and models for durability tests. Polymer testing 14, 403–414.

Carlsson, D.J., Chan, K.H., Durmis, J., Wiles, D.M., 1982. Decomposition of polypropylene hydroperoxide by hindered amines. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition 20, 575–582.

Celina, M., Gillen, K., Assink, R.A., 2005. Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes. Polymer Degradation and Stability 90, 395–404. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.05.004>

Chakraborty, K.B., 1980. MECHANISMS OF ANTIOXIDANT ACTION-BEHAVIOUR OF HINDERED PIPERIDINES DURING PHOTOOXIDATION OF POLYPROPYLENE.

- Chirinos-Padrón, A.J., Hernández, P.H., Allen, N.S., Vasilion, C., Marshall, G.P., de Poortere, M., 1987. Synergism of antioxidants in high density polyethylene. *Polymer degradation and stability* 19, 177–189.
- Colin, X., Fayolle, B., Audouin, L., Verdu, J., 2003. About a quasi-universal character of unstabilised polyethylene thermal oxidation kinetics. *Polymer Degradation and Stability* 80, 67–74.
- Colin, X., Hassine, M.B., Nait-Abelaziz, M., 2019. CHEMO-MECHANICAL MODEL FOR PREDICTING THE LIFETIME OF EPDM RUBBERS. *Rubber Chemistry and Technology* 92, 722–748. <https://doi.org/10.5254/rct.19.81469>
- Colin, X., Monchy-Leroy, C., Audouin, L., Verdu, J., 2007. Lifetime prediction of polyethylene in nuclear plants. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 265, 251–255.
- Denisov, E.T., 1989. Mechanism of regeneration of hindered nitroxyl and aromatic amines. *Polymer degradation and stability* 25, 209–215.
- Denney, D.B., Goodyear, W.F., Goldstein, B., 1960. Concerning the Mechanism of the Reduction of Hydroperoxides by Trisubstituted Phosphines and Trisubstituted Phosphites¹. *Journal of the American Chemical Society* 82, 1393–1395.
- Djouani, F., Richaud, E., Fayolle, B., Verdu, J., 2011. Modelling of thermal oxidation of phosphite stabilized polyethylene. *Polymer degradation and stability* 96, 1349–1360.
- Faucitano, A., Buttafava, A., Martinotti, F., Bortolus, P., 1984. First electron spin resonance identification of a nitrogen peroxy radical as intermediate in the photooxidation of 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine derivatives. *The Journal of Physical Chemistry* 88, 1187–1190.
- Gillen, K.T., Celina, M., Clough, R.L., Wise, J., 1997. Extrapolation of accelerated aging data-Arrhenius or erroneous? *Trends in polymer science* 8, 250–257.
- Gugumus, F., 1993. Re-evaluation of the stabilization mechanisms of various light stabilizer classes. *Polymer Degradation and Stability* 39, 117–135.
- Hiatt, R., Smythe, R.J., McCOLEMAN, C., 1971. The reaction of hydroperoxides with triphenylphosphine. *Canadian Journal of Chemistry* 49, 1707–1711.
- Humphris, K.J., Scott, G., 1973. Mechanisms of antioxidant action. Phosphite esters. *Pure and Applied Chemistry* 36, 163–176.
- Iring, M., Laszlo-Hedvig, S., Barabas, K., Kelen, T., Tüdos, F., 1978. Study of the thermal oxidation of polyolefines—IX: Some differences in the oxidation of polyethylene and polypropylene. *European Polymer Journal* 14, 439–442.

- J.L.Bolland, 1946. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. I. The thermal oxidation of ethyl linoleate. Proc. R. Soc. Lond. A 186, 218–236. <https://doi.org/10.1098/rspa.1946.0040>
- Khelidj, N., 2006. Vieillissement d'isolants de cables en polyethylene en ambiance nucleaire (PhD Thesis). Paris, ENSAM.
- Klemchuk, P.P., Gande, M.E., 1988. Stabilization mechanisms of hindered amines. Polymer degradation and stability 22, 241–274.
- Kramer, E., Koppelman, J., 1986. Measurement of oxidation stability of polyolefins by thermal analysis. Polymer degradation and stability 16, 261–275.
- Langlois, V., Audouin, L., Verdu, J., Courtois, P., 1993. Thermooxidative aging of crosslinked linear polyethylene: stabilizer consumption and lifetime prediction. Polymer degradation and stability 40, 399–409.
- Pobedimskii, D.G., 1971. Kinetics and mechanism of the reaction of peroxy-compounds with phosphites, sulphides, and aromatic amines. Russian Chemical Reviews 40, 142.
- Rutherford, S.W., Limmer, D.T., Smith, M.G., Honnell, K.G., 2007. Gas transport in ethylene-propylene-diene (EPDM) elastomer: Molecular simulation and experimental study. Polymer 48, 6719–6727.
- Saito, O., 1958a. On the effect of high energy radiation to polymers I. Cross-linking and degradation. Journal of the Physical Society of Japan 13, 198–206.
- Saito, O., 1958b. Effects of high energy radiation on polymers II. end-linking and gel fraction. Journal of the Physical Society of Japan 13, 1451–1464.
- Schwetlick, K., Habicher, W.D., 1996. Action mechanisms of phosphite and phosphonite stabilizers. ACS Publications.
- Schwetlick, K., König, T., 1989. Antioxidant action of phosphite, sulfite and borate esters—A comparison. Polymer degradation and stability 24, 279–287.
- Schwetlick, K., Pionteck, J., König, T., Habicher, W.D., 1987. Organophosphorus antioxidants—VIII. Kinetics and mechanism of the reaction of organic phosphites with peroxy radicals. European polymer journal 23, 383–388.
- Scott, G., 1972. Mechanisms of polymer stabilization, in: Chemical Transformations of Polymers. Elsevier, pp. 267–289.
- Sedlar, J., Marchal, J., Petruj, J., 1982. Photostabilising mechanisms of HALS: A critical review. Polymer Photochemistry 2, 175–207.
- Setnescu, R., Jipa, S., Setnescu, T., Podină, C., Osawa, Z., 1998. Chemiluminescence study on the oxidation of several polyolefins: II. Chemiluminescence from γ -irradiated polymers. Polymer degradation and stability 61, 109–117.

Verdu, J., 2012. Oxidative ageing of polymers, Wiley-ISTE. London.

Walling, C., Rabinowitz, R., 1959. The reaction of trialkyl phosphites with thiyl and alkoxy radicals¹. *Journal of the American Chemical Society* 81, 1243–1249.

Zaharescu, T., Jipa, S., Setnescu, R., Wurm, D., Brites, M.J.S., Esteves, M.A.F., Marcelo-Curto, M.J., Gigante, B., 2000. Effects of some secondary amines on the oxidation of ethylene–propylene elastomers. *Polymer degradation and stability* 68, 83–86.

Zweifel, H., 1996. Effect of stabilization of polypropylene during processing and its influence on long-term behavior under thermal stress. ACS Publications.

Conclusion générale et perspectives

Le but de ce travail est le développement d'un modèle non empirique pour la prédiction de la durée de vie (DDV) des isolants EPDM en ambiance nucléaire.

Pour atteindre cet objectif, deux formulations industrielles d'EPDM ont été étudiées.

Afin d'étudier l'effet du vieillissement sur le comportement mécanique des EPDM, des campagnes de vieillissements accélérés ont été menées. La campagne de vieillissement radiative a été effectuée à différents débits de dose : 0.1, 1 et 10kGy/h, tandis que pour la campagne de vieillissement thermique, les températures choisies ont été : 90, 110, 130 et 150°C.

Afin d'étudier chacun des vieillissements, des campagnes de caractérisations mécaniques (essais de traction) et physico-chimiques (DSC, ATG, IRTF etc) ont été réalisées. Les résultats issus des vieillissements radiatifs ont démontré la bonne tenue mécanique de ces matériaux lorsqu'ils sont soumis aux rayonnements, même pour des doses absorbées supérieures à celles qui seraient produites dans le cas d'un accident nucléaire. Du fait qu'aucune dégradation n'a pu être observée, la corrélation entre propriétés physico-chimiques et propriétés à rupture n'a pu être envisagée.

Contrairement aux vieillissements radiatifs, les vieillissements thermiques ont permis d'observer des évolutions de comportement mécanique, notamment à la rupture, mais aussi des évolutions microstructurales. Même si les deux matériaux sont de même nature, différentes évolutions des propriétés physiques et mécaniques ont été notées. Elles ont été attribuées en premier lieu aux formulations légèrement différentes, telle que la quantité et nature des charges et/ou des stabilisants. Enfin, ces campagnes de caractérisations développées dans le Chapitre III, n'ont pas permis d'identifier une valeur seuil d'un paramètre physico-chimique représentatif d'une déformation à rupture seuil, et par conséquent d'être corrélée directement au critère de fin de vie imposé (50% d'allongement à rupture) des isolants. Toutefois, nous avons pu relever

que la mesure de la concentration en chaînes élastiquement actives (CEA) est incontournable pour caractériser la dégradation subie par le réseau élastomère.

Dans le Chapitre IV nous avons développé deux approches pour modéliser l'effet du vieillissement sur le comportement mécanique jusqu'à la rupture des matériaux élastomères : La première, macroscopique et phénoménologique (modèle du limiteur d'énergie), et la seconde basée sur la mécanique des chaînes, que l'on peut qualifier de modélisation micromécanique et multi-échelle. Les mécanismes de dégradation, réticulation et scission de chaînes, ont été reliés aux modèles à travers le paramètre densité de CEA, paramètre qui permet de tenir compte des évolutions de comportement mécanique au cours du vieillissement. Dans le cas du modèle limiteur d'énergie, l'évolution de la concentration en CEA couplée à l'énergie de défaillance matérielle, a conduit à des résultats très satisfaisants en termes de prédiction du comportement mécanique et des propriétés à rupture des EPDM, mettant en évidence la pertinence d'une telle approche.

L'approche micromécanique est motivée par la prise en compte des fondements physiques à l'échelle moléculaire et macromoléculaire. Ainsi, nous avons introduit le concept de micro étirement résiduel qui prend en compte l'effet du mécanisme de réticulation de chaîne sur le comportement mécanique des matériaux élastomères au-delà de la rupture. La validité du modèle a pu ainsi être vérifiée avec succès sur la base des données expérimentales des EPDM étudiés.

Une extension des deux modèles au mécanisme de scission de chaîne a également été réalisée dans ce travail. Du fait que ce mécanisme n'a pas été observé chez les EPDM étudiés, la validité des modèles a été effectuée sur des données expérimentales issues de la littérature. Les résultats satisfaisants produits dans le cas de deux matériaux issus de la bibliographie ont démontrés la pertinence des différentes modélisations pour décrire ce type de mécanisme (scission de chaînes).

Pour partiellement conclure, deux modèles pour la prédiction des propriétés à rupture ont été développés, ils tiennent compte de l'effet du vieillissement sur le comportement mécanique à la rupture des matériaux élastomères, et ce quel que soit le mécanisme de dégradation, réticulation ou scission de chaîne. Leur robustesse en termes d'estimations des propriétés à rupture a été vérifiée sur un large ensemble de données expérimentales, permettant donc d'envisager avec un certain optimisme la généralisation des méthodes proposées aux isolants EPDM en ambiance nucléaire afin d'en estimer la durée de vie (DDV).

Dans le cinquième et dernier chapitre, à travers un couplage entre la modélisation mécanique et une modélisation cinétique de la thermo-oxydation des EPDM, un modèle chemo-mécanique a été développé, et ce dans l'optique de proposer un outil complet, non empirique, pour la prédiction de la DDV des isolants EPDM.

Le mécanisme d'oxydation de l'isolant EPDM a été modélisé en construisant un schéma mécanistique tenant compte des différentes réactions d'oxydation des chaînes EPDM, des réactions de stabilisation par les structures phénoliques et amines, ainsi que de l'effet de la diffusion du dioxygène dans l'épaisseur de l'isolant. Les résultats issus de cette première approche sont encourageants, et ouvre la voie à des améliorations du modèle chemo-mécanique.

Différentes perspectives à ce travail peuvent être proposées, et sans être exhaustif, nous pouvons citer les plus importantes à savoir :

- Consolider la démarche et les modèles proposés en vérifiant la validité sur d'autres données expérimentales ;
- Améliorer le modèle cinétique en prenant en considération une stabilisation avec des structures phénoliques tétrafonctionnels, ou en proposant un schéma mécanistique tenant compte des différents sites oxydables, c'est-à-dire ceux liés distinctement aux séquences éthylène et propylène. En effet, dans notre

modélisation cinétique, il y est fait l'hypothèse d'un site oxydable moyen entre les sites cités précédemment ;

- Une implantation du modèle chemo-mécanique dans un code de calcul par éléments finis s'impose également comme une perspective non négligeable à ce travail. L'implémentation permettra d'effectuer des calculs sur des structures vieillis tels que les câbles par exemple mais aussi sur d'autres composants comme les jonctions, pour ne citer que les applications EDF ;
- Sachant que nous n'avons considéré ici qu'un vieillissement oxydant sans chargement mécanique, il conviendrait de prendre en compte l'éventuel effet d'un chargement de type fluage ou relaxation (aspects viscoélastiques) dans la modélisation chemo-mécanique des EPDM.