

Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou

Faculté de Génie de la Construction

Département de Génie Mécanique



## THESE DE DOCTORAT

En Génie Mécanique

# Contribution à l'étude du vieillissement thermo- oxydant d'un caoutchouc SBR

Présentée par

**REZIG Naima**

Devant le jury

<b>HOCINE Smaïn</b>	<b>Professeur</b>	<b>Président</b>	<b>Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou</b>
<b>ABERKANE Méziane</b>	<b>Professeur</b>	<b>Directeur de thèse</b>	<b>Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou</b>
<b>NAIT ABDELAZIZ Moussa</b>	<b>Professeur</b>	<b>Co-Directeur de Thèse</b>	<b>Université de Lille (France)</b>
<b>BELOUHRANI Mohamed el Amine</b>	<b>Professeur</b>	<b>Examineur</b>	<b>Ecole Nationale Supérieure de Technologie ENST d'Alger</b>
<b>DJEGHLAL Mohammed Elamine</b>	<b>Professeur</b>	<b>Examineur</b>	<b>Ecole Nationale Polytechnique d'Alger</b>
<b>FERHOUM Rabah</b>	<b>Professeur</b>	<b>Examineur</b>	<b>Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou</b>
<b>HACHOUR Kamal</b>	<b>Maitre de Conférences A</b>	<b>Invité</b>	<b>Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou</b>

2020 - 2021

## *Dédicaces*

A mes parents

A mes soeurs et à mes frères

A mon époux

A mes adorables jumeaux Youcef et Sirine

A toi : Amel HALIMI pour tes encouragements et ton précieux soutien.

## *Remerciements*

Je tiens tout d'abord à remercier vivement mon directeur de thèse, le Professeur ABERKANE Méziane, qui a toujours été disponible pour le suivi de mon travail tout au long de ces années de recherche, je le remercie pour ses conseils pertinents, pour le temps qu'il m'a consacré, pour toutes les discussions si enrichissantes que nous avons eu, pour ses encouragements et particulièrement pour la confiance qu'il m'a accordée.

Mes remerciements vont également à mon co-directeur de thèse, le Professeur NAIT ABDELAZIZ Moussa, pour ses conseils toujours pertinents et éclairés qui m'ont aider à mieux avancer dans mon travail de recherche et à atteindre les objectifs escomptés. Je le remercie également pour le temps et pour la confiance qu'il m'a largement accordés.

Je souhaite témoigner toute ma gratitude à Monsieur HOCINE Smaïn pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury, Merci également aux membres de jury Messieurs : BELOUECHRANI Mohamed Amine, DJEGHLAL Mohammed Amine, FERHOUM Rabah et HACHOUR Kamal qui ont accepté d'examiner mon travail.

Je ne peux manquer d'exprimer ma reconnaissance chaleureuse et sincère à mon amie Amel Halimi qui m'a encouragé à m'inscrire en thèse et qui m'a soutenu. Sans toi, je n'aurais jamais pu en arriver là. Un grand merci pour ton soutien inconditionnel et tes encouragements !

je remercie vivement Mr Mokhbi de m'avoir orienter. Grace à vous le travail à commencer. Merci !

---

Ma gratitude va à toutes les personnes du LAB-Chimie pour la disponibilité dont ils ont fait preuve durant cette thèse. J'ai fait la connaissance des personnes d'une grande gentillesse, qui n'ont pas hésité à m'accepter au sein de leur laboratoire, et à m'apporter toute l'aide dont j'avais besoin, Merci à Smail, pour les longues heures passées à travailler sur les essais de traction, à Fatma-Zohra, à Nawal et Manel, pour le temps qu'elles m'ont accordé et pour leurs conseils d'une grande pertinence et richesse, à Abd El Mounaim, pour toute l'aide qu'il m'a apporté dans le volet expérimental.

Je ne serais certainement pas arrivée là sans les sacrifices que mes parents et mes soeurs ont eu à faire, je ne les remercierais jamais assez pour tout ce qu'ils ont fait pour moi surtout avec l'arrivée de Youcef et Sirine. Vous étiez toujours là pour que je puisse avancer, je ne vous remercierais jamais assez.

Merci à toi, mon cher époux, pour tes encouragements, ton soutien et ta grande patience.

Pour finir, je tiens à adresser mes remerciements à mes amis et collègues de travail : Hichem Benkadi, Lynda Metref, Yacine Laarabi, Tayeb Taouche et Asmaa Moumeni pour vos contributions précieuses à ce travail, qui d'une façon ou d'une autre, m'ont soutenu durant cette thèse.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, au bon déroulement de cette thèse et à la réalisation de ce travail.

---

# TABLE DES MATIÈRES

Liste des figures	xii
Liste des tableaux	xiii
Symboles et Notations	xiv
Nomenclature	xv
Introduction générale	1
<b>I Les élastomères</b>	<b>5</b>
I.1 Introduction . . . . .	6
I.2 Historique (Du caoutchouc naturel au caoutchouc synthétique) . . . . .	6
I.3 Description générale des élastomères . . . . .	8
I.3.1 Définition . . . . .	8
I.3.2 Familles d'élastomère et leurs classifications . . . . .	8
I.3.3 Procédés d'obtention d'un élastomère synthétique . . . . .	10
I.3.4 Formulation d'un élastomère . . . . .	11
I.3.4.1 Matrice élastomère . . . . .	11
I.3.4.2 Charge . . . . .	12
I.3.4.3 Les plastifiants . . . . .	14
I.3.4.4 Les composants protecteurs . . . . .	14
I.3.4.5 Les accélérateurs . . . . .	14
I.3.4.6 Les activateurs . . . . .	14

---

I.3.4.7	Les agents de vulcanisation . . . . .	14
I.4	Vulcanisation/Réticulation des élastomères . . . . .	16
I.4.1	Types de vulcanisations . . . . .	19
I.4.2	Vulcanisation au soufre . . . . .	19
I.5	Le noir de carbone . . . . .	22
I.6	Le Caoutchouc styrène-butadiène (SBR) . . . . .	25
I.7	Propriétés mécaniques des élastomères . . . . .	26
I.7.1	Influence du type de sollicitation . . . . .	26
I.7.1.1	Monotone . . . . .	26
I.7.1.2	Cyclique . . . . .	29
I.7.2	Influence de la température . . . . .	30
I.7.3	Influence du temps . . . . .	33
I.8	Conclusion . . . . .	35
<b>II</b>	<b> Vieillissement des élastomères et modélisation</b>	<b>36</b>
II.1	Introduction . . . . .	37
II.2	Phénomène du vieillissement . . . . .	37
II.2.1	Vieillissement physique . . . . .	37
II.2.1.1	Vieillissement physique avec transfert de masse . . . . .	38
II.2.1.2	Vieillissement physique sans transfert de masse . . . . .	38
II.2.1.3	Caractéristiques du vieillissement physique . . . . .	39
II.2.2	Vieillissement chimique . . . . .	40
II.2.2.1	Vieillissement thermochimique (thermique) . . . . .	40
II.2.2.2	Vieillissement photochimique . . . . .	40
II.2.2.3	Vieillissement hydrolytique . . . . .	40
II.2.2.4	Caractéristiques du vieillissement chimique . . . . .	41
II.3	Vieillissement accéléré . . . . .	44
II.4	Vieillissement par thermo-oxydation . . . . .	46
II.4.1	Influence des ponts inter- chaînes . . . . .	47
II.4.2	Essais de caractérisation standard . . . . .	48
II.4.2.1	Echelle moléculaire : Analyse par infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) . . . . .	48
II.4.2.2	Echelle macromoléculaire : Analyse thermique, mécanique et dynamique (DMTA) . . . . .	50

---

---

II.4.2.3	Echelle macroscopique : Essai de traction uniaxiale . . .	51
II.5	Principe d'équivalence temps-température . . . . .	52
II.5.1	Le modèle d'Arrhenius . . . . .	53
II.5.2	Le modèle de Williams, Landel et Ferry (WLF) . . . . .	55
II.6	Modélisation du comportement mécanique des élastomères . . . . .	57
II.6.1	Densité d'énergie de déformation . . . . .	58
II.6.2	Lois de comportements hyper-élastiques . . . . .	59
II.6.2.1	Approches phénoménologiques . . . . .	59
II.6.2.2	Approches physiques . . . . .	60
II.6.3	Modèles de renforcement . . . . .	62
II.7	Eléments sur la mécanique de la rupture des élastomères . . . . .	63
II.7.1	Taux de restitutions d'énergie . . . . .	64
II.7.2	Principe du défaut intrinsèque . . . . .	66
II.8	Conclusion . . . . .	67
<b>III</b>	<b>Procédures expérimentales</b>	<b>68</b>
III.1	Introduction . . . . .	69
III.2	Matériau d'étude . . . . .	69
III.2.1	Géométrie des éprouvettes . . . . .	70
III.2.2	Conditions du vieillissement accéléré . . . . .	71
III.3	Techniques de caractérisation . . . . .	71
III.3.1	Propriétés mécaniques . . . . .	71
III.3.1.1	Essai de traction . . . . .	71
III.3.1.2	Essai de déchirement . . . . .	72
III.3.1.3	Dureté shore . . . . .	73
III.3.2	Spectroscopie infrarouge (FTIR-ATR) . . . . .	74
III.3.3	Méthodes de mesure de gonflement . . . . .	75
III.3.3.1	Protocole de l'essai . . . . .	75
III.3.3.2	Masse molaire entre deux nœuds de réticulation . . . . .	76
III.4	Caractérisation initiale du matériau . . . . .	78
III.4.1	Propriétés mécaniques . . . . .	78
III.4.1.1	Traction uniaxiale . . . . .	78
III.4.1.2	Déchirement . . . . .	79
III.4.2	Spectroscopie infrarouge (FTIR-ATR) . . . . .	80

---

---

III.4.3	Mesure de gonflement . . . . .	82
III.5	Conclusion . . . . .	83
<b>IV</b>	<b>Résultats expérimentaux et modélisation numérique</b>	<b>84</b>
IV.1	Introduction . . . . .	85
IV.2	Conséquence de la thermo-oxydation sur les propriétés mécaniques . . .	85
IV.3	Conséquence de la thermo-oxydation sur la dureté surfacique . . . . .	87
IV.4	Conséquence de la thermo-oxydation sur les propriétés chimiques . . . .	90
IV.4.1	Sur le taux de gonflement . . . . .	90
IV.4.2	Sur la masse molaire et sur la densité de réticulation . . . . .	91
IV.4.3	Sur les spectres infrarouges . . . . .	93
IV.5	Relation entre propriétés mécaniques et chimiques . . . . .	97
IV.6	Modélisation cinétique . . . . .	99
IV.7	Equivalence temps-température . . . . .	101
IV.8	Module de cisaillement . . . . .	103
IV.9	Prédiction de la contrainte à rupture . . . . .	104
IV.10	Influence de la thermo-oxydation sur la ténacité du SBR . . . . .	105
IV.11	Un autre critère de rupture "le défaut intrinsèque" . . . . .	110
IV.11.1	Détermination de la taille du défaut intrinsèque . . . . .	110
IV.11.2	Détermination des propriétés mécaniques ultimes du matériau vieilli à partir du concept du défaut intrinsèque . . . . .	111
IV.12	Conclusion . . . . .	113
	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>116</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>119</b>

---

## LISTE DES FIGURES

I.1	Réaction de polymérisation . . . . .	11
I.2	Les différentes échelles de taille de charge . . . . .	13
I.3	Critères permettant de juger les caractéristiques d'une charge renforçante . . . . .	13
I.4	Influence de la quantité de l'agent de vulcanisation sur les propriétés mécaniques communes du caoutchouc naturel . . . . .	15
I.5	Processus complet d'une formulation typique d'un élastomère . . . . .	16
I.6	Taux de réticulations et propriétés mécaniques . . . . .	17
I.7	Comportement réversible des élastomères . . . . .	18
I.8	Taux de réticulations et propriétés mécaniques . . . . .	18
I.9	Formation d'un réseau tridimensionnel à partir de ponts inter-chaînes : ponts (a) mono- et (b) polysulfures . . . . .	20
I.10	Représentation multi-échelle de la structure du noir de carbone . . . . .	23
I.11	Influence de la quantité du noir de carbone type N347 sur (a) le comportement en traction uni-axiale et (b) la densité de réticulation du SBR . . . . .	24
I.12	Structures moléculaires du styrène et du butadiène - SBR . . . . .	25
I.13	Courbe contrainte-déformation typique d'un élastomère . . . . .	27
I.14	Caractère hyperélastique d'un élastomère en chargement statique (traction uniaxiale) . . . . .	28
I.15	Influence du taux de charges sur la réponse en traction uniaxiale du SBR . . . . .	29
I.16	Comportement cyclique d'un élastomère qui montre l'effet Mullins. . . . .	30

---

I.17	Variation du module d'élasticité en fonction de la température . . . . .	31
I.18	Evolution du (a) module de stockage (E) et (b) $\tan \delta$ en fonction de la température des différents mélanges CR/EPDM . . . . .	32
I.19	Influence de la température sur le comportement en (a) traction uniaxiale et (b) sous chargement de fatigue . . . . .	32
I.20	Réponse d'un polymère élasto-viscoplastique lors d'un essai de fluage .	33
I.21	Réponse d'un polymère élasto-viscoplastique lors d'un essai de relaxation. . . . .	33
I.22	Résultats expérimentaux : (a) essais de relaxation à différentes températures, (b) contrainte vraie fonction de la température absolue . . . .	34
II.1	Représentation schématique de la coupure de chaînes . . . . .	41
II.2	Représentation schématique de la réticulation au sein d'un polymère linéaire . . . . .	42
II.3	Représentation de la contrainte à rupture $\sigma_R$ : augmentation s'il y a post-réticulation (x) et diminution s'il y a coupures de chaîne (s) . . . .	43
II.4	Influence du nombre d'atomes de soufre dans la stabilité thermique des ponts sulfures . . . . .	47
II.5	Evolution du spectre FTIR-in situ au cours de la thermo-oxydation d'un SBR à 160°C/50 minutes (a) Région des hydroxyles ; (b) Région des vibrations CH ; (c) Région des carbonyles aromatiques ; (d) Région des déformations -CH . . . . .	49
II.6	Evolution du spectre FTIR au cours de la thermo-oxydation d'un SBR chargé et réticulé . . . . .	50
II.7	Essai de DMTA sur du SBR vieilli . . . . .	51
II.8	Influence du vieillissement sur le comportement du polychloroprene : (a) courbe de traction obtenue à 90°C et (b) évolution du module de Young . . . . .	52
II.9	Evolution de la compression rémanente à (a) différentes conditions de vieillissement et (b) construction d'une courbe maîtresse . . . . .	54
II.10	Identification de l'énergie d'activation et extrapolation aux températures	55
II.11	Module de relaxation fonction du temps et de température . . . . .	56
II.12	Tracé de la contrainte de relaxation à (a) différentes conditions de vieillissement et (b) construction d'une courbe maîtresse (Modèle WLF)	57

---

---

II.13	Représentation schématique d'échantillons typiques pour la détermination expérimentale des paramètres mécaniques de rupture pour les élastomères . . . . .	65
III.1	Géométrie des éprouvettes (a) Haltère (H2) (Iso 37-2), (b) pour les essais de gonflement et (c) SENT pour les essais de déchirement . . . .	70
III.2	(a) Etuve ventilée (b) Dispositif utilisé pour vieillir les échantillons sous atmosphère thermo-oxydante . . . . .	71
III.3	(a) Machine de traction de marque TESTWELL type 112 et (b) une éprouvette Haltère allongée . . . . .	72
III.4	(a) Duromètre Shore (A), (b) Principe du fonctionnement de duromètre	73
III.5	Réponse en traction monotone de l'élastomère SBR non vieilli) . . . . .	79
III.6	Courbe de déchirement d'éprouvettes non vieilles (NV) pour différentes longueurs d'entaille) . . . . .	80
III.7	Spectre FTIR-ATR du matériau d'étude à l'état livraison (NV) . . . . .	81
III.8	Echantillon du SBR avant et après gonflement) . . . . .	82
IV.1	Courbe de traction du SBR non vieilli et vieilli pendant 7 jours . . . . .	85
IV.2	Courbe de traction du SBR à différentes conditions de vieillissement thermique. . . . .	86
IV.3	Evolution des propriétés à rupture du SBR à différentes conditions du vieillissement thermique. . . . .	87
IV.4	Evolution de la dureté surfacique en fonction des différentes conditions de vieillissement . . . . .	88
IV.5	Evolution du module de Young ( $E_0$ ) en fonction des conditions de vieillissement . . . . .	89
IV.6	Taux de gonflement du SBR à différentes conditions de vieillissement .	90
IV.7	Masse molaire entre deux nœuds de réticulation du SBR à différentes conditions de vieillissementt . . . . .	91
IV.8	Densité de réticulation entre deux nœuds de réticulation du SBR à différentes conditions de vieillissement . . . . .	92
IV.9	Spectre FTIR-ATR du SBR à l'état non vieilli et vieilli à 100°C/60 jours .	93
IV.10	Spectre FTIR-ATR du SBR à l'état non vieilli et vieilli à 100°C/60 jours entre 3500 et 3100 $cm^{-1}$ . . . . .	94

---

---

IV.11 Spectre FTIR-ATR du SBR à l'état non vieilli et vieilli à 100°C/60 jours entre 1800 et 1200 $cm^{-1}$ . . . . .	95
IV.12 Spectre FTIR-ATR du SBR à l'état non vieilli et vieilli à 100°C/60 jours entre 1800 et 1650 $cm^{-1}$ . . . . .	96
IV.13 Spectre FTIR-ATR du SBR à l'état non vieilli et vieilli à 100°C/60 jours entre 1200 et 600 $cm^{-1}$ . . . . .	97
IV.14 Evolution de la déformation vraie à rupture en fonction de la racine carrée de la masse molaire. . . . .	98
IV.15 Evolution de la contrainte vraie à rupture en fonction de la masse molaire moyenne. . . . .	99
IV.16 Comparaison des résultats expérimentaux et modèle d'Ogden du SBR vieilli durant 60 jours . . . . .	100
IV.17 Courbe d'équivalence temps-température appliquée à (a) la contrainte vraie, (b) la déformation vraie à la rupture et (c) la masse molaire . . . . .	102
IV.18 Comparaison du module de cisaillement expérimental et théorique . . . . .	104
IV.19 Evolution de la contrainte à la rupture fonction du temps réduit : Comparaisons des résultats expérimentaux et estimés par l'équation IV.8. . . . .	105
IV.20 Courbe de déchirement d'éprouvettes vieilles à (a) 7 j/70°C, (b) 28 j/70°C, (c) 60 j/70°C, (d) 7 j/100°C, (e) 28 j/100°C et (f) 45 j/100°C . . . . .	106
IV.21 Comparaison des valeurs critiques de $J_c$ expérimentale et théorique . . . . .	108
IV.22 Evolution de la ténacité $J_c$ en fonction de l'extension $\lambda$ du SBR . . . . .	108
IV.23 Evolution de la ténacité $J_c$ en fonction du paramètre $M_c$ du SBR . . . . .	109
IV.24 Comparaison des valeurs critiques de l'élongation obtenues expérimentalement et par l'approche du défaut intrinsèque . . . . .	112
IV.25 Comparaison des valeurs critiques de (a) la contrainte à rupture et (b) la densité d'énergie de déformation obtenues expérimentalement et par l'approche du défaut intrinsèque . . . . .	112
IV.26 Comparaison des valeurs critiques de (a) la contrainte à rupture et (b) la densité d'énergie de déformation obtenues expérimentalement et par l'approche du défaut intrinsèque . . . . .	113

---

## LISTE DES TABLEAUX

I.1	Familles d'élastomères . . . . .	9
I.2	Ponts soufrés générés par les différents systèmes de vulcanisation . . .	21
I.3	Energie de dissociation des ponts inter-chaînes . . . . .	22
I.4	Les différents procédés de fabrication et les types du noir de carbone correspondants. . . . .	23
I.5	Principales applications et utilisations du SBR par catégorie de produit	26
II.1	Les principaux types de vieillissement . . . . .	44
II.2	Propriétés mécaniques fonction du mécanisme de dégradation . . . . .	47
III.1	Formulation du matériau SBR (les ingrédients sont en pce – part pour cent en élastomères). . . . .	69
III.2	Attribution des principales bandes IR caractéristiques du SBR [4,53,54, 81–83]. . . . .	81

## SYMBOLES ET NOTATIONS

$T$	Température absolue.	$E_a$	Énergie d'activation.
$T_0$	Température de référence.	$T_g$	Température de transition vitreuse.
$R$	Constante des gaz parfaits.	$K$	Constante de Boltzmann.
$a_T$	Facteurs multiplicatif.	$C_{1,2}$	Coefficients matériaux.
$E$	Tenseur de déformation.	$W$	Énergie de déformation.
$I_i$	Invariants.	$F$	Gradient des déformations.
$\lambda$	Elongations.	$\lambda_{eq}$	Elongations équivalentes.
$\lambda_i$	Elongations principales.	$f$	Fonctionnalité.
$G$	Module de cisaillement.	$E$	Module de Young.
$\mu$	Paramètre matériau "Cisaillement".	$\alpha$	Paramètre Matériau "Ogden".
$\epsilon$	Déformation.	$\sigma$	Contrainte.
$\epsilon_{nom}$	Déformation nominale.	$\sigma_{nom}$	Contrainte nominale.
$\epsilon_{vraie}$	Déformation vraie.	$\sigma_{vraie}$	Contrainte vraie.
$M_c$	Masse molaire.	$\mu_0$	Viscosité constante.
$T, J$	Énergie de déchirement.	$k$	Facteur de proportionnalité.
$a$	Longueur de l'entaille.	$a_{th}$	Longueur du défaut théorique.
$g(\lambda_{eq})$	Fonction polynomiale.	$m_0$	Masse initiale de l'échantillon.
$m_{1,g}$	Masse de l'échantillon gonflé.	$m_{2,s}$	Masse de l'échantillon séché.
$Q$	Taux de gonflement.	$v_r$	Fraction volumique du polymère.
$V_c$	Densité de réticulation.	$V_s$	Volume molaire du solvant.
$\rho_r$	Masse volumique du polymère.	$\rho_s$	Masse volumique du solvant.
$\chi$	Paramètre d'interaction.	$\chi_\beta$	Constante de LATTICE.

## NOMENCLATURE

<b>ATR</b>	Attenued Total Reflexion.
<b>CCT</b>	Central Crack Tention.
<b>CR</b>	Chloroprene Rubber.
<b>DENT</b>	Double Edge Notched Tention.
<b>DMTA</b>	Dynamic, Mechanical, and Thermal Analysis.
<b>EPDM</b>	Ethylene Propylene Diene Monomer.
<b>FTIR</b>	Fourier Transform InfraRed spectroscopy .
<b>MDR</b>	Mécanique De la Rupture.
<b>MNLR</b>	Mécanique Non Linéaire de la Rupture.
<b>NR</b>	Natural Rubber.
<b>NV</b>	Non Vieilli.
<b>pce</b>	part pour cent en élastomère.
<b>SBR</b>	Styrene Butadiene Rubber.
<b>SENT</b>	Single Edge Notched Tention.
<b>UV</b>	Ultrat Violet.
<b>WLF</b>	Williams, Landel and Ferry model.



---

## Introduction générale

Ces dernières années, les élastomères sont de plus en plus utilisés dans de nombreuses applications industrielles, notamment le domaine de l'automobile (pièces anti vibratoire, pneumatiques, silents blocs, etc).

En effet, la nature particulière de leurs molécules sous formes de chaînes, ainsi que la variété des modes d'assemblage qu'elles adoptent, est à l'origine de cette diversité. Leurs utilisations sont de plus en plus répandues grâce à leurs intéressantes propriétés mécaniques. Ils apportent de nombreux avantages fonctionnels tels que l'étanchéité, grande déformabilité et amortissement. Ainsi, la facilité de la mise en œuvre et leur faible coût constituent deux facteurs favorisant leurs développements industriels.

Toutefois, les élastomères sont exposés à différents mécanismes qui peuvent avoir lieu simultanément. Selon la sévérité des conditions d'exposition, une décroissance de la durabilité du caoutchouc est observée. Cette perte de durabilité sous vieillissement physique conduit à une dégradation mécanique et/ou sous vieillissement chimique qui occasionne une dégradation chimique irréversible. En conséquence, l'utilisation des élastomères sous haute température affecte énormément leurs ténacités.

Le vieillissement thermique est l'un des principaux modes de défaillance rencontrés pour ce type de matériau. Donc, un dimensionnement des pièces en élastomère sollicitées sous haute température est nécessaire. Malgré que la durée de vie des structures en élastomères n'est aujourd'hui pas encore maîtrisée. Pour pallier à cette carence, des facteurs de sécurité souvent importants sont utilisés dans le dimensionnement pour garantir la sûreté du fonctionnement. C'est pourquoi la tenue à haute température et sous chargement monotone et/ou cyclique des élastomères devient une problématique industrielle majeure. Une amélioration des outils actuels du dimensionnement semble être nécessaire pour une meilleure compréhension des différents phénomènes de dégradations entraînant ainsi la rupture des pièces en caoutchouc. De même, la compréhension de leurs comportements et durabilité sous vieillissement thermique représente un enjeu scientifique et industriel important.

---

Le travail de la présente thèse se focalise sur l'étude de l'influence du vieillissement par thermo-oxydation du Styrène Butadiène Rubber (SBR) utilisé en particulier comme pièce de suspension et antivibratoire automobile. Ces pièces sont largement soumises à plusieurs contraintes mécaniques et chimiques. En effet, leur exposition à un environnement agressif entraîne leur dégradation qui engendre leur rupture prématurée.

L'objectif visé est la proposition d'un outil de prédiction de la rupture des matériaux élastomères (ex : SBR) ayant subi un vieillissement thermique accéléré. Pour atteindre cet objectif, l'approche adoptée au cours de la thèse est présentée en quatre chapitres :

- Le premier chapitre sera consacré à un état de l'art sur les matériaux élastomères, aux différentes familles et leurs classifications, ainsi que la formulation et la vulcanisation des élastomères, seront présentées. Une description du noir de carbone et du SBR sera prodiguée. Nous verrons aussi les principaux paramètres influençant les propriétés mécaniques des élastomères.

- Le deuxième chapitre portera sur le phénomène du vieillissement thermique des élastomères où nous présenterons ses différents types et leurs définitions. Nous étudierons ainsi les conséquences du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques et microstructurales des élastomères. Nous présenterons aussi les modèles de prédiction du comportement du matériau à long terme par le principe d'équivalence temps-température. Dans ce chapitre, seront également rappelés les outils de modélisation utiles pour la description du comportement mécanique des élastomères allant des lois de comportement hyper élastique aux modèles de renforcement et ceux de la mécanique de la rupture.

- Dans le troisième chapitre, la formulation du matériau d'étude, la géométrie des éprouvettes ainsi que les différentes techniques de caractérisation réalisées seront exposées. Les trois types d'éprouvettes seront vieillis sous atmosphère thermo-oxydante par le moyen d'une étuve ventilée et ceux pour des températures de 50, 70, 90, et 100°C à des périodes de 7, 14, 21, 28, 35, 45 et 60 jours. Aussi, nous présenterons les résultats de caractérisation du matériau d'étude à l'état livraison (non vieilli).

- Le quatrième chapitre présentera les conséquences de la thermo-oxydation sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques de l'élastomère SBR.

---

En premier lieu, les conséquences du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques en traction uniaxiale et la dureté shore (A) seront examinées.

Par la suite, nous présenterons les conséquences du vieillissement thermique sur les propriétés chimiques du SBR par des essais de gonflement et des analyses FTIR-ATR. Sur la base de ces résultats, nous étudierons les relations entre les masses molaires et les propriétés mécaniques à la rupture du SBR à différentes conditions de vieillissement.

Dans un second lieu, nous passerons à la modélisation cinétique du comportement du SBR vieilli sous l'effet de la température.

Ensuite, nous discuterons les résultats obtenus par le principe d'équivalence temps-température.

En dernier lieu, nous proposerons un modèle prédictif de rupture en combinant l'équivalence temps-température, la mécanique de la rupture et la notion de défaut intrinsèque.

Enfin, les résultats obtenus lors de ce travail seront résumés et discutés dans une conclusion générale. Les perspectives soulevées seront également présentées dans la conclusion générale.

**CHAPITRE I**

**LES ÉLASTOMÈRES**

## I.1 | Introduction

Ce premier chapitre est dédié à l'étude bibliographique. Il présente quelques fondamentaux sur les matériaux élastomères.

D'abord, nous présenterons quelques généralités sur les élastomères, les procédés d'obtention d'un élastomère, leurs formulations et les différents systèmes de vulcanisation existants. Ensuite, nous nous intéresserons plus particulièrement au noir de carbone et au styrène butadiène. Enfin, nous étudierons l'influence des conditions d'utilisations sur le comportement mécanique des matériaux élastomères en s'appuyant sur diverses données recueillies dans la littérature.

## I.2 | Historique (Du caoutchouc naturel au caoutchouc synthétique)

L'histoire du caoutchouc est aussi riche et diverse que les propriétés du matériau. Son cheminement conduit au fil des siècles du « nouveau monde » à l'Asie, de l'Asie aux pays Occidentaux.

Le terme caoutchouc signifie en Quetchuan bois ("cao") qui pleure ("tchu"). Le caoutchouc provient du latex issu de différentes plantes dont l'hévéa que l'on trouve initialement en Amérique du Sud.

À partir du 15<sup>ème</sup> siècle, alors que les Européens portaient à la découverte du "nouveau monde", ils ont remarqué que les Amérindiens s'en sont servi pour la fabrication des bouteilles, des bottes, des torches et des balles, etc.

En 1745, Charles Marie de la Condamine et François Fresneau, font communiquer leurs travaux concernant le caoutchouc à l'Académie des Sciences de Paris tout de suite après leur retour de l'Amérique du sud.

En 1791, le fabricant britannique Samuel Peal a obtenu un brevet pour la première fabrication industrielle de caoutchouc liée à l'imperméabilisation des tissus au moyen d'une solution de caoutchouc-huile de térébenthine.

Vers l'an 1818, Charles Macintosh a découvert un autre moyen d'imperméabiliser les tissus en collant ensemble deux feuilles de tissu à l'aide d'une solution de naphte de caoutchouc et de goudron.

En 1835, Henri Victor Regnault a découvert accidentellement le chlorure de polymérisation du vinyle.

En 1839, Charles Goodyear fait la découverte de la vulcanisation : étape fondamentale pour l'utilisation des caoutchoucs dans l'industrie. Ce dernier a constaté qu'en chauffant un mélange de caoutchouc et de soufre, les qualités élastiques du matériau sont améliorées et définitivement stabilisées. Par la suite, ce procédé a été breveté par Thomas Hancock.

En 1862, Alexander Parks a fabriqué un matériau nommé Parkesine en modifiant la cellulose avec de l'acide nitrique pour former du nitrate de cellulose et en mélangeant ce polymère avec un plastifiant. Cette découverte est devenue, par la suite, la base de l'industrie plastique moderne.

En 1876, afin de briser le monopole brésilien, Henry Wickham a rapporté de l'Amérique du Sud 70000 graines d'hévéa pour être replantés par la suite dans toutes les colonies britanniques en Asie.

En 1888, John Boyd Dunlop a développé un pneu en caoutchouc pour les bicyclettes en collant aux roues en bois des bandes de caoutchoucs où il a réussi à combiner l'étanchéité et l'élasticité d'une enveloppe de caoutchouc avec l'élasticité d'un matelas d'air retenu « prisonnier ». Ainsi, cette innovation implique l'initiation de l'ère de la pneumatique qui sera également transposée pour les automobiles à partir de 1895.

Au début du 20<sup>ème</sup> siècle, de nombreuses études sur le comportement et les propriétés des polymères ont été développées, notamment, la découverte du caoutchouc synthétique.

En 1905, Leo Baekeland fabrique la bakélite, le premier caoutchouc entièrement synthétique à base de phénol et de formaldéhyde. Ainsi, le dépôt du premier brevet pour un véritable caoutchouc synthétique en 1909 par Friedrich Hofmann.

Les années 1930 voient la commercialisation des premiers caoutchoucs synthétiques issues de l'industrie pétrolière.

Il faut attendre la première guerre mondiale et les effets du blocus pour initier une production industrielle de caoutchouc synthétique où la pétrochimie a progressivement mis au point des élastomères spéciaux et très spéciaux, capables de répondre aux exigences toujours plus contraignantes de l'industrie. Ces exigences portent sur la nécessité pour les caoutchoucs de résister aux huiles, aux carburants, à l'ozone, à la lumière et à de très fortes amplitudes de température.

Aujourd'hui, compte tenu de la fin proche du pétrole, l'industrie des polymères envisage, là encore, l'utilisation du caoutchouc naturel et recherche des substituts aux produits pétroliers par le biais de la synthèse de polymères d'origine végétale [1–3].

## I.3 | Description générale des élastomères

### I.3.1 | Définition

Les élastomères, souvent appelés « caoutchoucs », représentent une grande famille de matériaux polymères naturels ou synthétiques et sont utilisés dans un grand nombre d'applications. En effet, la multiplicité de leurs utilisations provient de leurs caractéristiques mécaniques très intéressantes, notamment, la capacité à subir de grandes déformations et à dissiper de l'énergie, ce qui permet d'obtenir des propriétés d'isolation vibratoire et acoustique intéressantes [4].

Un élastomère est un matériau de faible raideur, composé de chaînes macromoléculaires de taille variable elles-mêmes formées par la répétition d'un motif unitaire. Les longues chaînes macromoléculaires étant flexibles, possèdent la possibilité de supporter de très grandes déformations (jusqu'à 800 % ou plus) et aussi à revenir quasi-instantanément à un état de repos une fois la contrainte relâchée [5].

En général, les élastomères présentent plusieurs propriétés spécifiques dont principalement :

- Une faible température de transition vitreuse  $T_g$ ,
- Une élasticité caoutchoutique à température ambiante,
- Une structure souvent amorphe (exempte de cristallinité),
- Un réseau tridimensionnel.

### I.3.2 | Familles d'élastomère et leurs classifications

Il existe plusieurs types d'élastomères obtenus de manière synthétique. Ils sont classés en trois grandes familles suivant leur utilisation industrielle [6] :

- **Les caoutchoucs à usages généraux** : Ils regroupent les caoutchoucs de grande consommation utilisés principalement en pneumatique à l'instar du caoutchouc naturel, du polybutadiène ou du copolymère butadiène-styrène. Ils représentent environ 82% de la consommation mondiale.
- **Les caoutchoucs spéciaux** : Ils représentent environ 12% de la consommation mondiale et sont principalement utilisés dans l'automobile, le bâtiment, l'électroménager et en câblerie.

- **Les caoutchoucs très spéciaux** : Ils font environ 6% du tonnage mondial et intègrent dans leur constitution le silicium et l'oxygène. Ils trouvent leurs applications principalement dans l'industrie électrique et électronique. On les retrouve également dans le domaine médical pour la fabrication des prothèses.

Le tableau (I.1) donne des exemples d'élastomères de chaque famille, leurs particularités et leurs natures chimiques.

Tableau I.1: Familles d'élastomères [6, 7].

Exemples	Nature chimique	Propriétés
<b>Élastomères à usages généraux</b>		
Caoutchouc naturel ~ (NR)	Polymère de l'isoprène (naturel)	Bonnes propriétés mécaniques, forte sensibilité au vieillissement
Styrène-Butadiène ~ (SBR)	Copolymère de butadiène et de styrène	Bonne résistance à la fatigue par flexion et à l'usure
Polyisoprène de synthèse ~ (IR)	Polymère de l'isoprène (synthèse)	Mêmes propriétés que le caoutchouc naturel
Polybutadiène ~ (BR)	Polymère de Polybutadiène	Très bonne résistance à l'abrasion
Ethylène Propylène Diène Monomère ~ (EPDM)	Terpolymère de l'éthylène, du propylène et d'un termonomère (diène)	Excellente résistance au vieillissement
<b>Élastomères à usages spéciaux</b>		
Butyle ~ (IIR)	Copolymère d'isobutylène et d'isoprène	Très bonne résistance au vieillissement et étanchéité aux gaz
Néoprène ou polychloroprène ~ (CR)	Polymère de chloroprène	Bonne résistance au vieillissement et aux huiles

Nitrile ~ (NBR)	Copolymère de butadiène et de nitrile acrylique	Très bonne résistance aux hydrocarbures et faible perméabilité aux gaz
<b>Élastomères à usages très spéciaux</b>		
Thiokol ~ (T)	Polymère de sulfure d'éthylène	Excellente résistance à certaines huiles
Hypalon ~ (CSM)	Polyéthylène chlorosulfoné	Remarquable tenue à l'ozone
Polyuréthanes ~ (EU)	Complexe polymère	Très bonne résistance aux huiles et à la dégradation Hautes performances mécaniques
Silicone ~ (Q/MQ)	Complexe polymère dont le squelette est composé de silicium et d'oxygène	Haute résistance à la chaleur et au froid
Elastomère fluoré ~ (FM)	copolymère fluoré	Exceptionnelle résistance à la chaleur et aux huiles

### I.3.3 | Procédés d'obtention d'un élastomère synthétique

Les élastomères synthétiques sont obtenus à partir de réactions de polymérisation, polycondensation ou copolymérisation qui consistent à créer des liaisons chimiques entre les molécules pour développer d'autres molécules de dimensions supérieures [1].

La polymérisation confronte le monomère à des éléments d'activation dans un réacteur. Ainsi, le déroulement de la polymérisation se fait en plusieurs étapes :

- **Activation** : Cette réaction vise à créer des centres actifs,  $A^*$  et  $B^*$  (Figure I.1), dans le cas où  $R$  est le monomère.
- **Propagation** : Le centre actif (ion ou radical) est placé à l'extrémité de la chaîne et réagit peu à peu avec le monomère.
- **Transfert et fin de la chaîne** : Le centre actif peut être préservé ou détruit pendant la phase finale.

D'autre part, lors de la polycondensation, la macromolécule est produite par les réactions de molécules de nature chimique différente.

Enfin, la copolymérisation consiste à associer différents types de monomères afin d'améliorer les propriétés du matériau final. Cependant, il existe trois types de copolymères : le copolymère alterné, le copolymère statique et le copolymère en bloc.

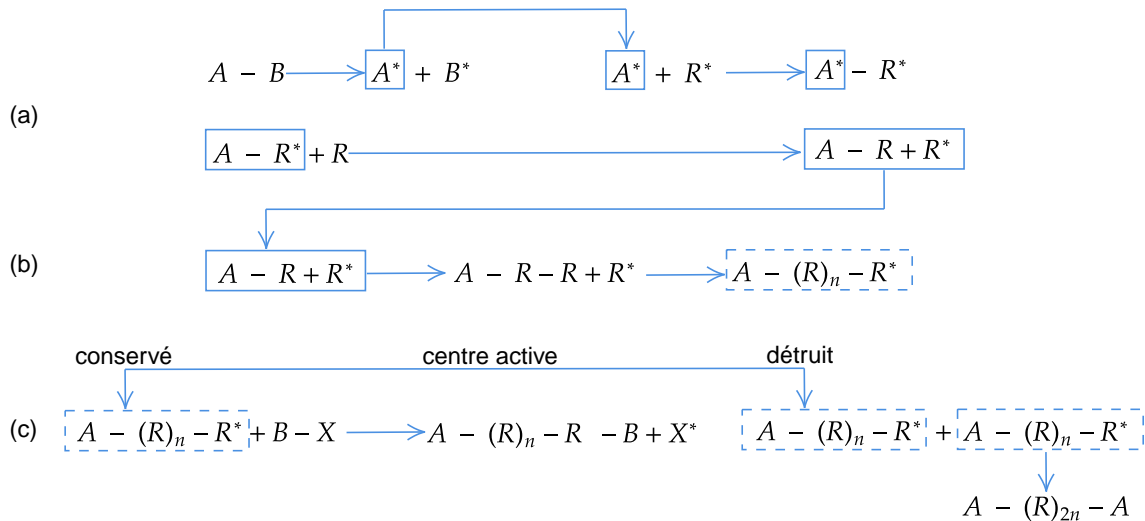


Figure I.1 — Réaction de polymérisation [1].

### I.3.4 | Formulation d'un élastomère

Une formulation appropriée est nécessaire pour l'obtention d'un élastomère ayant les propriétés requises pour des applications industrielles. Il est donc impératif d'ajouter aux élastomères de nombreux ingrédients, chacun ayant un rôle bien défini.

Ainsi, sept catégories d'ingrédients dans la composition d'un élastomère sont alors distinguées :

#### I.3.4.1 Matrice élastomère

Le composant élastomère est l'ingrédient primordial dans la formulation d'un caoutchouc soit d'origine naturelle ou d'origine synthétique. Divers types d'élastomères existent et se différencient par : leur distribution moléculaire, longueur de chaîne, taux de liaison, taux de monomère (cas des copolymères et ter-polymères) et l'ajout de l'huile ou du noir de carbone. Des élastomères spécifiques sont alors sélectionnés afin d'obtenir un matériau ayant les propriétés souhaitées.

Il est à signaler qu'une matrice élastomère peut être utilisée seule ou associée à une ou plusieurs matrices élastomères afin de pallier une faiblesse qu'aurait le caoutchouc constitué d'une seule nature d'élastomère vis-à-vis de l'application recherchée.

#### I.3.4.2 Charge

L'introduction des charges dans les élastomères permettant ainsi d'élargir leurs domaines d'utilisation et dans certains cas de réduire considérablement le coût du matériau fini. Habituellement, on classe les charges en trois catégories distinctes :

- **Les charges renforçantes** : qui ont un effet marqué sur le comportement du vulcanisât. Ce sont essentiellement les noirs de carbone, qui confèrent à l'élastomère sa couleur noire, et les silices. L'ajout de ces charges va améliorer les propriétés mécaniques du mélange (augmentation de la viscosité, de la dureté, du module et de la densité tout en diminuant la déformation maximale globale).
- **Les charges semi-renforçantes** : telles que le kaolin, le noir de carbone sous forme d'agrégats de grande taille, etc. Ces produits permettent également une diminution des coûts mais augmentent aussi dans une certaine limite les caractéristiques du mélange.
- **Les charges non renforçantes** : appelées aussi charges inertes telles que la craie naturelle et les talcs qui sont souvent utilisées en association avec les charges renforçantes ou semi-renforçantes. Elles ont ici un rôle de diluant et sont plutôt employées pour réduire le coût du produit fini sans trop affecter les caractéristiques de ce dernier.

Il est intéressant de signaler qu'indépendamment de l'influence de la teneur en charge, l'effet renforçant est également lié à plusieurs paramètres qui caractérisent la charge tels que :

- **Le diamètre moyen** des particules de charge varie avec le mode de fabrication (Figure I.2). Il en résulte que le pouvoir renforçant d'une charge augmente lorsque le diamètre moyen des particules diminue (Figure I.3(a)). Cependant, les noirs de carbone à fines particules sont plus difficiles à incorporer, ce qui limite ce pouvoir renforçant.

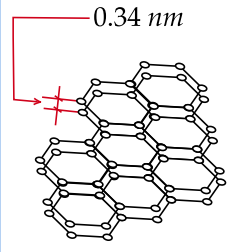
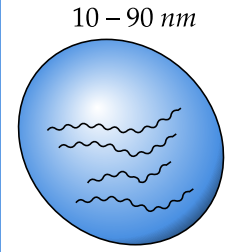
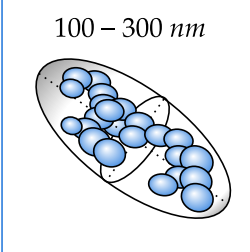
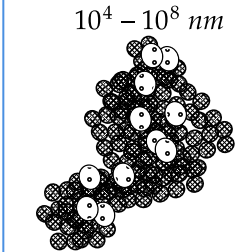
 0.34 nm	 10 – 90 nm	 100 – 300 nm	 $10^4 - 10^8$ nm
Couche de graphite	Structure colloïdale	Agrégat	Agglomérat

Figure I.2 — Les différentes échelles de taille de charge [8].

- **La surface spécifique** : qui est la surface développée par la charge par unité de masse. Elle est d'autant plus élevée que la taille de la particule est faible. Cela a pour conséquence que plus la surface spécifique associée est importante, meilleures seront les caractéristiques mécaniques (Figure I.3(b)). Il faut noter également que l'échauffement interne sera alors plus élevé [3].
- **L'activité chimique de la surface** : qui permet de contrôler les interactions entre les charges elles même et entre les charges et la matrice élastomère. Ainsi, les noirs de carbone comportent des sites chimiquement actifs qui contribuent à l'amélioration des interactions noir/ élastomère et en conséquence des propriétés.
- **La surface** : est définie par la manière dont les particules élémentaires s'associent entre elles. Elle résulte généralement de la formation d'agrégats de particules individuelles associées entre elles. Par conséquent, le module et la dureté en seront plus élevés mais la charge sera moins renforçante (Figure I.3(c)).

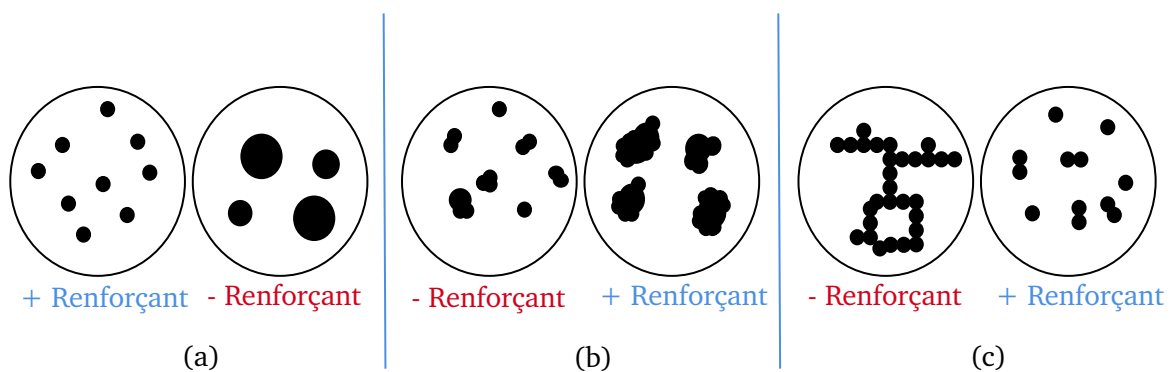


Figure I.3 — Critères permettant de juger les caractéristiques d'une charge renforçante : (a) le diamètre moyen, (b) la surface spécifique, et (c) la structure [3].

#### **I.3.4.3 Les plastifiants**

Ce sont des additifs introduit dans la formulation des élastomères afin d'améliorer l'opération de mélangeage des différents constituants du caoutchouc et à faciliter la mise en œuvre du produit (meilleur injectabilité ou démoulage). En effet, l'ajout de charges dans le mélange cru augmente progressivement sa viscosité et sa raideur. D'où l'intérêt de l'ajout de plastifiants qui permettent d'inverser cette tendance et ce en améliorant la dispersion des charges.

#### **I.3.4.4 Les composants protecteurs**

Appelés aussi les stabilisants, et ils ont pour rôle la protection de l'élastomère contre les dégradations liées à l'environnement tel que la lumière, la chaleur ou encore les attaques chimiques de l'oxygène, de l'azote et les radiations UV. Ils sont utilisés en petite quantité en raison de leur faible solubilité dans la matrice élastomère. Les stabilisants sont soumis à des réglementations qui ont pour but de limiter les risques dus à leur emploi : par exemple, leur toxicité et nuisance pour l'environnement dans le cadre du stockage des déchets et du rejet des matériaux hors d'usage. Il s'agit en général de dérivés aminés ou phénoliques et de noirs de carbone.

#### **I.3.4.5 Les accélérateurs**

Les accélérateurs chimiques contribuent à augmenter la vitesse de vulcanisation en augmentant le taux de réaction de réticulation. En effet, le soufre seul nécessite une durée commercialement prohibitive pour faire durcir un composé en caoutchouc d'où l'utilité d'incorporer ces accélérateurs afin d'accélérer le taux de durcissement.

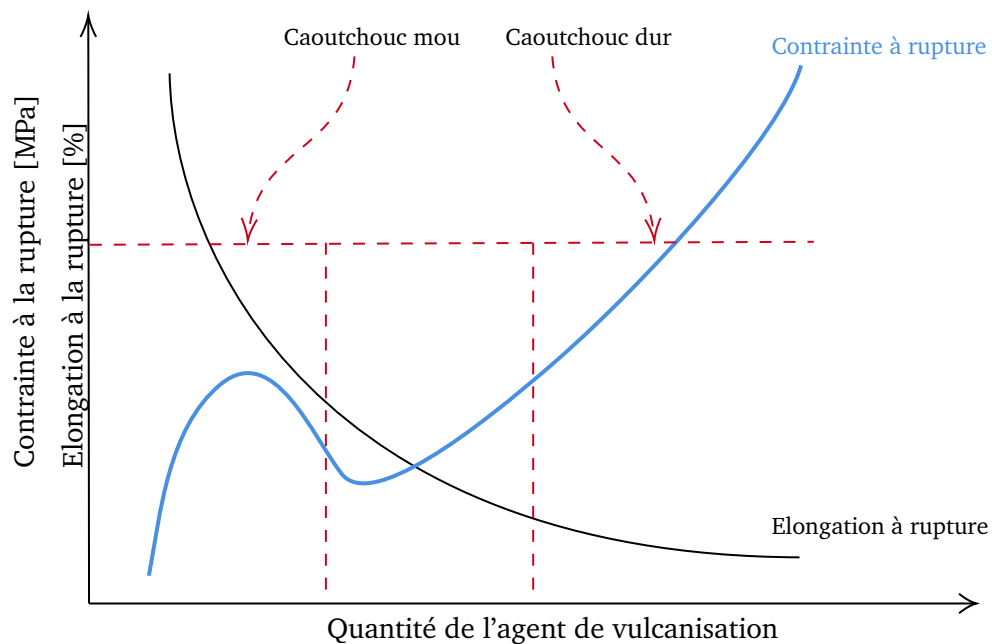
#### **I.3.4.6 Les activateurs**

Les activateurs les plus couramment utilisés sont l'oxyde de zinc et l'acide stéarique. Ce sont des produits chimiques utilisés avec les accélérateurs dans le but d'activer le processus de durcissement.

#### **I.3.4.7 Les agents de vulcanisation**

Il s'agit d'un ensemble d'agents chimiques dont le rôle est de favoriser la formation des liaisons chimiques inter et intra-chaînes.

Le choix du système de vulcanisation dépend du type de vulcanisation soit au soufre ou par peroxyde. En effet, pendant le durcissement (vulcanisation), un réseau réticulé tridimensionnel qui confère des propriétés aux composés est formé. En fait, lors de la vulcanisation, le caoutchouc passe essentiellement d'un matériau plastique à un matériau élastique ou dure (Figure I.4).



*Figure I.4* — Influence de la quantité de l'agent de vulcanisation sur les propriétés mécaniques communes du caoutchouc naturel [8].

Rappelons finalement que les élastomères chargés utilisés dans le secteur de l'industrie requièrent une préparation et un choix d'ingrédients précis. Parmi les ingrédients d'une formulation typique, nous retrouvons le plus souvent :

- La matrice de base (telle que le caoutchouc naturel (NR), Styène Butadiène Rubber (SBR) ou un mélange de plusieurs élastomères) ;
- L'agent de réticulation (tel que le soufre) qui permet la vulcanisation de la matrice ;
- Des accélérateurs de la cinétique de réticulation ;
- Des activateurs, qui combinés à l'accélérateur, forment un complexe soluble permettant une réaction homogène (oxyde de zinc) ;
- Des agents mouillants-activateur pour faciliter l'incorporation des différents constituants de la réaction (acide stéarique).

Ainsi, la figure I.5 illustre les principales étapes du processus de formulation d'un élastomère avec un agent de vulcanisation. Dans un premier temps, le complexe activateur qui permet la réaction est créé puis mélangé à l'agent de vulcanisation (classiquement le soufre) pour former le complexe actif. Ce produit est mélangé au caoutchouc initiant ainsi le processus de vulcanisation [9].

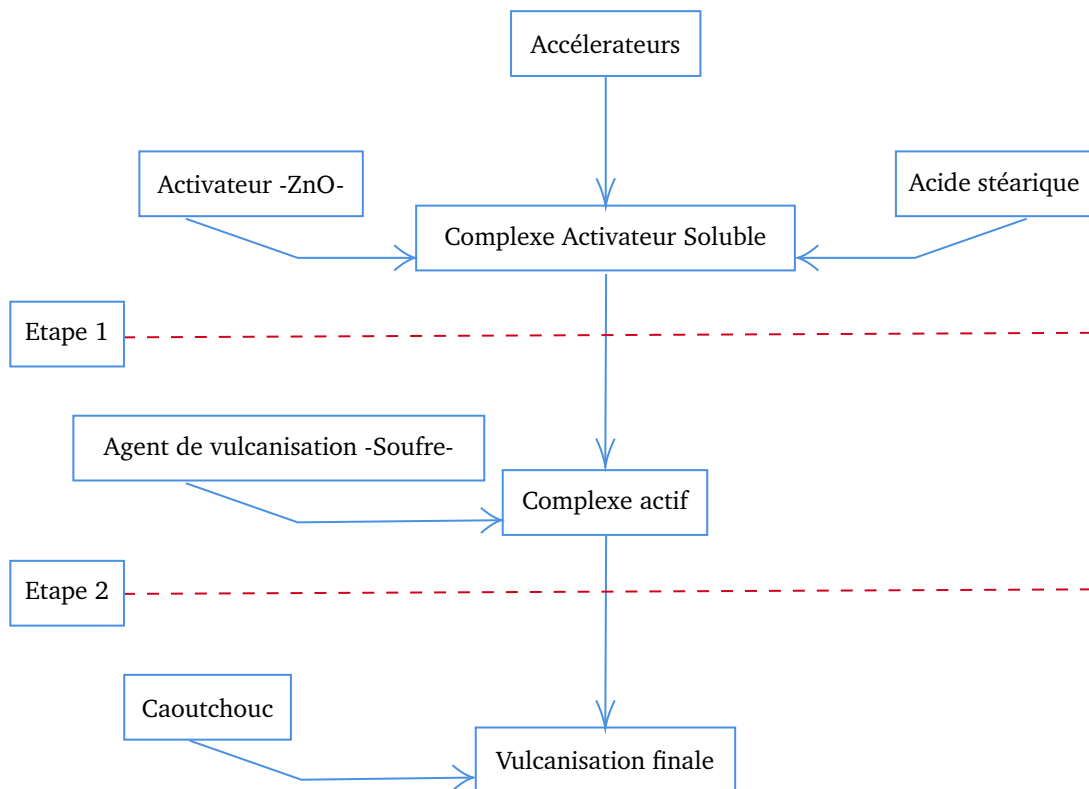


Figure I.5 — Processus complet d'une formulation typique d'un élastomère [10].

#### I.4 | Vulcanisation/Réticulation des élastomères

La réticulation des élastomères est apparue dans les années 1839-1844. Le terme réticulation, appelé aussi vulcanisation, est généralement appliqué aux matériaux élastomériques. Il s'agit d'un procédé qui permet la formation d'un réseau tridimensionnel par la création de nœuds chimiques entre les chaînes macromoléculaires. Ces nœuds chimiques correspondent à ce que nous appelons des ponts inter-chaînes [4].

La vulcanisation d'un élastomère est assurée par trois facteurs indispensables :

- Un apport d'énergie, le plus courant étant d'origine thermique ;
- L'existence ou la création de sites réactifs sur les chaînes macromoléculaires, le plus souvent de type insaturations ou groupements polaires ;
- Un agent de vulcanisation.

Le caoutchouc se comporte comme un liquide du fait qu'il se trouve à température ambiante au-dessus de sa température de transition vitreuse. La réticulation est la « pierre angulaire » de la mise en œuvre et de l'utilisation des élastomères, elle est dans ce cas nécessaire pour rendre les macromolécules solidaires entre elles [11]. Elle permet à travers l'addition d'un agent vulcanisant, tel que le soufre, de créer de fortes liaisons covalentes entre les chaînes de l'élastomère, transformant ainsi un amas macromoléculaire indépendant en réseau 3D continu (Figure I.6). Ce dernier confère aux élastomères leur grande élasticité grâce aux liaisons pontales suffisamment éloignées qui ne réduisent pas la flexibilité et la liberté de mouvement des macromolécules.

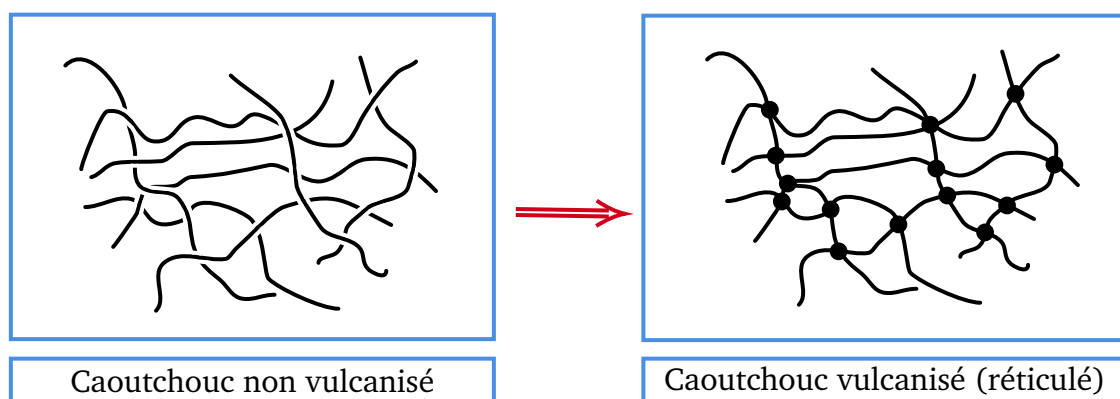


Figure I.6 — Taux de réticulations et propriétés mécaniques [12].

Le processus de réticulation est habituellement effectué par traitement thermique de la gomme crue, en présence d'un agent de réticulation dans un moule sous pression, pour la transformer d'un état plastique à un état élastique. Les matériaux ainsi réticulés peuvent subir de grandes déformations élastiques, car la vulcanisation permet le retour élastique après suppression de la contrainte appliquée (Figure I.7).

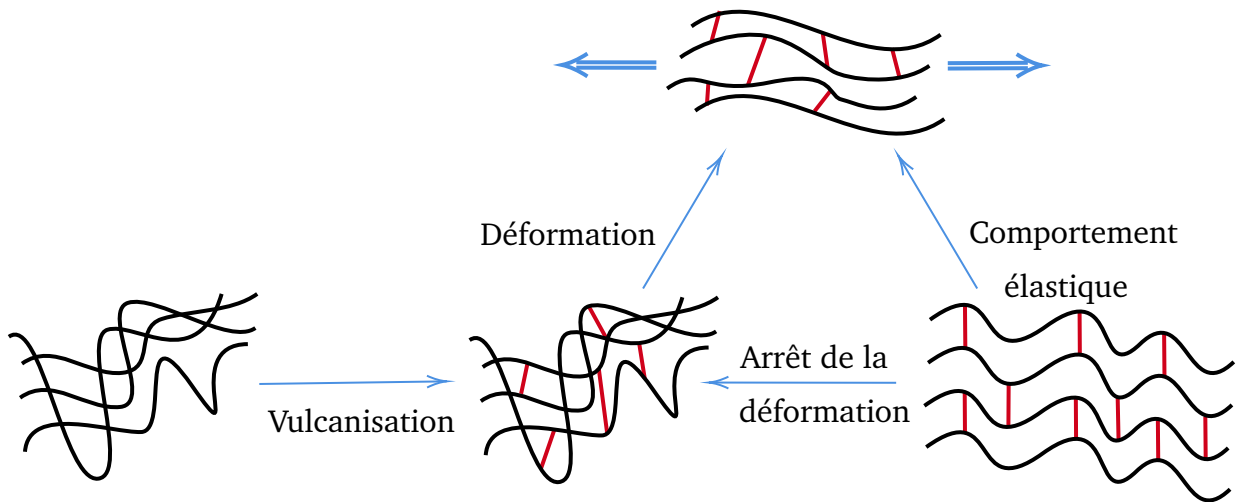


Figure I.7 — Comportement réversible des élastomères [4].

À la fin du processus de réticulation, le matériau possède une densité moyenne de chaînes élastiquement actives. Certaines des propriétés mécaniques sont considérablement améliorées lorsque la densité de réticulation augmente tandis que d'autres se dégradent, comme le montre la figure I.8. On peut retenir que d'une manière générale, la vulcanisation des élastomères permet d'augmenter le module viscoélastique, mais réduit leurs propriétés à la rupture au-delà d'un certain taux de réticulation.

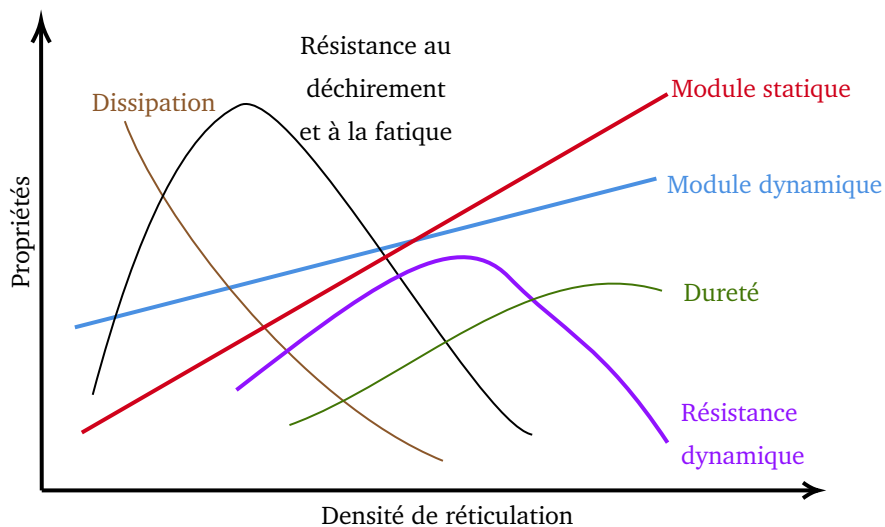


Figure I.8 — Taux de réticulations et propriétés mécaniques [12].

Il convient à signaler que le temps et la température de vulcanisation sont des paramètres fondamentaux de la réticulation et peuvent influencer considérablement l'architecture du réseau élastomère et donc, les propriétés finales du matériau [4, 13, 14]. L'obtention des conditions optimales de réticulation des élastomères nécessite des essais rhéométriques sur des mélanges à l'état cru.

### I.4.1 | Types de vulcanisations

Les différents types de vulcanisation sont [2] :

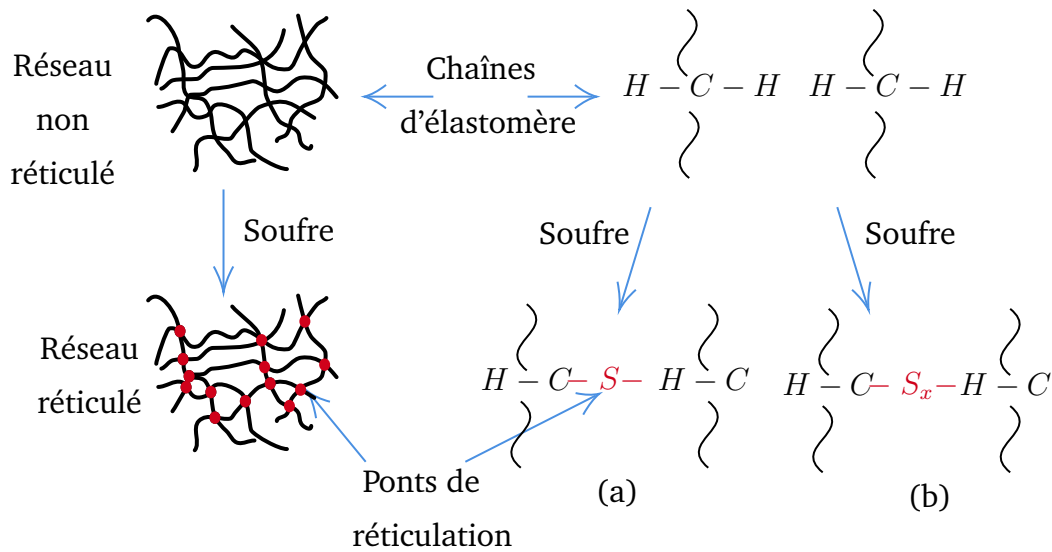
- **La vulcanisation au soufre** en créant des ponts ( $-C - S_n - C-$ ) par l'incorporation de soufre. Cette technique permet l'obtention de bonnes caractéristiques mécaniques, au détriment d'une tenue à la température plus délicate à obtenir.
- **La vulcanisation au peroxyde** en créant des ponts ( $-C - C-$ ) par réactions radicalaires générées par les peroxydes. Cette vulcanisation apporte des bonnes tenues en température, mais des propriétés mécaniques légèrement plus faibles que celles de la vulcanisation au soufre.
- **La vulcanisation aux oxydes métalliques** spécifique aux élastomères halogénés (CR, BIIR, CIIR ...).

Dans ce qui suit, nous allons s'intéresser particulièrement à **la réticulation au soufre**.

### I.4.2 | Vulcanisation au soufre

Le soufre est l'agent de vulcanisation le plus couramment utilisé. Il est relativement peu coûteux, d'où un intérêt économique pour l'industrie du caoutchouc. La vulcanisation par des ponts de soufre rend les macromolécules solidaires entre elles. Elle permet donc de transformer un amas macromoléculaire en un réseau covalent tridimensionnel continu (Figure I.9).

Dans le cas extrême, un seul atome de soufre relie deux chaînes entre elles. Cependant, en pratique des ponts polysulfures (di- ou trisulfures) sont prédominants [4].



**Figure I.9** — Formation d'un réseau tridimensionnel à partir de ponts inter-chaînes : ponts (a) mono- et (b) polysulfures [4].

La vulcanisation au soufre est adéquate pour le caoutchouc naturel (NR) et les élastomères synthétiques contenant des doubles liaisons tels que le polybutadiène (BR), le styrène butadiène (SBR), le poly-nitrile-butadiène (NBR), le poly-iso-butylène-isoprène (IIR) ainsi que l'éthylène-propylène-diène monomère (EPDM) [4].

En plus, de la molécule de soufre  $S_8$  ou un donneur de soufre organique, d'autres agents sont en général nécessaires pour le procédé : il s'agit des accélérateurs et des activateurs. Quand le soufre seul est utilisé, la réaction peut durer plusieurs heures. Les accélérateurs (thiazole, sulfénamide, thiurame) sont utilisés pour contrôler la vitesse de la réaction. Des activateurs (ZnO, acide stéarique) sont également ajoutés pour une meilleure efficacité des accélérateurs. Les mécanismes de la réaction de vulcanisation au soufre restent encore très discutés.

Dans un premier temps, l'oxyde de zinc est solubilisé et l'acide stéarique se lie avec le zinc en formant un sel de zinc d'acides gras qui permet de solubiliser les accélérateurs. Il se forme un complexe catalytique zinc-accélérateur qui favorise l'ouverture des cycles  $S_8$  pour donner un agent sulfuré actif responsable du greffage de soufre sur la chaîne macromoléculaire et de la désulfuration des ponts polysulfures en pont mono- et disulfures [6].

Les matériaux obtenus présentent différentes propriétés mécaniques suivant le rapport quantité de soufre par quantité d'accélérateur, noté ( $r$ ). Ainsi, en se basant sur ce rapport, on distingue trois systèmes de vulcanisation :

- **Les systèmes conventionnels (CV) avec** ( $0.1 < r < 0.6$ ) : la formulation est riche en soufre et pauvre en accélérateur. Ces systèmes conduisent majoritairement à la formation de ponts longs.
- **Les systèmes semi-efficaces (semi-EV) avec** ( $0.7 < r < 2.5$ ) : la teneur en soufre et la teneur en accélérateur sont équivalentes.
- **Les systèmes efficaces (EV) avec** ( $2.5 < r < 12$ ) : la formulation est pauvre en soufre et riche en accélérateur. Ces derniers conduisent à la formation des ponts courts, majoritairement mono et disulfures.

Lors de la vulcanisation, il se forme également des groupes (cycles et chaînes pendantes) qui ne contribuent pas à l'élasticité des matériaux. Le tableau I.2 donne les proportions indicatives des différents types de ponts selon le système de vulcanisation utilisé.

*Tableau I.2* — Ponts soufrés générés par les différents systèmes de vulcanisation [4, 6, 15]

Système de vulcanisation	Conventionnel	Semi-efficace	Efficace
Ponts poly et disulfures (% massique)	95	50	20
Ponts monosulfures (% massique)	5	50	80
Cycles polysulfures	Elevé	Modéré	Faible
Résistance au vieillissement thermique	Faible	Modérée	Elevée

Il convient de noter que la nature des ponts inter-chaînes (mono- ou polysulfures) peut être modulée en ajustant le rapport massique soufre/accélérateurs. En effet, la fragilité des ponts polysulfures vis-à-vis du vieillissement thermique peut devenir un atout précieux pour les propriétés dynamiques des élastomères vulcanisés où les réseaux formés de ponts polysulfures présentent de meilleures propriétés mécaniques que les réseaux constitués de ponts mono sulfures ou carbone-carbone (cas de la réticulation par peroxyde).

Cette différence est attribuée à la labilité des ponts polysulfures présentant une énergie de dissociation de la liaison ( $S - S$ ) relativement faible (Tableau I.3). Par conséquent, les ponts inter-chaînes vont se rompre avant les liaisons ( $C - C$ ) du squelette de la chaîne principale, et pourront ensuite se reformer à un autre endroit du réseau macromoléculaire pour s'accommoder des contraintes.

Ce mécanisme confère au matériau vulcanisé de bonnes propriétés à la rupture associées à une grande capacité à relaxer les contraintes et à fluer. C'est le cas des matériaux obtenus par vulcanisation conventionnelle qui sont capables de relaxer les contraintes internes par destruction des ponts polysulfures. Le gain en stabilité thermique se fait donc au détriment des performances mécaniques de ces matériaux.

*Tableau I.3 — Energie de dissociation des ponts inter-chaînes [16]*

<b>Liaison chimique</b>	<b>S-S</b>	<b>C-S</b>	<b>C-C</b>
<b>Energie de dissociation (kJ/mol)</b>	257±10	274±15	328±2

D'une manière générale, la vulcanisation des élastomères permet d'augmenter leur élasticité, mais au-delà d'une valeur seuil, elle réduit leurs propriétés à la rupture.

## I.5 | Le noir de carbone

Les élastomères sont le plus souvent mélangés à des charges dont la nature dépend des propriétés et des applications souhaitées : augmentation du module, de la contrainte et de l'élongation à rupture, de la résistance à la fatigue ou à l'abrasion, etc. On peut aussi lier l'introduction des charges aux considérations économiques où, dans certains cas, le coût du matériau fini sera considérablement réduit.

Une des charges les plus couramment utilisées est le noir de carbone. Chimiquement, ce dernier est composé de 90-99% de carbone. Il existe de nombreuses qualités de noir de carbone, en fonction des matières premières utilisées, des conditions de combustion et de décomposition thermique.

Le tableau I.4 résume les divers procédés chimiques industriels permettant la production des différents types de noir de carbone.

Tableau I.4 — Les différents procédés de fabrication et les types du noir de carbone correspondants.

Procédé chimique	Type de noir de carbone	d (nm)	Produit de départ
Combustion incomplète	Noir de fumée (Lamp black)	50-100	Hydrocarbures de goudron
	Noir tunnel (Channel Black)	10-30	Gaz naturel
	Noir de fourneau (Furnace Black)	10-80	Gaz naturel Liquide aromatique
Décomposition thermique	Noir thermique (Thermal Black)	150-500	Gaz naturel
	Noir d'acétylène (Acetylene Black)	35-70	Acétylène

Lors du procédé de fabrication du noir de carbone, les premières particules à se former sont très petites et identifiées comme étant des nodules (nanoparticules d'environ 15 à 300 nm). Ces nodules, presque sphériques, s'agglomèrent en agrégats (environ 85 à 500 nm) qui deviennent des structures de base indivisibles de noir de carbone. De plus, des forces électriques maintiennent des liens entre les agrégats eux-mêmes pour former des agglomérats (de 1  $\mu\text{m}$  à plus de 100  $\mu\text{m}$ ) eux-mêmes formés de centaines à des milliers d'agrégats fortement adhérents (Figure I.10) [17].

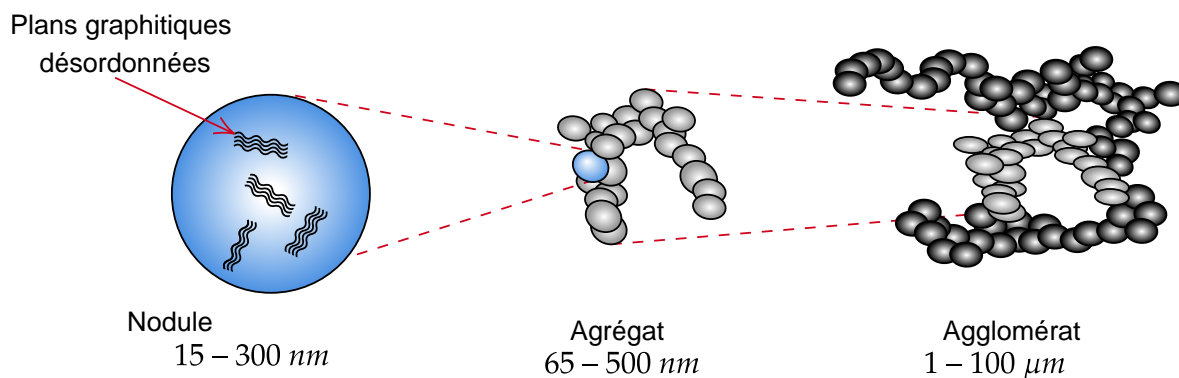
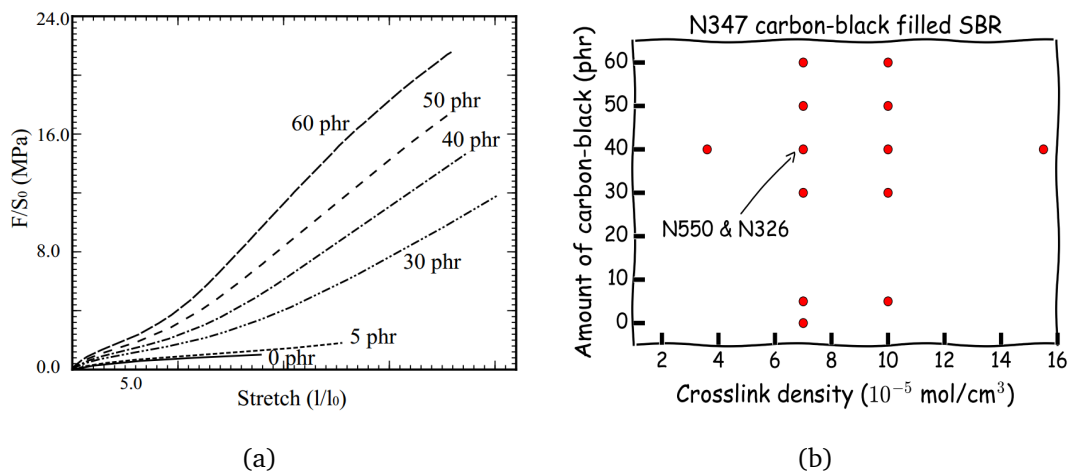


Figure I.10 — Représentation multi-échelle de la structure du noir de carbone [17].

Les interactions entre les charges et la matrice élastomère ont été distinguées en deux catégories [17] :

1. Les interactions physiques, pouvant être des liaisons de type faible (Van der Waals, hydrogènes), ou bien pouvant provenir d'une adhésion de surface entre la charge et la matrice polymère.
2. Les interactions chimiques, formant des liaisons fortes, ayant une énergie de dissociation élevée (liaisons covalentes par exemple), entre les insaturations de la matrice et les radicaux libres présents à la surface des charges.

Dans un premier lieu, on peut penser qu'incorporer des corps étrangers dans la matrice d'élastomère engendrerait des concentrations de contraintes autour de ces corps et ainsi favoriser les phénomènes d'endommagement au sein du matériau. Au contraire, l'ajout des charges contribuent au renforcement du mélange et ce en termes de sa résistance à la traction et son élongation maximale. Aussi, une élasticité et une densité de réticulation est d'autant plus importante lorsque la portion en noir de carbone est élevée (Figure I.11).



**Figure I.11** — Influence de la quantité du noir de carbone type N347 sur (a) le comportement en traction uni-axiale et (b) la densité de réticulation du SBR [18].

L'avantage des particules de noir de carbone est leur incorporation aisée dans les élastomères hydrocarbonés, du fait de leur bonne compatibilité chimique (nature chimique relativement proche). Dans les formulations industrielles, l'effet du noir de carbone est généralement dominant par rapport aux autres additifs.

## I.6 | Le Caoutchouc styrène-butadiène (SBR)

Le caoutchouc styrène-butadiène (SBR) est un caoutchouc synthétique essentiellement utilisé dans la fabrication d'E-SBR (émulsion) et de S-SBR (solution) par une réaction chimique. Il s'agit d'un composé de monomères de styrène et de butadiène. Ce copolymère aléatoire a les mêmes caractéristiques que le caoutchouc naturel et contient :

- **L'unité styrène** : composée de 10 à 25 % contribuant à de bonnes caractéristiques d'usure et d'adhérence,
- **L'unité butadiène** : composée d'environ 60 à 70% de trans-1,4; 15 à 20% de cis-1,4 et 15 à 20% de configurations 1,2 pour le polymère à 50°C.

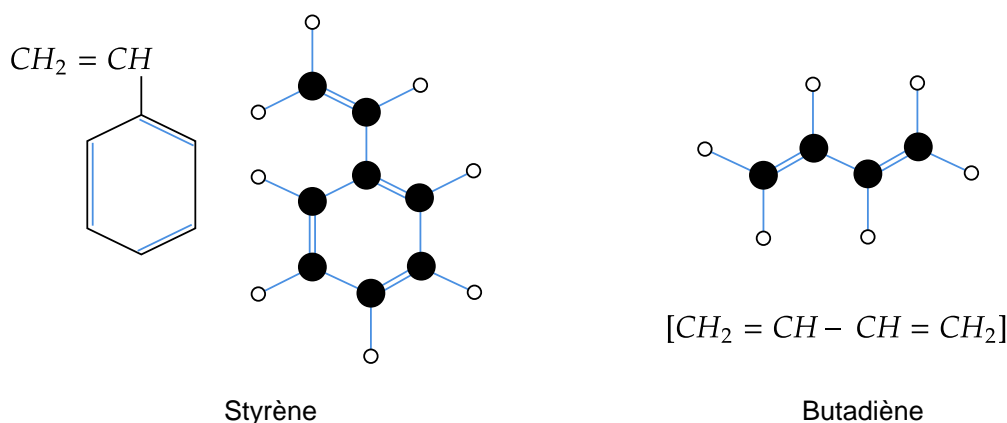


Figure I.12 — Structures moléculaires du styrène et du butadiène - SBR.

La multiplicité des utilisations du SBR provient de ces caractéristiques mécaniques très intéressantes, notamment, une résistance à l'abrasion et à la fatigue, une parfaite résistance aux chocs, une bonne résilience et une haute résistance à la traction. Par conséquent, le SBR est souvent choisi par rapport aux autres caoutchoucs. Il s'agit principalement des propriétés suivantes :

- Une grande disponibilité ;
- Faible coût par rapport à celui de tous les autres caoutchoucs synthétiques ;
- Capacité à accepter des niveaux élevés de charges ;
- Prix relativement stable par rapport à celui de NR.

En outre, par rapport au caoutchouc de polybutadiène seul, le caoutchouc de styrène-butadiène contribue à améliorer la solidité, la résistance à l'abrasion et à la chaleur, la compatibilité des mélanges avec une meilleure capacité de traitement. Ces propriétés sont encore améliorées par l'utilisation d'additifs. Les principales applications du SBR sont les pneus et les produits pneumatiques, les pièces automobiles et les produits mécaniques en caoutchouc (Tableau I.5).

*Tableau I.5* — Principales applications et utilisations du SBR par catégorie de produit [4, 6, 15].

Catégorie de produit	Utilisation (%)
Pneus et produits connexes	65
Courroies et tuyaux	10
Chaussures et souliers	5
Produits à base de mousse	5
Articles et pièces mécaniques	5
Polystyrène à haute résistance aux chocs	-

## I.7 | Propriétés mécaniques des élastomères

Une très grande diversité caractérise le comportement des élastomères. En effet, pour différentes conditions d'utilisation, il est possible de trouver des élastomères raides, fragiles, ductiles ou encore souples. De ce fait, le comportement de ce dernier est visco hyper élastique. Leur comportement peut donc être élastique linéaire, viscoélastique non linéaire et/ou hyper élastique.

Toutefois, cela ne signifie pas que le comportement d'un élastomère est incontrôlable mais il est dépendant fortement du chargement mécanique tel que le type de sollicitation, la température et le temps.

### I.7.1 | Influence du type de sollicitation

#### I.7.1.1 Monotone

Malgré la diversité des élastomères utilisés (NR, SBR, CR, etc.) et la multitude des formulations suivant les propriétés chimiques et/ou mécaniques souhaitées, les comportements qui apparaissent demeurent très caractéristiques.

En effet, dans la majorité des applications, l'élastomère travaille dans l'état caoutchoutique et dans un domaine de très faible sollicitation (de l'ordre de quelques pourcents de déformation). Son comportement est considéré linéaire : le module est donc indépendant de la déformation (ou de la contrainte) appliquée [19].

Pour les plus grandes déformations, on observe un comportement hyperélastique non linéaire comme le montre la courbe contrainte-déformation de la figure I.13. Dans ce cas, on parle généralement de modules tangents associés à des niveaux de déformation donnés (100%, 200%, 300% , etc.). Ces modules (de l'ordre de quelques MPa) sont directement liés à l'enchevêtrement des chaînes (liaisons physiques), à la réticulation (liaisons chimiques) et éventuellement aux charges que contient l'élastomère. Les propriétés mécaniques d'un élastomère varient en fonction du type de sollicitation : dynamique ou statique qui caractérisé par des propriétés matériaux particulières.

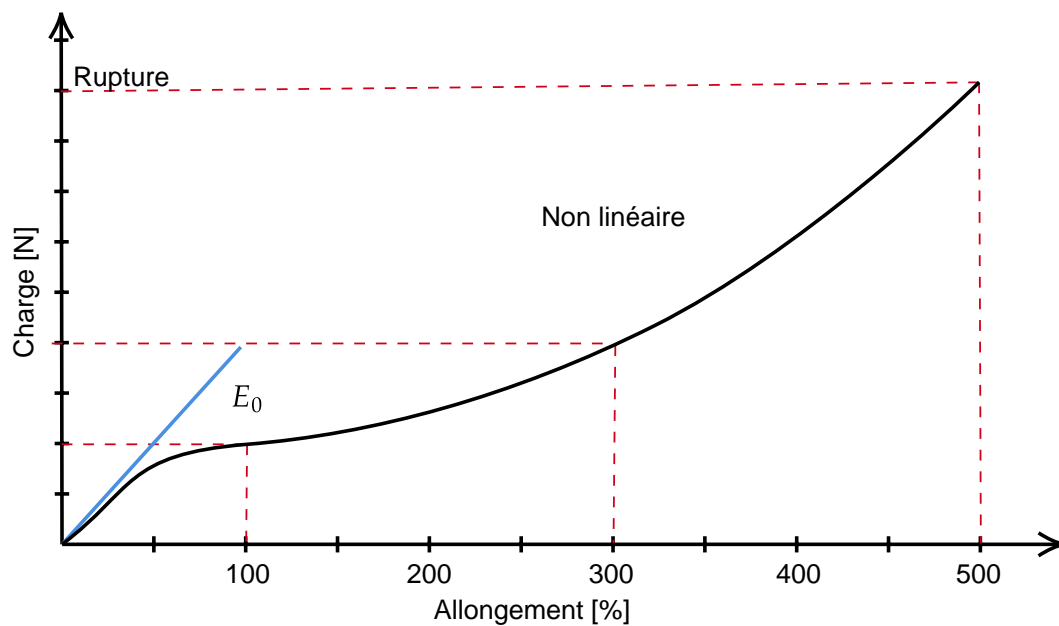
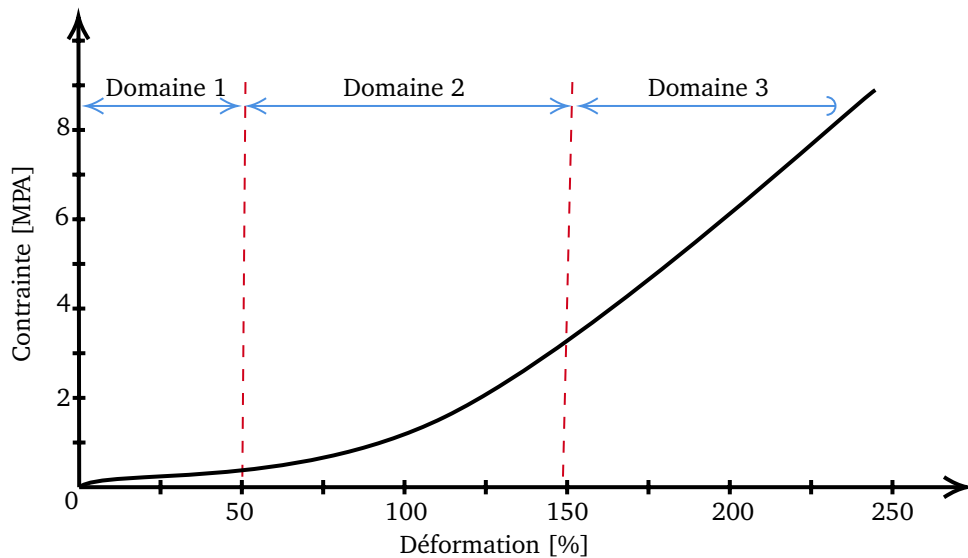


Figure I.13 — Courbe contrainte-déformation typique d'un élastomère [1].

Dans le cas d'un chargement statique de traction uniaxiale aux grandes déformations, une courbe typique de loi de comportement d'un élastomère est présentée à titre illustratif sur la figure I.14. Cette courbe montre la non-linéarité du comportement mécanique et la grande capacité de ce matériau à se déformer. D'autre part, nous pouvons distinguer trois différents domaines dans la courbe contrainte-déformation :

- **Domaine 1** : Dans le domaine des faibles déformations, l'augmentation de la contrainte est liée à la rigidité initiale de l'élastomère. Cette rigidité est liée à un processus de déplacement des chaînes les unes par rapport aux autres (rupture des liaisons faibles). La partie linéaire de cette courbe permet le calcul du module d'Young (loi de Hooke).
- **Domaine 2** : Dans le domaine intermédiaire des déformations, l'augmentation de cette dernière est accompagnée par une faible augmentation de la contrainte où une faible contrainte est suffisante pour orienter les chaînes élastiquement actives.
- **Domaine 3** : Dans le domaine des grandes déformations, la contrainte augmente fortement avec la déformation jusqu'à la rupture du matériau. Au cours de cette phase, les chaînes macromoléculaires atteignent leurs limites d'extensibilité et contribuent à un durcissement important de l'élastomère. Dans certains cas, l'alignement des segments de chaînes peut même induire une cristallisation [20].



*Figure I.14* — Caractère hyperélastique d'un élastomère en chargement statique (traction uniaxiale) [20].

Par ailleurs, il est à noter que l'incorporation des charges influe de façon considérable sur le comportement en traction des élastomères. Pour le cas du matériau (SBR), l'introduction des charges au sein de la matrice modifie la courbe contrainte-déformation obtenue lors d'un essai de traction (Figure I.15). Le renforcement se manifeste par une augmentation de la contrainte à une déformation donnée et une amélioration des propriétés à la rupture. L'utilisation des charges renforçantes dans la matrice SBR permet alors à la fois d'obtenir un effet de renfort et d'améliorer les propriétés à rupture.

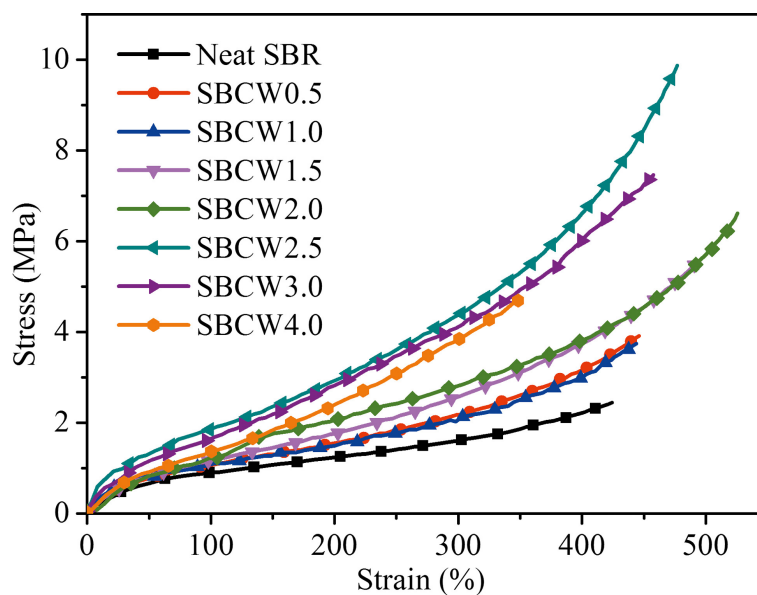


Figure 1.15 — Influence du taux de charges sur la réponse en traction uniaxiale du SBR [21].

### 1.7.1.2 Cyclique

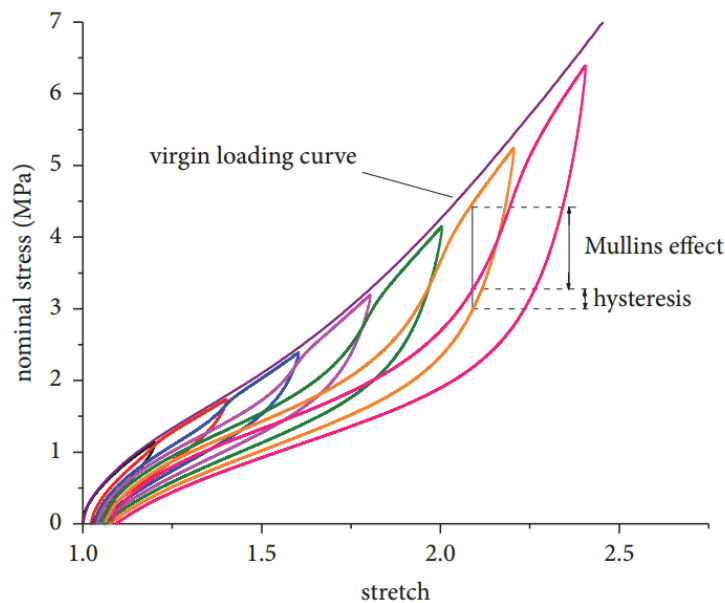
Sous chargement cyclique, les élastomères révèlent un comportement particulier mettant en évidence plusieurs phénomènes : l'effet Mullins et l'effet Payne. Vu leurs importance, ces principales caractéristiques seront détaillées dans la section suivante.

#### Effet Mullins

L'effet Mullins se traduit par un adoucissement des contraintes sous chargement cyclique. Découvert au début du 20<sup>ème</sup> siècle par Bouasse et Carrière [22], ce phénomène sera étudié de manière plus intensive par Mullins [23, 24] qui met en évidence deux caractéristiques de cet effet [25] :

- Le matériau s'adoucit pour un chargement à déformation imposée, *i.e.* le niveau de contrainte nécessaire pour atteindre une déformation donnée est maximal au cours du premier cycle, puis diminue dans les cycles suivants pour finalement se stabiliser au bout de quelques cycles : on parle alors de comportement accommodé ;
- Le comportement aux grandes déformations ne dépend pas de l'histoire de chargement vu par le matériau aux déformations plus faibles.

La figure I.16 représente les courbes de contrainte-déformation cyclique avec différentes amplitudes de chargement, ainsi que la courbe de traction uni-axiale du caoutchouc vierge. Pour les cycles de chargement et de déchargement, l'échantillon a d'abord été chargé à un point particulier, puis déchargé, et la courbe de déchargement était nettement inférieure à la courbe de chargement. La deuxième courbe de chargement était inférieure à la courbe de chargement vierge mais supérieure à la première courbe de déchargement. Nous remarquons que cette dernière n'a pas été entièrement rétablie à son état initial lorsqu'elle a été déchargée à une contrainte nulle où une contrainte résiduelle due à une déformation permanente qui a été produite.



*Figure I.16* — Comportement cyclique d'un élastomère qui montre l'effet Mullins [26].

## I.7.2 | Influence de la température

Le comportement global macroscopique d'un élastomère est conditionné par son état physicochimique (Figure I.17). Quatre états sont alors distingués [27] :

- **Etat vitreux** : le matériau est figé, les molécules peuvent très difficilement se déplacer sous la sollicitation mécanique. L'élastomère se comporte comme un verre rigide. Cet état se caractérise par un module d'Young très élevé (de l'ordre de 1000 MPa). À cet état, le matériau a un comportement viscoplastique qui se déforme très peu et peut, selon les cas, être plus fragile.

- **Etat de transition** : les molécules se déplacent plus facilement que dans l'état vitreux, le module dynamique diminue donc brutalement et l'amortissement est maximal à la température de transition vitreuse. Cet état est une phase de transition d'un état à caractère fragile à un état de grande déformabilité.
- **Etat caoutchoutique** : les mouvements moléculaires sont aisés. Ils permettent au matériau d'avoir une très grande déformabilité et de présenter un comportement élastique qui supporte des déformations réversibles très importantes (l'élasticité non linéaire, la viscosité, la plasticité, l'effet Mullins, etc.).
- **Etat d'écoulement** : l'élastomère se comporte comme un fluide.

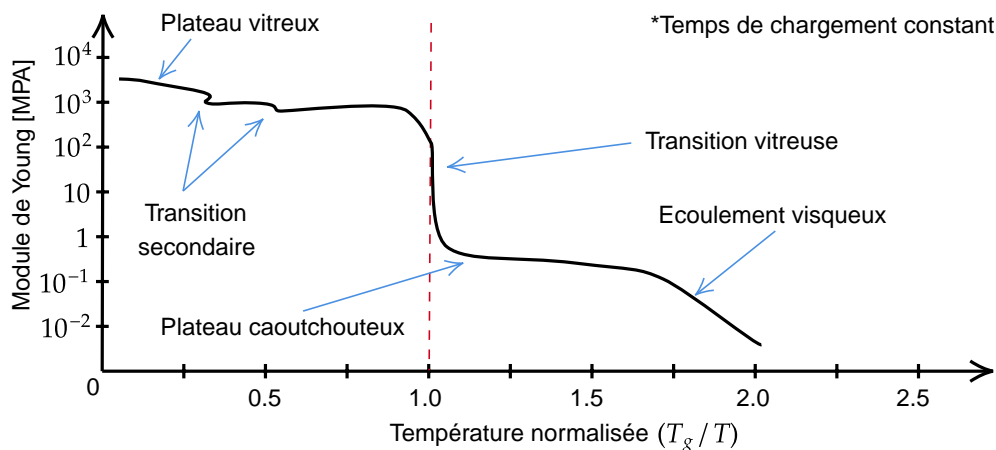
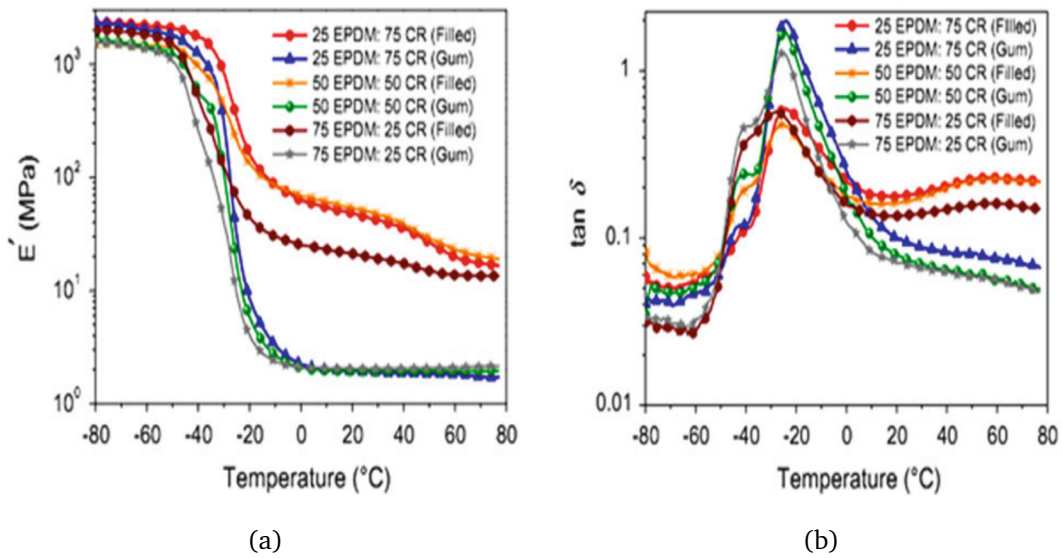


Figure I.17 — Variation du module d'élasticité en fonction de la température [28].

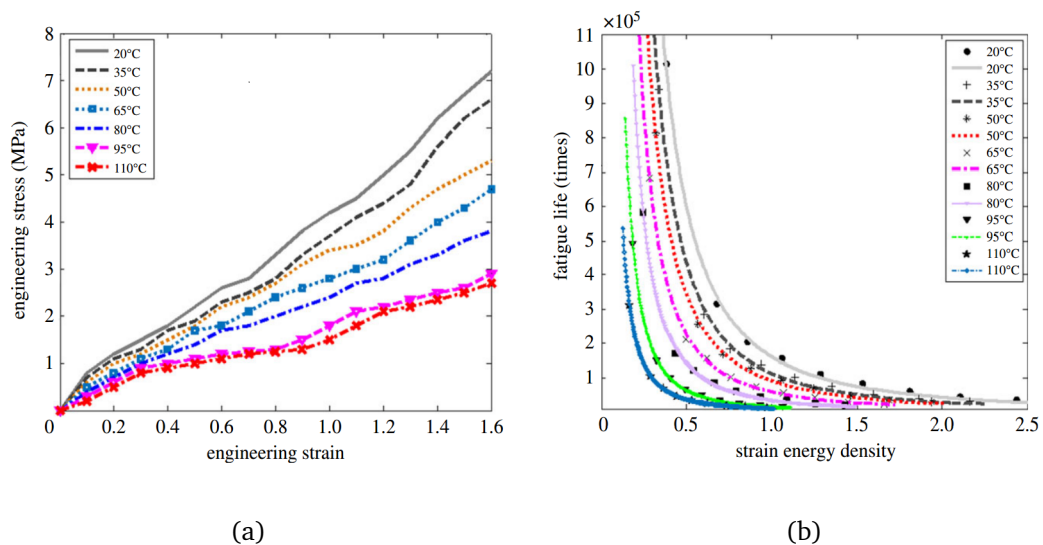
Il convient de signaler que dans le cas des élastomères, la température ambiante est bien au-dessus de  $T_g$  (environ  $1.5 T_g$ ). De ce fait, il est plus judicieux de tracer les propriétés du polymère non pas en fonction de la température mais en fonction du rapport  $(T/T_g)$  puisque c'est ce qui détermine réellement l'état mécanique [28].

La figure I.18 montre un exemple des états physicochimiques possibles de plusieurs mélanges d'EPDM et de CR. Cette figure montre que l'évolution du module de stockage "E" et de l'angle de perte "tan  $\delta$ " (amortissement du matériau) fonction de la température lors d'un essai dynamique DMA dépend essentiellement du rapport des deux élastomères de base et de la quantité d'argile incorporée.



**Figure I.18** — Evolution du (a) module de stockage ( $E'$ ) et (b)  $\tan \delta$  en fonction de la température des différents mélanges CR/EPDM [29].

Un autre exemple montrant l'influence de la température sur le comportement de ces matériaux sous sollicitations uniaxiale et de fatigue est présenté sur les figures I.19(a) et I.19(b). Nous remarquons que les propriétés mécaniques soient sous sollicitations monotone et/ou cyclique ont tendance à décroître au fur et à mesure que la température de maintien augmente. Ce résultat mis en évidence que la température d'utilisation affecte évidemment toutes les autres propriétés observables, à savoir la limite d'élasticité, les propriétés à rupture, la durée de vie en fatigue et la densité d'énergie de déformation.



**Figure I.19** — Influence de la température sur le comportement en (a) traction uniaxiale et (b) sous chargement de fatigue [30].

### I.7.3 | Influence du temps

Le comportement des polymères est fortement dépendant du temps, chose que nous pouvons observer lors des essais de fluage recouvrance et de relaxation.

Nous pouvons observer lors d'un essai de fluage recouvrance (Figure I.20) qu'à l'instant  $t_0$ , on enregistre une augmentation instantanée de la déformation due à l'application de la contrainte de maintien  $\sigma_0$ , ensuite, une augmentation progressive dans le temps jusqu'à la suppression de la contrainte appliquée. Au moment où la contrainte de maintien est supprimée, on observe une réponse (contraction) élastique immédiate de l'échantillon suivie d'un retour différé vers sa longueur initiale.

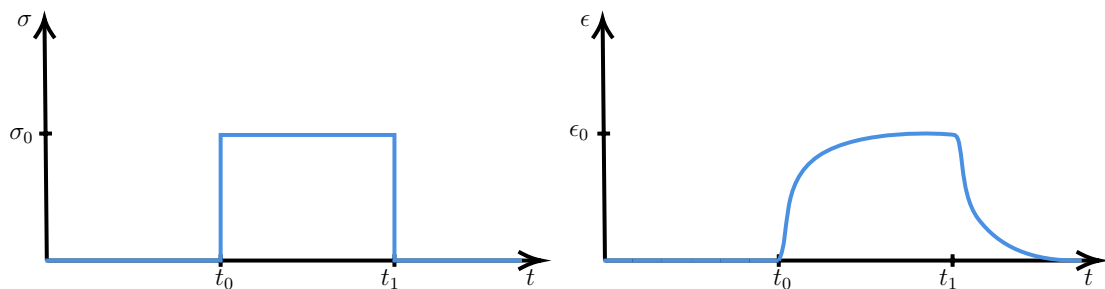


Figure I.20 — Réponse d'un polymère élasto-viscoplastique lors d'un essai de fluage [31].

Dans le cas d'un essai de relaxation, nous pouvons clairement mettre en évidence la réversibilité retardée de la contrainte. En effet, cet essai consiste à imposer à un échantillon une déformation constante  $\epsilon_0$  et suivre la contrainte qui en résulte en fonction du temps (Figure I.21).

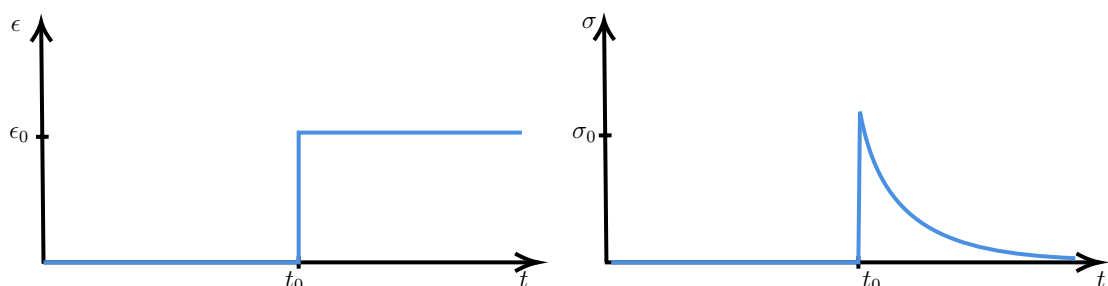
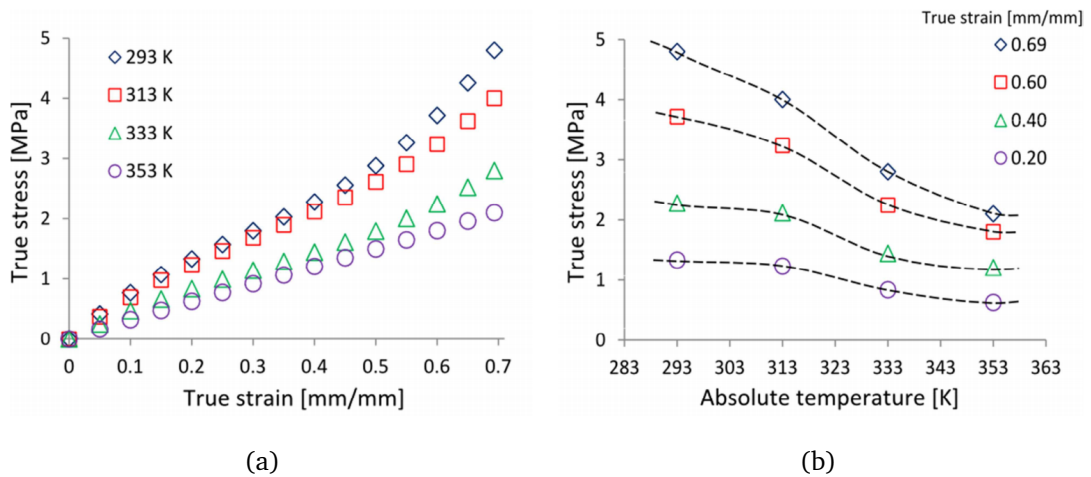


Figure I.21 — Réponse d'un polymère élasto-viscoplastique lors d'un essai de relaxation [31].

La figure 1.22 présente les données des essais de relaxation du SBR chargé en noir de carbone, à savoir l'évolution de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie pour différentes températures absolues allant de 293 à 353K, après avoir atteint plusieurs vitesses de déformation : 0.20, 0.40, 0.60 et 0.69  $mm/min$ .



**Figure 1.22** — Résultats expérimentaux : (a) essais de relaxation à différentes températures, (b) contrainte vraie fonction de la température absolue [8].

Les résultats obtenus par Ovalle et al. [8] indiquent que pour une valeur de déformation donnée, la contrainte diminue lorsque la température augmente. La diminution de la rigidité avec la température est attribuée à la réduction du nombre effectif de chaînes par unité de volume.

De plus, la figure 1.22(b) indique que la diminution non linéaire de la rigidité est due à la température qui semble se stabiliser à des températures élevées. D'autre part, la forme de la courbe contrainte-déformation dépend de la température, par exemple lorsque la température augmente, le point d'inflexion se déplace progressivement vers l'augmentation de la contrainte.

Il convient de souligner que l'effet de la vitesse de déformation sur le comportement mécanique des polymères, une conséquence de leur dépendance au temps, est aussi important que la température, l'augmentation de la vitesse de déformation ayant le même effet que la diminution de la température [8, 31].

## I.8 | Conclusion

Nous avons présenté dans cette première partie du travail une étude bibliographique sur les élastomères, leur classification, leur formulation, et nous avons présenté l'influence des conditions d'utilisations sur le comportement mécanique des élastomères. Il a été observé que les élastomères présentent un comportement mécanique caractérisé par leur capacité à supporter de grandes déformations. Ils sont également caractérisés par l'existence de phénomènes complexes tels que l'effet Mullins et l'effet Payne. Dans le prochain chapitre, nous nous étalerons particulièrement au phénomène de vieillissement des élastomères et les modèles numériques qui permettent de décrire leurs comportements et de prédire leurs ruptures.

## CHAPITRE II

# VIEILLISSEMENT DES ÉLASTOMÈRES ET MODÉLISATION

## II.1 | Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons le phénomène du vieillissement tout en détaillant ses différents types. Ensuite, nous nous intéresserons plus particulièrement au vieillissement accéléré et au vieillissement par thermo-oxydation. Nous étudierons aussi, l'influence du vieillissement sur la microstructure des élastomères et ce par le biais de différents moyens de caractérisations physico-chimiques et mécaniques. Ensuite, nous passerons en revue les différents modèles qui permettent de prédire la rupture des élastomères. Enfin, nous nous intéresserons à l'étude du comportement hyperélastique et de la mécanique de rupture des élastomères.

## II.2 | Phénomène du vieillissement

Le vieillissement pose des problèmes de plus en plus importants dans l'utilisation grandissante des élastomères. Il se traduit au niveau des matériaux par une évolution lente et irréversible d'une ou de plusieurs propriétés du matériau à partir d'un point de référence, généralement pris dès la fin du cycle de fabrication [32]. Cette évolution peut résulter de modifications de la structure des macromolécules qui assurent leur cohésion mécanique, de leur composition ou de leur morphologie. Le vieillissement se traduit par une altération des propriétés fonctionnelles (aspect, résistance mécanique, etc.) ou de propriétés plus spécifiques liées à une utilisation donnée (isolation électrique, perméabilité gazeuse ou liquide, protection contre le feu, etc.) [33].

Dès lors, deux types de vieillissement existent : le vieillissement chimique qui est irréversible et le vieillissement physique réversible.

### II.2.1 | Vieillissement physique

Par convention, le vieillissement physique est un phénomène réversible qui concerne la phase amorphe des polymères. Il correspond à tout processus conduisant à une modification des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait altération chimique des macromolécules ou des additifs. Ce phénomène s'observe par les changements des diverses propriétés du polymère qui atteste d'une forme de mémoire vis à vis de son histoire. Nous distinguerons essentiellement deux mécanismes importants du vieillissement physique : le vieillissement physique avec et sans transfert de masse [4, 33–35].

### II.2.1.1 Vieillessement physique avec transfert de masse

Le vieillessement physique avec transfert de masse correspond, la plupart du temps, à un transfert de petites molécules de l'environnement vers le matériau ou l'inverse. Ce phénomène fait essentiellement appel aux notions de solubilité, de diffusion et de plastification. Deux phénomènes sont alors distingués :

#### **Phénomène d'absorption (pénétration du solvant) :**

La pénétration du solvant a pour conséquence le gonflement du polymère et la plastification qui se traduit par une modification du comportement mécanique du matériau. Dans le cas où l'environnement contient une espèce miscible au polymère, ce dernier l'absorbe jusqu'à ce que l'équilibre des potentiels chimiques soit atteint. S'il s'agit d'une espèce peu soluble, ce qui est généralement le cas des gaz permanents ( $O_2$ ,  $N_2$ ), les conséquences sont négligeables. Par contre, lorsqu'il s'agit d'une espèce relativement soluble (solvants, y compris l'eau), les effets sur le comportement mécanique peuvent être importants.

#### **Phénomène de désorption (Perte d'adjuvants) :**

Certaines molécules initialement présentes dans le matériau peuvent migrer vers l'environnement extérieur ou vers un autre matériau proche [36]. Les mécanismes de perte physique d'adjuvants sont multiples : évaporation, exsudation, extraction, biodégradation, migration. Ce dernier résulte de la migration des adjuvants hors des matériaux, qui se traduit par la perte des propriétés qu'il était censé apporter au polymère. La vitesse de perte de plastifiants dépend essentiellement de l'épaisseur du matériau, de la température, du confinement de l'atmosphère et de la structure du plastifiant.

### II.2.1.2 Vieillessement physique sans transfert de masse

Il s'agit en particulier du vieillessement sous contrainte mécanique et du phénomène de relaxation de contraintes (il n'y a pas d'échange de matière). Dans ce cas, le vieillessement physique résulte d'une réorganisation des chaînes macromoléculaires vers une configuration plus stable. En effet, ces phénomènes n'impliquent pas nécessairement une interaction avec l'environnement ; leur cinétique ne dépend que des paramètres thermodynamiques et mécaniques (température, contraintes, etc.).

Le matériau n'est pas le siège de transferts de masse, seule la configuration spatiale des macromolécules est modifiée. On peut distinguer trois cas :

- Les relaxations d'orientation (les matériaux tendent spontanément à se désorienter) ;
- La relaxation structurale dans les polymères amorphes à l'état vitreux ;
- Les post-cristallisations (pour les polymères semi-cristallins incomplètement cristallisés au départ).

Il est important de prendre ce vieillissement en compte puisqu'il va avoir des conséquences sur certaines propriétés physiques du matériau, notamment : diminution de la complaisance, diminution de la ductilité, augmentation de la contrainte au seuil d'écoulement [36,37].

### II.2.1.3 Caractéristiques du vieillissement physique

- Il est **non linéaire** : cet effet est mis en évidence par des expériences sur le glucose [38] où les cinétiques directes (diminution de l'enthalpie) sont auto ralenties. Ceci s'explique qualitativement bien car lorsque le système évolue vers des états de plus basse énergie, sa mobilité moléculaire est de plus en plus faible. Par contre les cinétiques inverses sont auto accélérées puisque lorsque le système évolue vers des états de plus haute énergie, la mobilité moléculaire augmente.
- Il ne peut pas être décrit par **une exponentielle simple** : la première raison est la distribution des temps de relaxation qui conduit à observer une exponentielle étirée  $\exp(-t/\tau)^n$ . La seconde explication vient des changements d'état du matériau au cours de la relaxation où les temps de relaxations dépendent de ces états.
- Il est **non thermorhéologiquement simple** : la fonction de relaxation décrivant une cinétique de vieillissement physique à une température donnée, suit une exponentielle étendue  $F_v = \exp(-t/\tau)^n$  avec  $n$  dépend de la température à laquelle est effectuée la cinétique et dans ces conditions le matériau est dit non thermo rhéologiquement simple. L'évolution du système hors d'équilibre vers un état plus stable dépend de la température de vieillissement et de l'histoire thermique qui détermine l'état du matériau au début de cinétique.

## II.2.2 | Vieillessement chimique

Contrairement au vieillissement physique, le vieillissement chimique se réfère à un changement irréversible de la composition du matériau, suite à des réactions chimiques, sous, l'influence de son environnement d'usage.

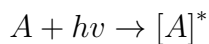
Il peut être pertinent de classifier les différents types de vieillissements chimiques en fonction de la nature du paramètre environnemental responsable du processus de dégradation. Nous avons répertorié, dans ce qui suit, les différents types de vieillissement chimique engendrés ainsi que les effets de ce phénomène sur les matériaux élastomères [32, 33, 36, 39, 40].

### II.2.2.1 Vieillessement thermochimique (thermique)

Ce phénomène correspond à tout vieillissement chimique en atmosphère inerte (thermolyse) ou dans l'air (thermo-oxydation), dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe qui est la température. Pour le cas particulier de la dégradation à des températures très élevées, on parle de pyrolyse.

### II.2.2.2 Vieillessement photochimique

Il s'agit d'un vieillissement qui résulte de l'exposition directe au rayonnement solaire. L'acte primaire de tout processus photochimique est l'absorption d'un photon. Cette absorption va amener l'espèce absorbante "A" à l'état excité  $[A]^*$ , c'est-à-dire à un niveau électronique d'énergie plus élevée, donc conférant à la molécule une réactivité qu'elle n'a pas à l'état fondamental.



Avec :  $h\nu$  l'énergie du photon.

La grande majorité des polymères n'absorbent pas dans l'UV solaire c'est-à-dire à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm. Le vieillissement photochimique est alors lié à la réactivité de défauts de structure et d'impuretés absorbantes qui induisent celle du polymère.

### II.2.2.3 Vieillessement hydrolytique

Le vieillissement hydrolytique s'accompagnant d'une hydrolyse, entraîne des coupures statistiques des chaînes macromoléculaires du polymère, d'où une altération, à terme, des propriétés mécaniques.

La réaction est généralement très lente à température ambiante, la vitesse de l'action chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant le plus souvent contrôlée par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau.

D'autres types de vieillissement chimique peuvent exister [33]. On peut citer par exemple le vieillissement en milieu réactif (agents réactifs), le vieillissement biochimique (organismes vivants), le vieillissement radiochimique (les radiations ionisantes de forte énergie tel que X,  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\gamma$ , neutrons), le vieillissement sous contrainte mécanique conduisant à des coupures de chaînes (mécano-chimique), etc.

#### II.2.2.4 Caractéristiques du vieillissement chimique

Les aspects communs à tous les types de vieillissement chimique, notamment en ce qui concerne les processus, sont les suivants :

##### Coupure de chaînes statistiques

Les coupures de chaînes statistiques se produisent sur des sites distribués de manière aléatoire dans le réseau macromoléculaire (Figure II.1).

Une grande variété de mécanismes chimiques peut être la cause de coupure statistique des chaînes. On peut citer la thermolyse, coupure beta, l'hydrolyse, la radiolyse et l'oxydation [32, 37]. Sur le plan de la structure, ces coupures de chaînes provoquent une diminution de la masse moyenne dans le cas des polymères linéaires et une diminution du taux de réticulation dans le cas des polymères tridimensionnels. Les propriétés physiques telles que les propriétés optiques, élastiques et thermiques sont très peu affectées par les coupures de chaînes statistiques. Cependant, les coupures de chaînes affectent considérablement les propriétés mécaniques car elles sont responsables de la fragilisation du matériau [32].

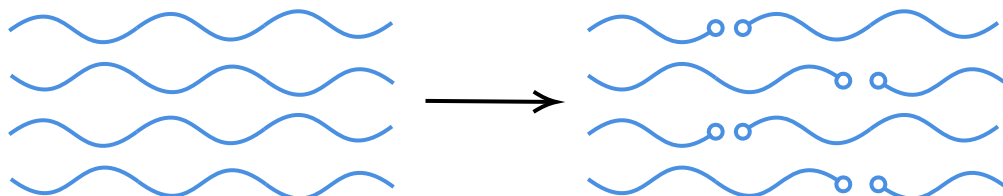


Figure II.1 — Représentation schématique de la coupure de chaînes [36].

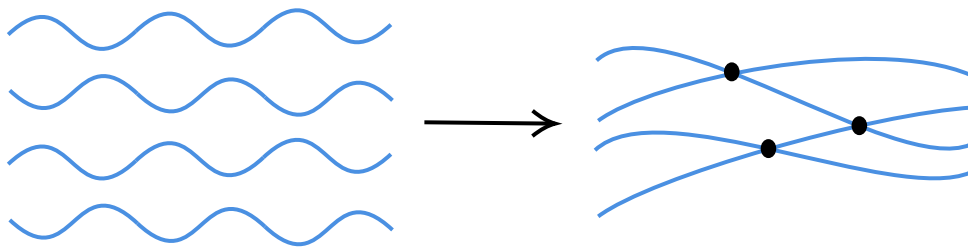
## Dépolymérisation

La dépolymérisation est un cas particulier de la réaction de coupure de chaînes, elle conduit à l'élimination d'un fragment moléculaire (monomère) et à une diminution très faible et rapide de la masse moléculaire. Une coupure de chaîne crée un site actif qui déstabilise la liaison monomère voisine et entraîne l'élimination séquentielle de molécules du monomère. La dépolymérisation est donc l'inverse de la polymérisation, elle est d'autant plus facile que l'énergie de liaison monomère-monomère est faible [32].

## Réticulation

C'est le processus inverse de la coupure de chaînes. Il se traduit par une augmentation de la masse moléculaire à cause de la création d'une seule "grande" chaîne à partir de deux chaînes polymères (Figure II.2). En effet, des ponts peuvent être formés par voie radiochimique ou par des mécanismes d'oxydation avec la formation de ponts peroxydes ou de soufre. Ainsi, la masse moléculaire va augmenter dans le cas des polymères linéaires.

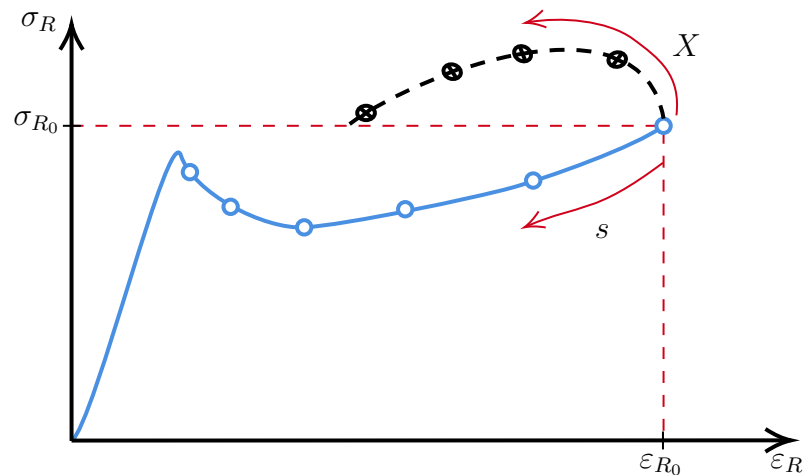
Cependant, dans le cas des polymères tridimensionnels, la densité de réticulation va augmenter et la masse molaire moyenne entre deux nœuds de réticulation consécutifs va diminuer [36, 37].



*Figure II.2* — Représentation schématique de la réticulation au sein d'un polymère linéaire [36].

Il convient de signaler que certains polymères réagissent essentiellement par coupures de chaînes (PMMA, PP, POM, etc.), d'autres par contre, peuvent subir simultanément coupures de chaînes et réticulations (PE, PVC, nombreux polymères tridimensionnels) où leurs propriétés évoluent alors en fonction de la part relative de chacun des processus.

Ce phénomène peut aussi être mis en évidence par des mesures de propriétés mécaniques comme la contrainte à rupture. Cette contrainte va augmenter pendant la post-réticulation avant de chuter brutalement lorsque les coupures de chaînes statistiques vont prédominer [36]. La figure II.3 illustre bien ce phénomène :



**Figure II.3** — Représentation de la contrainte à rupture  $\sigma_R$  : augmentation s'il y a post-réticulation (x) et diminution s'il y a coupures de chaîne (s) [36].

## Oxydation

L'oxydation peut se produire dans chaque étape du cycle de vie d'un polymère, pendant la fabrication et le stockage, aussi bien que pendant la période de mise en œuvre et l'utilisation finale de la pièce, ce qui a pour effet un affaiblissement des propriétés mécaniques. Toutefois, le mécanisme responsable de cette dégradation dépend de l'environnement dans lequel le polymère est employé [41].

La cause principale de dégradation reconnue depuis longtemps est l'oxygène, qui s'attaque à la chaîne hydrocarbonée des polymères en entraînant des scissions ou au contraire des ratifications parasites. Ce processus d'oxydation est lent et a pour conséquences, la formation de produits acides qui augmentent la conductivité, ainsi que de la coupure des chaînes qui est responsable d'une diminution de la charge de rupture.

L'oxydation est une réaction en chaîne amorcée par la rupture d'une liaison en radicaux libres. Elle se traduit par l'accumulation des groupes tels que OH et CO. L'oxydabilité des matériaux dépend de la solubilité et de la vitesse de diffusion de l'oxygène dans le matériau, mais surtout de la quantité et de la répartition de l'antioxydant incorporé [42].

La détection de l'oxydation s'effectue par des essais physico-chimiques tels que la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), qui permet d'identifier les produits de décomposition. Il est à noter que ces réactions peuvent intervenir simultanément au cours du vieillissement [43]. En effet, en pratique, le vieillissement chimique se superpose souvent à un vieillissement physique et les deux phénomènes interférents.

Le tableau II.1 synthétise les principaux types de vieillissement et de dégradation rencontrés.

Tableau II.1 — Les principaux types de vieillissement [32].

Famille de processus de vieillissement	Vieillissement physique	Vieillissement chimique
Pas d'interaction avec l'environnement	Relaxation structurale et migration d'adjuvants	Vieillissement thermique anaérobie
Interaction avec l'environnement	Absorption de solvants	Thermo-oxydation, Vieillissement photochimique, Vieillissement radiochimique, Vieillissement en milieu réactif, Vieillissement biochimique
Couplages physicochimiques	Extraction d'adjuvant en milieu liquide	Vieillissement chimique avec perte déstabilisants, Vieillissement chimique + plastification
Couplage mécanique + physicochimique	« Stress-cracking » en milieu solvant, chocs hygrothermiques	Couplage fissuration oxydation, Vieillissement sous contrainte, Couplage fissuration vieillissement chimique

### II.3 | Vieillissement accéléré

Étant donné que le processus de vieillissement dans les conditions réelles d'utilisation est caractérisé par des cinétiques de dégradation lentes, il est indispensable d'avoir recours à des essais de vieillissement accéléré. De plus, il faut savoir que le choix de l'essai de vieillissement est crucial car il conditionne la pertinence des résultats de l'étude.

Afin que l'essai soit le plus représentatif possible de la réalité, il est primordial de respecter les règles suivantes [35, 44] :

- Accélérer les mécanismes de dégradation ;
- Produire les mêmes mécanismes que ceux qui auraient eu lieu dans les conditions réelles d'utilisation ;
- Ne pas produire de nouveaux mécanismes de dégradation qui n'auraient pas été mis en jeu en l'absence d'accélération.

Pour vérifier que les paramètres choisis pour l'essai répondent bien aux critères, il est nécessaire d'avoir en parallèle un matériau vieilli dans les conditions réelles d'utilisation [45, 46].

L'accélération du vieillissement repose toujours sur l'exposition du matériau à des conditions rendues plus sévères que les conditions de fonctionnement. Le facteur d'accélération le plus souvent utilisé est la température, bien que d'autres facteurs soient utilisés suivant l'application visée (humidité, UV, etc.). La validation des deux derniers points ne peut se faire que par une analyse préalable des mécanismes de dégradation réels. Ceci nécessite d'avoir des structures vieilles en service, ce qui est rarement le cas dans la pratique [25].

Afin de suivre l'évolution du vieillissement, il est important de bien choisir l'indicateur représentant le mieux les propriétés d'usage du matériau et les mécanismes de dégradation. Dans la littérature, il existe une multitude d'indicateurs, comme la contrainte à la rupture [46, 47], la résistance au cisaillement inter-laminaire [48], l'élongation à la rupture [47, 49], la masse molaire [47, 50] et la durée de vie en fatigue [31, 49].

Il convient de rappeler que le vieillissement isotherme se produit soit sous atmosphère neutre (vide, étude à sec ou azote) et température inférieure à  $T_g$ , il s'agit du vieillissement physique ou bien sous air (vieillessement à la fois chimique et physique).

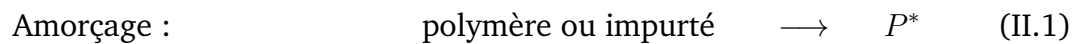
Dans le cas où, le vieillissement étudié est un vieillissement artificiel et accéléré en température uniquement mais sous air, il est donc thermo-oxydatif. Deux phénomènes peuvent alors intervenir lors de ce vieillissement thermo-oxydatif : le vieillissement chimique associé à des modifications de liaisons chimiques et/ou le vieillissement physique associé à des mouvements moléculaires dans la phase vitreuse [51].

Dans la section suivante II.4 , nous allons nous intéresser plus particulièrement au vieillissement par thermo-oxydation.

## II.4 | Vieillessement par thermo-oxydation

La thermo-oxydation est un phénomène de dégradation naturel que subissent la plupart des matériaux polymères. Ce processus est initié à partir de la présence d'oxygène dans l'air ou dans l'eau et peut être accéléré en augmentant la température. Les mécanismes d'oxydation mettent en jeu des radicaux libres qui se forment sous l'action de facteurs mécaniques ou chimiques. L'instabilité relative des polyoléfines à l'oxydation est liée principalement à la possibilité d'arracher des atomes d'hydrogènes des chaînes macromoléculaires. Cette réaction est plus facile dans le cas des polymères que des hydrocarbures en raison de la présence d'impuretés et de sous-produits de dégradation provenant du processus de mise en œuvre (résidus catalytiques, hydroperoxydes, etc.) [4].

Pour décrire cette réaction, il existe ce que l'on appelle un "schéma standard" des mécanismes d'oxydation des polymères, composé essentiellement de trois étapes et qui peut être écrit comme suit [32, 33] :



Dans le cas du vieillissement thermique des élastomères, la réticulation est pratiquement toujours accompagnée de coupures de chaînes. La prédominance relative de ces deux processus dépend de la température et du temps de vieillissement.

Le processus de réticulation se traduit par une augmentation de la concentration en nœuds de réticulation (diminution de la masse molaire moyenne des chaînes élastiquement actives) suite à la formation de liaisons covalentes inter-chaînes.

La réticulation s'accompagne d'une diminution du taux de gonflement, une augmentation de la température de transition vitreuse  $T_g$  et du module élastique, et une réduction de la souplesse du matériau et de son allongement à la rupture [32]. Les propriétés physiques du matériau sont peu affectées, à l'exception d'une diminution de la solubilité et de la diffusivité d'oxygène. En revanche, les coupures de chaînes se traduisent par une diminution de la concentration des chaînes élastiquement actives. Les coupures de chaînes s'accompagnent d'une augmentation du taux de gonflement, et affectent considérablement les propriétés élastiques et à la rupture des élastomères.

Le tableau II.2 résume l'évolution des propriétés mécaniques fonction du processus prédominant relative.

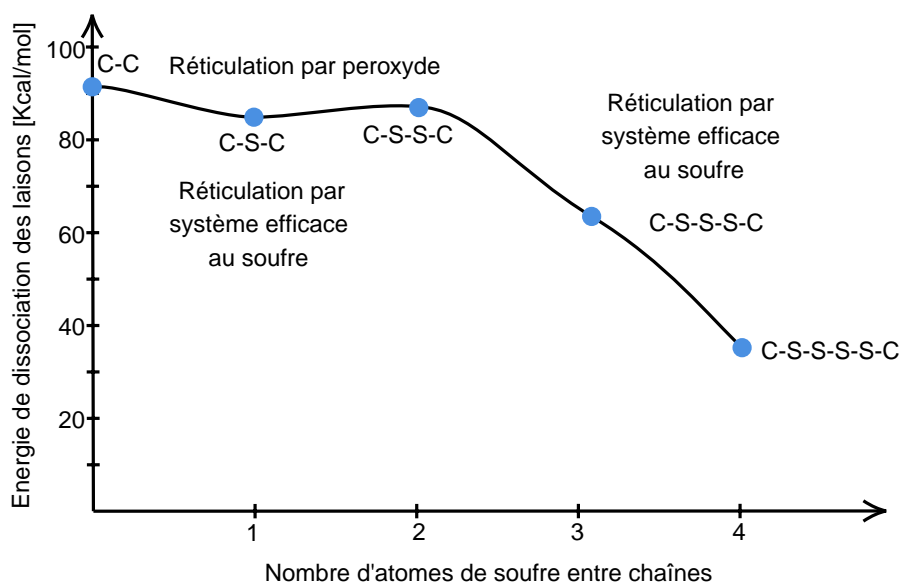
**Tableau II.2** — Propriétés mécaniques fonction du mécanisme de dégradation [32].

Propriété	Réticulation	Coupures de chaînes
Contrainte à la rupture	↓	↓
Allongement à la rupture	↓	↓
Module élastique	↑	↓

### II.4.1 | Influence des ponts inter- chaînes

Certaines pièces en élastomère travaillent à haute température et doivent pouvoir conserver une bonne tenue mécanique dans ces conditions. La résistance au vieillissement est donc une propriété indispensable pour ce type de matériaux. Elle dépend du type de gomme de départ et peut être améliorée en ajoutant des stabilisants. Mais, la tenue au vieillissement dépend également de la nature et de la stabilité thermique des ponts inter-chaînes.

La figure II.4 montre l'énergie de dissociation des liaisons C-C ainsi que celles de différents ponts polysulfures [52].



**Figure II.4** — Influence du nombre d'atomes de soufre dans la stabilité thermique des ponts sulfures [52].

## II.4.2 | Essais de caractérisation standard

### II.4.2.1 Echelle moléculaire : Analyse par infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)

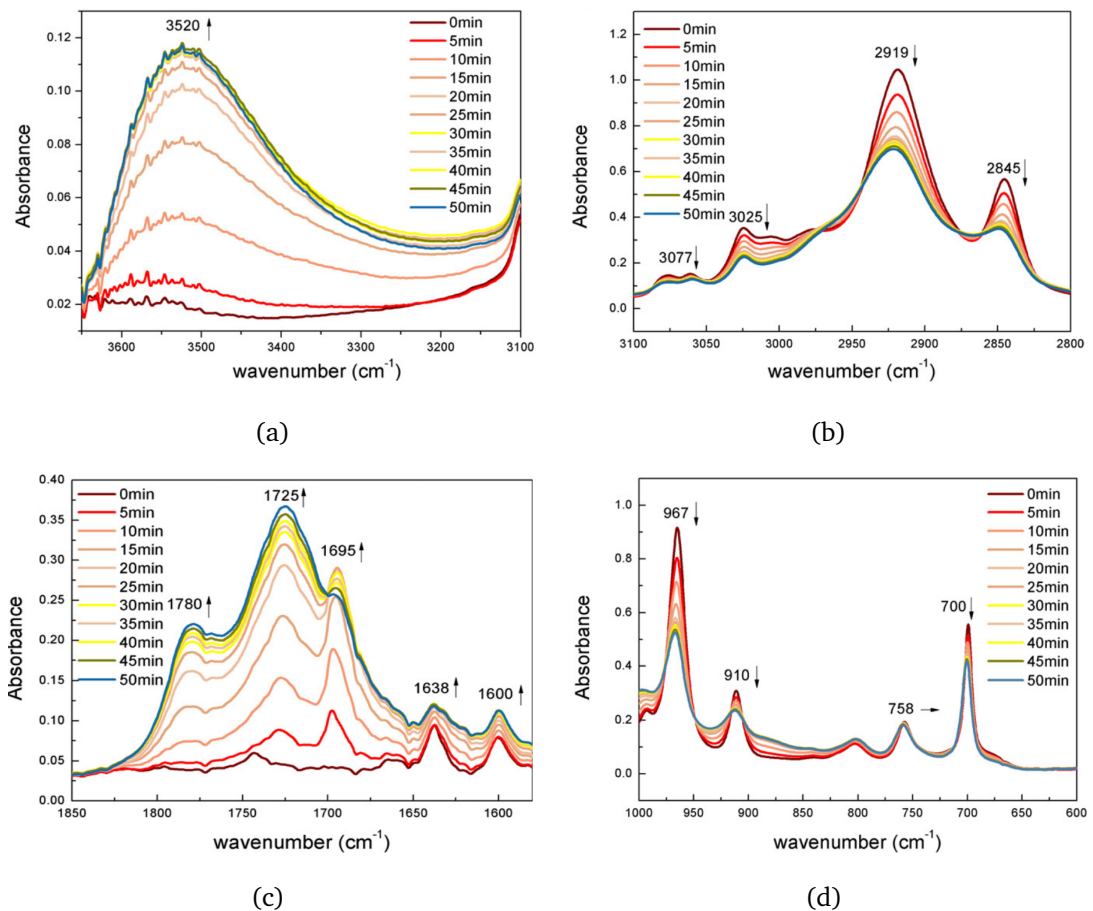
La spectroscopie FTIR permet d'évaluer les modifications chimiques du matériau suite à la thermo-oxydation. Les produits majeurs formés lors de l'oxydation des polymères, et en particulier des SBR, sont présentés sur la figure II.5.

La figure II.5(a) représente la région spectrale des hydroxyles. Nous remarquons que la hauteur du pic à  $3520\text{ cm}^{-1}$  s'est accrue progressivement jusqu'à atteindre un vieillissement de 50 minutes indiquant ainsi que le processus de vieillissement thermique est devenu stable après 50 minutes.

La figure II.5(b) montre les vibrations d'étirement du C-H dans la plage spectrale  $[3100-2800]\text{ cm}^{-1}$ . Les pics observés à  $3077$  et  $3025\text{ cm}^{-1}$  sont attribués au phényle et aux vinyles, respectivement. Le pic principal à  $2919\text{ cm}^{-1}$  et à  $2841\text{ cm}^{-1}$  est attribué aux étirements du C-H saturés associés aux groupes méthylènes. Au cours du vieillissement thermique, l'ensemble des pics de cette région se sont dégradés au fil du temps, sauf pour les liaisons phényles. En outre, une diminution de concentration des liaisons C-H saturées est plus prononcée que celle enregistrée pour les liaisons C-H insaturées.

Dans la région d'étirement des carbonyles, la figure II.5(c) montre l'évolution des pics enregistré dans la région spectrale  $[1850-1580]\text{ cm}^{-1}$ . Le pic principal à  $1725\text{ cm}^{-1}$  est attribué aux espèces carbonyles aliphatiques (les acides carboxyliques aliphatiques, les cétones ou les aldéhydes). Le petit pic situé à  $1638\text{ cm}^{-1}$  est lié à la double liaison C=C. Cette figure montre aussi que toutes les absorptions tendent vers une augmentation substantielle. Le pic observé à  $1695\text{ cm}^{-1}$  a augmenté rapidement dans la phase initiale de l'oxydation après environ 25 minutes, puis a diminué lentement avec le temps.

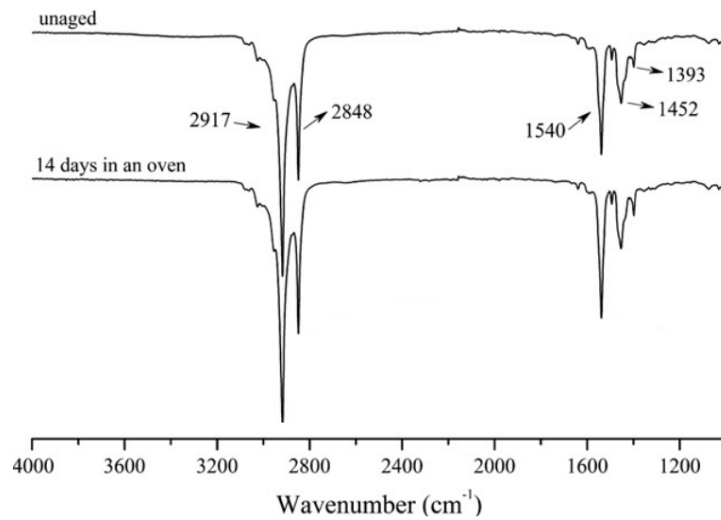
La figure II.5(d) montre les différentes bandes localisées en dessous de  $1000\text{ cm}^{-1}$ . La bande intense et typiquement étroite centrée à  $967\text{ cm}^{-1}$  est liée à la liaison C-H hors plan du vinyle 1,4 trans. Le pic observé à  $911\text{ cm}^{-1}$  et à  $700\text{ cm}^{-1}$  sont attribués à 1,2 vinyles et 1, 4-cis vinyles, respectivement. Le pic à faible intensité situé à  $758\text{ cm}^{-1}$  est associée aux liaisons phényles C-H.



**Figure II.5** — Evolution du spectre FTIR-in situ au cours de la thermo-oxydation d'un SBR à 160°C/50 minutes (a) Région des hydroxyles ; (b) Région des vibrations CH ; (c) Région des carbonyles aromatiques ; (d) Région des déformations -CH [53].

Nous remarquons que pour un vieillissement de 50 minutes, toutes les absorptions présentent une forte diminution, à l'exception des unités phényles. En effet, les unités phényles permettent de vérifier la stabilité thermique du cycle aromatique dans les segments PS. Un élargissement significatif à  $911\text{ cm}^{-1}$  est observé, suite chevauchement des hydroxyles de flexion hors plan à partir de groupes peracides ou carboxyles [53].

Dans le cas du SBR chargé du noir de carbone, l'étude par spectroscopie FTIR est limitée au mode réflexion car le noir de carbone possède une grande capacité d'absorption du rayonnement IR. Si la formulation du SBR contient de l'oxyde de zinc, nous pouvons donc suivre l'évolution des carboxylates de l'oxyde de zinc. En effet, l'oxydation conduit à la formation d'acides carboxyliques et sont convertis en carboxylates de zinc à  $1540\text{ cm}^{-1}$ . En outre, les acides carboxyliques sont en général les principaux produits d'oxydation du SBR avant leur conversion en carboxylates (Figure II.6).



**Figure II.6** — Evolution du spectre FTIR au cours de la thermo-oxydation d'un SBR chargé et réticulé [54].

Cependant, les techniques d'analyse conventionnelles telles que la spectroscopie infrarouge (FTIR), ne sont pas suffisamment sensibles pour détecter les modifications de structure du réseau macromoléculaire (coupures de chaînes et réticulation). D'autres essais sont alors recommandés : essais de gonflements dans un solvant, calcul de la fraction de polymère soluble / insoluble, rhéologie, etc.

#### II.4.2.2 Echelle macromoléculaire : Analyse thermique, mécanique et dynamique (DMTA)

Cet essai est destiné à caractériser le comportement viscoélastique des matériaux. Un échantillon du matériau est placé dans une enceinte thermo régulée et soumis à une sollicitation en traction, en torsion, cisaillement ou en flexion. Les paramètres du matériau sont déterminés en faisant un balayage en amplitude, en fréquence ou en température [6]. Cet essai permet de suivre l'évolution des propriétés rhéologiques des matériaux qui reflètent directement le changement des particularités macromoléculaires. Essentiellement, on peut citer la tangente de l'angle de phase ( $\text{Tan } \delta$  ou facteur de perte) qui décrit l'équilibre entre le comportement visqueux et le comportement élastique. Par conséquent, l'évolution de " $\text{Tan } \delta$ " peut donner une indication sur la compétition entre les coupures de chaînes et la réticulation : l'augmentation de " $\text{Tan } \delta$ " indique une augmentation de la mobilité moléculaire due aux coupures de chaînes. La diminution de " $\text{Tan } \delta$ " est le résultat de la formation d'un réseau tridimensionnel hyper élastique [4].

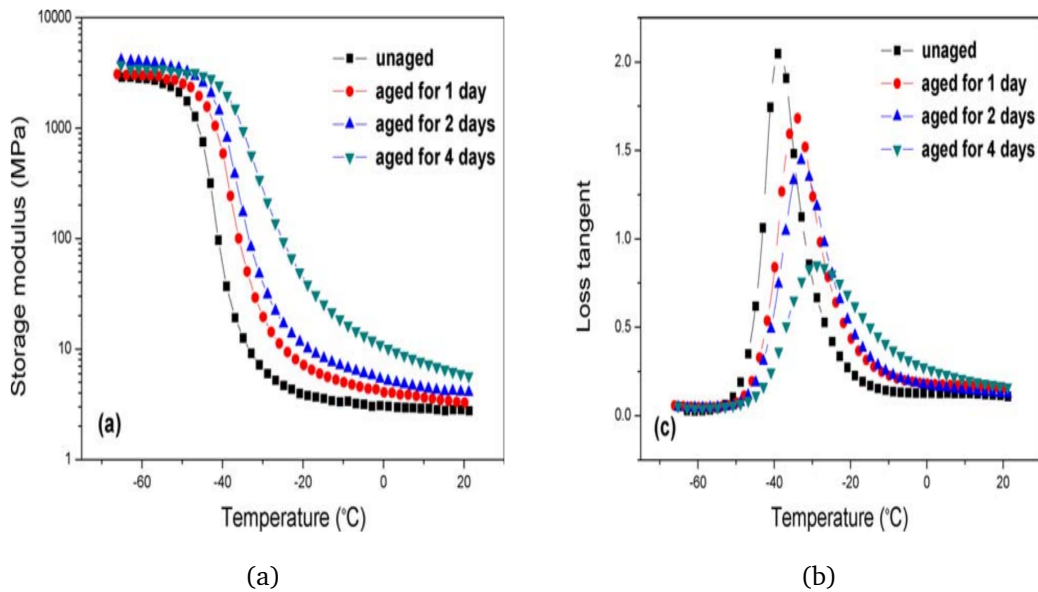


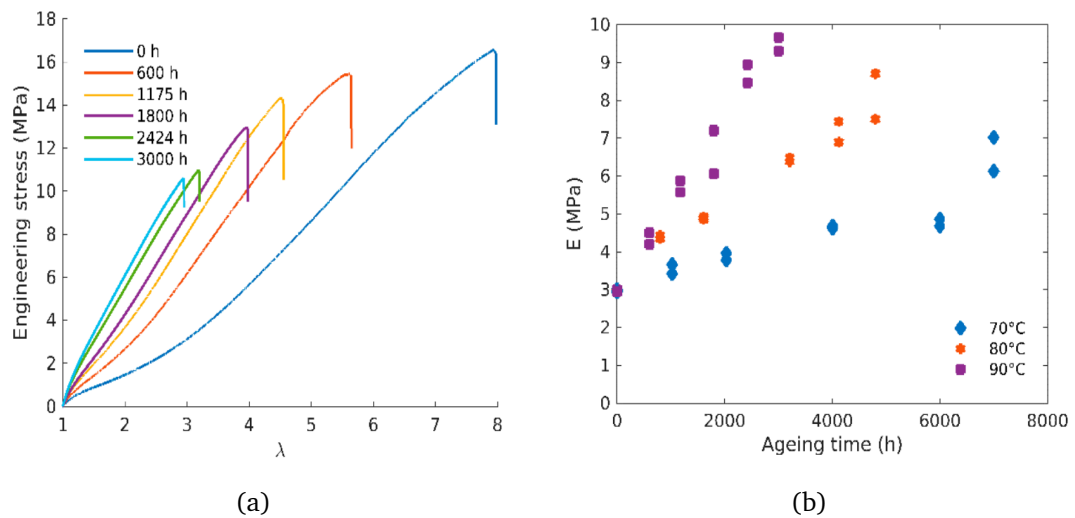
Figure II.7 — Essai de DMTA sur du SBR vieilli [55].

La figure II.7(a) montre l'évolution du module de stockage et du facteur de perte d'un SBR vieilli en faisant un balayage en température de -70 à 30°C. Nous remarquons que les valeurs du facteur de perte ( $\tan \delta$ ) diminuent au cours de la thermo-oxydation, indiquant une réduction de mobilité moléculaire. Aussi, le pic observé sur la courbe du facteur de perte de la figure II.7(b) correspond à la température de transition vitreuse qui varie en fonction de la durée du vieillissement appliqué.

#### II.4.2.3 Echelle macroscopique : Essai de traction uniaxiale

L'évolution générale des caractéristiques mécaniques découle des modifications subies au niveau macromoléculaire. La réticulation est pratiquement toujours accompagnée de coupures de chaînes. En effet, de nombreux polymères tridimensionnels peuvent subir simultanément des coupures de chaînes et une réticulation dans le cas du vieillissement thermique. Leurs propriétés mécaniques évoluent alors en fonction de prédominance relative à ces deux processus (Tableau II.2).

La figure II.8 montre l'influence des conditions du vieillissement thermique sur le comportement en traction du caoutchouc polychloroprène chargé de 40 phr en noir de carbone. Nous remarquons que l'évolution du module de Young ( $E$ ) augmente continuellement avec le vieillissement et que cette augmentation est plus prononcée à des températures et à des durées d'exposition plus élevées ce qui indique que le phénomène de réticulation est prédominant.



**Figure II.8** — Influence du vieillissement sur le comportement du polychloroprene :  
 (a) courbe de traction obtenue à 90°C et (b) évolution du module de Young [56].

## II.5 | Principe d'équivalence temps-température

Expérimentalement, le comportement d'un polymère à température élevée pour des temps courts (ou des fréquences élevées) est identique au comportement à basse température pour des temps longs (ou des fréquences basses). Le comportement viscoélastique des élastomères se manifeste ainsi par une dépendance marquée de la réponse du matériau vis à vis de la vitesse de déformation et de la température [57].

Ainsi, ces deux facteurs peuvent être mis en relation avec une certaine approximation par le principe d'équivalence temps-température, qui permet de construire une courbe maîtresse à partir d'essais effectués à différentes températures et fréquences dans un domaine expérimental réduit. Une extension du domaine est pratique lorsque nous connaissons une propriété caractéristique de la viscoélasticité du matériau appelée «facteur de glissement ou de translation horizontale», notée  $a_T$ . Il est donc possible de superposer l'ensemble des courbes par un déplacement le long de l'axe des temps vers une température de référence  $T_0$ . Deux approches peuvent être adoptées pour tracer ces courbes maîtresses :

- Le modèle d'Arrhenius,
- Le modèle de Williams, Landel et Ferry (WLF).

### II.5.1 | Le modèle d'Arrhenius

La loi d'Arrhenius est très utilisée dans le domaine du vieillissement pour prédire la durée de vie des matériaux en raison de sa simplicité théorique et de mise en œuvre. Un mécanisme de dégradation est en réalité le passage d'un état instable à un état plus stable lorsque l'énergie d'activation est atteinte. Cette dernière est spécifique à tout processus et réactions chimiques exigeant ainsi un seuil de passage d'un état à un autre. Le principe de la loi d'Arrhenius est de considérer l'évolution d'une propriété  $P$  par extrapolation des résultats obtenus à haute température. Cette loi d'Arrhenius s'écrit comme suit :

$$P = P_0 e^{E_a/RT} \quad (\text{II.4})$$

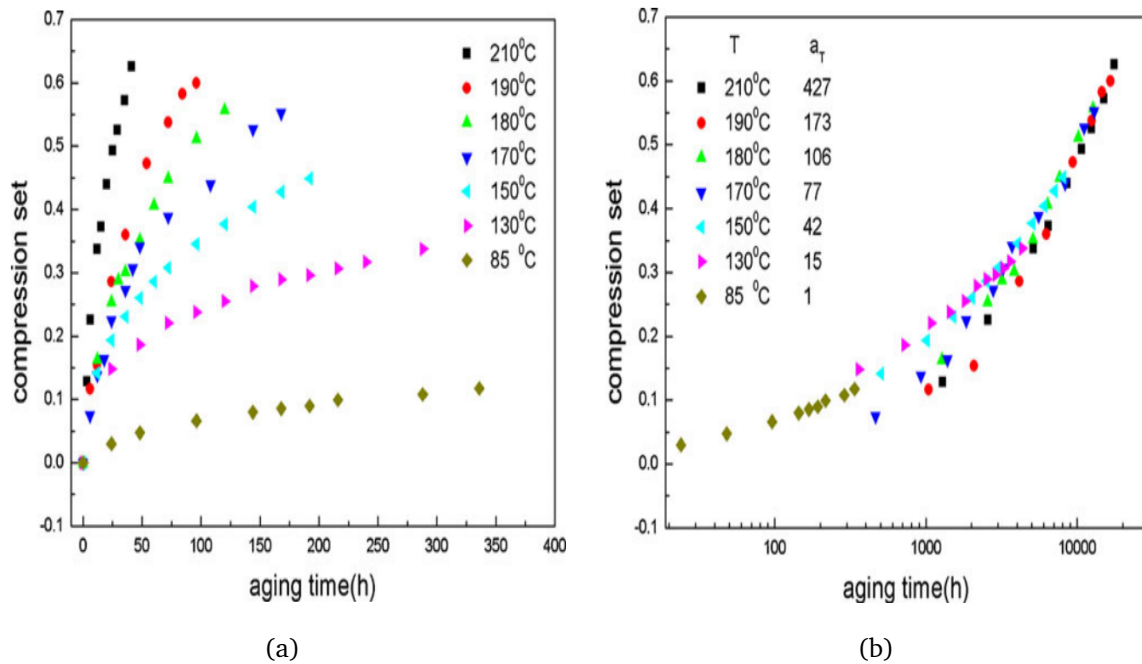
Avec :  $P$  un paramètre physico-chimique du matériau ;  $P_0$  la valeur à une température  $T$  donnée ;  $R$  la constante des gaz parfaits ;  $T$  la température et  $E_a$  l'énergie d'activation.

Cependant, la loi d'Arrhenius est appliquée lorsque la température de référence  $T_0$  est supérieure à  $(T_g + 100^\circ\text{C})$  : le coefficient de translation horizontale  $a_T$  peut être ajusté par cette loi, permettant alors de calculer l'énergie d'activation (Equation (II.5)). Ainsi, les hypothèses fondamentales de cette approche sont :

- On considère que, dans une gamme de températures, le vieillissement accéléré et le vieillissement naturel conduisent à des états microstructuraux identiques ;
- On peut appliquer au vieillissement, et plus particulièrement aux indicateurs suivis, les lois cinétiques établies pour des actes chimiques élémentaires ;
- Il existe un seul processus de dégradation caractérisé par une énergie d'activation  $E_a$  constante dans la gamme de températures étudiée.

$$\ln(a_T) = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_a} \right) \quad (\text{II.5})$$

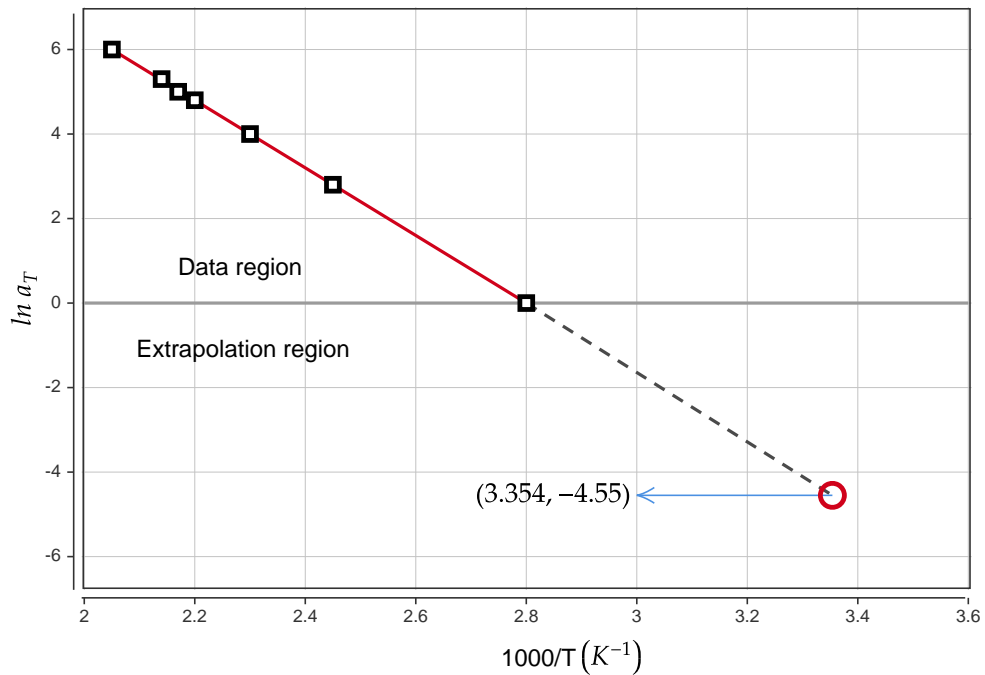
L'approche d'Arrhenius prévoit donc que les courbes obtenues aux différentes températures ont toutes la même forme quand les données sont tracées en fonction de la durée du vieillissement thermique (Figure II.9(a)). Il est ainsi possible de superposer toutes les courbes en définissant les facteurs multiplicatifs  $a_T$  introduits dans l'équation (II.5) de telle sorte que toutes les courbes se superposent à la courbe de référence (Figure II.9(b)).



**Figure II.9** — Evolution de la compression rémanente à (a) différentes conditions de vieillissement et (b) construction d'une courbe maîtresse [58].

Par convention, le facteur  $a_T$  pour la température de référence est fixé à 1. Si l'approche d'Arrhenius s'applique, le tracé du logarithme des facteurs  $a_T$  ainsi identifiés en fonction de l'inverse de la température donne une droite dont le coefficient directeur est directement relié à l'énergie d'activation  $E_a$  : le seul paramètre de l'approche (Figure II.10). On extrapole ensuite cette courbe afin d'identifier le facteur multiplicatif associé à la température réelle d'utilisation. Il devient alors possible d'évaluer l'évolution du paramètre suivi dans une échelle de temps adaptée aux conditions réelles d'utilisation.

Le modèle d'Arrhenius a été largement utilisé dans le domaine du vieillissement thermique des polymères avec beaucoup de succès. Il est même considéré comme la "méthode de référence". En revanche, il ne s'applique pas dans tous les cas. En effet, lorsque le mécanisme de dégradation est complexe et comprend différents processus d'activation énergétique, le comportement ne sera pas Arrhénien. En conséquence, les conditions optimales pour minimiser cette incertitude sont : d'une part, un temps d'exposition très long pour raccourcir les temps d'extrapolation et, d'autre part, une plage de température suffisamment large pour détecter les effets non Arrhénien [50].



**Figure II.10** — Identification de l'énergie d'activation et extrapolation aux températures [58].

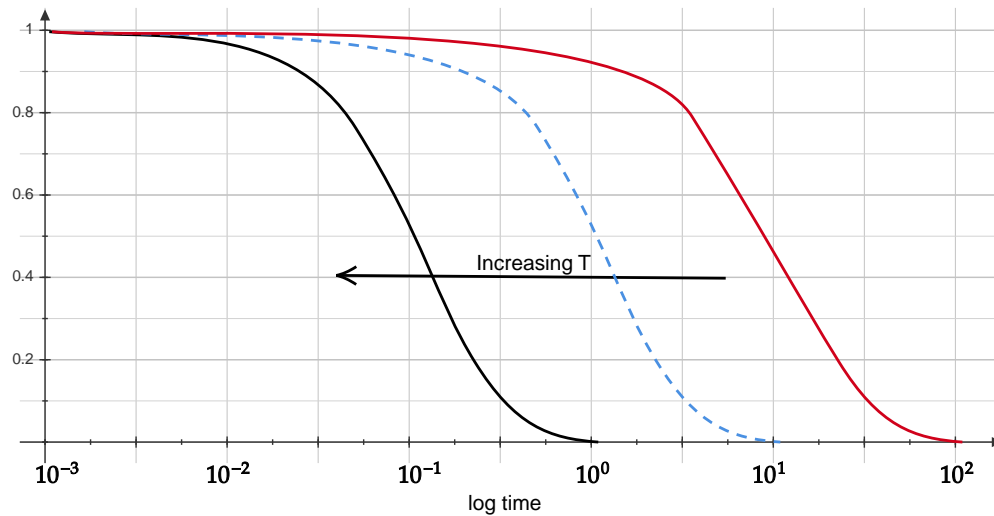
### II.5.2 | Le modèle de Williams, Landel et Ferry (WLF)

Lorsque la température de référence est comprise entre  $(T_g - 50 K)$  et  $(T_g + 50 K)$ , et lorsque le polymère est amorphe, l'utilisation du modèle WLF est suggéré [59]. Le facteur de glissement s'écrit comme suit :

$$\log(a_T) = \frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0} \quad (\text{II.6})$$

Où :  $a_T$  est le facteur de glissement,  $T_0$  est la température de référence choisie arbitrairement, et  $C_1$  et  $C_2$  sont des coefficients ajustables dépendant des matériaux étudiés.

Le principe de cette méthode est illustré sur la figure II.11 où le module de relaxation déterminé expérimentalement est tracé en fonction du temps logarithmique. Par conséquent, la forme des courbes résultantes est la même pour un large intervalle de températures.

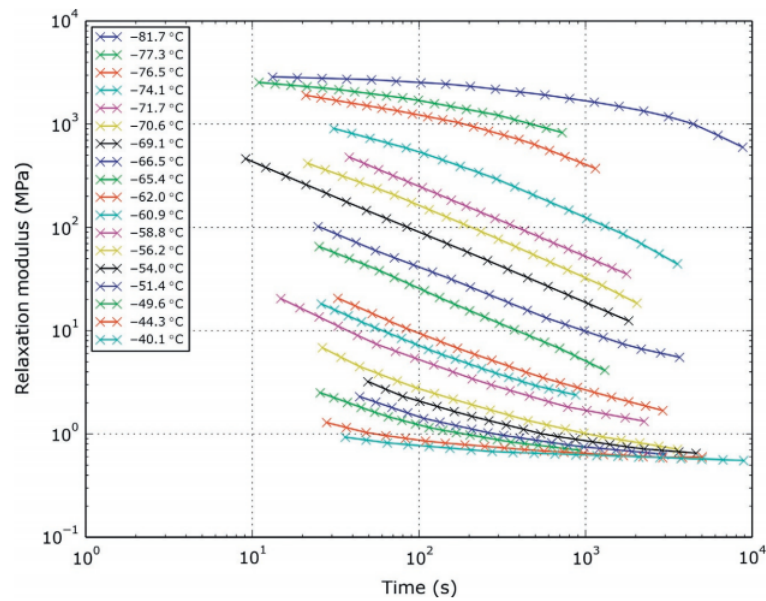


*Figure II.11* — Module de relaxation fonction du temps et de température [59].

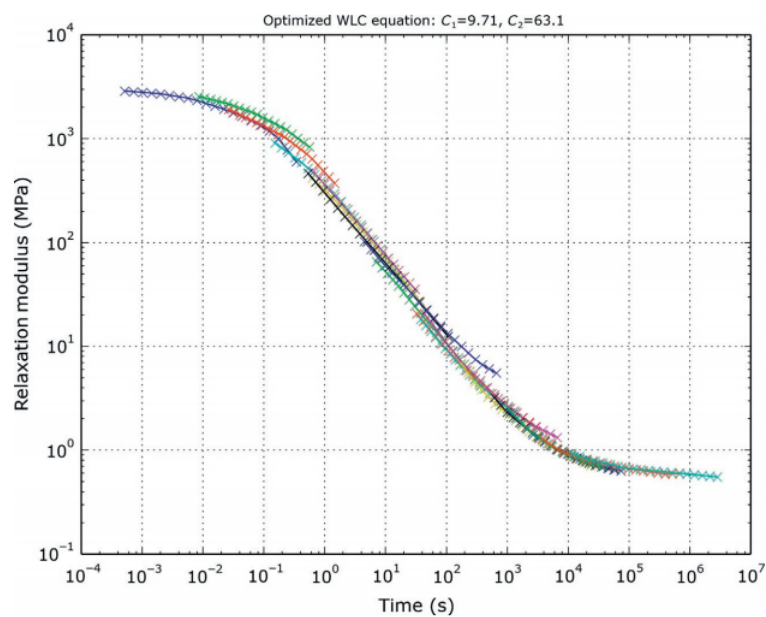
A titre d'exemple, considérons les données expérimentales sur le caoutchouc butyle [59] présentées sur la figure II.12. Il s'agit des résultats obtenus pour des vieillissements en températures comprises entre  $-81,7^{\circ}\text{C}$  et  $-40,1^{\circ}\text{C}$  pour des périodes de 10 secondes à 3 heures.

La figure II.12(a) montre que le module de relaxation est très sensible au vieillissement thermique : Le module a tendance à chuter au fur et à mesure que la température et la durée d'exposition à la chaleur augmentent.

La figure II.12(b) montre que le comportement de relaxation peut être déplacé horizontalement en utilisant l'équation William-Landel-Ferry (WLF).



(a)



(b)

**Figure II.12** — Tracé de la contrainte de relaxation à (a) différentes conditions de vieillissement et (b) construction d'une courbe maitresse (Modèle WLF) [59].

## II.6 | Modélisation du comportement mécanique des élastomères

Le dimensionnement des pièces en élastomère nécessite l'utilisation de simulations numériques. Il est donc essentiel de choisir un modèle de comportement approprié afin d'avoir de bonnes prédictions numériques.

Dès lors, de nombreux modèles ont été développés pour décrire la réponse hyper-élastique des élastomères sous chargement statique.

Un matériau hyper-élastique est un matériau non dissipatif dont l'état de contrainte à un instant donné dépend seulement de l'état actuel des déformations du matériau, c'est-à-dire que de la déformation  $E$ .

Pour établir la loi de comportement d'un matériau hyper-élastique, il faut déterminer en premier lieu la fonction scalaire de l'énergie de déformation ( $W$ ).

### II.6.1 | Densité d'énergie de déformation

La densité d'énergie de déformation est une mesure de la quantité d'énergie stockée dans un élément de volume, elle est définie comme étant l'énergie de déformation par unité de volume.

Dans le cas d'un matériau isotrope, la densité d'énergie de déformation dépend uniquement des invariants du tenseur des déformations de Cauchy Green droit  $C$ , (ou de façon équivalente, des invariants du tenseur des déformations de Cauchy Green gauche  $B$ ).

La fonction d'énergie de déformation peut être exprimée donc uniquement en terme d'élongations principales, ou en terme d'invariants du tenseur des déformations de Cauchy Green droit :

$$W = \widehat{W}(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = \widehat{W}(I_1, I_2, I_3) \quad (\text{II.7})$$

La fonction de la densité d'énergie de déformation est utilisée pour définir un matériau hyper-élastique en postulant que la contrainte dans ce matériau peut être obtenue en prenant la dérivée de  $W$  par rapport à la déformation :

$$\sigma = \frac{\partial W}{\partial E} \quad (\text{II.8})$$

Dans ce qui suit, nous allons s'intéresser à quelques modèles hyper-élastiques de type phénoménologique et physique.

## II.6.2 | Lois de comportements hyper-élastiques

### II.6.2.1 Approches phénoménologiques

Il s'agit de modèles macroscopiques qui rendent compte du comportement mécanique global du matériau et ne font appel à aucune connaissance liée à la microstructure du matériau. Par conséquent, ces modèles permettent de reproduire, d'un point de vue purement mathématique, les données expérimentales sans forcément donner un sens physique aux constantes matérielles.

Quelques exemples des modèles phénoménologiques les plus courants sont fournis ci-après :

#### 1. Modèle de Mooney-Rivlin (1948)

La densité d'énergie de déformation est écrite, dans le cas d'un réseau incompressible et isotrope, en fonction des deux premiers invariants du tenseur des déformations de Cauchy Green droit  $C$  (ou gauche gauche  $B$ ), et  $C_1$  et  $C_2$  sont deux paramètres matériaux, soit [60] :

$$W = C_0 + C_1 (I_1 - 3) + C_2 (I_2 - 3) \quad (\text{II.9})$$

Avec :  $C_1 = G/2$  et  $G$  le module de cisaillement.

Ce modèle est largement utilisé pour des déformations modérées (inférieures à 100%). Toutefois, il reste de loin le plus utilisé pour sa simplicité et sa capacité à refléter convenablement les essais de comportement des élastomères de Treloar [61] sur le caoutchouc naturel qui ont montré une très bonne corrélation.

Afin d'appliquer cet approche pour reproduire le comportement des élastomères en grandes déformations (supérieurs à 400%), Rivlin [62] a apporté des modifications en utilisant la série de Taylor du potentiel de l'énergie de déformation. Une forme généralisée est alors obtenue en faisant intervenir seulement les deux premiers invariants, soit :

$$W = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} C_{ij} (I_1 - 3)^i (I_2 - 3)^j \quad (\text{II.10})$$

Où :  $C_{ij}$  sont les paramètres matériaux et  $C_{00}=0$ .

## 2. Modèle d'Ogden (1972)

Ogden [63] a proposé, en 1972, une forme mathématique en série de puissances réelles de la densité d'énergie de déformation et ce en fonction des élongations principales  $(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$  :

$$W = \sum_{i=1}^3 \frac{u_i}{\alpha_i} (\lambda_1^{\alpha_i} + \lambda_2^{\alpha_i} + \lambda_3^{\alpha_i} - 3) \quad (\text{II.11})$$

Où :  $\mu_i$  et  $\alpha_i$  sont les paramètres matériaux avec  $(\mu_i, \alpha_i) \geq 0$  pour toutes les déformations non nulles.

Bien que l'utilisation de modèle d'Ogden à deux termes est capable de décrire le comportement des matériaux, il est plus judicieux de faire recours à un modèle à trois termes ( $n = 3$ ) pour avoir une meilleure simulation. Cette dernière forme est capable de reproduire les essais de Treloar [61] avec une très bonne précision en traction uniaxiale, en cisaillement pur et en extension équilibriaxiale.

Il convient à signaler qu'à l'ordre 1 et pour  $\alpha=2$ , nous retrouvons le modèle Néo-Hookéen.

### II.6.2.2 Approches physiques

Les modèle physiques, appelés aussi modèles statiques ou macromoléculaires, sont basés sur la statistique des chaînes et cherchent à caractériser le comportement macroscopique à partir du comportement d'une chaîne de polymère (ou d'un réseau de chaînes). Cependant, les hypothèses simplificatrices limitent la validité de cette approche microscopique, d'autant que le comportement de l'élastomère réel s'écarte de celui du matériau idéal.

Les formulations moléculaires de l'élasticité des caoutchoucs utilisent deux fonctions de distributions : (i) la fonction de distribution Gaussienne ; et (ii) la fonction de distribution non-Gaussienne ou de Langevin.

En théorie Gaussienne, on considère qu'une chaîne est composée de  $n$  chaînons de même longueur  $L$ . La rotation entre les chaînons voisins étant libre, chaque liaison peut pivoter de manière à ce que la direction de la chaîne change à chaque chaînon. La distance entre les extrémités de la chaîne est en moyenne  $L\sqrt{n}$  avec  $n$  le nombre de segments de monomères de longueur  $L$ .

Ainsi, la théorie Gaussienne permet de construire la densité d'énergie à partir de ces deux hypothèses [64] :

- Les points de jonctions entre les chaînes restent fixes c'est-à-dire que les chaînes glissent mais les nœuds d'enchevêtrements sont fixes ;
- La déformation macroscopique se répercute à l'échelle microscopique dans les mêmes proportions sur tous les segments entre liaisons (déformations affinées).

Dans le cas de notre étude, nous allons s'intéresser seulement aux modèles Gaussiens. Les modèles statiques-Gaussiens les plus courants sont fournis ci-après :

### 1. Modèle Néo-Hookéen

Treloar [65] a proposé en 1943, un modèle statistique avec une répartition gaussienne de la longueur des chaînes et une théorie de déformation homogène pour décrire le comportement des matériaux élastomères supposés idéaux. Il a considéré les hypothèses suivantes :

- L'entropie totale du réseau n'est autre que la somme des entropies élémentaires des chaînes constitutives isolées,
- La déformation affinée de chaque segment élastique est la même que la déformation relative appliquée à l'échantillon macroscopique,
- La déformation du matériau s'opère sans changement de volume.

L'expression de la densité d'énergie de déformation devient fonction des élongations dans les trois directions principales :

$$W = \frac{nkT}{2} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) = C_{10} (I_1 - 3) \quad (\text{II.12})$$

Où :  $\lambda_i$  sont les élongations principales,  $n$  est la densité de chaînes par unité de volume,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température absolue. Le terme  $nkT$  est assimilé au module de cisaillement du matériau.

Dans le cas d'une traction uniaxiale, l'expression de la contrainte vraie est donnée par :

$$\sigma_{vraie} = nkT (\lambda^2 - \lambda^{-1}) \quad (\text{II.13})$$

## 2. Modèle du réseau fantôme

Il s'agit d'un modèle très simple où nous considérons que les chaînes polymères n'interagissent entre elles que via les nœuds de réticulation qui les relient de façon permanente. Par conséquent, ces nœuds de réticulation ne sont pas fixes mais peuvent se déplacer autour de leur position moyenne. Le développement de ce modèle a été proposé par James et Guth [66] où seuls les nœuds situés à la surface de l'échantillon sont fixes (origine du caractère incompressible du matériau). Les autres nœuds de réticulation étant libres de fluctuer selon les degrés de liberté qui leur sont laissés par les chaînes élastiquement actives auxquelles ils sont liés.

Le principal paramètre du modèle réseau fantôme est la fonctionnalité  $f$  des nœuds qui exprime le nombre de segments partant d'un point de réticulation, introduisant ainsi un terme correctif dans le module de cisaillement qui s'exprime par :

$$G = nkT \left(1 - \frac{2}{f}\right) \quad (\text{II.14})$$

Avec :

$$nkT = \frac{\rho RT}{M_c} \quad (\text{II.15})$$

Où :  $\rho$  est la masse volumique du réseau macromoléculaire,  $M_c$  est la masse molaire moyenne d'un segment élastique et  $R$  est la constante des gaz parfaits.

### II.6.3 | Modèles de renforcement

Différentes théories ont été proposées dans la littérature pour interpréter le renforcement de la matrice par l'introduction d'une charge. Par conséquent, il est indispensable de connaître au préalable les propriétés élastiques de la matrice d'élastomère ainsi que les paramètres de la charge (fraction volumique, morphologie, type d'interaction charge-charge et matrice-charge). Un modèle simple de renforcement est donc développé dans lequel les charges sont rigides, sphériques, incompressibles, isolées, entièrement mouillables et dispersées dans un milieu continu de viscosité constante  $\mu_0$ . Ainsi, la viscosité du mélange en fonction de la fraction volumique de charges  $\varphi$  devient :

$$\mu = \mu_0 (1 + 2.5\varphi) \quad (\text{II.16})$$

Dans son étude, Smallwood [67] remplaça dans l'équation précédente la viscosité par le module d'Young. Malheureusement, cette relation n'est applicable qu'en milieu très dilué. Guth et Gold [68] ont modifié cette dernière en introduisant un terme du second ordre traduisant les interactions entre les particules lorsque la fraction de charge devient importante :

$$E = E_0 (1 + 2.5\varphi + 14.1\varphi^2) \quad (\text{II.17})$$

Cependant, il convient à signaler que cette équation n'est valable que pour des particules sphériques de diamètre supérieur à  $0.5 \mu\text{m}$  introduites en une quantité de charges inférieures à 30 % en poids totale du composite.

Des modifications de l'équation précédente ont été proposées par Guth [69] afin de rendre compte de l'agrégation et de l'anisotropie des charges. L'introduction d'un facteur de forme  $f$  a permis d'obtenir le modèle suivant :

$$E = E_0 (1 + 0.67f\varphi + 1.62f^2\varphi^2) \quad (\text{II.18})$$

Avec :  $f$  est défini comme étant le rapport des axes d'un ellipsoïde enveloppant un agrégat moyen.

Cependant, Pour les forts taux de charges, les résultats expérimentaux s'éloignent de ces modèles. La présence de matrice occluse dans la structure ou encore les interactions entre les particules peuvent expliquer de tels écarts. Par ailleurs, le comportement mécanique des élastomères chargés dépend également de la qualité, de la finesse et de la structure du noir de carbone qui conditionne les interactions physico-chimiques entre la gomme et la charge [70].

## II.7 | Éléments sur la mécanique de la rupture des élastomères

La mécanique de la rupture reprend les concepts généraux de la mécanique classique mais elle tient compte en plus de la présence de macro-défauts ou de discontinuités dans le matériau étudié. Aussi, le choix du concept varie selon le comportement physique du matériau. Il existe donc deux classifications usuelles de ces concepts : la mécanique linéaire de la rupture (MLR) pour les matériaux dont le comportement est essentiellement linéaire élastique, et la mécanique non linéaire de la rupture (MNLRL) pour les matériaux ductiles.

Dans notre étude, nous allons nous intéresser à l'étude de la mécanique non linéaire de la rupture qui est le concept adéquat pour les matériaux viscoélastiques.

### II.7.1 | Taux de restitutions d'énergie

Le concept de la mécanique de la rupture a été initialement développé par Griffith en 1920. Ce dernier a établi une relation directe entre la taille du défaut et la contrainte de rupture en montrant que la rupture peut être caractérisée par une variable énergétique élastique notée  $G$ .

Cette énergie, appelé aussi taux de restitution d'énergie, est définie en liaison avec la variation d'énergie par unité de surface fissurée, associée à la propagation d'une fissure dans un matériau linéaire élastique. L'expression du taux de restitution d'énergie  $G$ , ou énergie dissipée par unité de surface créée par la fissure (en  $J/m^2$ ) est donné par :

$$G = J = -\frac{\partial U}{\partial A} \quad (\text{II.19})$$

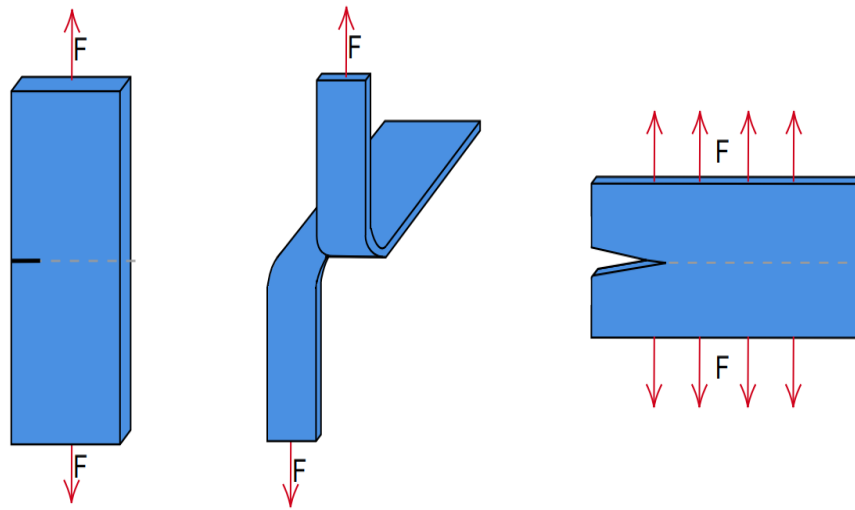
Où :  $U$  est l'énergie potentielle totale,  $A$  est la surface de la fissure. L'utilisation de la dérivation partielle indique que celle-ci s'effectue à déplacement constant.

La rupture se produit lorsque  $G$  atteint une valeur critique  $G_c$ . Le critère de propagation fut alors reformulé :

$$G \geq G_c \quad (\text{II.20})$$

Avec :  $G$  le taux de restitution d'énergie disponible et  $G_c$  la valeur critique à partir de laquelle la fissure se propage (seuil de rupture).

Ensuite, Rivlin et Thomas [71] ont élargi le concept du taux de restitution d'énergie aux matériaux élastomères en introduisant l'énergie de déchirement  $T$  qui est équivalente à l'interprétation énergétique de l'intégrale  $J$ . Ainsi, ils ont montré qu'il était possible de calculer la valeur de  $T$  pour différentes géométries particulières (Figure II.13).



**Figure II.13** — Représentation schématique d'échantillons typiques pour la détermination expérimentale des paramètres mécaniques de rupture pour les élastomères.

Dans le cas de l'éprouvette SENT (Single Edge Notched in Tension), l'énergie de déchirement peut être liée à la densité d'énergie de déformation  $W_0$  agissant loin de la fissure  $a$  par l'expression :

$$J = T = 2k(\lambda)W_0a \quad (\text{II.21})$$

Où :  $W_0$  est la densité d'énergie de déformation d'une éprouvette non fissurée soumise à la même elongation,  $a$  est la longueur de la fissure et  $k$  est un facteur de proportionnalité.

L'évolution du facteur de proportionnalité  $k$  des éprouvettes SENT est donnée par l'équation suivante [72] :

$$k(\lambda) = \frac{2.95 - 0.08(1 - \lambda)}{\sqrt{\lambda}} \quad (\text{II.22})$$

Dans le cas des éprouvettes CCT (Center-Cracked in Tension), l'évolution est légèrement différente et peut être approximée selon la formulation suivante [73] :

$$k(\lambda) = \frac{\pi}{\sqrt{\lambda}} \quad (\text{II.23})$$

Dans le cas des éprouvettes DENT (Double Edge Notched in Tension), l'évolution du facteur de proportionnalité  $k$  est donnée par l'équation (II.23) et l'énergie de déchirement  $T$  est exprimée comme suit :

$$J = T = 4k(\lambda)W_0a \quad (\text{II.24})$$

Il convient de signaler qu'en raison de la grande déformabilité des élastomères, il est complexe de maîtriser l'avancement de la fissure pendant un essai de rupture. Il existe donc plusieurs approches expérimentales qui ont été mises au point.

### II.7.2 | Principe du défaut intrinsèque

Le concept de défaut intrinsèque se base sur l'idée qu'une structure n'est jamais parfaite et qu'elle contient des défauts ou des hétérogénéités dès sa mise en service tels que les agrégation de particules de renforcement, des vides, ou des défauts dus aux procédés d'élaboration ou de mise en œuvre des pièces, des défauts de surface créés lors du fonctionnement ou lors d'opérations de maintenance ou de contrôle, etc.

Dans le cas des caoutchoucs, où les charges de noir de carbone jouent le rôle de particules de renfort et permettent un raidissement du matériau. La taille de la charge noir de carbone est généralement très faible (inférieure à 100 nm). Or que la formation des agrégats pendant le processus matériau, influe considérablement leur résistance [28]. Ces hétérogénéités peuvent donc être considérées comme des concentrateurs de contraintes et traitées comme des fissures virtuelles qui peuvent servir d'amorces de rupture lors d'une sollicitation d'une éprouvette. Par conséquent, la résistance mécanique du matériau est fonction de la taille du défaut intrinsèque [4].

L'approche du défaut intrinsèque est utilisée afin de prédire la rupture d'éprouvettes d'élastomère non fissurées en supposant que ce sont les défauts intrinsèques qui constituent un milieu de concentration de contraintes et induisent par propagation la rupture du matériau au même titre que les fissures. Cette approche a été utilisée avec succès pour prédire la rupture sous chargement biaxial d'élastomères de type NR et SBR [74]. Connaissant la valeur critique de  $J$ , et en faisant l'hypothèse que la rupture d'une éprouvette sans fissure est due à un défaut intrinsèque, il est possible de calculer la taille de ce défaut :

$$a_{th} = \frac{J_c}{2kw_0} \quad (\text{II.25})$$

Dans le cas d'une rupture multiaxiale des caoutchoucs, cas de défauts circulaires, Nait Abdelaziz et al. [74] ont proposé une forme généralisée de  $T$  afin de prendre en compte le cas du chargement biaxial à grande déformation. Cette relation s'écrit sous la forme généralisée suivante :

$$T = G = J = 2\lambda_{eq}^\gamma g(\lambda_{eq}) W a \quad (\text{II.26})$$

Où :  $a_{th}$  représente la taille du défaut intrinsèque,  $\gamma$  est un exposant dépendant de la biaxialité (égal à l'unité en traction uniaxiale),  $W$  est la densité d'énergie de déformation et  $g$  est une fonction polynomiale dépendante de la déformation équivalente, qui peut s'écrire sous la forme suivante [74] :

$$g(\lambda_{eq}) = 0.255 + \frac{2.837}{(\lambda_{eq})^2} - \frac{2.888}{(\lambda_{eq})^4} + \frac{2.507}{(\lambda_{eq})^6} \quad (\text{II.27})$$

Rappelons que l'étirement équivalent est exprimé en fonction des étirements principaux au moyen :

$$\lambda_{eq} = \sqrt{\frac{\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2}{3}} \quad (\text{II.28})$$

Où :  $\lambda_i$  sont les composantes principales du tenseur gradient des déformation  $\bar{F}$

$$\bar{F} = \text{diag}(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) \quad (\text{II.29})$$

## II.8 | Conclusion

A travers ce chapitre, nous avons recensé les différents phénomènes de vieillissement des élastomères et les principaux paramètres qui les gouvernent. Nous avons vu également que les différents types de vieillissement peuvent coexister. En outre, les conséquences sur les propriétés mécaniques globales des matériaux caoutchoutiques ont été mises en évidence. Nous avons aussi donné une revue sur les modèles du comportement hyper élastique des élastomères.

Le principe du défaut intrinsèque utilisé par Nait Abdelaziz et al. [74] donne une idée sur le volume d'un défaut qui peut induire à l'initiation de fissuration des élastomères vieillis sous température. Une prédiction de la durée de vie de ces matériaux est alors estimée.

## CHAPITRE III

### PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES

### III.1 | Introduction

Afin de pouvoir caractériser et étudier le comportement du SBR sous environnement thermo-oxydant, des essais mécaniques et physico-chimiques doivent être réalisés.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons le matériau d'étude ainsi que les différents types d'éprouvettes utilisées. Un vieillissement thermique de 50, 70, 90, et 100°C est alors réalisé pour des périodes allant de 7 à 60 jours.

Ensuite, nous présenterons les différentes techniques expérimentales qui peuvent être utilisées pour notre étude ainsi que les résultats de caractérisation du matériau d'étude à l'état livraison (non vieilli).

L'intérêt est particulièrement porté sur l'influence du vieillissement thermique sur le comportement mécanique et/ou chimique des élastomères pour chaque condition thermique traitée.

### III.2 | Matériau d'étude

Le matériau faisant l'objet de cette étude est un mélange vulcanisé au soufre, le styrène butadiène rubber (SBR), chargé avec 34 pce du noir de carbone. Ce matériau a été délivré par Trelborg group sous formes de feuilles dont leur épaisseur vaut 2 mm. La formulation chimique détaillée du matériau est présentée dans le tableau III.1. Les propriétés prélevées à l'état livraison en terme de densité volumique et de dureté sont 1.1 g/cm<sup>3</sup> et 66 Shore (A), respectivement.

**Tableau III.1** — Formulation du matériau SBR (les ingrédients sont en pce – part pour cent en élastomères).

Ingrédients	Valeur
SBR	100
Noir de carbone	34
Oxyde de zinc	10
Acide stéarique	3
Antioxydant	5
Accélérateurs	4.3
Soufre	3

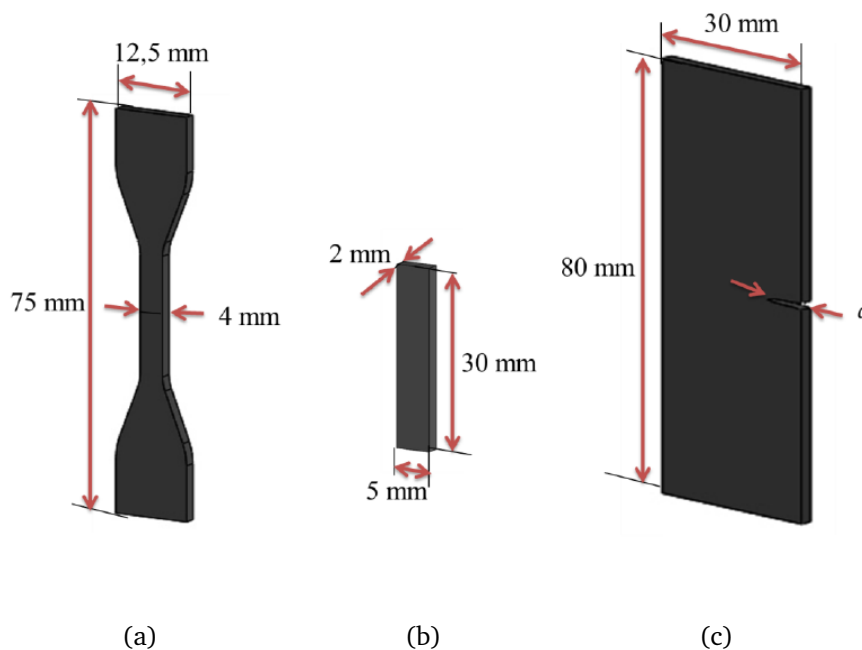
### III.2.1 | Géométrie des éprouvettes

Pour caractériser notre matériau au vieillissement, nous avons découpé, à partir des feuilles du SBR vulcanisé, trois types d'éprouvettes.

Les éprouvettes réalisées sont celles de traction simple appelées haltères (H2), et sont découpées selon les dimensions recommandées par la norme ISO 37-2 (Figure III.1(a)). Cette dernière est choisie en fonction de l'épaisseur de la feuille obtenue ainsi que le type du matériau utilisé. La géométrie de ces éprouvettes permet de localiser les déformations au centre de l'échantillon et évite ainsi la rupture dans les mors de la machine.

Le deuxième type d'éprouvette que nous avons réalisé est celle utilisée pour les essais de gonflement. Nous les avons découpés sous forme de parallélépipèdes de dimension ( $30\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ ) (Figure III.1(b)).

La géométrie de l'éprouvette retenue pour les essais de déchirement est celle à simple entaille latérale, plus communément appelée SENT (pour Single Edge Notched in Tension). Ses dimensions sont :  $2\text{ mm}$  d'épaisseur,  $30\text{ mm}$  de largeur, et  $80\text{ mm}$  de longueur. La longueur des entailles notée " $a$ " étant :  $5$ ,  $7.5$  et  $10\text{ mm}$ , respectivement (Figure III.1(c)).



**Figure III.1** — Géométrie des éprouvettes (a) Haltère (H2) (Iso 37-2), (b) pour les essais de gonflement et (c) SENT pour les essais de déchirement.

### III.2.2 | Conditions du vieillissement accéléré

Pour réaliser des essais de vieillissement thermique accéléré, quatre (04) températures d'exposition doivent être au moins choisies et espacées les unes des autres d'au moins 10°C. A cet effet, les températures du vieillissement traitées sont 50, 70, 90 et 100 °C, respectivement. Aussi, nous avons opté pour sept (07) durées d'exposition au vieillissement qui varient de 7 jours à 60 jours.

Toutefois, ces expériences ont été effectuées dans une étuve ventilée (du type Memmert) présentée en figure III.2(a).

Les différents échantillons ont été suspendus verticalement et insérés au centre de l'étuve afin d'assurer que le vieillissement soit homogène (Figure III.2(b)).

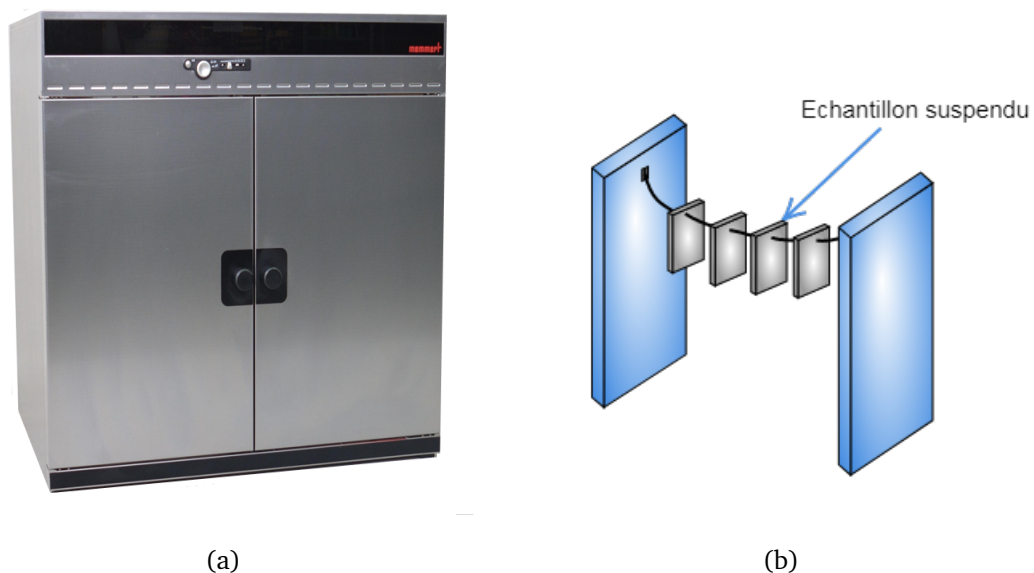


Figure III.2 — (a) Etuve ventilée (b) Dispositif utilisé pour vieillir les échantillons sous atmosphère thermo-oxydante.

## III.3 | Techniques de caractérisation

### III.3.1 | Propriétés mécaniques

#### III.3.1.1 Essai de traction

Les essais de traction uniaxiale ont été réalisés sur une machine de traction électromécanique de marque TESTWELL type 112. La machine est dotée d'une cellule de charge de 10 kN (Figure III.3).

Cet machine est très bien adaptée aux matériaux hautement déformables tels que les élastomères puisqu'elle est équipée d'une traverse ayant une amplitude de déplacement de l'ordre du 1 mètre. Les essais ont été mené en environnement ambiant. Ils ont été pilotés en déplacement à une vitesse de traverse de  $10 \text{ mm}/\text{min}$ .

L'éprouvette a été maintenue dans un système de mores à serrage automatique permettant d'atteindre la rupture sans glissement.



(a)



(b)

**Figure III.3** — (a) Machine de traction de marque TESTWELL type 112 et (b) une éprouvette Haltère allongée.

### III.3.1.2 Essai de déchirement

Les essais de mécanique de la rupture ont été effectués à température ambiante sur une machine électromécanique de type Instron-5800. La commande de la machine et l'enregistrement des données ont été réalisés à l'aide du logiciel Bluehill. La sollicitation est en traction et la force est imposée perpendiculairement au plan formé par l'entaille. La vitesse de la traverse initiale a été fixée à  $50 \text{ mm}/\text{min}$ .

### III.3.1.3 Dureté shore

Le principe de la dureté Shore est de mesurer l'enfoncement d'un pénétrateur déterminé, appliqué sur le matériau dans des conditions spécifiques. La force d'application et le pénétrateur sont différents selon qu'il s'agit de plastiques souples et d'élastomères mous (méthode Shore (A)), ou de plastiques durs et rigides (méthode Shore (D)).

Dans le cadre de cette étude, les mesures de dureté ont été effectuées en utilisant un duromètre du type TESTWELL Shore (A) (Figure III.4(a)). La moyenne de cinq (05) mesures directes de la dureté réalisées sur l'ensemble des échantillons non vieillis et vieillis est alors calculée. Toutes les mesures ont été effectuées en température ambiante suivant la norme NF EN ISO 868.

Cet appareil a un indenteur sphérique ou conique en acier qui permet d'enregistrer le rebond (Figure III.4(b)) où le pénétrateur exerce une pression qui sera affichée sur l'écran de l'appareil. Il s'agit d'un appareil à ressort qui est conforme aux différentes normes de dureté en vigueur.

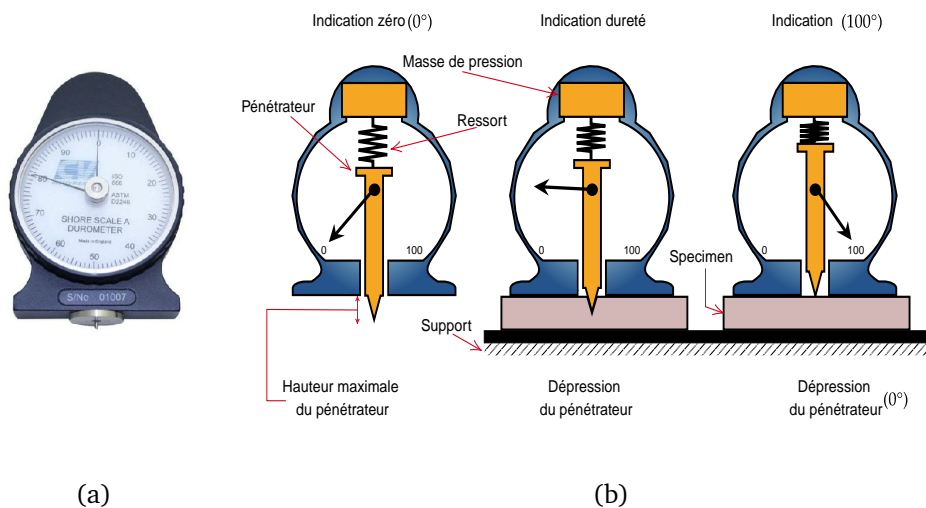


Figure III.4 — (a) Duromètre Shore (A), (b) Principe du fonctionnement de duromètre.

### III.3.2 | Spectroscopie infrarouge (FTIR-ATR)

Les analyses par spectroscopie infrarouge fournissent des informations sur la nature des groupements chimiques à partir des modes de vibrations des liaisons chimiques présentes au sein du matériau, permettant ainsi l'identification des fonctions chimiques des matériaux analysés. Cette technique est couramment employée lors du suivi de vieillissement des polymères [75, 76].

Le principe de cette technique repose sur la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux (dont son énergie est voisine de l'énergie de vibration de la molécule) qui va absorber le rayonnement. Par conséquent, une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise est enregistrée. Ainsi, la position de ces bandes d'absorption dépendra en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde absorbées par le matériau et les intensités de l'absorption. L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est liée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption [77].

Dans notre étude, tous les spectres infrarouges ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier du type IR Affinity-1S Shimadzu, dans la région spectrale située entre 4000 et 600  $cm^{-1}$ , en mode réflexion totale atténuée (ATR). Tous les enregistrements sont obtenus en moyennant les résultats de 45 spectres avec une résolution nominale de 4  $cm^{-1}$ .

La spectroscopie FTIR-ATR consiste à mettre en contact un cristal (ZnSe, Ge ou Si) avec l'échantillon à analyser. Le faisceau IR circule dans le cristal. Si l'indice de réfraction du cristal est supérieur à celui de l'échantillon, le faisceau subit une réflexion totale au-delà d'un certain angle d'incidence à l'interface échantillon/cristal.

En ATR, nous travaillons donc au-delà de l'angle critique. En réalité une onde, dite une onde évanescente, émerge du cristal et est absorbée par l'échantillon, sur des profondeurs de pénétration de l'ordre de 1 à 2  $\mu m$ .

### III.3.3 | Méthodes de mesure de gonflement

Les mesures de gonflement dans un solvant sont particulièrement utiles pour caractériser la dégradation des réseaux d'élastomères. En effet, lorsqu'un réseau polymère à l'état caoutchouteux est mis en contact avec un solvant approprié (bonne affinité chimique), il a tendance à absorber, dans son volume libre, une quantité maximale du solvant. Ce processus purement physique et réversible entraîne un gonflement, c'est-à-dire une dilatation du réseau dans les trois dimensions. Cette capacité dépend des interactions entre les chaînes de polymères et les molécules de solvant, et de la longueur des chaînes de polymères entre les nœuds de réticulation.

#### III.3.3.1 Protocole de l'essai

L'essai de gonflement (swollent test) a été réalisé suivant la norme ISO 1817 ; tout en respectant les étapes suivantes :

- Des échantillons d'un volume de 1 à 3  $cm^3$  avec une épaisseur de  $(2\pm 0.2)$  mm découpées avec n'importe quelle forme convenable ;
- Utiliser trois éprouvettes pour chaque essai ;
- Peser les éprouvettes à l'air, noté  $(m_0)$  ;
- Placer les éprouvettes convenablement séparées les unes des autres, dans un récipient en verre contenant le liquide d'essai au moins égal à 15 fois le volume total des éprouvettes et suffisant pour qu'elles soient complètement immergées ;
- Boucher le récipient ;
- Maintenir le liquide d'essai à la température d'essai  $(23\pm 2)^\circ C$  et protéger les éprouvettes de la lumière pendant l'essai ;
- À la fin de l'essai, éliminer l'excédent du liquide avec un papier film et effectuer la pesée, noté  $(m_1)$  ou  $(m_g)$  : masse de l'échantillon gonflé ;
- Sécher les échantillons à une température d'environ  $40^\circ C$  , jusqu'à une masse constante, c-à-d, jusqu'à ce que la différence entre deux pesées successives effectuée à 30 minutes d'intervalle ne dépasse pas 1 mg, noté  $(m_2)$  ou  $(m_s)$  : masse après séchage.

Prendre comme résultat la moyenne des valeurs obtenues pour les trois éprouvettes. La balance à utiliser pour la pesée des éprouvettes doit être précise à 1 mg.

La variation de la masse est exprimée comme suit :

$$Q(\%) = \frac{m_1 - m_0}{m_0} X 100\% \quad (\text{III.1})$$

### III.3.3.2 Masse molaire entre deux nœuds de réticulation

Pour décrire le phénomène de gonflement et quantifier la densité de réticulation des élastomères, nous avons souvent recours à la théorie de Flory-Rehner ou la théorie de Kraus.

#### Théorie de Flory-Rhener

L'exploitation des mesures de gonflement se fait en se basant sur l'équation de Flory-Rehner [78] qui nous permet de calculer la densité de réticulation du caoutchouc ( $V_c$ ) :

$$V_c = \frac{1}{M_c} \quad (\text{III.2})$$

Avec :

$$M_c = -\frac{\rho(1 - 2/f)V_s(v_r^{\frac{1}{3}} - 0.5v_r)}{\ln(1 - v_r) + \chi v_r^2 + v_r} \quad (\text{III.3})$$

Où :  $M_c$  est la masse molaire entre deux nœuds de réticulation,  $\rho_r$  est la masse volumique du polymère,  $f$  est la fonctionnalité des nœuds,  $V_s$  est le volume molaire du solvant,  $X$  est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins entre l'élastomère et le solvant et  $v_r$  est la fraction volumique du polymère dans le réseau gonflé qui est exprimé comme suit :

$$v_r = \frac{(m_2 - m_f)/\rho_r}{(m_2 - m_f)/\rho_r + (m_1 - m_2)/\rho_s} \quad (\text{III.4})$$

Où :  $m_1$  est la masse de l'échantillon à l'état gonflé,  $m_2$  est la masse de ce même échantillon après séchage à 40°C pendant 24 heures,  $m_f$  est la masse de la charge,  $\rho_s$  est la masse volumique du solvant.

Le paramètre d'interaction de Flory-Huggins [79] est exprimé comme suit :

$$\chi = \chi_{\beta} + \frac{V_s}{RT}(\delta_s - \delta_r)^2 \quad (\text{III.5})$$

Où :  $\chi_{\beta}$  est la constante de LATTICE ( $\chi_{\beta} = 0.34 \pm 0.08$ ),  $\delta_r$  et  $\delta_s$  sont les paramètres de solubilité du caoutchouc et du solvant, respectivement, tel que :  $\delta_r = 17.04$  ( $J/cm^3$ )<sup>0.5</sup> et  $\delta_s = 18.35$  ( $J/cm^3$ )<sup>0.5</sup>,  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $T$  est la température moyenne.

La théorie de Flory-Rhener est utilisée essentiellement dans l'étude de dégradation des élastomères non chargés. Dans le cas des composites, l'ajout de charge dans la matrice polymère correspond à l'introduction d'une phase qui ne peut pas gonfler. Par conséquent, l'addition de charges conduit à une plus forte densité de réticulation apparente en raison d'interactions charge/matrice supplémentaires. Les charges sont perçues comme des nœuds de réticulation supplémentaires et vont donc s'opposer au gonflement du polymère. Une théorie plus réaliste pour la détermination de la densité de réticulation des élastomères chargés a été proposée par Kraus.

### **Théorie de Kraus**

Des études de gonflement sur des élastomères chargés (matériaux composites) et non chargés ont été effectuées par Kraus [80] afin de s'assurer de la validité de l'équation de Flory-Rhener et son application sur les deux types de matériau. Par conséquent, et en tenant compte de l'effet des particules ajoutées, Kraus [80] a apporté des modifications sur l'équation de Flory-Rhener (Equation III.6). Néanmoins, les résultats doivent être utilisés avec précautions du fait que l'équation de Flory-Rhener corrigée ne peut être appliquée que lorsque les densités de réticulation de la matrice non chargée et du composite sont identiques.

$$V_c = \frac{v_{r0} \ln(1 - v_r) + \chi v_r^2 + v_r}{v_r^{\frac{1}{3}} v_r 0^{\frac{2}{3}} - 0.5 v_r} \quad (\text{III.6})$$

Où :  $v_r$  est la fraction volumique du polymère dans le réseau chargé gonflé, et  $v_{r0}$  est la fraction volumique du polymère dans le réseau non chargé gonflé ( $m_f = 0$ ).

## III.4 | Caractérisation initiale du matériau

### III.4.1 | Propriétés mécaniques

#### III.4.1.1 Traction uniaxiale

Les essais de traction uniaxiale sous chargement monotone permettent de caractériser l'extensibilité des chaînes d'élastomère et de déterminer sa rigidité (pente à l'origine de la courbe contrainte-déformation). La loi du comportement (courbe contrainte - déformation) des matériaux peut être représentée de deux manières, l'une dite «nominale» et l'autre «vraie», explicitées dans les équations (III.7) à (III.12).

Dans le cas de notre étude, nous avons choisi de présenter nos résultats suivant la configuration vraie où l'évolution des contraintes vraies et des déformations vraies sont intrinsèques au matériau et permettent de définir la loi du comportement en traction.

– **Déformation nominale**

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (\text{III.7})$$

Avec :  $L_0$  la longueur initiale de l'éprouvette et  $L$  la longueur actuelle de l'éprouvette.

– **Contrainte nominale**

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (\text{III.8})$$

Où :  $F$  est la force appliquée et  $S_0$  est la section initiale de l'éprouvette.

– **Déformation vraie**

$$\varepsilon_{vraie} = \ln(1 + \varepsilon_{nom}) \quad (\text{III.9})$$

– **Contrainte vraie**

$$\sigma_{vraie} = \frac{F}{S} \quad (\text{III.10})$$

Avec :  $S = S(t)$  est la section effective de l'éprouvette qui évolue au cours du temps  $t$ . En supposant l'incompressibilité du matériau au cours de la déformation, la section  $S$  peut être donnée par :

$$S = S_0 \exp(-\varepsilon_{vraie}) \quad (\text{III.11})$$

$$\sigma_{vraie} = \sigma_{nom}(1 + \varepsilon_{nom}) \quad (\text{III.12})$$

Un exemple de réponse contrainte-déformation jusqu'à rupture du matériau d'étude à l'état non vieilli est présenté sur la figure III.5.

Pour les trois échantillons, les courbes de traction se superposent ce qui indique une reproductibilité plutôt bonne. Suivant le cas traité, une dispersion des contraintes et déformations vraies à la rupture peut être observées.

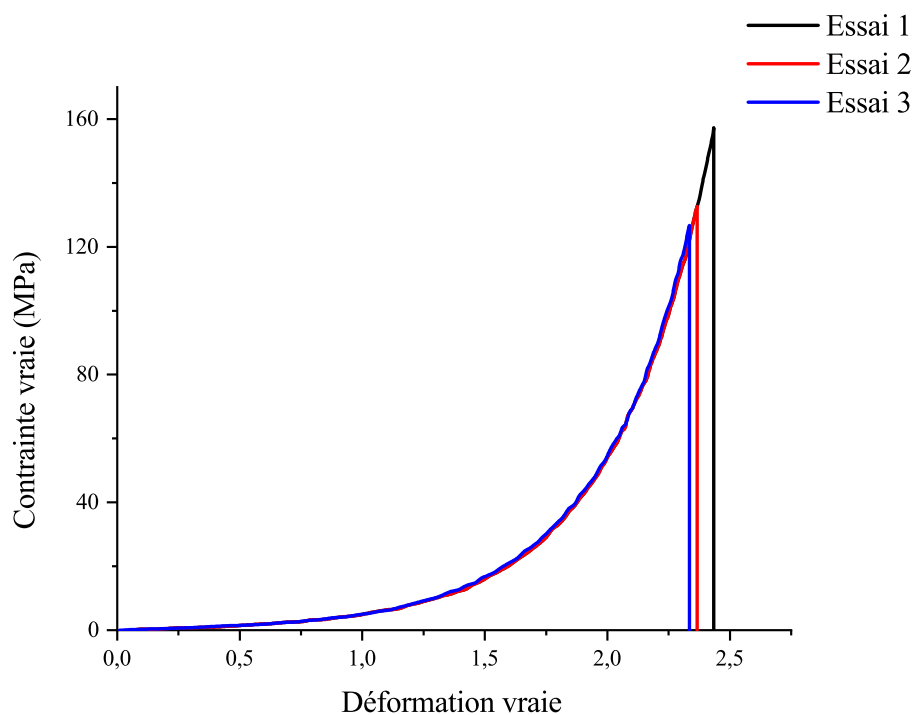


Figure III.5 — Réponse en traction monotone de l'élastomère SBR non vieilli.

#### III.4.1.2 Déchirement

Les essais de rupture ont été effectués sur des éprouvettes à une seule fissure latérale appelées "SENT" (Single Edge Notched Tension). Nous avons fait le choix de réaliser ces essais pour trois longueurs de préfissures à 5 mm, 7.5 mm et 10 mm.

Sur la figure III.6, nous présentons l'évolution de la force appliquée en fonction du déplacement  $\Delta L$ . Cette figure montre clairement que la rupture du matériau est de plus en plus rapide lorsque l'entaille est importante. Nous remarquons qu'il y a une bonne reproductibilité du comportement pour les trois longueurs d'entailles.

Il est à signaler que nous avons réalisé, pour chaque condition de vieillissement, un essai supplémentaire sur la même géométrie, mais sans fissure, afin de calculer la densité d'énergie de déformation critique  $W_c$  (correspondant à l'aire sous la courbe charge-déplacement).

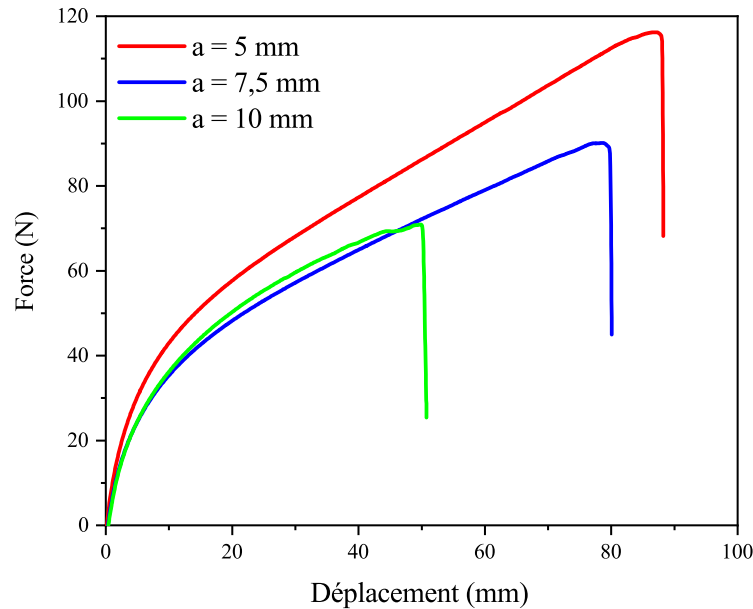


Figure III.6 — Courbe de déchirement d'éprouvettes non vieilles (NV) pour différentes longueurs d'entaille.

### III.4.2 | Spectroscopie infrarouge (FTIR-ATR)

La figure III.7 représente le spectre infrarouge (moyenne de 45 spectres) du matériau d'étude à l'état livraison (non vieilli), enregistré en mode ATR dans la région spectrale située entre 4000 et 600  $cm^{-1}$ .

Cette analyse a permis d'obtenir l'empreinte spectrale avant vieillissement et connaître en l'occurrence s'il s'agit bien du mélange considéré par l'étude. Deux principales régions sont alors caractérisées afin d'identifier le SBR : le bloc styrène et le bloc butadiène. Cependant, l'intensité des pics attribués au styrène sont faible par rapport à ceux du butadiène du fait que ce dernier constitue 75% du mélange.

Les principales assignations des bandes caractéristiques du SBR vulcanisé au soufre sont représentées dans le tableau III.2. Les bandes IR ont été identifiées sur la base de différentes données de la littérature [4, 53, 54, 81–83].

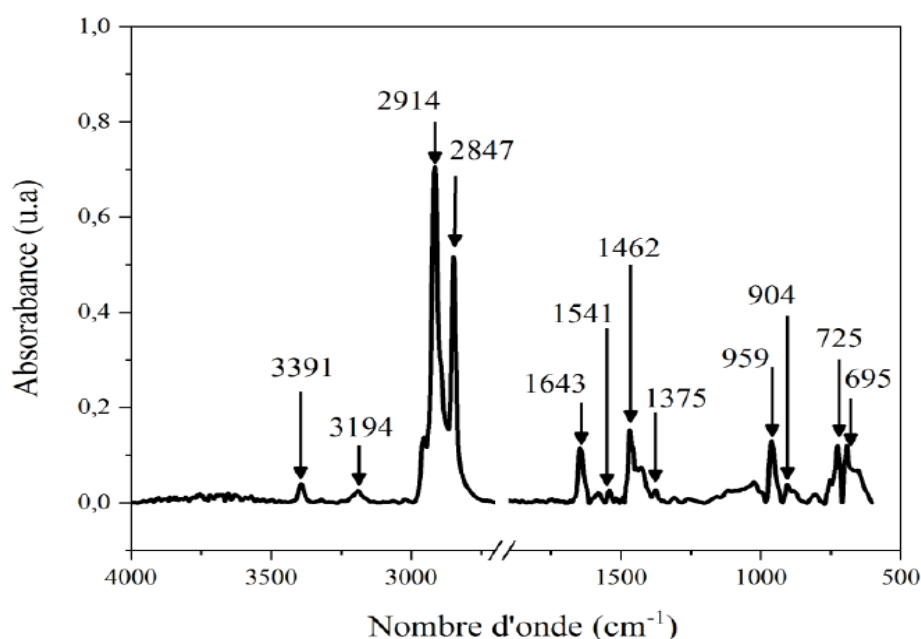


Figure III.7 — Spectre FTIR-ATR du matériau d'étude à l'état livraison (NV).

Tableau III.2 — Attribution des principales bandes IR caractéristiques du SBR [4, 53, 54, 81–83].

Nombres d'ondes ( $cm^{-1}$ )	Attributions
3065/3023	Vibration d'élongation asymétrique/symétrique de (CH) cycle aromatique du bloc styrène
2914/2847	Vibration d'élongation asymétrique/symétrique de (CH) bloc butadiène
1643	Vibration de double liaison aromatique de (CH) bloc butadiène
1541/1577	Vibration d'élongation asymétrique / symétrique de (CH) stéarate de zinc (COO - de carboxylate de zinc)
1493	Vibration d'élongation du cycle aromatique du bloc styrène
1462/1375	Vibration de déformation asymétrique/symétrique de (C-H)
959 ; 905	Vibration de déformation hors plan de (-CH) du bloc butadiène
753 ; 725 ; 695	Vibration de déformation de (CH) cycle aromatique du bloc styrène

### III.4.3 | Mesure de gonflement

Afin de réaliser des essais de gonflement, des échantillons d'environ (30-40) mg ont été découpés sous forme parallélépipèdes (Figure III.1-b). Concernant le solvant, notre choix s'est porté sur le toluène qui est considéré comme étant le solvant le plus adéquat pour le gonflement du SBR [79, 84, 85].

Les caractéristiques du toluène sont : une masse volumique de ( $0.8669 \text{ g/cm}^3$ ) et un volume molaire égal à ( $106.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ). Le paramètre d'interaction de Flory-Huggins entre les chaînes SBR et le solvant, est égal à 0,446 [84, 85].

Les mesures de gonflement ont été réalisées à température ambiante pendant 72 heures afin d'atteindre l'état d'équilibre (Figure III.8).



Figure III.8 — Échantillon du SBR avant et après gonflement.

L'application de la loi de Flory-Rehner pour le SBR vulcanisé non chargé, et la loi de Kraus pour le même matériau, en prenant en considération la quantité du noir de carbone incorporé (chargé), a donné une densité de réticulation initiale, respectivement, de 0,87 et  $0,47 \text{ mol.L}^{-1}$ . Cependant, la densité de réticulation de l'élastomère chargé devrait être égale ou supérieure à la densité de réticulation du matériau non chargé. Par conséquent, l'ajout de la charge peut générer de nouveaux nœuds de réticulation (interaction charges/chaînes). Or, après correction de Kraus, nous avons trouvé une densité de réticulation du matériau plus faible. Ce résultat peut être la conséquence de la présence d'autres additifs (plastifiants, huiles, etc.).

### III.5 | Conclusion

Ce chapitre nous a permis, à la fois, de décrire le matériau d'étude ainsi que l'ensemble des éprouvettes utilisées tout en précisant les moyens expérimentaux mis en place pour les caractériser. Nous avons également présenté les résultats de caractérisation à l'état initial (état non vieilli) des échantillons.

En effet, les essais de traction uniaxiaux ainsi que les mesures de dureté ont été réalisés dans le but de déterminer les caractéristiques à l'état non vieilli (NV) de notre matériau, et pour pouvoir en extraire les propriétés à rupture afin d'étudier dans ce qui suit l'influence du vieillissement thermique sur le comportement en traction du SBR.

De même, des essais de déchirement sur des éprouvettes à une seule fissure latérale "SENT" nous ont permis de calculer le taux de restitution d'énergie pour pouvoir estimer la taille du défaut intrinsèque.

L'influence du vieillissement thermique a été étudié par des tests physico-chimiques et les mesures de gonflement qui nous ont permis d'estimer la masse molaire moyenne considérée comme un indicateur de dégradation du matériau. En outre, les analyses FTIR-ATR ont été réalisées afin d'identifier les fonctions chimiques du matériau d'étude et d'évaluer les modifications engendrées par le vieillissement thermique.

Dans le chapitre qui suit, les conséquences de la thermo-oxydation sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques, des échantillons vieillis, seront présentées. Une modélisation cinétique pour prédire l'évolution des différentes caractéristiques du matériau sera présentée. Le principe d'équivalence temps-température ainsi que le principe du défaut intrinsèque seront utilisés afin de prédire la durée de vie du SBR sous environnement thermo-oxydant.

## **CHAPITRE IV**

**RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET MODÉLISATION**

**NUMÉRIQUE**

## IV.1 | Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de la thermo-oxydation sur notre matériau. En premier lieu, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus durant un chargement en traction monotone et par des essais de dureté. En second lieu, nous présentons les résultats de mesure de la masse molaire obtenus pour chaque condition de vieillissement ainsi que les analyses de spectroscopie infrarouges à transformée de Fourier. Une modélisation cinétique du comportement mécanique du matériau d'étude vieilli thermiquement est établie. Le principe d'équivalence temps-température est appliqué à toutes les propriétés du matériau dans le but de prédire le comportement du matériau à long terme. Enfin, nous finalisons notre travail par la présentation d'un critère de rupture par le concept de défaut intrinsèque.

## IV.2 | Conséquence de la thermo-oxydation sur les propriétés mécaniques

Pour chaque condition de vieillissement, nous avons réalisé des essais de traction à température ambiante jusqu'à rupture. Un exemple de réponse contrainte vraie-déformation vraie obtenu pour des conditions de vieillissement à sept (07) jours est donné dans la figure IV.1. Il apparaît clairement dans cette figure qu'une augmentation de la température d'exposition entraîne à la fois une augmentation de la rigidité, un durcissement du matériau, et une diminution de la contrainte à rupture et de la déformation à rupture.

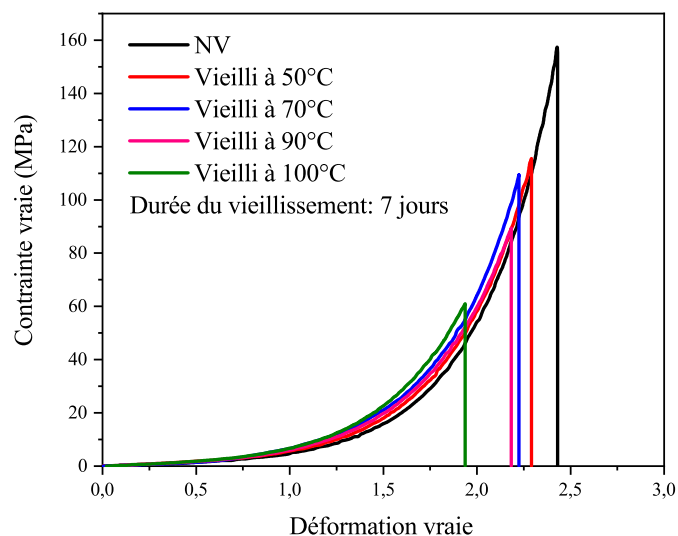
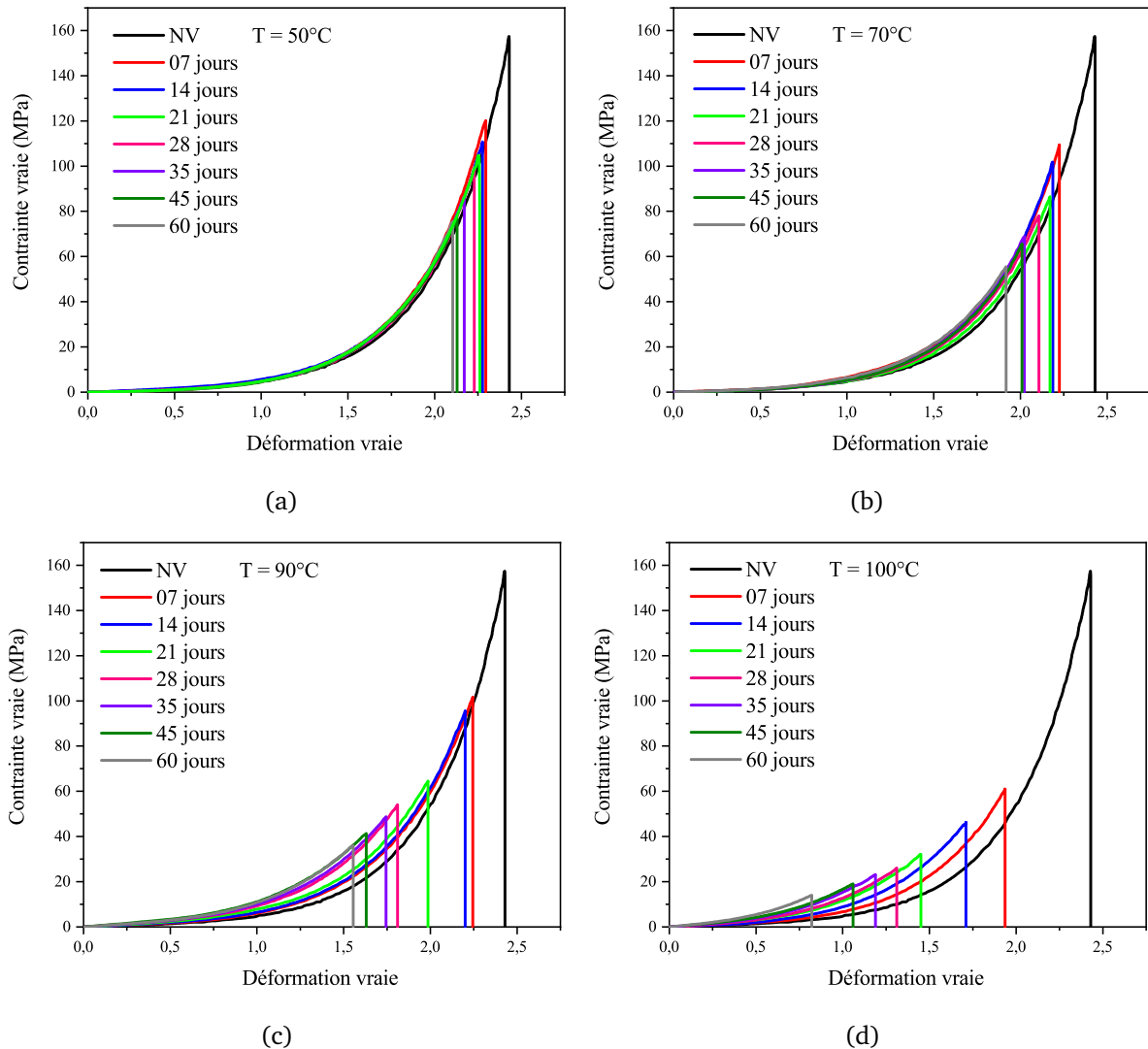


Figure IV.1 — Courbe de traction du SBR non vieilli et vieilli pendant 7 jours.

Les figures IV.2 (a - d) montrent l'évolution de la contrainte vraie fonction de la déformation vraie pour les différentes conditions de vieillissement. Les résultats obtenus montrent que le comportement mécanique en traction du SBR est très sensible à la valeur de la température du vieillissement et à la durée d'exposition. Nous avons aussi remarqué que la rigidité est d'autant plus importante lorsque la température et la durée du vieillissement sont élevées. Ce type de comportement indique que la réticulation est le mécanisme prédominant lors du vieillissement thermo-oxydatif du matériau d'étude. Cette observation est confirmée par l'évolution des propriétés ultimes qui ont montré une diminution de la déformation à la rupture et de la contrainte à la rupture lorsque la température de vieillissement et la durée d'exposition augmentent (Figure IV.3).



**Figure IV.2** — Courbe de traction du SBR à différentes conditions de vieillissement thermique.

Pour mieux visualiser ce constat, nous avons tracé, comme le montre la figure IV.3, l'évolution de la contrainte à rupture et de la déformation à rupture en fonction des différentes conditions de vieillissement. Nous remarquons que la contrainte et la déformation à rupture du SBR vieilli diminuent continuellement avec l'augmentation du temps d'exposition et de la température de vieillissement.

A titre d'exemple, les taux de diminution de la contrainte et de la déformation à rupture entre le matériau non vieilli (NV) comparativement à celui soumis à un vieillissement thermique à 100°C pendant 60 jours sont d'environ 86% et 52%, respectivement.

En effet, ces résultats confirment que lorsque le matériau est soumis à une température élevée dans une atmosphère contenant de l'oxygène le processus de la thermo-oxydation est prédominant induisant ainsi à une modification des arrangements moléculaires.

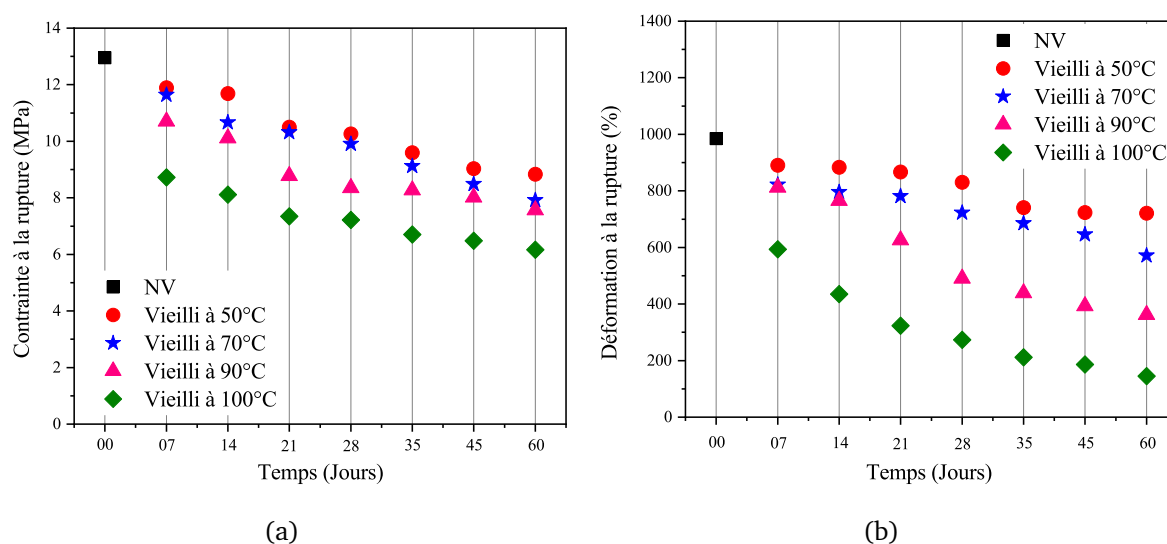


Figure IV.3 — Evolution des propriétés à rupture du SBR à différentes conditions du vieillissement thermique.

### IV.3 | Conséquence de la thermo-oxydation sur la dureté surfacique

Parallèlement aux essais de traction, nous avons réalisé des mesures de dureté surfacique sur des cylindres de 2 mm d'épaisseur et de 40 mm de diamètre.

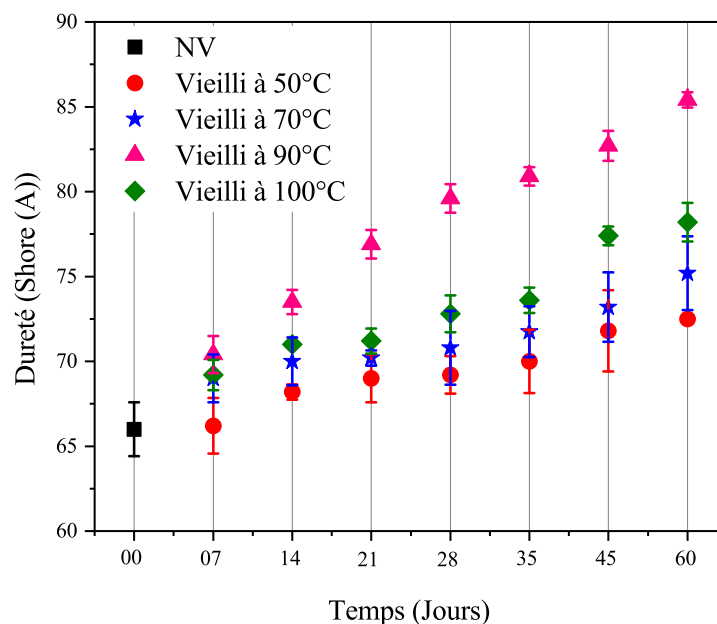
Dans la figure IV.4, nous présentons l'évolution de la dureté surfacique pour chaque condition de vieillissement. Nous remarquons que cette propriété a tendance à augmenter au fur et à mesure que la durée d'exposition et/ou la température du vieillissement augmentent.

En conséquence, le matériau d'étude est de plus en plus dur lorsque les conditions du vieillissement sont plus sévères. Ces résultats sont conformes à ceux trouvés dans la littérature par Carli et al. [47], Nabil et al. [86] et Maciejewska et al. [87] dans laquelle ces auteurs ont montré que la dureté des caoutchoucs vulcanisés augmente avec l'augmentation du temps d'exposition au vieillissement et de la température du vieillissement thermique. Cette augmentation significative est attribuée, par ces derniers, à la réduction de la mobilité des chaînes ce qui entraîne un durcissement du matériau.

Le Saux [25] a indiqué que la dégradation du matériau pouvait être associée à un mécanisme de diffusion /consommation d'une ou plusieurs espèces chimiques au sein de la matière.

De même, Mostafa et al. [88] ont expliqué que l'augmentation de la dureté du SBR, soumis à différentes températures de vieillissement, est due à l'augmentation de la densité de réticulation et à la peau oxydée qui résulte d'une absorption d'oxygène plus importante à la surface de l'échantillon.

L'accroissement proportionnel de la dureté avec la température et/ou la durée d'exposition, montré dans nos résultats d'essai, est dû essentiellement à l'augmentation de la densité de réticulation et la quantité en produits d'oxydations générées au cours du vieillissement induisant une rigidité effective plus importante en particulier sur la surface du matériau [76].



*Figure IV.4* — Evolution de la dureté superficielle en fonction des différentes conditions de vieillissement.

Nous avons, aussi, calculé le module de Young ( $E_0$ ) en utilisant la formule empirique (Equation (IV.1)) proposée par Mertz [76] :

$$E_0 = \left( \frac{15.75 + 2.15D_{sh}}{100 - D_{sh}} \right) \left( \frac{0.3D_{sh}}{100} + 1 \right) \quad (IV.1)$$

Avec :  $D_{Sh}$  est la dureté Shore (A).

La figure IV.5 représente la progression du module de Young ( $E_0$ ) que nous avons calculé aux différentes conditions de vieillissement. L'observation de cette figure montre que le module élastique est d'autant plus important lorsque les conditions en durée d'exposition et en température sont plus élevées. Ce qui nous permet de dire que le matériau perd son élasticité quand les conditions du vieillissement sont plus sévères.

Cette augmentation est expliquée par Mertz [76]. Il postule que la rigidification du matériau est due à une forte réticulation et à la formation des produits oxygénés (produit d'oxydation) surtout en surface, avec pour conséquence la naissance d'une fine couche d'oxydation qui pilote de façon très significative le comportement global du matériau.

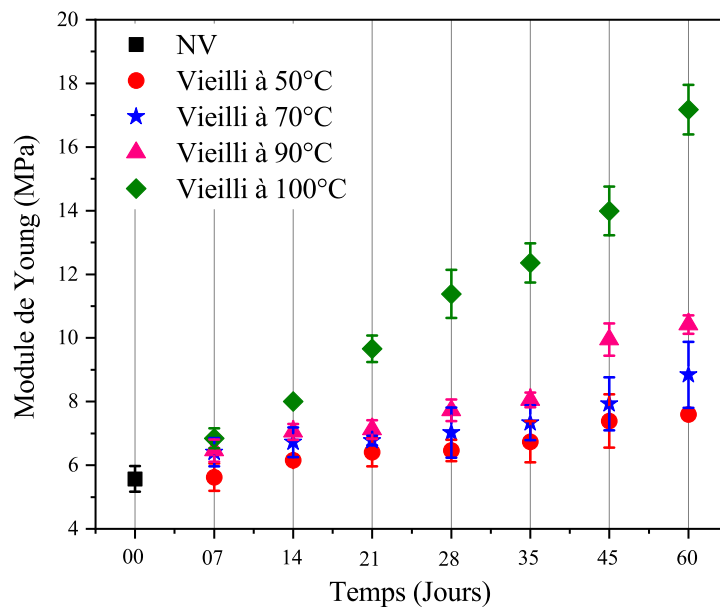


Figure IV.5 — Evolution du module de Young ( $E_0$ ) en fonction des conditions de vieillissement.

## IV.4 | Conséquence de la thermo-oxydation sur les propriétés chimiques

### IV.4.1 | Sur le taux de gonflement

Les mesures de gonflement dans un solvant sont particulièrement utiles pour caractériser la dégradation des réseaux élastomères. A cet effet, nous avons réalisé des essais de gonflement pour chaque condition de vieillissement. Nous avons eu recours au protocole décrit dans le chapitre III-partie III.3.3.1. Les mesures de gonflement ont été réalisées à température ambiante pendant 72 heures afin d'atteindre l'état d'équilibre.

Les évolutions des taux de gonflement "Q" du matériau d'étude sont présentées sur la figure IV.6. Elles montrent que la capacité d'absorption du solvant des échantillons vieillis, à une température et/ou durée d'exposition plus élevées, devient de plus en plus faible car le matériau sature plus vite.

A titre d'exemple, pour un vieillissement à 100°C durant 60 jours, le taux d'absorption a diminué de 61 % par rapport à celui calculé à l'état livraison (NV).

En effet, divers auteurs : Benhassine et al. [50], Xu et al. [79], Abdel-Hakim et al. [89] et Zhao et al. [90] ont montré que la capacité de l'élastomère à absorber le solvant se réduit suite à la restriction des segments mobile et à la diminution du volume libre dans le polymère engendrée par son exposition au vieillissement thermique.

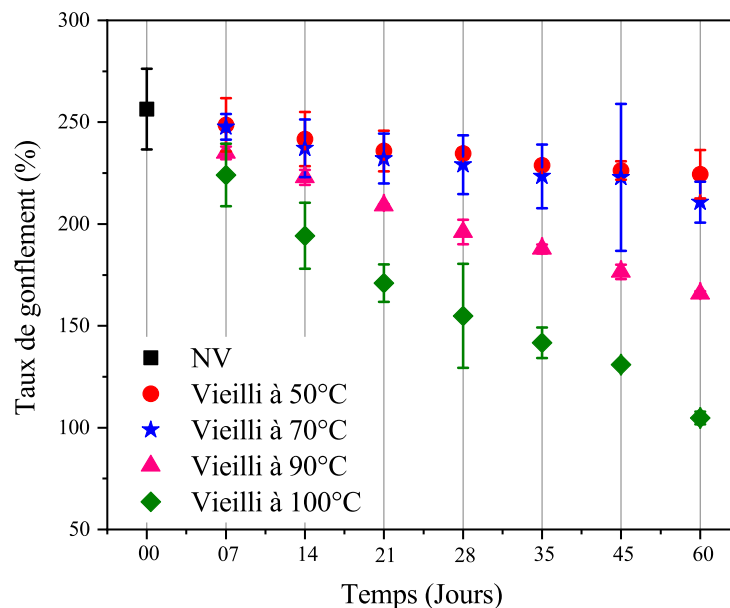


Figure IV.6 — Taux de gonflement du SBR à différentes conditions de vieillissement.

#### IV.4.2 | Sur la masse molaire et sur la densité de réticulation

D'autres conséquences de la thermo-oxydation sur les propriétés chimiques du SBR sont entreprises dans ce paragraphe. Il s'agit de voir l'influence de la température et de la durée d'exposition sur la masse molaire et la densité de réticulation.

Nous rappelons que l'évolution de la masse molaire et la densité de réticulation ont été déterminé à partir des mesures de gonflement dans le toluène pour en déduire la concentration en chaînes élastiquement actives à partir de la théorie de Flory-Rehner. Nous avons eu recours au protocole décrit dans le chapitre III-partie III.3.3.2.

Pour cela, nous avons tracé l'évolution de la masse molaire  $M_c$  du matériau d'étude pour quatre températures de vieillissement considérées (Figure IV.7). Nous remarquons une diminution relativement importante de la masse molaire des échantillons vieillis à 100°C et 90°C par rapport aux éprouvettes vieillis à 70°C et 50°C. A 50°C et 70°C, il n'y a pas de différence significative dans l'évolution de la masse molaire.

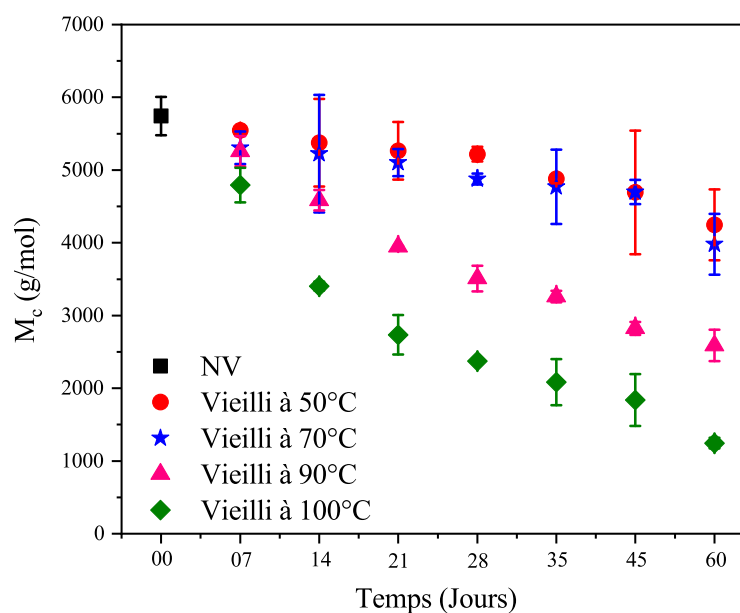


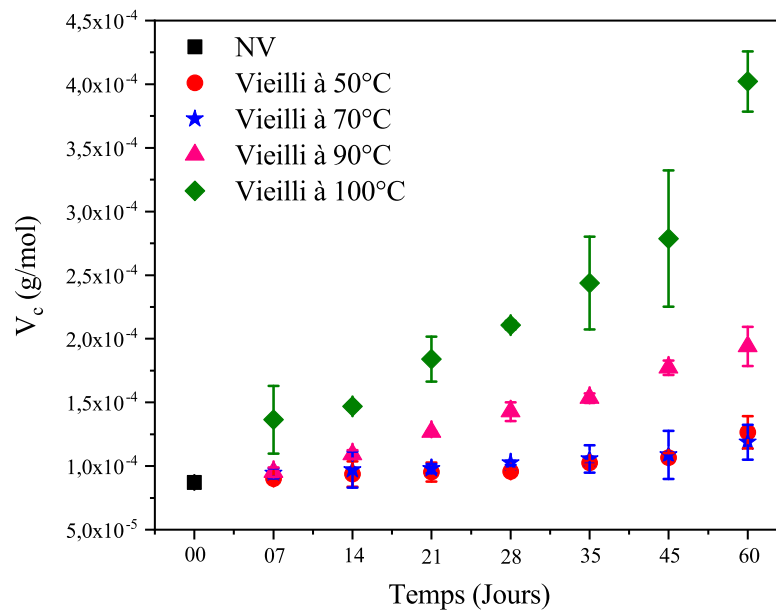
Figure IV.7 — Masse molaire entre deux nœuds de réticulation du SBR à différentes conditions de vieillissement.

Les résultats obtenus indiquent clairement que la température de vieillissement et le temps d'exposition au vieillissement ont une grande influence sur la variation de la masse molaire. Une dégradation est de plus en plus prononcée lorsque les conditions du vieillissement sont plus sévères.

Nous remarquons, aussi, que le taux de gonflement évolue dans le même sens que la masse molaire  $M_c$ . Cette tendance, nous permet donc de considérer le taux de gonflement est un bon indicateur de l'état de dégradation du SBR.

Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux trouvés par Carli et al. [47], Benhassine et al. [50] et Nabil et al. [86]. Ces derniers ont considéré que la réticulation est le mécanisme de dégradation prédominant.

La figure IV.8 représente la progression de la densité de réticulation  $V_c$  entre deux nœuds de réticulation du matériau étudié à différentes conditions du vieillissement. Cette caractéristique a tendance à augmenter en fonction du temps d'exposition au vieillissement indiquant ainsi que le phénomène de thermo-oxydation est prédominant.



**Figure IV.8** — Densité de réticulation entre deux nœuds de réticulation du SBR à différentes conditions de vieillissement.

Ces résultats sont conformes à ceux rapportés par Carli et al. [47] qui ont observé le même comportement dans leurs tests de vieillissement des SBR chargé en SBR recyclé à des portions de 10 à 80 pce.

Zhao et al. [90] ont rapporté, aussi, que lorsque la densité de réticulation est trop élevée, la masse molaire entre deux nœuds de réticulation diminue induisant une mobilité restreinte des segments de chaîne ce qui limite l'orientation des chaînes du réseau.

### IV.4.3 | Sur les spectres infrarouges

Dans le but d'évaluer les modifications chimiques du matériau, en terme de variation des spectres infrarouges, suite à la thermo-oxydation, nous avons, en outre, réalisé des mesures par spectroscopie infrarouge à transformé de fourier (FTIR-ATR). Les spectres IR, enregistrés, par exemple, pour un échantillon non vieilli et pour un échantillon ayant subi un vieillissement thermique à 100°C durant 60 jours sont présentés sur la figure IV.9. Nous remarquons, sur cette figure, que des modifications de plus en plus prononcées apparaissent avec l'augmentation de la température et la durée d'exposition.

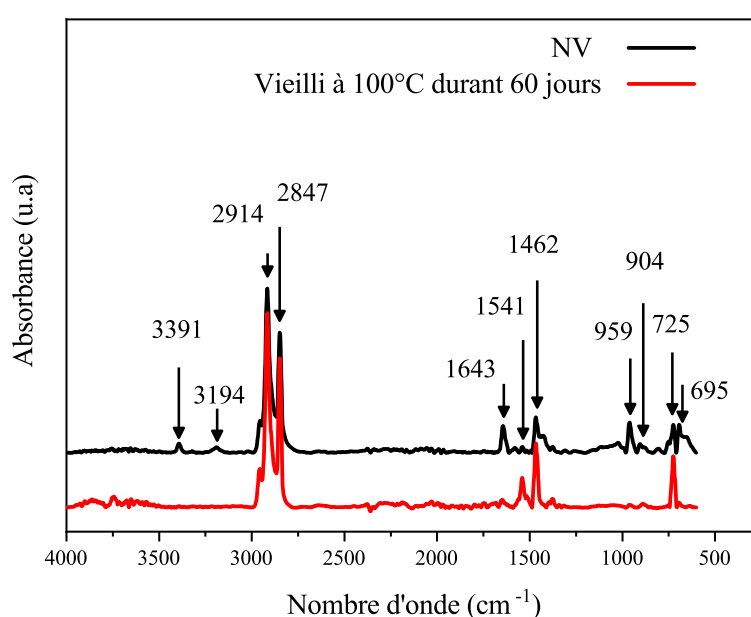
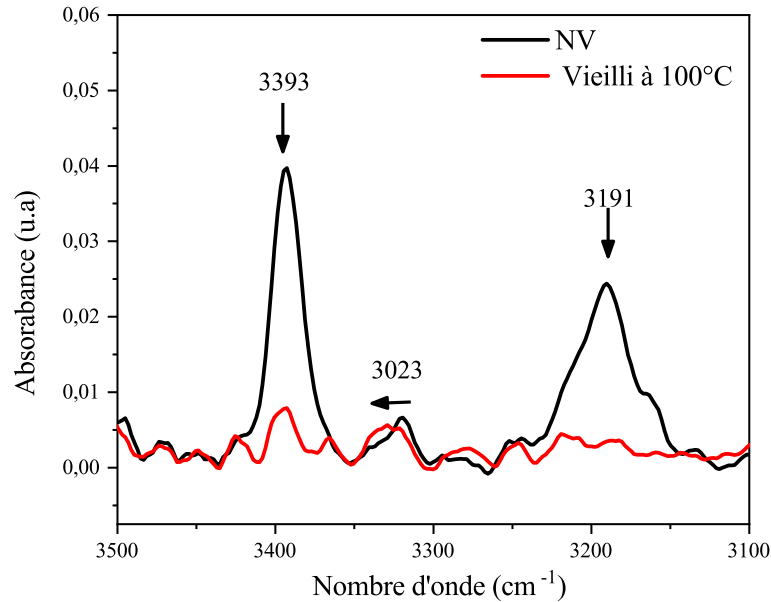


Figure IV.9 — Spectre FTIR-ATR du SBR à l'état non vieilli et vieilli à 100°C/60 jours.

Pour visualiser ces changements, nous avons tracé sur les figure IV.10 à IV.13 les spectres infrarouges pour des régions spectrales réduites.

En observant la figure IV.10, nous avons remarqué que dans la région spectrale située entre 3500 et 3000  $cm^{-1}$ , les intensités des pics apparaissant sont réduites suite au vieillissement thermique. Cette quasi-disparition des pics situés à 3393 ; 3323 et 3191  $cm^{-1}$ , attribués à la vibration d'étirement des liaisons (-OH), est principalement due à une consommation des groupes (-OH), qui est aussi due à la forte consommation des antioxydants [82, 91]. Pour les pics enregistrés à 3065 et 3023  $cm^{-1}$ , qui sont eux attribués au styrène, une diminution de leurs intensités est enregistrée tout au long du vieillissement. Les pics ne sont pas apparents sur la figure IV.10 suite à la faible

concentration du styrène dans la composition du mélange. Des résultats similaires ont été observés par Xiang et al. [53] dans son étude sur le vieillissement du SBR par des analyses FTIR-ATR.



**Figure IV.10** — Spectre FTIR-ATR du SBR à l'état non vieilli et vieilli à 100°C/60 jours entre 3500 et 3100  $cm^{-1}$ .

En observant la figure IV.11, nous relevons d'importantes modifications des spectres IR dans la zone située entre 1646 et 1375  $cm^{-1}$ , caractéristiques entre autre des bandes de vibration des radicaux alkyles ( $-CH_3$ ) et la liaison (C=C) du noyau aromatique du SBR.

Cette zone permet de distinguer clairement deux bandes d'absorption entre 1375 et 1462  $cm^{-1}$  relatives aux vibrations symétriques/asymétrique du méthyl  $-CH_3$  qui présentent en l'occurrence une augmentation de l'absorbance, contrairement aux vibrations situées à 1425  $cm^{-1}$ , qui diminuent au cours du vieillissement. Delor-Jestin et al. [92] ont expliqué que cette diminution progressive est due essentiellement à une consommation dominante des différents additifs.

Pour la bande située à 1541  $cm^{-1}$ , nous voyons clairement qu'il y'a une progression du spectre indiquant probablement une augmentation de l'oxydation au sein du matériau. L'augmentation de la bande à 1541  $cm^{-1}$  est liée à l'étirement (COO-) des carboxylates de zinc qui est un indicateur de la génération du vieillissement thermo-oxydatif.

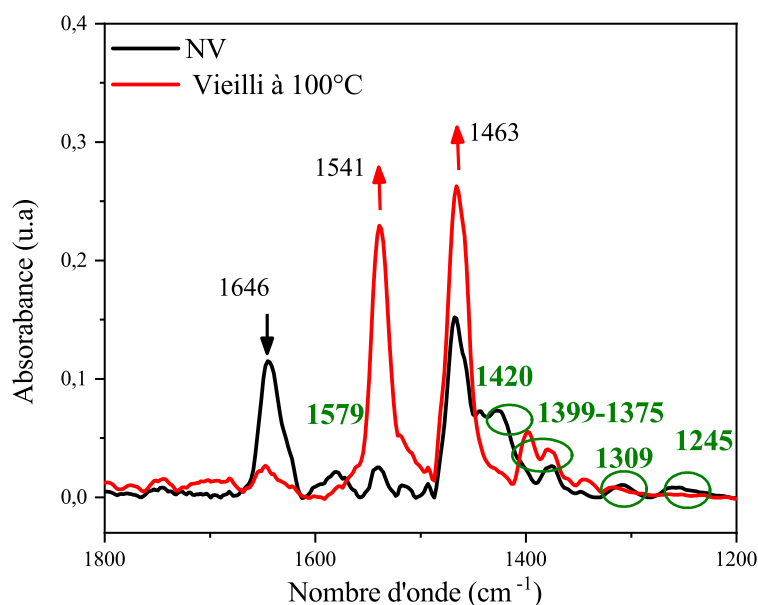
Selon Zanchet et al. [54], l'augmentation de l'amplitude du pic à  $1541\text{ cm}^{-1}$ , confirme que le vieillissement entraîne la formation de groupes carboxylates, qui est le principal produit d'oxydation à la surface du matériau. Delor-Jestin et al. [92] ont expliqué que le vieillissement thermique conduit à une conversion des acides carboxyliques en carboxylates de zinc (dans le cas des caoutchoucs vulcanisés) en raison de la présence d'oxyde de zinc dans la composition du caoutchouc.

Liu et al. [91] ont rapporté que les espèces oxygénées telles que les groupes hydroxyle ou carboxyle sont formé en cours du processus du vieillissement.

Une diminution du pic d'absorption à  $1577\text{ cm}^{-1}$ , attribué à la vibration d'élongation symétrique de ( $\text{-C=O}$ ) du stéarate de zinc, est aussi observée. Ces observations sont cohérentes avec les travaux trouvés par Benhassine et al. [4] et Rajan et al. [93].

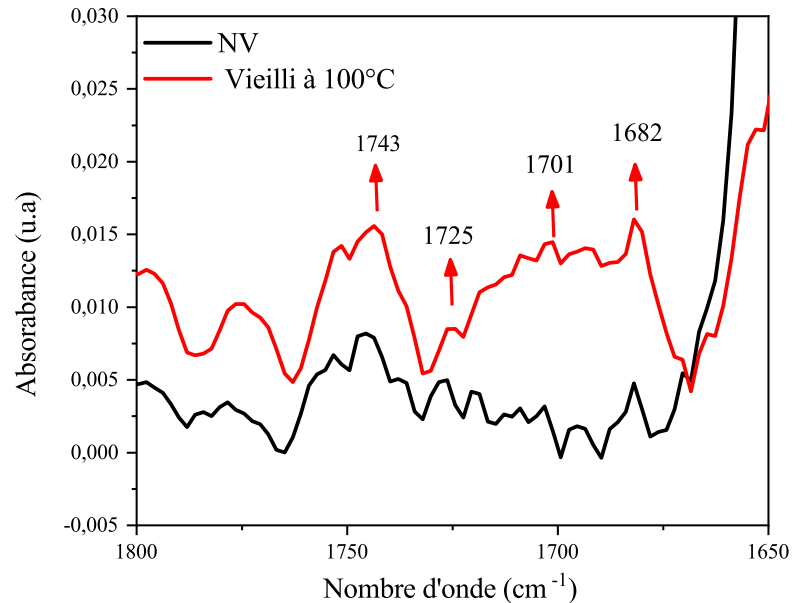
Le pic situé à  $1646\text{ cm}^{-1}$ , correspond aux liaisons ( $\text{C=C}$ ) des noyaux aromatiques de SBR, indique une diminution d'absorbance du spectre ce qui révèle une consommation des cycles aromatique à la suite de l'élévation de la température (dégradation thermique) [94,95].

Le pic situé à  $1245\text{ cm}^{-1}$  est attribué à l'accélérateur du type : 2-Mercap-tobenzothiazole (MBT) [4].



**Figure IV.11** — Spectre FTIR-ATR du SBR à l'état non vieilli et vieilli à  $100^{\circ}\text{C}/60$  jours entre  $1800$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$ .

La figure IV.12 représente la zone spectrale des vibrations de la double liaison (C=O), attribuée au groupe des carbonyles aliphatiques. Nous remarquons que l'intensité de l'ensemble des pics enregistrés dans cette zone ont tendance à augmenter au cours du vieillissement suite à la coupure des radicales allyliques et la formation des carbonyles [82].

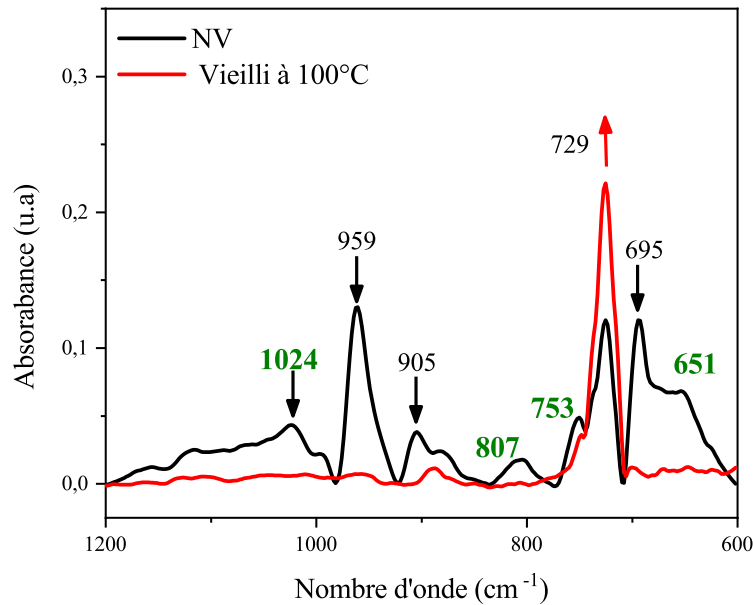


**Figure IV.12** — Spectre FTIR-ATR du SBR à l'état non vieilli et vieilli à 100°C/60 jours entre 1800 et 1650  $cm^{-1}$ .

En dessous de 1000  $cm^{-1}$  (Figure IV.13), les pics à 959 ; 904 et 695  $cm^{-1}$  sont attribués à la vibration hors plan (C-H) du trans-1,4-vinyle, du 1,2-vinyle, et du cis-1,4-vinyle, respectivement.

Delor-Jestin et al. [92] et Allen et al. [96] ont attribué, principalement, la diminution ou la disparition de la bande à 959  $cm^{-1}$  au processus d'oxydation, ce qui confirme une attaque en unités de butadiène. De plus, la diminution de l'intensité du groupe vinyle (C-H) avec le vieillissement indique l'apparition de réticulations dans les échantillons du SBR pendant le processus de vieillissement thermo-oxydatif [81, 82].

La spectrométrie infrarouge nous a permis aussi de détecter la présence de charges minérales à 1055 et 1024  $cm^{-1}$  ; 807 et 651  $cm^{-1}$ , caractéristiques des bandes de vibration des (Si-O-Si), de (Si-O) et (Si-O-Al) [4, 97].



**Figure IV.13** — Spectre FTIR-ATR du SBR à l'état non vieilli et vieilli à 100°C/60 jours entre 1200 et 600  $cm^{-1}$ .

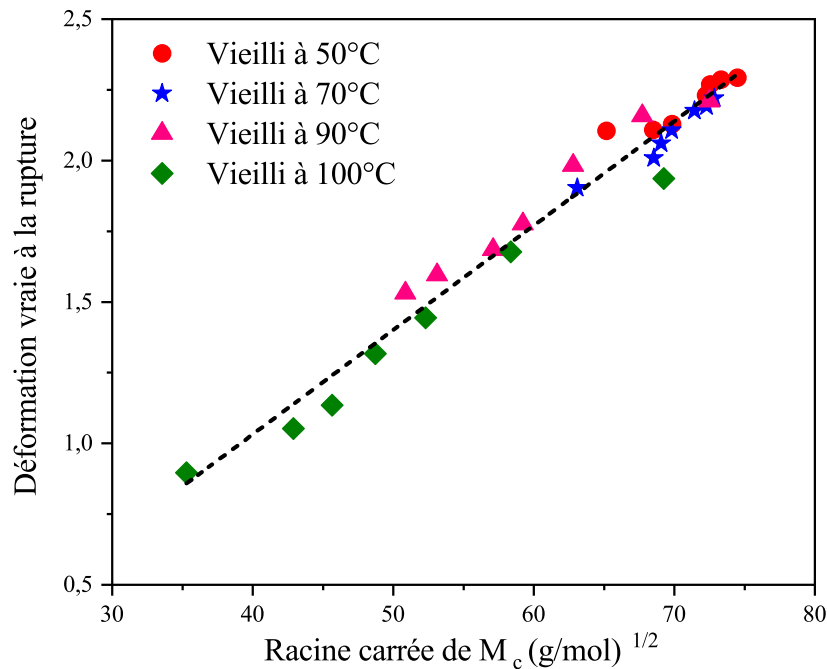
En conclusion, Les analyse FTIR-ATR nous ont permis de détecter la présence de différents constituants du SBR ainsi que les modifications engendrées suite à son exposition au vieillissement thermique. Les résultats obtenus montrent que le vieillissement thermique du SBR est gouverné par le processus de thermo-oxydation. En effet, nous avons enregistré une augmentation du pic situé à  $1541\text{ cm}^{-1}$ , liée à l'étirement (COO-) des carboxylates de zinc, qui est principalement l'indicateur de la génération du vieillissement thermo-oxydatif. Ce résultats est en bon accord avec les résultats rapportés par Zanchet et al. [54] dans leurs études sur le vieillissement du SBR industriel. Aussi, l'ensemble des résultats obtenus sont conformes à ceux trouvés dans la littérature, par Carli et al. [47], Zhao et al. [90], Delor-Jestin et al. [92] et Allen et al. [96], en particulier la diminution du pic situé à  $959\text{ cm}^{-1}$  qui indique une attaque de l'unité butadiène suite au phénomène de thermo-oxydation.

#### IV.5 | Relation entre propriétés mécaniques et chimiques

Dans cette partie, nous avons étudié les relations entre les masses molaires et les propriétés mécaniques à rupture du SBR à différentes conditions de vieillissement. Le tracé des propriétés ultimes à la rupture en fonction de la masse molaire sont présentées sur les figure IV.14 et IV.15 .

La figure IV.14 montre l'évolution de la déformation vraie à rupture en fonction de la racine carrée de la masse molaire. Nous remarquons que l'évolution est presque linéaire, ce qui confirme globalement que le matériau d'étude est gouverné par la théorie de l'élasticité Gaussienne. En effet, Wu et al. [98] a expliqué dans son étude que, dans le cas d'un réseau parfait, la théorie de l'élasticité Gaussienne implique que la déformation à rupture est proportionnelle à la racine carrée de la masse molaire entre les liaisons transversales.

La valeur de l'interception de la ligne droite avec l'axe des x, nous permet de déduire la valeur de la masse molaire pour laquelle le matériau est complètement dégradé. Dans notre cas, sa valeur est d'environ 1150 *g/mol*.



**Figure IV.14** — Evolution de la déformation vraie à rupture en fonction de la racine carrée de la masse molaire.

Ensuite, nous avons tracé, sur la figure IV.15, l'évolutions de la contrainte vraie à rupture en fonction de la masse molaire. Nous remarquons que la progression est linéaire, ce qui est en accord avec les résultats trouvés par Treloar et al. [65] et James et Guth [66]. Ces auteurs ont montré, dans leurs travaux, que la contrainte à rupture est presque proportionnelle au carré de la déformation. En conséquence, une évolution linéaire de la contrainte à rupture en fonction de la masse molaire est donc attendue.

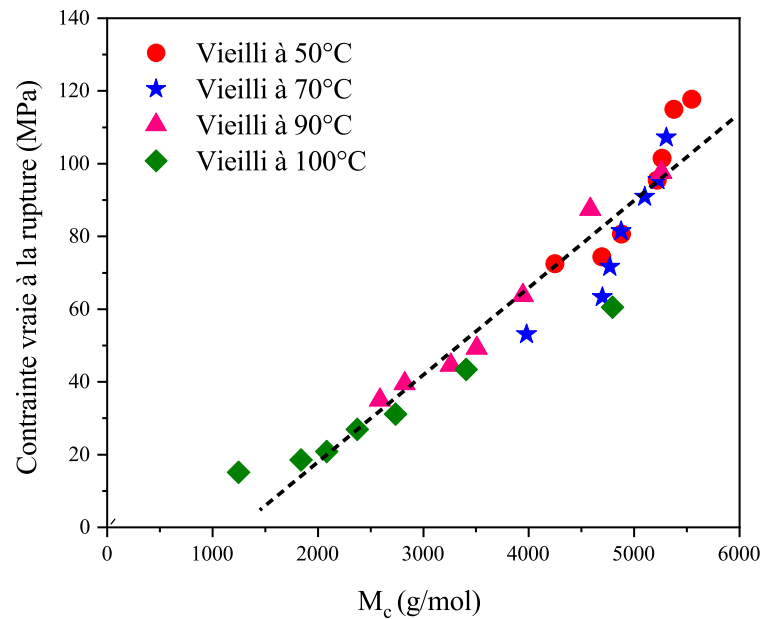


Figure IV.15 — Evolution de la contrainte vraie à rupture en fonction de la masse molaire moyenne.

## IV.6 | Modélisation cinétique

Le comportement hyper-élastique est généralement modélisé en utilisant, soit des modèles phénoménologiques [62,99,100] soit des modèles physiques [65,101]. Quant à nous, notre choix s'est porté sur le modèle Néo-Hookéen basé sur la théorie gaussienne du fait de sa grande simplicité et sa bonne reproductibilité. Dans cette étude, l'expression de la contrainte vraie sous traction uniaxiale proposée par James et al. [66] est comme suit :

$$\sigma_{vraie} = \frac{\rho RT}{M_c} \left(1 - \frac{2}{f}\right) (\lambda^2 - \lambda^{-1}) \quad (\text{IV.2})$$

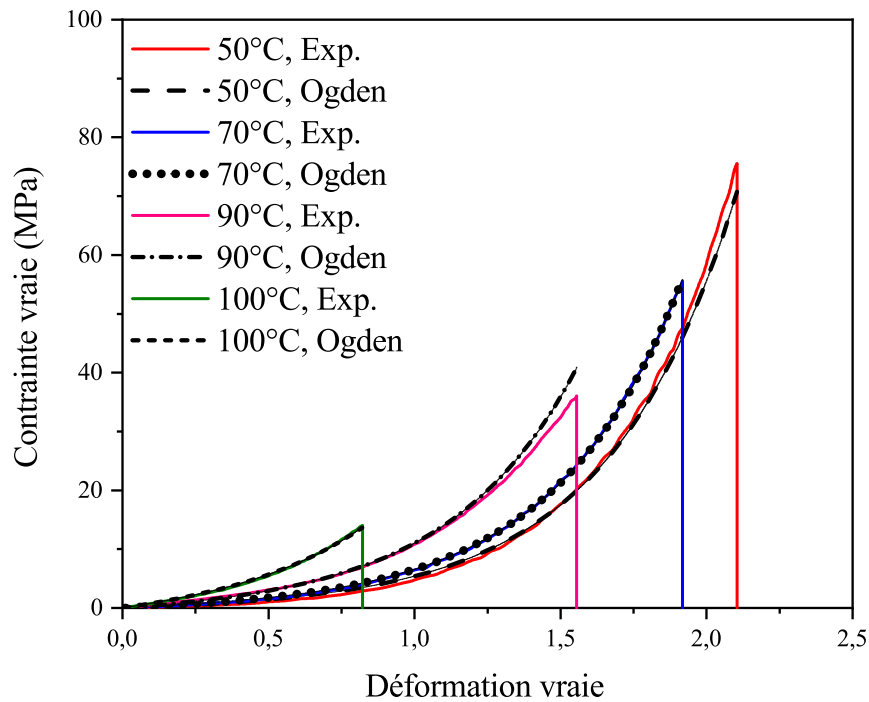
Où :  $f$  est la fonctionnalité des réticulations,  $\lambda$  est l'extension (le rapport de la longueur à l'instant  $t$  sur la longueur initiale),  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  la température absolue,  $\rho$  la masse volumique du caoutchouc et  $M_c$  la masse molaire entre deux nœuds de réticulations.

Cette relation est similaire au modèle phénoménologique du 1<sup>er</sup> ordre d'Ogden [99] dont l'expression est donnée par :

$$\sigma_{vraie} = \mu \left(\lambda^\alpha - \lambda^{-\frac{\alpha}{2}}\right) \quad (\text{IV.3})$$

Il est clair que les équations (IV.2) et (IV.3) sont identiques dans le cas où le module de cisaillement est :  $\mu = (\rho RT/M_c)(1 - 2/f)$  et  $\alpha = 2$ .

Un exemple de simulation de nos résultats expérimentaux par le modèle d'Ogden est donné dans la figure IV.16.



*Figure IV.16* — Comparaison des résultats expérimentaux et modèle d'Ogden du SBR vieilli durant 60 jours.

Les résultats expérimentaux sont comparés à ceux obtenus en utilisant l'équation (IV.3). Les paramètres  $\mu$  et  $\alpha$  étant identifiés par une méthode des moindres carrés. Les courbes sélectionnées correspondent à une durée d'exposition constante de 60 jours et pour des températures variables.

La figure IV.16 montre une bonne concordance entre les valeurs expérimentales et celle du modèle (Equation IV.3).

Bien que seules quelques données soient rapportées dans la figure IV.16, nous avons observé les mêmes tendances satisfaisantes pour l'ensemble des données expérimentales. Dans tous les cas considérés, la valeur du paramètre  $\alpha$  est prise égale à 2.3.

## IV.7 | Equivalence temps-température

L'analyse des essais accélérés s'appuie toujours sur l'exploitation du principe d'équivalence des effets du temps et de la température pour remonter aux valeurs des indicateurs dans les conditions réelles d'utilisation.

Ce principe empirique postule qu'une dégradation donnée peut être obtenue par une augmentation de la température d'essai ou par une augmentation de la durée d'essai.

Ainsi, à partir d'une série de mesures obtenues pour des durées limitées à différentes températures, il est possible d'obtenir par glissements successifs des courbes établies aux différentes températures une courbe unique, dite « courbe maîtresse » associée à la température de référence choisie. Les facteurs permettant d'effectuer les glissements sont appelés facteurs multiplicatifs. Leur expression diffère suivant le modèle retenu.

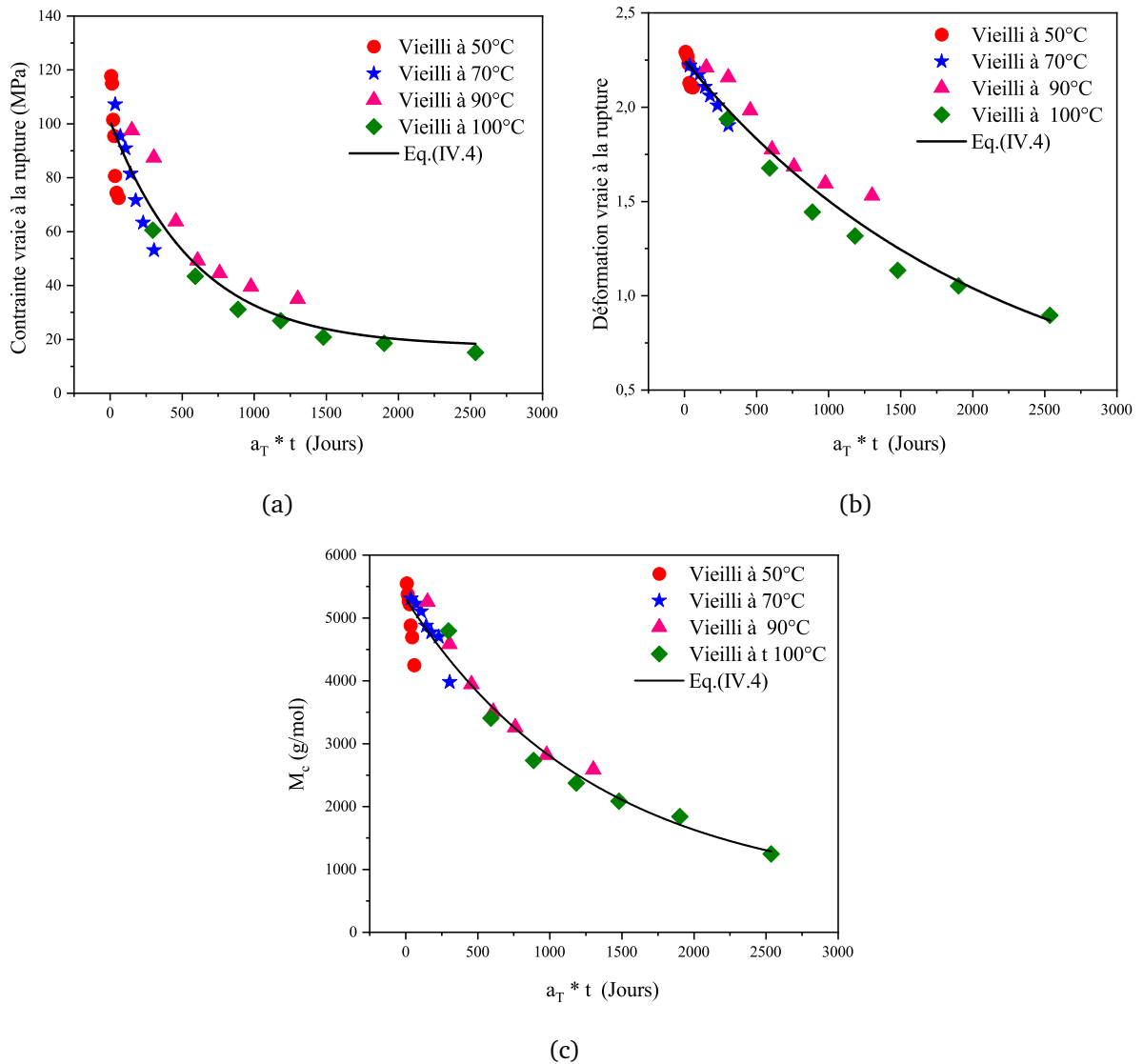
Dans notre étude, nous avons appliqué la loi d'Arrhénius (Equation (II.4)) pour mettre en évidence la similitude dans l'évolution des propriétés du SBR telles que la masse molaire, la contrainte vraie à rupture et la déformation vraie à rupture avec le temps réduit à différentes conditions thermiques. En conséquence, la loi d'Arrhénius nous permet d'obtenir des courbes maîtresses pour chaque propriété, ce qui servira par la suite à estimer la valeur des propriétés mécaniques et de la masse molaire moyenne par extrapolation à une température donnée (Equation (II.5)).

Pour tracer les courbes présentées en figure IV.17 (a - c), nous avons considéré une température de référence égale à 323 K (50°C), une énergie d'activation  $E = 75 \text{ kJ}$  que nous avons tiré des travaux de Semsarzadeh et al. [102].

L'observation des courbes obtenues, nous ont permis de voir que tous les paramètres considérés présentent une même tendance de variation. Elles décroissent de manière exponentielle selon le modèle suivant :

$$A = A_0 + a_1 e^{-(a_T \times t/b)} \quad (\text{IV.4})$$

Où :  $A$  peut-être  $\varepsilon$  ;  $\sigma$  ou  $M_c$ .



**Figure IV.17** — Courbe d'équivalence temps-température appliquée à (a) la contrainte vraie, (b) la déformation vraie à la rupture et (c) la masse molaire.

Nous pouvons conclure que, quel que soit le paramètre choisi (déformation vraie à la rupture, contrainte vraie à la rupture ou masse molaire), l'application du principe d'équivalence temps-température permet d'obtenir des courbes maîtresses. Nous pouvons donc, à partir de ce principe (dans notre cas, la loi d'Arrhénius), envisager d'estimer les valeurs critiques (ou de ruptures) des caractéristiques du SBR dans les conditions réelles d'utilisation.

## IV.8 | Module de cisaillement

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à étudier l'évolution du module de cisaillement du SBR soumis à différentes conditions de vieillissement thermique. Une comparaison entre les modules de cisaillement expérimentaux et théoriques est établie afin d'identifier les paramètres du modèle analytique.

Guth et al. [69] ont proposé la formule suivante pour décrire l'évolution du module de cisaillement théorique d'un élastomère chargé en noir de carbone :

$$\mu_{theo} = \mu_0 (1 + 2.5\varphi + 14.1\varphi^2) \quad (IV.5)$$

Où :  $\mu_0$  est le module de cisaillement du caoutchouc non chargé et  $\varphi$  est la fraction volumique des charges. En tenant seulement compte de la portion du noir de carbone et de l'oxyde de zinc, le facteur d'agrandissement est calculé et estimé à 1.7.

Nous rappelons que nous avons opté, dans la partie (IV.6), pour une approximation de la loi de comportement en utilisant la théorie Gaussienne. Nous avons obtenu les expressions ci-après :

$$\mu_0 = \frac{\rho RT}{M_c} \left(1 - \frac{2}{f}\right) \quad (IV.6)$$

Avec :

$$\mu_{theo} = 1.7 \frac{\rho RT}{M_c} \left(1 - \frac{2}{f}\right) \quad (IV.7)$$

Dans cette partie, nous avons comparé les valeurs du module de cisaillement théoriques calculées par l'équation IV.7 à celles déterminées expérimentalement, pour toutes les conditions de vieillissement considérées dans cette thèse, pour les deux valeurs de la fonctionnalité  $f$  comme le montre la figure IV.18.

Nous remarquons que lorsque la valeur de  $f$  est égale à 4, les valeurs théoriques sur-estiment les données mesurées. Pour une meilleure corrélation des valeurs théoriques et des valeurs expérimentales du module de cisaillement  $\mu$ , nous donnons à la fonctionnalité  $f$  une valeur égale à 5.7.

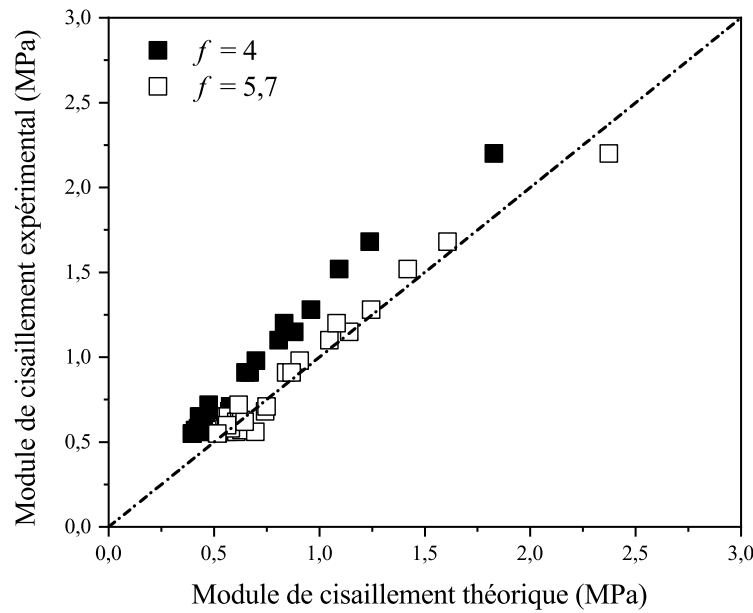


Figure IV.18 — Comparaison du module de cisaillement expérimental et théorique.

#### IV.9 | Prédiction de la contrainte à rupture

Dans cette partie, nous avons appliqué le principe de la "Contrainte limitée" afin de prédire les valeurs de la contrainte à rupture du SBR à différentes conditions de vieillissement.

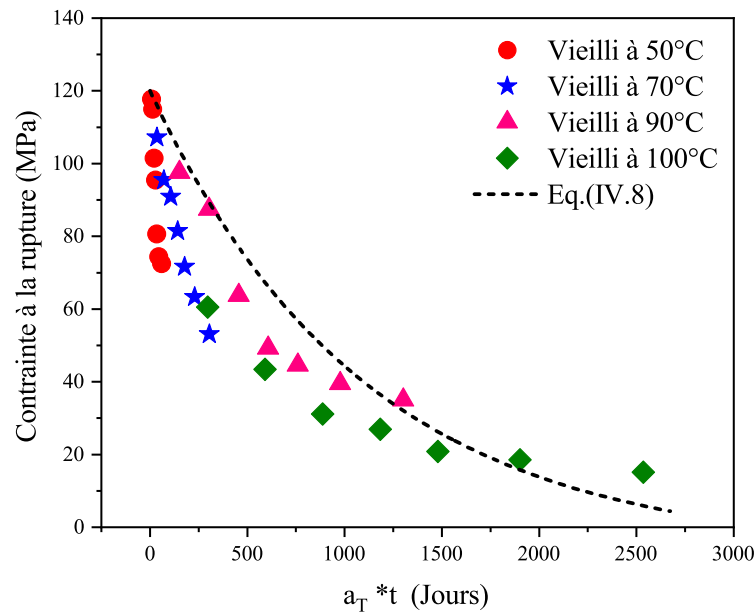
Le principe de la "Contrainte limitée" a été développé par Nait Abdelaziz et al. [103] et ont montré qu'il est possible de déterminer la contrainte à rupture de l'élastomère vieilli thermiquement en connaissant seulement la contrainte à rupture à l'état livraison et sa masse molaire. Ils ont indiqué dans leurs travaux menés sur le CR et l'EPDM, que la masse molaire entre deux noeuds de réticulation est un paramètre pertinent pour décrire les dommages induits par le vieillissement thermo-oxydatif.

Nait Abdelaziz et al. [103] ont montré que, lorsque la variation de la contrainte à rupture et la masse molaire sont disponibles, la contrainte à rupture pour un état de vieillissement donné peut être estimée par la relation suivante :

$$\sigma_b = \sigma_{b_0} \left( \frac{M_c - M_{c_y}}{M_{c_0} - M_{c_y}} \right) \quad (\text{IV.8})$$

Où :  $M_{c_0}$  et  $M_c$  sont les masses molaires du matériau non vieilli et vieilli, respectivement.  $M_{c_y}$  est le seuil de la masse molaire qui correspond à une dégradation complète du matériau.  $\sigma_{b_0}$  est la contrainte à rupture du matériau non vieilli.

Pour comparer les valeurs expérimentales de la contrainte à rupture aux valeurs calculées par l'équation IV.8, nous avons tracé la figure IV.19. Sur cette figure, nous remarquons que les valeurs numériques découlant de l'équation IV.8 sont plus optimistes que les valeurs expérimentales. Néanmoins, nous observons que la tendance de variation est respectée. Nous corroborons que cette approche peut être un outil pour estimer les valeurs de la contrainte à rupture du matériau vieilli à diverses températures.

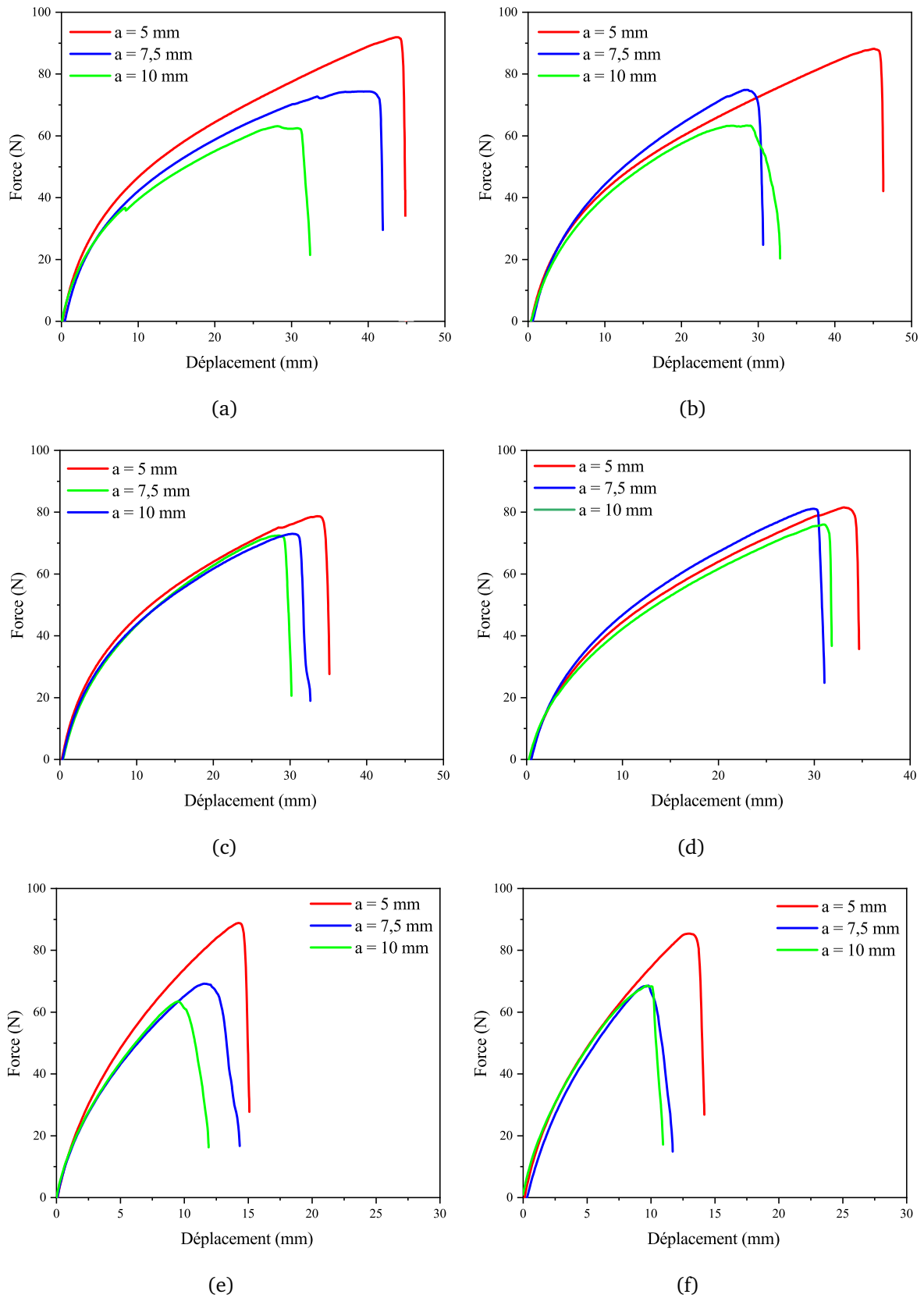


**Figure IV.19** — Evolution de la contrainte à la rupture fonction du temps réduit : Comparaisons des résultats expérimentaux et estimés par l'équation IV.8.

#### IV.10 | Influence de la thermo-oxydation sur la ténacité du SBR

Dans le but d'étudier l'influence de la thermo-oxydation sur la ténacité du SBR, nous avons réalisé des essais de déchirement sur des éprouvettes de type SENT. Le choix de l'utilisation des éprouvettes SENT pour la détermination de la ténacité du SBR est dicté par la simplicité de l'essai et par la bonne reproductibilité des résultats d'essai.

Dans ce cadre, les figures IV.20 (a - f) montrent l'évolution de la force appliquée en fonction du déplacement. Les courbes obtenues indiquent clairement que lorsque le vieillissement, en termes de température et de temps, est de plus en plus élevé, le matériau rompt plus vite.



**Figure IV.20** — Courbe de déchirement d'éprouvettes vieilles à (a) 7 j/70°C, (b) 28j/70 °C, (c) 60 j/70°C, (d) 7 j/100°C, (e) 28 j/100°C et (f) 45 j/100°C.

Les essais de rupture effectués sur ces éprouvettes, nous ont permis aussi de mesurer la ténacité  $J_c$  pour les différentes longueurs d'entaille "a", à toutes les conditions thermiques traitées.

Nous avons calculé la ténacité  $J_c$  expérimentale en utilisant l'équation (II.21). Pour chaque condition de vieillissement, un essai supplémentaire sur la même géométrie, mais sans fissure, a été réalisé afin de calculer la densité d'énergie de déformation  $W_0$  (correspondant à l'aire sous la courbe charge-déplacement).

Ensuite, nous avons calculé la ténacité  $J_c$  théorique en déterminant la densité de l'énergie de déformation d'Ogden du premier ordre exprimée comme suit :

$$W = \frac{\mu}{\alpha} (\lambda_1^\alpha + \lambda_2^\alpha + \lambda_3^\alpha - 3) \quad (\text{IV.9})$$

Dans le cas d'un chargement uniaxial, l'équation (IV.9) s'écrit comme suit :

$$W = \frac{\mu}{\alpha} \left( \lambda^\alpha + \frac{2}{\lambda^{\frac{\alpha}{2}}} - 3 \right) \quad (\text{IV.10})$$

avec :

$$\mu = 1.7 \frac{\rho RT}{M_c} \left( 1 - \frac{2}{f} \right) \quad (\text{IV.11})$$

Où :  $f$  est la fonctionnalité des réticulations ( $f = 5.7$ ),  $\lambda$  est l'extension,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  la température absolue,  $\rho$  la masse volumique du caoutchouc et  $M_c$  la masse molaire entre deux nœuds de réticulations. La valeur du paramètre  $\alpha$  est prise égale à 2.3.

Dans la figure IV.21, nous avons tracé la variation de la ténacité  $J_c$  déterminée expérimentalement et calculée numériquement. Les résultats obtenus montrent une très bonne corrélation entre les deux approches expérimentale et numérique.

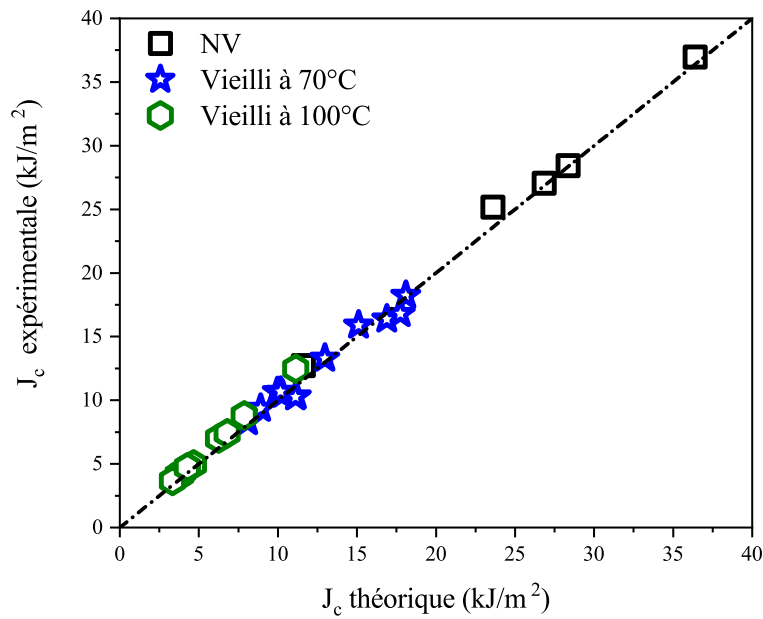


Figure IV.21 — Comparaison des valeurs critiques de  $J_c$  expérimentale et théorique.

Afin d'étudier l'influence du vieillissement thermo-oxydant sur la ténacité du SBR, nous avons tracé sur la figure IV.22 l'évolution de la ténacité  $J_c$  expérimentale et théorique en fonction de l'élongation  $\lambda$ . Nous avons remarqué que la ténacité évolue d'une manière linéaire avec l'élongation  $\lambda$ . Les résultats obtenus montrent que le vieillissement thermique entraîne une diminution de la ténacité et de l'élongation du matériau.

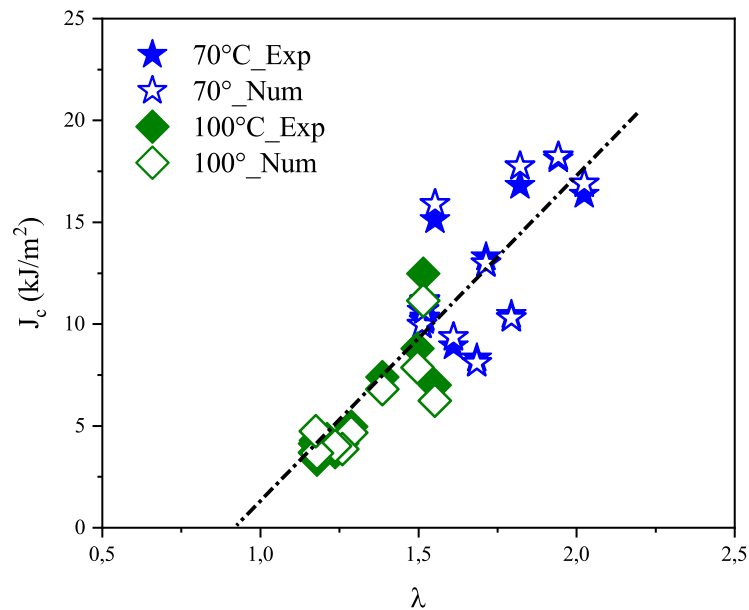
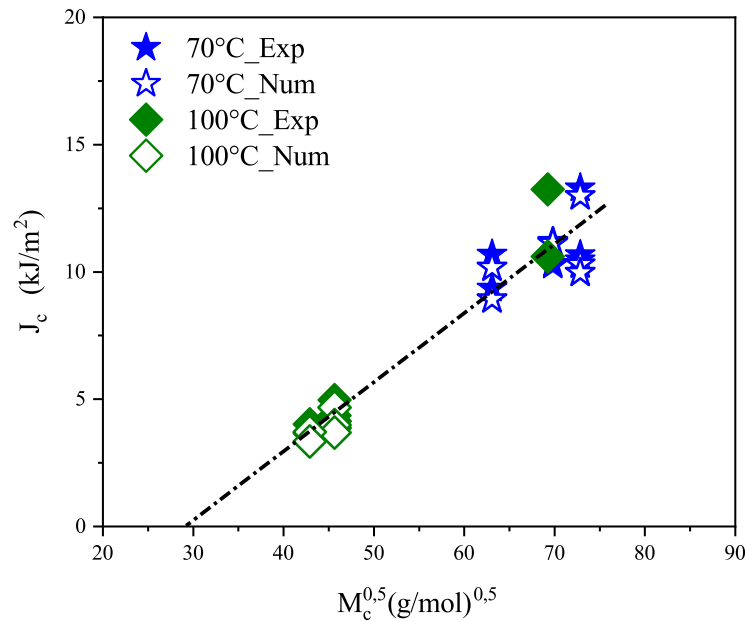


Figure IV.22 — Evolution de la ténacité  $J_c$  en fonction de l'extension  $\lambda$  du SBR.

Nous avons, ensuite, voulu étudier l'évolution de la ténacité en fonction de la racine carrée de la masse molaire  $M_c$ . Nous avons alors tracé la figure IV.23.

Comme le montre cette figure, nous remarquons que la ténacité évolue d'une manière linéaire avec la racine carrée de la masse molaire. Ce résultat est tout à fait attendu du fait que nous avons déjà montré en figure IV.14 que l'évolution de l'élongation est proportionnelle à la racine carrée de la masse molaire.



**Figure IV.23** — Evolution de la ténacité  $J_c$  en fonction du paramètre  $M_c$  du SBR.

Les études menées par Benhassine et al. [50], sur le vieillissement de l'EPDM, et Nait Abdelaziz et al. [74], sur le vieillissement du NR et le SBR, ont montré que la ténacité des caoutchoucs au seuil de non fissuration est une fonction de la racine carrée de la masse molaire  $M_c$ .

Nos résultats sont conformes à ceux trouvés par ces auteurs [50, 74] car nous avons trouvé la même évolution linéaire de la ténacité. Cette relation entre la ténacité et la masse molaire peut s'écrire sous la forme suivante :

$$J_c = \frac{A}{\sqrt{M_{c_0}}} (M_c - M_{c_0}) \quad (\text{IV.12})$$

Avec :  $\sqrt{M_{c_0}} = 725 \text{ g/mol}$  et  $A = 7.25 \text{ kJ/m}^2$

## IV.11 | Un autre critère de rupture "le défaut intrinsèque"

Dans cette section, nous envisageons de construire un critère de rupture à partir du concept de défaut intrinsèque.

Partant du principe que le matériau parfait n'existe pas dans la nature, et que par conséquent, tous les matériaux contiennent des défauts ou des hétérogénéités (agrégats de particules de renforcement, généralement du noir de carbone noir, vides, ou défauts induits lors de la mise en œuvre ou du pré-vieillessement, etc.). Ces défauts préexistants peuvent agir comme des concentrateurs de contraintes lors du chargement d'une éprouvette.

L'approche du défaut intrinsèque est utilisée pour prédire la rupture des échantillons en caoutchouc. Elle a été utilisée avec succès, par Nait Abdelaziz [74], pour prédire la rupture biaxiale d'un caoutchouc naturel et d'un caoutchouc butadiène-styrène [74], et par Benhassine et al. [50], pour prédire la rupture de l'EPDM sous chargement uniaxial.

### IV.11.1 | Détermination de la taille du défaut intrinsèque

La taille du défaut intrinsèque est calculée à partir de la ténacité du matériau vierge et des données relevées de l'essai de traction uniaxiale sous les mêmes conditions en utilisant la formule suivante :

$$a_{th} = \frac{J_c}{2kW_{c_0}} \quad (IV.13)$$

Où :  $a_{th}$  est la taille théorique du défaut intrinsèque,  $J_c$  la ténacité,  $k$  le facteur de proportionnalité d'une éprouvette de type SENT (Equation II.22) et  $W_{c_0}$  la densité d'énergie de déformation.

Dans notre étude, nous avons calculé la ténacité  $J_c$  pour une longueur d'entaille de 5 mm à partir de l'équation II.21 elle est égale à 64.10 kJ/m<sup>2</sup>. Ensuite, nous avons déterminé la taille du défaut intrinsèque à partir de l'équation IV.13 et elle est égale à 230 μm.

### IV.11.2 | Détermination des propriétés mécaniques ultimes du matériau vieilli à partir du concept du défaut intrinsèque

Il est possible de prédire les valeurs des élongations à rupture, des contraintes à rupture et de la densité d'énergie de déformation du SBR vieilli à différentes conditions de vieillissement, en utilisant :

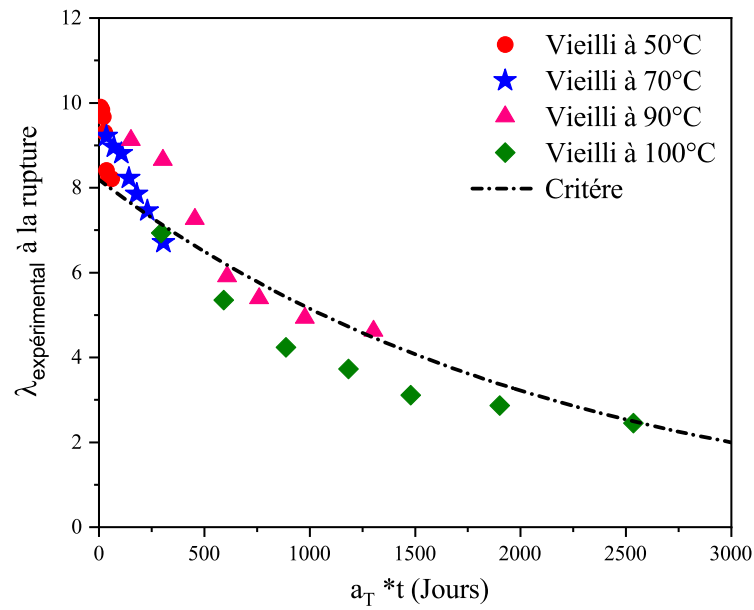
- l'évolution de la masse molaire  $M_c$  en fonction du temps réduit  $a_T * t$  (Equation IV.4) ;
- l'évolution de la ténacité  $J_c$  en fonction de la masse molaire  $M_c$  (Equation IV.12) ;
- la valeur du module de cisaillement  $\mu$  qui est directement lié à la masse molaire  $M_c$  (Equation IV.11) ;
- la taille du défaut intrinsèque  $a_{th}$  (Equation IV.13).

Nous devons, donc, résoudre l'équation IV.14, qui provient des travaux de Benhassine et al. [50], et Nait Abdelaziz et al. [74], qui postule que la rupture se produit lorsque l'équation II.26 devient comme suit :

$$\frac{A}{\sqrt{M_{c0}}} (M_c - M_{c0}) = 2\lambda_{eqc}^\gamma g(\lambda_{eqc}) \frac{\rho RT}{\alpha M_c} \left(1 - \frac{2}{f}\right) \left(\lambda_c^2 + \frac{2}{\lambda_c} - 3\right) a_{th} \quad (\text{IV.14})$$

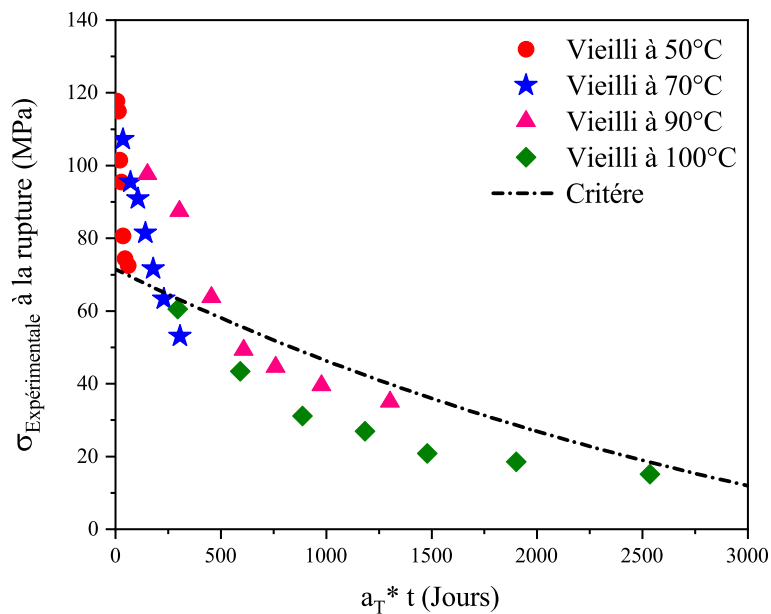
Nous pouvons maintenant résoudre cette équation non linéaire pour trouver les valeurs de l'élongation critiques  $\lambda_c$  et ceux pour chaque donnée de la masse molaire. Ainsi, nous obtiendrons le tracé de la courbe de l'élongation à rupture en fonction du temps réduit.

La figure IV.24 montre les résultats des élongations à rupture calculés par le principe du défaut intrinsèque et les élongations obtenues expérimentalement. Nous remarquons que les déformations estimées sont dans la tendance des résultats expérimentaux. Néanmoins, cette courbe ne prend pas en considération les élongations à basse température.

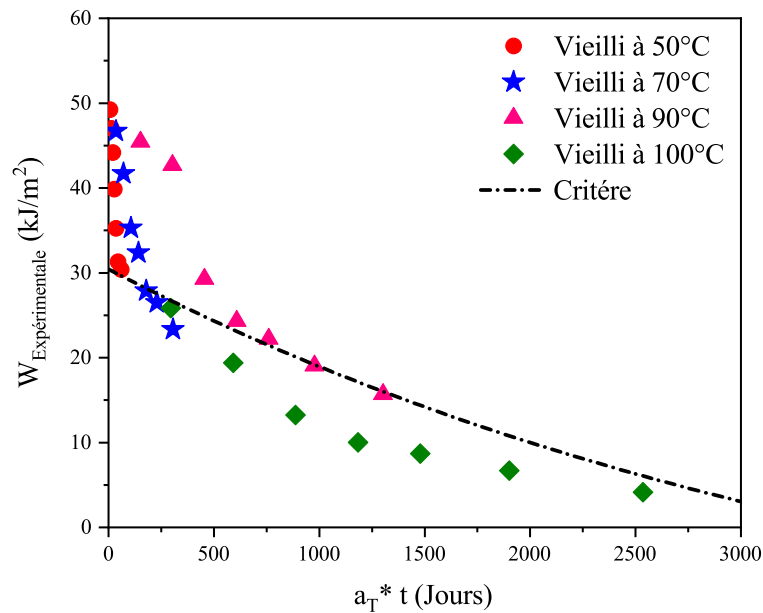


**Figure IV.24** — Comparaison des valeurs critiques de l'élongation obtenues expérimentalement et par l'approche du défaut intrinsèque.

Par la suite, nous avons tracé l'évolution de la contrainte à rupture à partir du modèle de comportement ainsi que la densité d'énergie de déformation à rupture (Figure IV.25 et Figure IV.26).



**Figure IV.25** — Comparaison des valeurs critiques de la contrainte à rupture obtenue expérimentalement et par l'approche du défaut intrinsèque.



**Figure IV.26** — Comparaison des valeurs critiques de la densité d'énergie de déformation obtenue expérimentalement et par l'approche du défaut intrinsèque.

Nous observons que les résultats expérimentaux pour les deux propriétés : la contrainte à rupture et la densité d'énergie de déformation du matériau ; sont dans la tendance de ceux calculés par l'approche utilisée pour les hautes températures.

Nous remarquons que la courbe estimée est biaisée par rapport aux résultats expérimentaux à faible température et à faible temps d'exposition.

En conséquence, des essais de déchirement à 50°C et à 90°C sont souhaitables pour avoir de meilleurs résultats.

Le principe du défaut intrinsèque, nous a permis, donc, de déterminer les contraintes à rupture du matériau pour chaque elongation critique constante. En effet, l'évolution de la contrainte et la densité d'énergie nous permettront dans l'avenir de prévoir une marge de sécurité pour éviter toute défaillance de structures sous des températures élevées et soumis à une charge prédéfinie.

## IV.12 | Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons analysé, sur le plan expérimental et de la modélisation numérique, les effets du vieillissement thermique sur la réponse mécanique et chimique de l'élastomère SBR.

Les observations expérimentales démontrent que le vieillissement thermique affecte de manière significative la réponse du matériau par rapport à l'état livraison où une dégradation importante de différentes propriétés a été mise en évidence.

En effet, les propriétés mécaniques du SBR semblent être très sensibles au vieillissement thermique : la contrainte à la rupture et la déformation à la rupture diminuent progressivement avec l'augmentation du temps et de la température de vieillissement. Cependant, l'évolution de la dureté mesurée en surface est favorable en milieu oxygéné.

L'analyse FTIR-ATR nous a permis de confirmer que le vieillissement des échantillons est gouverné par le processus de thermo-oxydation. En effet, la progression du spectre situé à  $1541\text{ cm}^{-1}$  liée à l'étirement (COO-) des carboxylates de zinc est principalement l'indicateur de la génération du vieillissement thermo-oxydatif.

Le vieillissement thermique entraîne également une dégradation des propriétés chimiques du SBR : le taux de gonflement et la masse molaire entre deux noeuds de réticulation diminuent alors que la densité de réticulation augmente parallèlement avec les conditions du vieillissement thermique. Il en résulte que ce processus est dû à une dégradation oxydative principalement par le mécanisme de réticulation. Ces résultats confirment que la température élevée entraîne l'accélération du processus de thermo-oxydation de la structure du caoutchouc. Par conséquent, une réduction de la mobilité des chaînes est induite ce qui engendre la fragilisation de l'échantillon SBR.

La relation entre les déformations et contraintes à la rupture et la masse molaire permet de déterminer un seuil critique de dégradation à partir duquel la progression des dommages dans le caoutchouc devient plus rapide.

Le principe d'équivalence temps-température a été appliqué en utilisant une énergie d'activation et une température de référence similaire. Les résultats ont mis en évidence la dépendance de la masse molaire moyenne et des propriétés mécaniques à la rupture en fonction des conditions thermiques par la loi d'Arrhenius. Cette approche nous a fourni un outil pour prédire le critère de " fin d'utilisation " de ces matériaux dans un environnement à haute température.

Une simulation numérique du comportement mécanique de l'élastomère SBR, basés sur deux types de modèles : l'un phénoménologique (modèle d'Ogden) et l'autre statique (modèle Néo-Hookéen), nous a permis d'obtenir des résultats très satisfaisants.

Les essais de déchirement nous ont permis de construire un critère de prédiction en combinant le concept de défaut intrinsèque avec l'approche mécanique de la rupture.

En effet, en utilisant comme données d'entrée l'évolution de la ténacité  $J_c$  et la masse molaire  $M_c$ , nous pouvons estimer l'élongation critique pour toutes les conditions de vieillissement en se basant sur les résultats d'équivalence temps-température. Ainsi, une courbe maîtresse de l'élongation à rupture en fonction du temps réduit peut être construite afin d'élaborer un critère de fin de vie. Sur la base de ces élongations estimées, nous pouvons calculer, à partir des lois de comportements, les contraintes et densités d'énergie de déformation, et ainsi élaborer deux autres courbes maîtresses pour ces grandeurs, qui peuvent être également choisies comme indicateur de durée de vie.

---

## Conclusion générale et perspectives

Les travaux de la thèse ont porté sur la prédiction du comportement à long terme d'un mélange caoutchoutique en matrice SBR (Styrène Butadiène Rubber) chargé avec 34 pièce du noir de carbone et vulcanisé au soufre. Ce matériau est principalement utilisé dans la fabrication des pièces de suspension et d'amortissement automobiles. Dès lors, l'objectif visé était de prédire la durée de vie de ces pièces en service.

En effet, comme la plupart des matériaux, les élastomères interagissent avec leurs environnements. Les conséquences de ces interactions dépendent du milieu dans lequel ils se trouvent : air ambiant, haute température, humidité, etc.

Le vieillissement induit par une haute température dans un environnement oxygéné semble être le facteur le plus néfaste pour les élastomères ce qui nous a incité à étudier les effets du vieillissement thermique, plus précisément, le vieillissement par thermooxydation sur la réponse mécanique et structurale du SBR. De ce fait, l'échelle de temps de leur exposition à leurs environnements est un facteur important et impacte directement la durée de vie de ces pièces en fonctionnement.

Dans un premier chapitre bibliographique, nous avons présenté un aperçu général sur les élastomères, la composition chimique des formulations d'élastomère et les systèmes de vulcanisation ainsi qu'une revue sur les caractéristiques du noir de carbone et le SBR. Les différentes conditions de sollicitations influençant leurs réponses mécaniques ont également été présentées.

Une étude bibliographique sur le phénomène du vieillissement a été étalée dans le deuxième chapitre. Nous nous sommes orientés vers le vieillissement artificiel accéléré par le processus de la thermo-oxydation. Ce dernier est issu d'une combinaison entre un vieillissement thermique (influence de la température) et la présence de l'air (influence de l'oxygène). Aussi, l'ensemble des approches phénoménologiques et physiques qui permettent de modéliser le comportement des élastomères ont été fournies. Une revue sur la mécanique linéaire de la rupture a été présentée.

---

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté les différentes techniques expérimentales utilisées dans cette étude, la formulation du matériau d'étude et les résultats relatifs aux essais sur échantillons non vieillis.

Dans le quatrième chapitre, nous avons étudié l'effet du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques et chimiques de l'élastomère SBR. Nous avons eu recours principalement aux essais de traction uniaxiale, aux mesures de dureté, tests de gonflement et aux essais de déchirement.

Les résultats obtenus ont montré que le SBR a tendance à se dégrader au fur et à mesure que la température et que le temps d'exposition augmentent. Toutes les caractéristiques du matériau vieilli, soit mécaniques ou chimiques, ont diminué proportionnellement aux conditions de vieillissement thermiques adoptées. Ainsi, ces travaux nous ont permis de conclure que le mécanisme de dégradation prédominant est la réticulation. En effet, les analyses FTIR-ATR ont révélé que l'augmentation du pic situé à  $1541\text{ cm}^{-1}$  indique que le processus de thermo-oxydation est majoritaire. Ce processus de thermo-oxydation conduit à une augmentation de la concentration en chaînes élastiquement actives et donc, à une diminution de la masse molaire  $M_c$ .

La simulation du comportement du SBR par le modèle d'Ogden montre une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et les résultats numériques et ce pour les différentes conditions de vieillissement traitées. Une étude a été menée afin d'examiner l'évolution de l'élongation et le module de cisaillement à différentes conditions de vieillissement, et que lorsque la fonctionnalité  $f$  vaut 5.7, une meilleure concordance des résultats est relevée.

Le principe d'équivalence temps-température nous a permis d'estimer les valeurs critiques des propriétés du matériau. Ce principe a montré la possibilité d'appliquer la loi d'Arrhenius à la masse molaire, la déformation à la rupture et la contrainte à la rupture et d'obtenir des courbes maîtresses pour chaque propriété. La prédiction des propriétés à la rupture a fait l'objet de la dernière partie où une comparaison des résultats expérimentaux et prédits a été discutée.

Le choix de la masse molaire comme indicateur de dégradation du SBR procure la possibilité d'appliquer l'approche proposée par Nait Abdelaziz et al. [74] dont elle donne des résultats assez satisfaisants.

---

Le principe de la "contrainte limitée" a montré la possibilité de déterminer la contrainte à rupture de l'élastomère vieilli thermiquement en connaissant seulement la contrainte à rupture et la masse molaire de l'élastomère à l'état livraison (non vieilli).

Les résultats de déchirement ont permis de calculer le taux de restitution d'énergie et l'énergie de déchirement afin d'appliquer le principe du défaut intrinsèque.

En se basant sur le concept du défaut intrinsèque et en considérant, comme données d'entrée, l'évolution de l'énergie de déchirement et la masse molaire entre noeuds de réticulation, nous avons pu estimer l'allongement critique pour toutes les conditions de vieillissement étudiées à partir d'une équivalence temps-température basée sur la loi d'Arrhenius.

Aussi, que ce soit pour l'allongement ou les contraintes à la rupture ou encore les densités d'énergie de déformation, une courbe maîtresse peut être construite en fonction d'un temps réduit permettant ainsi de donner une estimation de durée de vie des élastomères vieillis thermiquement.

A l'issue de cette thèse, et en s'appuyant sur l'évolution de la masse molaire, l'élongation à la rupture et la résistance en traction, nous avons proposé une approche afin de prédire les propriétés à la rupture du SBR vieilli en milieu thermo-oxydative. Cette technique de simulation basée sur les effets thermiques, chimiques et mécaniques semble être un outil efficace pour l'estimation des valeurs critiques d'utilisations des élastomères.

En termes de perspectives à plus long terme, il reste un certain nombre de questions à explorer. La première concerne une caractérisation physico-chimique profonde du matériau d'étude. Nous pouvons proposer des techniques thermiques telles qu'ATD-ATGDSC. Aussi, une caractérisation par le DMTA afin d'étudier l'évolution des dommages sous contraintes mécaniques et thermiques. Des images par le MEB, MET et AFM afin d'analyser l'état de surface des échantillons et d'étudier les effets de l'oxygène et/ou la chaleur sur la microstructure des élastomères. Des essais de déchirement plus complet pour pouvoir tracer une meilleure courbe ténacité en fonction de la racine carré de la masse molaire.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Q. Guo, “Réponse thermo-mécanique des élastomères sous chargement cyclique : modélisation constitutive et expérience,” Ph.D. dissertation, Lille 1, 2019.
- [2] J.-L. Poisson, “Détermination d’un critère de fatigue multiaxial appliqué à un élastomère synthétique,” Ph.D. dissertation, 2012.
- [3] C. Gruanes, “Etude du comportement en fatigue d’un elastomere synthetique : Relation entre endommagement, renforcement et auto-echauffement,” Ph.D. dissertation, 2015.
- [4] M. B. Hassine, “Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d’une protection externe en epdm de jonctions rétractables à froid,” Ph.D. dissertation, 2013.
- [5] T. S. Tchalla, “Durabilité d’assemblages métal/élastomère en milieu marin,” Ph.D. dissertation, Brest, 2017.
- [6] K. D. M. Ahose, “Caractérisation et modélisation du vieillissement thermique d’élastomères chargés par une approche multiphysique,” Ph.D. dissertation, Aix-Marseille, 2018.
- [7] J.-M. Martinez, “Modélisation et caractérisation du comportement hyper-viscoplastique d’un élastomère sous sollicitations multi-harmoniques et à différentes températures,” Ph.D. dissertation, 2005.
- [8] C. Ovalle Rodas, “Couplage thermo-mécanique et auto-échauffement en fatigue des élastomères renforcés,” Ph.D. dissertation, Lille 1, 2014.
- [9] N. Alan, “Gent, engineering with rubber,” 1992.

- [10] A. Zine, “Fatigue multiaxiale des élastomères : vers un critère de dimensionnement unifié,” Ph.D. dissertation, Lille 1, 2006.
- [11] A. Cheymol, B. Haidar, G. Riess, and A. Vidal, “Mise en oeuvre des élastomères,” *Hermès–Lavoisier*, 2006.
- [12] J. D. Ferry, *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley & Sons, 1980.
- [13] S. Dupres, “Dynamique, déformations locales et irréversibilités dans des élastomères renforcés par du noir de carbone.” Ph.D. dissertation, 2006.
- [14] G. Kraus, “Reinforcement of elastomers by carbon black,” *Die angewandte makromolekulare chemie*, vol. 60, no. 1, pp. 215–248, 1977.
- [15] J. L. Leblanc, “Rubber–filler interactions and rheological properties in filled compounds,” *Progress in polymer science*, vol. 27, no. 4, pp. 627–687, 2002.
- [16] H. Chun and A. Gent, “Strength of sulfur-linked elastomers,” *Rubber chemistry and technology*, vol. 69, no. 4, pp. 577–590, 1996.
- [17] C. Kartout, “Vieillissement thermo-oxydant et rupture d’un epdm,” Ph.D. dissertation, 2016.
- [18] J. Diani, M. Brieu, and P. Gilormini, “Effect of filler content and crosslink density on the mechanical properties of carbon-black filled sbrs,” in *Proceedings of the 10th European Conference on Constitutive Models for Rubber, ECCMR X 2017*, 2017, pp. 3–10.
- [19] P. J. Flory, *Principles of polymer chemistry*. Cornell University Press, 1953.
- [20] J. Marchal, “Cristallisation des caoutchoucs chargés et non chargés sous contrainte : effet sur les chaînes amorphes,” Ph.D. dissertation, 2006.
- [21] B. Yin, G. Li, D. Wang, L. Wang, J. Wang, H. Jia, L. Ding, and D. Sun, “Enhanced mechanical properties of styrene–butadiene rubber with low content of bacterial cellulose nanowhiskers,” *Advances in Polymer Technology*, vol. 37, no. 5, pp. 1323–1334, 2018.
- [22] H. Bouasse and Z. Carrière, “Sur les courbes de traction du caoutchouc vulcanisé,” in *Annales de la Faculté des sciences de Toulouse : Mathématiques*, vol. 5, no. 3, 1903, pp. 257–283.
- [23] L. Mullins, “Effect of stretching on the properties of rubber,” *Rubber chemistry and technology*, vol. 21, no. 2, pp. 281–300, 1948.

- [24] —, “Softening of rubber by deformation,” *Rubber chemistry and technology*, vol. 42, no. 1, pp. 339–362, 1969.
- [25] V. Le Saux, “Fatigue et vieillissement des élastomères en environnements marin et thermique : de la caractérisation accélérée au calcul de structure,” Ph.D. dissertation, 2010.
- [26] L. Huang, X. Yang, and J. Gao, “Pseudo-elastic analysis with permanent set in carbon-filled rubber,” *Advances in Polymer Technology*, vol. 2019, 2019.
- [27] Q. T. Nguyen, “Etude du comportement du néoprène et d’appareils d’appui parasismiques en néoprène fretté,” Ph.D. dissertation, 2013.
- [28] L. SADEG, “Contribution à une meilleure connaissance du comportement du pehd en chargement biaxial,” Ph.D. dissertation, Université de Tizi Ouzou-Mouloud Mammeri, 2018.
- [29] G. Markovic and P. Visakh, *Rubber nano blends : preparation, characterization and applications*. Springer, 2016.
- [30] J. Zhang, F. Xue, Y. Wang, X. Zhang, and S. Han, “Strain energy-based rubber fatigue life prediction under the influence of temperature,” *Royal Society open science*, vol. 5, no. 10, p. 180951, 2018.
- [31] G. Ayoub, “Comportement en grandes déformations et fatigue des polymères : modélisation constitutive et prédiction de la durée de vie en fatigue,” Ph.D. dissertation, Lille 1, 2010.
- [32] J. Verdu, “Vieillissement des plastiques’, afnor technique,” *Eyrolles*, 1984.
- [33] R. El Aidani, “Effet du vieillissement sur les propriétés de la membrane humide en e-ptfe/nomex utilisée dans les vêtements de protection contre les incendies,” Ph.D. dissertation, École de technologie supérieure, 2012.
- [34] N. A. Hazeg, “Contribution à l’étude des phénomènes de relaxation et de vieillissement dans les polymères amorphes,” Ph.D. dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.
- [35] H. Rekik Medhioub, “Caractérisation structurale et suivi du vieillissement par diffusion x aux petits angles d’un polymère époxyde : Contribution à l’étude des propriétés électriques,” Ph.D. dissertation, Paris, CNAM, 2009.
- [36] Q. Pelzer, “Étude du vieillissement des isolants synthétiques des câbles moyenne tension" hta".” Ph.D. dissertation, Université Grenoble Alpes (ComUE), 2019.

- [37] J. Verdu, *Vieillissement chimique des plastiques : aspects généraux*. Ed. Techniques Ingénieur, 2002.
- [38] A. J. Kovacs, “Transition vitreuse dans les polymères amorphes. étude phénoménologique,” in *Fortschritte der hochpolymeren-forschung*. Springer, 1964, pp. 394–507.
- [39] N. Caussé, “Analyse des relaxations enthalpiques, mécaniques et diélectriques pour l’étude du vieillissement d’assemblages collés structuraux,” Ph.D. dissertation, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2012.
- [40] Y. Malajati, “Étude des mécanismes de photovieillissement de revêtements organiques anti-corrosion pour application comme peintures marines. influence de l’eau,” Ph.D. dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2009.
- [41] S. L. Hafsaoui, “Étude et modélisation de la stabilité thermique et des propriétés des polyamides au cours du rotomoulage,” Ph.D. dissertation, Ecole nationale supérieure d’arts et métiers-ENSAM ; École Militaire . . . , 2013.
- [42] C. Menguy, *Mesure des caractéristiques des matériaux isolants solides*. Ed. Techniques Ingénieur, 1997.
- [43] I. Mkacher, “Vieillissement thermique des gaines pe et pvc de câbles électriques,” Ph.D. dissertation, Arts et Métiers ParisTech, 2012.
- [44] A. Favre, “Caractérisation de l’effet du vieillissement en milieu aqueux sur les propriétés mécaniques de composites à matrice élastomère.” Ph.D. dissertation, École Polytechnique de Montréal, 2013.
- [45] J. Gutierrez, F. Lelay, and P. Hoarau, “Étude du vieillissement de composites verre résine en milieu marin,” in *La Construction Navale en Composites, Paris (France), 7-9 Dec 1992*, 1992.
- [46] P. Davies and G. Evrard, “Accelerated ageing of polyurethanes for marine applications,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, no. 8, pp. 1455–1464, 2007.
- [47] L. N. Carli, O. Bianchi, R. S. Mauler, and J. S. Crespo, “Accelerated aging of elastomeric composites with vulcanized ground scraps,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 123, no. 1, pp. 280–285, 2012.
- [48] J. W. Chin, W. Hughes, and A. Signor, “Elevated temperature aging of glass fiber reinforced vinyl ester and isophthalic polyester composites in water, salt water,

- and concrete pore solution,” in *American Society for Composites, 16th technical conference. Proceedings*, 2001, pp. 1–12.
- [49] P. Mott and C. Roland, “Aging of natural rubber in air and seawater,” *Rubber chemistry and technology*, vol. 74, no. 1, pp. 79–88, 2001.
- [50] M. B. Hassine, M. Naït-Abdelaziz, F. Zaïri, X. Colin, C. Tourcher, and G. Marque, “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*, vol. 79, pp. 15–24, 2014.
- [51] M. Le-Magda, “Influence du vieillissement sur le comportement des matériaux et des interfaces des systèmes mécatroniques,” Ph.D. dissertation, Rouen, 2011.
- [52] P. R. Dluzneski, “Peroxide vulcanization of elastomers,” *Rubber chemistry and technology*, vol. 74, no. 3, pp. 451–492, 2001.
- [53] K. Xiang, X. Wang, G. Huang, J. Zheng, J. Huang, and G. Li, “Thermal ageing behavior of styrene–butadiene random copolymer : A study on the ageing mechanism and relaxation properties,” *Polymer degradation and stability*, vol. 97, no. 9, pp. 1704–1715, 2012.
- [54] A. Zanchet, L. Carli, M. Giovanela, R. Brandalise, and J. Crespo, “Use of styrene butadiene rubber industrial waste devulcanized by microwave in rubber composites for automotive application,” *Materials & Design*, vol. 39, pp. 437–443, 2012.
- [55] K. Xiang, S. Wu, G. Huang, J. Zheng, J. Huang, and G. Li, “Relaxation behavior and time-temperature superposition (tts) profiles of thermally aged styrene-butadiene rubber (sbr),” *Macromolecular Research*, vol. 22, no. 8, pp. 820–825, 2014.
- [56] R. Bouaziz, L. Truffault, R. Borisov, C. Ovalle, L. Laiarinandrasana, G. Miquelard-Garnier, and B. Fayolle, “Elastic properties of polychloroprene rubbers in tension and compression during ageing,” *Polymers*, vol. 12, no. 10, p. 2354, 2020.
- [57] G. Heinrich and H. Kluppel, “The role of polymer-filler interphase in reinforcement of elastomers,” *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, vol. 57, no. 9, pp. 452–454, 2004.

- [58] K. Xiang, G. Huang, J. Zheng, X. Wang, G. xian Li, and J. Huang, “Accelerated thermal ageing studies of polydimethylsiloxane (pdms) rubber,” *Journal of Polymer Research*, vol. 19, no. 5, pp. 1–7, 2012.
- [59] J. S. Bergstrom, *Mechanics of solid polymers : theory and computational modeling*. William Andrew, 2015.
- [60] M. Mooney, “A theory of large elastic deformation,” *Journal of applied physics*, vol. 11, no. 9, pp. 582–592, 1940.
- [61] L. Treloar, “Stress-strain data for vulcanized rubber under various types of deformation,” *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 17, no. 4, pp. 813–825, 1944.
- [62] R. Rivlin, “Large elastic deformations of isotropic materials. i. fundamental concepts,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, vol. 240, no. 822, pp. 459–490, 1948.
- [63] R. W. Ogden, “Large deformation isotropic elasticity—on the correlation of theory and experiment for incompressible rubberlike solids,” *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 326, no. 1567, pp. 565–584, 1972.
- [64] A. Nguessong Nkenfack, “Modélisation ds matériaux caoutchouteux par une nouvelle densité hyperélastique isotrope hybride-théorie et implémentation éléments finis,” Ph.D. dissertation, Belfort-Montbéliard, 2015.
- [65] L. Treloar, “The elasticity of a network of long-chain molecules. i and ii,” *Transactions of the Faraday Society*, vol. 39, pp. 36–64, 1943.
- [66] H. M. James and E. Guth, “Theory of the elastic properties of rubber,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 11, no. 10, pp. 455–481, 1943.
- [67] H. M. Smallwood, “Limiting law of the reinforcement of rubber,” *Journal of applied physics*, vol. 15, no. 11, pp. 758–766, 1944.
- [68] E. Guth, “On the hydrodynamical theory of the viscosity of suspensions,” *Phys. Rev*, vol. 53, pp. 322–325, 1938.
- [69] —, “Theory of filler reinforcement,” *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 18, no. 3, pp. 596–604, 1945.
- [70] F. Grasland, “Vieillissement du caoutchouc naturel par thermo-oxydation : Etudes de ses conséquences sur la cristallisation sous déformation, la fissuration et la rupture,” Ph.D. dissertation, Université de Lyon, 2018.

- [71] R. Rivlin and A. G. Thomas, "Rupture of rubber. i. characteristic energy for tearing," *Journal of polymer science*, vol. 10, no. 3, pp. 291–318, 1953.
- [72] P. Lindley, "Energy for crack growth in model rubber components," *Journal of Strain Analysis*, vol. 7, no. 2, pp. 132–140, 1972.
- [73] G. Lake, "Application of fracture mechanics to failure in rubber articles, with particular reference to groove cracking in tyres," in *Int. Conf. Yeld, Deformation and fracture of polymers*, Cambridge, vol. 47, 1970.
- [74] M. Naït-Abdelaziz, F. Zaïri, Z. Qu, A. Hamdi, and N. A. Hocine, "J integral as a fracture criterion of rubber-like materials using the intrinsic defect concept," *Mechanics of Materials*, vol. 53, pp. 80–90, 2012.
- [75] J.-L. Gardette, *Caractérisation des polymères par spectrométrie optique*. Ed. Techniques Ingénieur, 1997.
- [76] G. Mertz, "Evolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques de composites à base caoutchoucs lors du photo-vieillessement," Ph.D. dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2011.
- [77] R. FERHOUM, "Etude expérimentale et modélisation numérique du comportement mécanique du pehd à l'état vierge et après vieillissement thermique." Ph.D. dissertation, Université de Tizi Ouzou-Mouloud Mammeri, 2012.
- [78] P. J. Flory, "Statistical mechanics of swelling of network structures," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 18, no. 1, pp. 108–111, 1950.
- [79] T. Xu, Z. Jia, J. Li, Y. Luo, D. Jia, and Z. Peng, "Study on the dispersion of carbon black/silica in sbr/br composites and its properties by adding epoxidized natural rubber as a compatilizer," *Polymer Composites*, vol. 39, no. 2, pp. 377–385, 2018.
- [80] G. Kraus, "Swelling of filler-reinforced vulcanizates," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 7, no. 3, pp. 861–871, 1963.
- [81] L. Guo, G. Huang, J. Zheng, and G. Li, "Thermal oxidative degradation of styrene-butadiene rubber (sbr) studied by 2d correlation analysis and kinetic analysis," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 115, no. 1, pp. 647–657, 2014.
- [82] J. Zhi, Q. Wang, M. Zhang, Z. Zhou, A. Liu, and Y. Jia, "Coupled analysis on hyper-viscoelastic mechanical behavior and macromolecular network alteration of rubber during thermo-oxidative aging process," *Polymer*, vol. 171, pp. 15–24, 2019.

- [83] A. De Almeida, "Propriétés mécaniques et dégradation des élastomères epdm chargés ath," Ph.D. dissertation, Lyon, INSA, 2014.
- [84] A. Marzocca, "Evaluation of the polymer–solvent interaction parameter  $\chi$  for the system cured styrene butadiene rubber and toluene," *European polymer journal*, vol. 43, no. 6, pp. 2682–2689, 2007.
- [85] W. Salgueiro, A. Marzocca, A. Somoza, G. Consolati, S. Cervený, F. Quasso, and S. Goyanes, "Dependence of the network structure of cured styrene butadiene rubber on the sulphur content," *Polymer*, vol. 45, no. 17, pp. 6037–6044, 2004.
- [86] H. Nabil, H. Ismail, and A. Azura, "Comparison of thermo-oxidative ageing and thermal analysis of carbon black-filled nr/virgin epdm and nr/recycled epdm blends," *Polymer testing*, vol. 32, no. 4, pp. 631–639, 2013.
- [87] M. Maciejewska and M. Zaborski, "Ionic liquids as coagents for sulfur vulcanization of butadiene–styrene elastomer filled with carbon black," *Polymer Bulletin*, vol. 75, no. 10, pp. 4499–4514, 2018.
- [88] A. Mostafa, A. Abouel-Kasem, M. Bayoumi, and M. El-Sebaie, "The influence of cb loading on thermal aging resistance of sbr and nbr rubber compounds under different aging temperature," *Materials & Design*, vol. 30, no. 3, pp. 791–795, 2009.
- [89] A. Abdel-Hakim, S. El-Mogy, and M. El-Zayat, "Radiation crosslinking of acrylic rubber/styrene butadiene rubber blends containing polyfunctional monomers," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 157, pp. 91–96, 2019.
- [90] Q. Zhao, X. Li, and J. Gao, "Aging of ethylene–propylene–diene monomer (epdm) in artificial weathering environment," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, no. 10, pp. 1841–1846, 2007.
- [91] J. Liu, X. Li, L. Xu, and P. Zhang, "Investigation of aging behavior and mechanism of nitrile-butadiene rubber (nbr) in the accelerated thermal aging environment," *Polymer testing*, vol. 54, pp. 59–66, 2016.
- [92] F. Delor-Jestin, N. Barrois-Oudin, C. Cardinet, J. Lacoste, and J. Lemaire, "Thermal ageing of acrylonitrile-butadiene copolymer," *Polymer degradation and stability*, vol. 70, no. 1, pp. 1–4, 2000.

- [93] R. Rajan, S. Varghese, and K. George, "Role of coagents in peroxide vulcanization of natural rubber," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 86, no. 3, pp. 488–502, 2013.
- [94] B. Bhuyan, S. K. Srivastava, and J. Pionteck, "Multiwalled carbon nanotubes/hectorite hybrid reinforced styrene butadiene rubber nanocomposite : Preparation and properties," *Polymer-Plastics Technology and Materials*, vol. 58, no. 5, pp. 537–546, 2019.
- [95] J. N. Willis and X. Liu, "A study of styrene butadiene rubber using gpc-ftir," in *International GPC symposium. Waters Corporation, Florida*, 1994.
- [96] N. S. Allen, A. Barcelona, M. Edge, A. Wilkinson, C. G. Merchan, and V. R. Santa Quiteria, "Thermal and photooxidation of high styrene–butadiene copolymer (sbc)," *Polymer degradation and stability*, vol. 86, no. 1, pp. 11–23, 2004.
- [97] S. He, F. Bai, S. Liu, H. Ma, J. Hu, L. Chen, J. Lin, G. Wei, and X. Du, "Aging properties of styrene-butadiene rubber nanocomposites filled with carbon black and rectorite," *Polymer Testing*, vol. 64, pp. 92–100, 2017.
- [98] S. Wu, "Chain structure and entanglement," *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 27, no. 4, pp. 723–741, 1989.
- [99] R. W. Ogden, *Non-linear elastic deformations*. Courier Corporation, 1997.
- [100] O. H. Yeoh, "Characterization of elastic properties of carbon-black-filled rubber vulcanizates," *Rubber chemistry and technology*, vol. 63, no. 5, pp. 792–805, 1990.
- [101] A. K. Kalidaha, P. De, and A. K. Sen, "Ageing and degradation of polychloroprene and its blends with ethylene-propylene-diene rubber," *Polymer degradation and stability*, vol. 39, no. 2, pp. 179–186, 1993.
- [102] M. A. Semsarzadeh, Z. B. M. GHASEM, and G. R. BAKHSHANDEH, "Effect of carbon black on rate constant and activation energy of vulcanization in epdm/br and epdm/nr blends," 2005.
- [103] M. N. Abdelaziz, G. Ayoub, X. Colin, M. Benhassine, and M. Mouwakeh, "New developments in fracture of rubbers : Predictive tools and influence of thermal aging," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 165, pp. 127–136, 2019.

**Résumé :**

L'objectif de cette thèse est l'étude des conséquences de la thermo-oxydation sur la structure chimique et le comportement mécanique du Styrène Butadiène Rubber (SBR). Un vieillissement accéléré en étuve ventilée a été effectué à différentes températures (50, 70, 90 et 100 °C) pour des périodes de 7, 14, 21, 28, 35, 45 et 60 jours, respectivement. L'ensemble des échantillons vieillis a été caractérisé par des essais de traction uniaxiale, des mesures de dureté, des analyses FTIR-ATR et des tests de gonflement. Le vieillissement thermique a entraîné une diminution de la masse molaire et des propriétés mécaniques à la rupture, tandis que la densité de réticulation et la mesure de dureté augmentent. L'analyse FTIR-ATR montre des changements importants de la microstructure des échantillons SBR avant et après le vieillissement. Ces résultats indiquent que le vieillissement thermique occasionne des changements significatifs des propriétés chimiques et mécaniques du SBR. En effet, cette étude montre que le vieillissement est dominé par le processus de thermo-oxydation, qui est principalement prononcé à haute température. Le principe d'équivalence temps-température est appliqué pour construire des courbes maîtresses décrivant l'évolution de certaines quantités telles que la masse molaire entre deux nœuds de réticulation, la résistance à la traction et la déformation à la rupture en fonction du temps réduit. Une modélisation prédictive de la contrainte et de la déformation à la rupture en fonction du temps de vieillissement effectif est proposée. Ainsi, la simulation numérique montre une bonne adéquation avec les résultats expérimentaux. Par ailleurs, l'existence d'agrégats de charges dans le matériau peut être considérée comme un concentrateur de contrainte d'où l'extension de notre étude à l'interaction vieillissement thermo-oxydant, ténacité et défaut intrinsèque.

**Mots clés:** SBR · Vieillissement thermique · Réticulation · FTIR-ATR · Loi d'Arrhenius · Défaut intrinsèque

**Abstract:**

The aim of this thesis is to study the consequences of the thermo-oxidation phenomena on the chemical structure and mechanical behavior of Styrene Butadiene Rubber (SBR). Accelerated ageing in a ventilated oven was carried out at different temperatures (50, 70, 90 and 100°C) for periods of 7, 14, 21, 28, 35, 45 and 60 days, respectively. All aged samples were characterized by uniaxial tensile tests, hardness measurements, ATR-FTIR analyses and swelling tests. Thermal ageing resulted in a decrease in molecular weight and mechanical properties at fracture, while cross-linking density and hardness measurement increased. The ATR-FTIR analysis shows significant changes in the microstructure of SBR samples before and after ageing. These results indicate that thermal ageing leads to significant changes in the chemical and mechanical properties of SBR. Indeed, this study shows that ageing is dominated by the thermo-oxidation process, which is mainly pronounced at high temperature. The principle of time-temperature equivalence is applied to construct master curves describing the evolution of certain quantities such as the molar mass between two crosslinks, tensile strength and strain at break as a function of reduced time. A predictive modeling of stress and strain at break as a function of the effective ageing time is proposed. Thus, the numerical simulation shows a good adequacy with the experimental results. Moreover, the existence of filler aggregates in the material can be considered as a stress concentrator, hence the extension of our study to the interaction of thermo-oxidative ageing, toughness and intrinsic defect.

**Keywords:** SBR · Thermal · Ageing · Cross-linking · ATR-FTIR · Arrhenius law · Intrinsic defect concept